

# PROMJENE U ZAJEDNICI MINERALA GLINA U TLIMA RAZVIJENIM U UMJERENOJ KLIMI NA MIOCENSKIM I PLIOKVARTARNIM SEDIMENTIMA MEDVEDNIČKOGA PRIGORJA, SZ HRVATSKA

---

Gverić, Zvonka

Doctoral thesis / Doktorski rad

2023

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:217:245609>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-12**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Zvonka Gverić

**PROMJENE U ZAJEDNICI MINERALA GLINA U TLIMA  
RAZVIJENIM U UMJERENOJ KLIMI NA MIOCENSKIM I  
PLIOKVARTARNIM SEDIMENTIMA MEDVEDNIČKOGA  
PRIGORJA, SZ HRVATSKA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Zvonka Gverić

PROMJENE U ZAJEDNICI MINERALA  
GLINA U TLIMA RAZVIJENIM U  
UMJERENOJ KLIMI NA MIOCENSKIM I  
PLIOKVARTARNIM SEDIMENTIMA  
MEDVEDNIČKOGA PRIGORJA, SZ  
HRVATSKA

DOKTORSKI RAD

Mentori:  
prof.dr.sc. Nenad Tomašić  
izv.prof.dr.sc. Vedran Rubinić

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

Faculty of Science  
Department of Geology

Zvonka Gverić

CHANGES IN CLAY MINERALOGY IN  
SOILS DEVELOPED IN TEMPERATE  
CLIMATE ON MIOCENE AND PLIO-  
QUATERNARY SEDIMENTS OF  
MEDVEDNICA MT., NW CROATIA

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:  
Prof. Nenad Tomašić, PhD  
Assoc. Prof. Vedran Rubinić, PhD

Zagreb, 2023

Ova je doktorska disertacija izrađena pod vodstvom prof.dr.sc. Nenada Tomašića i izv.prof.dr.sc. Vedrana Rubinića, u sklopu Dokorskog studija (poslijediplomskog sveučilišnog studija) Geologija na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

## *Zahvale*

Izradi ovog rada nepobitno je doprinijela okolina u kojoj je on nastajao i rezultat je uloga, kako mojih vlastitih, tako i moje obitelji, kolega i prijatelja. Stalna i neizmjerena podrška mojih roditelja omogućila mi je da uvijek slijedim svoje želje i ambicije, koliko god one nestandardne bile, i zahvalna sam im što su bili prvi pokretači i kreatori uvjeta u kojima sam se na ovaj pothvat uopće mogla odlučiti.

Hvala mentoru, prof. Nenadu Tomašiću na izboru teme i povjeri istraživanja i na pomoći tijekom terenskog i istraživačkog dijela rada, kao i na sugestijama i ispravcima tijekom pisanja članaka i disertacije. Mentor, izv.prof. Vedranu Rubiniću, hvala na pomoći u pedološkom dijelu istraživanja, kao i na pomoći i korisnim sugestijama tijekom pisanja članaka i disertacije. Spojiti geologiju s pedologijom nije uvijek bilo jednostavno, a koliko sam uspjela je i njegova zasluga.

Hvala članovima komisije na vrijednim sugestijama i unaprjeđenju rada, kao i na utrošenom vremenu. Izv.prof. Hani Fajković zahvalna sam na sugestijama koje su poboljšale geokemijski dio rada, dr.sc. Aniti Grizelj na vrijednim i zanimljivim raspravama o geologiji područja i mineralogiji glina, a prof. Goranu Durnu na savjetima i sugestijama prilikom obrane teme, dopunama i vrlo vrijednim kontribucijama u radu.

Prof. Darku Tibljašu hvala na upoznavanju s mineralima glina i praćenju u mojim prvim istraživačkim pothvatima na tu temu, kao i na kontinuiranim raspravama i pomoći.

Veliku pomoć u izradi rada pružili su mi prof. Michal Skiba, Katarzyna Maj-Szeliga, Magda Makiel i posebno Marta Kisiel iz Instituta za geološke znanosti Jagelonskog sveučilišta u Krakówu. Osim za sve odrađene analize i obrade podataka, iznimno sam im zahvalna na dijeljenju ideja, kao i na velikodušnoj dobrodošlici u laboratorij i osjećaju udomaćenosti koji su mi omogućili.

Zahvaljujem se Štefeci Kampić na, meni iznimno vrijednoj, pomoći u radu u laboratoriju na Mineraloško-petrografskom zavodu, dr.sc. Michaeli Hruškovi Hasan na analizama oksalat topivog željeza i mangana na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, dr.sc. Doroti Salati na kemijskoj analizi pliokvartarnih uzoraka na Jagelonskom sveučilištu u Krakówu i Robertu Koščalu na pomoći u grafičkom prikazu podataka.

Ovaj je rad izrađen i uz financijsku podršku Sveučilišta u Zagrebu, pri čemu sam posebno zahvalna doc. Andrei Čobić na pravednom i nesebičnom upravljanju sredstvima kojih je za moje istraživanje uvijek bilo.

Hvala svim kolegama Mineraloško-petrografskog zavoda i cijelog Geološkog odsjeka na kolegijalnosti, suradnji, savjetima i podršci, posebno Petri Schneider koja je s menom dijelila dobre, i bila svjedok i topla podrška u lošijim danima ovog procesa.

Zahvaljujem se i svim koautorima na znanstvenim radovima na njihovom doprinosu, a također i kolegama s drugih institucija koji su mi kroz druženja i rasprave oblikovali razmišljanja i pomogli kreirati nove ideje.

Hvala i studentima koji su me svojim pitanjima i zanimanjem često tjeroali na sagledavanje stvari iz drugačijih perspektiva.

Hvala mojim prijateljicama i prijateljima na podršci, toleranciji i ljubavi i kroz cijeli ovaj proces a i inače, posebno Gordanu Grgiću na podsjećanju koliko je važno pitati se, i Sanji Sekelj na davanju drugog pogleda i suosjećanja, a najviše što uvijek zna kad treba koje.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

### **PROMJENE U ZAJEDNICI MINERALA GLINA U TLIMA RAZVIJENIM U UMJERENOJ KLIMI NA MIOCENSKIM I PLIOKVARTARNIM SEDIMENTIMA MEDVEDNIČKOGA PRIGORJA, SZ HRVATSKA**

ZVONKA GVERIĆ

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

#### **Sažetak:**

Istraživani su mineraloški i geokemijski potpisi trošenja u tlima razvijenim na miocenskim i pliokvartarnim sedimentima. Istraženo je 5 profila tla na miocenskim laporima i glinovitim vapnencima i 3 profila na pliokvartarnim sedimentima, smještenim na II obroncima Medvednice. Na uzorcima tala i sedimentata napravljene su pedološke, mineraloške i kemijske analize. Tla na miocenskim sedimentima su prema međunarodnom WRB sustavu klasificirana kao Leptosoli, Regosoli i Cambisol. Profili na pliokvartarnim sedimentima nisu pedološki klasificirani, međutim, uz iznimku profila koji ima obilježja Stagnosola, preostala dva profila ukazuju na nizak intenzitet pedogeneze, kao i profili na miocenskim sedimentima. Zajednica minerala glina se u miocenskim sedimentima sastoji od dominantnog illit-smektita, te illita i kaolinita, s pojavom vermikulita i klorita u nekim uzorcima. U pliokvartarnim sedimentima dominiraju bubreći minerali glina (smektit i vermikulit), a sadrže još illit i kaolinit te ponegdje Fe i Al (oksi)hidrokside. Promjene zajednice minerala glina u tlima na miocenskim sedimentima uključuju smanjenje količine illita i illitnih slojeva i pojavu prijelaznog klorit-vermikulita, dok su kod tala na pliokvartarnim sedimentima obilježene dominantno bubrećim mineralima višeg naboja sloja (vermikulit) i/ili pojavom hidroksi-interstratificiranih minerala. Mineraloški potpis u profilima na miocenskim karbonatnim sedimentima upućuje na niži intenzitet trošenja pod utjecajem visokog pH i pedogeneze koja se odvija u uvjetima recentne umjerene klime i značajne erozije na nagnutom terenu. Profili na pliokvartarnim sedimentima u samom sedimentu sadrže produkte tipične za intenzivnije trošenje, dok u tlu sadrže produkte transformacije minerala glina u skladu s recentnim uvjetima umjerene klime. Geokemijski podaci generalno potvrđuju mineraloški zapis te dodatno pokazuju homogenost u miocenskim sedimentima taloženim u pretežno marinskim i jezerskim okolišima te heterogenost u proluvijalno-koluvijalnim pliokvartarnim sedimentima koji u sebi nose mineraloške i geokemijske informacije pretaloženih starijih naslaga.

**Ključne riječi:** lapor; proluvijalno-koluvijalne naslage; tlo; mineralogija glina; trošenje; pedogeneza; paleookoliš; miocen; pliokvartar; Medvednica

**Rad sadrži:** 158 + ix stranica, 74 slike, 21 tablicu, 186 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici i u Središnjoj geološkoj knjižnici  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

**Mentori:** Dr. sc. Nenad Tomašić, redoviti profesor, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb  
Dr. sc. Vedran Rubinić, izvanredni profesor, Agronomski fakultet, Zagreb

#### **Ocjenjivači:**

Dr.sc. Hana Fajković, izvanredna profesorica, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb  
Dr.sc. Goran Durn, redoviti profesor, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb  
Dr.sc. Anita Grizelj, viša znanstvena suradnica, Hrvatski geološki institut, Zagreb

**Rad prihvaćen:** 10. studenog 2023.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Doctoral Thesis

### **CHANGES IN CLAY MINERALOGY IN SOILS DEVELOPED IN TEMPERATE CLIMATE ON MIOCENE AND PLIO-QUATERNARY SEDIMENTS OF MEDVEDNICA MT., NW CROATIA**

ZVONKA GVERIĆ

Thesis completed at the Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology,  
Faculty of Science, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

#### **Abstract:**

Mineralogical and geochemical weathering signatures in soils developed on Miocene and Plio-Quaternary sediments were investigated. Five soil profiles on Miocene marls and argillaceous limestone and three soil profiles on Plio-Quaternary sediments on SE slopes of Mt. Medvednica were selected for the study. Soil and sediment samples were analyzed and their pedological, mineralogical and geochemical properties were determined. Soils on Miocene sediments were classified according to WRB system as Leptosols, Regosols and Cambisol. Soils on Plio-Quaternary sediments were not classified; however, aside from one profile showing Stagnosol properties, the remaining two profiles, like the profiles on Miocene sediments, are initially developed. Clay mineralogy of Miocene sediments is dominated by illite-smectite and contains illite and kaolinite with vermiculite in most and chlorite present in some samples. Plio-Quaternary sediments are dominated by expandable clay minerals (smectite and vermiculite) and contain illite and kaolinite as well as Fe and Al (oxy)hydroxides in some samples. The changes in clay mineralogy in soils on Miocene marls include a decrease in illite and illite layers in illite-smectite, and the appearance of mixed-layered chlorite-smectite. These changes in soils on Plio-Quaternary sediments are marked by dominant expandable clay minerals of higher layer charge (vermiculite) and/or hydroxyl-interlayered minerals. Mineralogical weathering signature in the profiles developed on Miocene carbonates indicates lower weathering intensity influenced by high pH and pedogenesis progressing in the recent temperate climate conditions as well as erosion on sloping terrain. Plio-Quaternary profiles contain minerals typical of more intense weathering in the sediments samples, while the soil shows clay minerals transformation products in line with recent temperate climate conditions. Geochemical weathering signatures generally confirm these results. The geochemistry of the samples also shows homogeneity in Miocene sediments deposited mainly in marine and lacustrine environments and heterogeneity in proluvial and colluvial Plio-Quaternary sediments, which carry mineralogical and geochemical signatures of re-deposited older sediments.

**Keywords:** marl; proluvial-colluvial sediments; soil; clay mineralogy; weathering; pedogenesis; paleoenvironment; Miocene; Plio-Quaternary; Medvednica Mt.

**Thesis contains:** 158 + ix pages, 74 figures, 21 tables, 186 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** National Library and the Library of the Geological department of the Faculty of Science, University of Zagreb

**Supervisors:** Nenad Tomašić, PhD, full professor, Faculty of Science, Zagreb  
Vedran Rubinić, PhD, associate professor, Faculty of Agriculture, Zagreb

#### **Reviewers:**

Hana Fajković, PhD, associate professor, Faculty of Science, Zagreb  
Goran Durn, PhD, full professor, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Zagreb  
Anita Grizelj, PhD, senior scientific associate, Croatian Geological Survey, Zagreb

**Thesis accepted:** 10th November 2023



## EXTENDED ABSTRACT

Clay minerals can form as secondary minerals during weathering processes and are, as such, useful indicators of past environmental conditions. However, a thorough understanding of clay minerals transformations and changes in clay mineralogy in relation to different environmental factors is a crucial first step in using them as paleoenvironmental proxies. In this study, clay mineralogy of young soils developed on Miocene and Plio-Quaternary sediments on slopes of various angles in a temperate climate was investigated. It is hypothesized that those conditions will enable some transient phases and nuanced changes in clay mineralogy to be detected. In addition, geochemical properties of the samples were analyzed as complementary to clay mineralogy and to reveal additional information relevant to the studied materials.

The area this research focuses on are the southeastern slopes of Medvednica Mt., one of the inselbergs in the southwestern part of the Pannonian Basin System. Lithologically, Medvednica consists of exposed metamorphosed and non-metamorphosed sediments of Paleozoic to Mesozoic age, as well as some Mesozoic volcanics, all surrounded by Miocene sediments with Plio-Quaternary sediments in the lower parts. Miocene sediments were deposited in various environments (alluvial, marine, lacustrine) depending on their age in the fluctuating but generally warmer climate than today. Plio-Quaternary sediments of this area were deposited as torrential proluvial/colluvial deposits of stratigraphically older material from higher parts of Medvednica Mt., in a climate generally becoming cooler than in Miocene but with some periods of (sub)tropical conditions during mid-Pliocene. In Quaternary (Pleistocene) periods of colder climate were interchanging with somewhat warmer and more humid periods, with loess deposited locally over Plio-Quaternary sediments. Today's climate is temperate humid (Cfwbx), locally influenced by dynamic relief. The natural vegetation of Medvednica Mt. is represented by mostly deciduous forests (beech, hornbeam and subordinately oak), although it has been locally replaced by orchards and grassland.

Five soil profiles developed on Miocene carbonate-rich sediments, marls and argillaceous limestone (Laz Bistrički, Čučerje, Markuševečka Trnava, Furđini and Jesenovac), and three profiles on Plio-Quaternary sediments (Dotrščina, Oporovec and Horvatovac) were selected for the study. Their basic properties (particle size distribution, pH, color, cation exchange capacity (CEC), and additionally CaCO<sub>3</sub> and organic C contents for Miocene profiles) were determined. The five soil profiles on Miocene sediments were classified according to the WRB classification as: 1) Calcaric Mollic Leptosol (Humic); 2) Calcaric Lithic Leptosol

(Humic); 3) Calcaric Regosol (Loamic, Relocatic); 4) Calcaric Regosol (Siltic); and 5) Calcaric Cambisol (Densic, Endoloamic, Episiltic). The soils on Plio-Quaternary sediments were not classified, but aside from one profile showing Stagnosol properties, they are, like the profiles on Miocene sediments, initially developed. Lithological discontinuity was determined in two of those profiles, meaning there is no genetical relation between those soil profiles and Plio-Quaternary sediment in the bedrock. For this reason, the profiles on Plio-Quaternary sediments are viewed as representative of past weathering cycles (sediment samples) and more recent weathering cycles (soil samples) and comparisons are made in that line.

Mineralogy was determined using the X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) on bulk samples and clay fractions (<2  $\mu\text{m}$  for profiles on Miocene sediments, and <2 and <0.2  $\mu\text{m}$  for profiles on Plio-Quaternary sediments). Average layer charge of the expandable layers was measured using the O-D method. Chemical composition was determined by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-ES) and inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Poorly ordered Fe and Mn oxides were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) after oxalate dissolution in the dark. Chemical composition data were used to calculate weathering-related indicators (weathering indices, element enrichment/mobility), and also to attempt some general provenance conclusions.

The bulk mineralogy of Miocene sediments profiles consists of calcite, quartz, plagioclase, muscovite and dolomite in some samples, while the clay mineralogy is dominated by smectite-rich illite-smectite, and contains illite, kaolinite, vermiculite in most samples and chlorite present in some samples. The main changes in soil mineralogy is the leaching of carbonates and the transformations of clay minerals including a decrease of illite and illite layers content and the appearance of transient mixed-layered chlorite-smectite, usually as an intermediary product in chlorite to expandable clay mineral transformation, although a possibility of its formation from illite is also noted. The appearance of clay minerals with a thermally stable interlayer is also noted; however, as the conditions of high pH are not suitable for hydroxyl-interlayered minerals (HIMs) formation, an organic interlayer of expandable 2:1 layers is presumed.

The bulk mineralogy of Plio-Quaternary profiles is dominated by quartz and contains feldspars (mainly plagioclase, with some K-feldspar present), muscovite and the occasional Fe and Al (oxy)hydroxides. Clay mineralogy of those samples consists of expandable clay minerals (smectite and vermiculite), illite and kaolinite. Soil clay mineralogy differs in the

occurrence of high-charge expandables (as opposed to more low-charge expandables in the Plio-Quaternary sediments) and the appearance of hydroxy-interlayered minerals.

Major element ratios have proven unsuitable for provenance analyses for the studied samples. Trace elements, including rare earth elements (REE), show well-differentiated continental origin of marl siliciclastic component, while the proluvial/torrential nature of the Plio-Quaternary sediments is observed in the more scattered geochemical data. The weathering indices and element ratios of the Miocene marl profiles indicate chemical weathering of lower intensity. The geochemistry of these samples shows homogeneity within the profiles. In PIQ sections, a higher weathering intensity during the deposition of the parent material is visible in the geochemical signature. On the other hand, the overlying soil and weathered material show the signature of a less intensive weathering regime.

Clay mineralogy of soils developed on Miocene marls shows substantial parent material influence, with very little and very subtle transformations of inherited clay minerals. The dominance of illite-smectite points to a less intensive weathering regime, with more intense weathering also inhibited by high pH in carbonate-rich samples. This agrees with the low-intensity pedogenesis, which is primarily due to soil erosion. Clay mineralogy of Plio-Quaternary sediments is dominated by expandable clay minerals (typical for temperate climate conditions and relatively seasonal character with wetting and drying conditions in soils) but also contains Al and Fe (oxy)hydroxides typical of intense weathering. The appearance of HIMs in topsoil samples indicates recent weathering and pedogenesis conditions aligned with today's temperate humid climate.

Overall, the geochemistry results largely support the clay mineralogy of the samples and demonstrate how a multiproxy approach can confirm hypotheses about past environments and provide additional information for paleoenvironmental studies.

## POPIS KORIŠTENIH KRATICA

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>	oslabljena totalna refleksija
CEC	<i>Cation Exchange Capacity</i>	kapacitet kationske izmjene
CIA	<i>Chemical Index of Alteration</i>	kemijski indeks alteracije
CIW	<i>Chemical Index of Weathering</i>	kemijski indeks trošenja
ES	<i>European Shale</i>	europski šejl
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
HIM	<i>Hydroxy-interlayered minerals</i>	hidroksi-interstratificirani minerali
HIS	<i>Hydroxy-interlayered smectite</i>	hidroksi-interstratificirani smektit
HIV	<i>Hydroxy-interlayered vermiculite</i>	hidroksi-interstratificirani vermikulit
ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>	induktivno spregnuta plazma s atomsom emisijskom apsorpcijom
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>	induktivno spregnuta plazma s masenom spektroskopijom
ICV	<i>Index of Compositional Variability</i>	indeks varijabilnosti sastava
i.g.d.		ispod granice detekcije
IUSS	<i>International Union of Soil Sciences</i>	
LOI	<i>Loss on Ignition</i>	gubitak žarenjem
O	<i>octahedral layer in phyllosilicates</i>	oktaedarski sloj filosilikata
OC	<i>organic carbon</i>	organski ugljik
PAAS	<i>Post-Archaean Australian Shale</i>	post-arhajski australski šejl
PBS	<i>Pannonian Basin System</i>	Panonski bazenski sustav
PCI	<i>Poorly crystallized illite</i>	slabo kristalizirani illit
p.f.j.		po formulskoj jedinici
PIA	<i>Plagioclase Index of Alteration</i>	indeks alteracije plagioklasa
PIQ	<i>Plio-Quaternary sediments</i>	pliokvartarni sedimenti
RH	<i>relative humidity</i>	relativna vlažnost
RSG	<i>Reference Soil Group</i>	
T	<i>tetrahedral layer in phyllosilicates</i>	tetraedarski sloj filosilikata
UCC	<i>Upper Continental Crust</i>	gornja kontinentalna kora
WCI	<i>Well crystallized illite</i>	dobro kristalizirani illit
WIP	<i>Weathering Index of Parker</i>	Parkerov indeks trošenja
WR	<i>whole rock</i>	ukupni ( <i>bulk</i> ) uzorak
WRB	<i>World Reference Base for Soil Resources</i>	
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>	rendgenska difrakcija

# Sadržaj

<b>EXTENDED ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH KRATICA</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1.    FILOSILIKATI I MINERALI GLINA .....	1
1.2.    TROŠENJE .....	3
1.2.1.    Minerali glina u profilima trošenja .....	8
1.2.1.1.    Neogeneza filosilikata .....	8
1.2.1.2.    Izmjene postojećih filosilikata .....	10
1.2.1.3.    Rasprostranjenost filosilikata i rekonstrukcija paleoklimatskih uvjeta .....	12
1.3.    PEDOGENEZA .....	12
1.3.1.    Minerali glina u tlu .....	15
1.3.1.1.    Pregled i osnovne karakteristike minerala glina u tlu .....	16
1.4.    CILJ I HIPOTEZE ISTRAŽIVANJA .....	20
<b>2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>21</b>
2.1.    OPĆENITO O MINERALIMA GLINA I MINERALIMA GLINA U TLU .....	21
2.2.    ISTRAŽIVANJA MINERALA GLINA NA PODRUČJU MEDVEDNICE .....	22
2.3.    ISTRAŽIVANJA TALA NA MEDVEDNICI S NAGLASKOM NA MINERALNOM SASTAVU .....	23
2.4.    MINERALI GLINA KAO INDIKATORI PALEOOKOLIŠA .....	23
<b>3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA</b> .....	<b>25</b>
3.1.    GEOGRAFSKE ZNAČAJKE PODRUČJA .....	25
3.2.    GEOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA .....	26
3.2.1.    Miocenski lapori .....	28
3.2.2.    Pliokvartarni sedimenti .....	28
3.3.    KLIMA (RECENTNA I PALEOKLIMA) I VEGETACIJA PODRUČJA .....	29
3.4.    PEDOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA .....	30
<b>4. MATERIJALI I METODE</b> .....	<b>32</b>
4.1.    UZORCI I UZORKOVANJE .....	32
4.1.1.    Profili na miocenskim laporima .....	36
4.1.1.1.    Laz Bistrički .....	36
4.1.1.2.    Čučerje .....	37
4.1.1.3.    Markuševečka Trnava .....	38
4.1.1.4.    Furdini .....	39
4.1.1.5.    Jesenovec .....	40
4.1.2.    Profili na pliokvartarnim sedimentima .....	41
4.1.2.1.    Dotrščina .....	41
4.1.2.2.    Oporovec .....	42
4.1.2.3.    Horvatovac .....	43
4.2.    ANALITIČKE METODE .....	44
4.2.1.    Pedološke analize .....	44
4.2.2.    Mineraloške analize .....	45
4.2.2.1.    Rendgenska difrakcija .....	45
4.2.2.2.    Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom .....	50
4.2.2.3.    O-D metoda određivanja naboja sloja bubrećih minerala .....	50

4.2.3.	Kemijske analize.....	51
4.2.3.1.	Određivanje pH i kalcimetrija.....	51
4.2.3.2.	Određivanje kapaciteta kationske izmjene.....	51
4.2.3.3.	Određivanje kemijskog sastava.....	52
<b>5.</b>	<b>REZULTATI .....</b>	<b>55</b>
5.1.	OSNOVNE KARAKTERISTIKE UZORAKA I OPIS I KLASIFIKACIJA PROFILA TLA.....	55
5.1.1.	Profili na miocenskim laporima.....	55
5.1.2.	Profili na pliokvartarnim sedimentima .....	57
5.1.3.	Klasifikacija i opis profila tla .....	59
5.2.	MINERALNI SASTAV .....	64
5.2.1.	Mineralni sastav cjelovitih uzoraka iz profila na miocenskim laporima .....	64
5.2.2.	Mineralni sastav cjelovitih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima.....	68
5.2.3.	Mineralogija glina u uzorcima na miocenskim laporima .....	70
5.2.3.1.	Orijentirani preparati.....	70
5.2.3.2.	Neorijentirani preparati .....	75
5.2.4.	Mineralogija glina u uzorcima na pliokvartarnim sedimentima .....	76
5.2.4.1.	Orijentirani preparati.....	76
5.2.4.2.	Neorijentirani preparati.....	82
5.2.5.	Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom u refleksijskom načinu rada (FTIR-ATR) .....	83
5.2.6.	Naboj sloja bubrežih minerala glina u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (frakcija <0,2 µm).....	87
5.3.	REZULTATI KEMIJSKIH ANALIZA.....	89
5.3.1.	Kapacitet kationske izmjene (CEC).....	89
5.3.2.	Kemijski sastav uzoraka .....	91
5.3.2.1.	Glavni (makro-) elementi u uzorcima iz profila na miocenskim sedimentima.....	91
5.3.2.2.	Glavni (makro-) elementi u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima... ..	95
5.3.2.3.	Elementi u tragovima i elementi rijetkih zemalja u istraživanim uzorcima.....	97
5.3.3.	Geokemijski indeksi trošenja.....	97
5.3.4.	Omjeri/mobilnost elemenata.....	99
5.3.5.	Promjene kemijskog sastava u uzorcima tala u odnosu na podinski sediment.....	100
5.3.6.	Oksalat topivo željezo i mangan.....	102
<b>6.</b>	<b>RASPRAVA .....</b>	<b>103</b>
6.1.	MINERALNI SASTAV I POVEZANOST S PROCESIMA TROŠENJA.....	103
6.1.1.	Mineralni sastav ukupnih uzoraka .....	103
6.1.2.	Mineralogija glina.....	106
6.1.2.1.	Sastav minerala glina u uzorcima iz profila na miocenskim laporima .....	106
6.1.2.2.	Sastav minerala glina u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima .....	109
6.1.3.	Mineraloški pokazatelji intenziteta trošenja .....	112
6.1.3.1.	Profili na miocenskim laporima.....	113
6.1.3.2.	Profili na pliokvartarnim sedimentima .....	119
6.2.	KEMIJSKI SASTAV I GEOKEMIJSKI POKAZATELJI TROŠENJA.....	123
6.2.1.	Kemijski sastav uzoraka i usporedba uzoraka iz profila na miocenskim laporima i uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima .....	123
6.2.2.	Geokemijski potpis trošenja u uzorcima.....	130
<b>7.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>136</b>
	<b>POPIS LITERATURE .....</b>	<b>138</b>
	<b>POPIS SLIKA I TABLICA.....</b>	<b>152</b>
	<b>ŽIVOTOPIS I POPIS RADOVA.....</b>	<b>157</b>

## 1. UVOD

Filosilikati, a prvenstveno minerali glina, vrlo su važni minerali u istraživanju procesa trošenja i pedogeneze. Kao jedni od najzastupljenijih sekundarnih minerala, minerali glina mogu poslužiti kao pokazatelji paleokolišnih uvjeta prilikom trošenja nekog materijala. Osim toga, minerali glina će uvelike utjecati na svojstva novonastalog materijala, pa i na daljnje napredovanje procesa trošenja.

Minerali glina, odnosno njihov udio i sastav u tlu, utječu na geotehnička, ali i brojna svojstva važna za razvoj biljaka ili obradu tla (dostupnost nutrijenata u tlu putem mehanizma kationske izmjene, poroznost i struktura tla, retencija vode u tlu, aeriranost tla, plastičnost i ljepljivost tla, bubrenje i pucanje tla, zbijenost tla itd.). Također su vrlo važne, iako nedovoljno istražene, interakcije minerala glina s organskom tvari i stvaranje organo-kompleksa minerala glina. U takvim kompleksima, organska tvar tla je zaštićena od oksidacije, pa se sporije mineralizira i gubi iz tla. To je važno, osim za ukupnu plodnost tla, i za širi ekosustav te za globalnu klimu (sporijom razgradnjom organske tvari tla, smanjuje se ispuštanje CO<sub>2</sub> iz tla u atmosferu).

Proučavanje zajednica minerala glina u tlu u kontekstu različitih uvjeta u kojima nastaju, može poslužiti i u predviđanju odgovora ekosustava na buduće promjene u okolišu. Detaljno poznavanje procesa nastanka i izmjena minerala glina u tlu, ovisno o različitim geološkim podlogama, protoku vremena ili promjenom okolišnih uvjeta (promjena klime, vegetacijskog pokrova i sl.) omogućuje predviđanje promjena svojstava tala i adekvatno planiranje njihovog korištenja.

### 1.1. Filosilikati i minerali glina

Filosilikati su minerali iz razreda silikata kod kojih se [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> tetraedri preko baznih kisika povezuju u beskonačne slojeve. Četvrti, odnosno vršni atom kisika, samo je jednom valencijom vezan na kation u sredini tetraedra pa nosi negativan naboj. Preko tih aktivnih vrhova tetraedri (T) se mogu međusobno povezivati s kationima okruženim atomima kisika i hidroksilnim skupinama u oktaedarskoj koordinaciji (O), u tzv. 2:1 pakete (TOT), ili se jedan sloj tetraedara može vezati na jedan oktaedarski sloj i stvarati tzv. 1:1 pakete (TO). Oktaedarski sloj može biti dioktaedarski, gibbsitnog tipa ili trioktaedarski, brucitnog tipa.

Na poziciji kationa u tetraedrima najčešće se nalazi silicij, a u oktaedrima aluminij u gibbsitnom i magnezij u brucitnom sloju. Na tim pozicijima moguće su ionske zamjene pa će u slučaju zamjena kationa različitih valencija doći do promjene naboja sloja. Taj višak naboja može se kompenzirati kationima koji ulaze u prostor između paketa, a oni mogu biti hidratizirani i lako izmjenjivi (npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ili nehidratizirani i čvršće vezani za pakete tetraedarskih i oktaedarskih slojeva (npr.  $\text{K}^+$ ).

S obzirom na način povezivanja tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, naboj paketa i način kompenzacije tog naboja, filosilikati se dijele u nekoliko grupa (SLOVENEC i BERMANEC, 2004):

1. grupa talka-pirofilita
2. grupa tinjaca
3. grupa vermikulita
4. grupa smektita
5. grupa klorita
6. grupa kaolina-serpentina
7. cymrit
8. grupa apofilita.

Filosilikati mogu biti primarni minerali u stijenkama (npr. tinjci, kloriti), no nastaju vrlo često i kao sekundarni minerali i produkti trošenja, što pogotovo vrijedi za minerale glina.

Minerali glina su definirani kao minerali, većinom iz tipa filosilikata, koji materijalu daju plastičnost i postaju kruti nakon sušenja i pečenja (GUGGENHEIM i MARTIN, 1995). Važnija svojstva minerala glina (prema BERGAYA i LAGALY, 2006) su:

- slojevita struktura građena od slojeva tetraedara i oktaedara u TO (1:1) ili TOT (2:1) kombinaciji;
- anizotropija;
- postojanje unutarnjih (međuslojnih) površina koje se vrlo lako mogu modificirati npr. adsorpcijom, izmjenom iona i sl.;
- plastičnost;
- krutost nakon sušenja ili žarenja.

Minerali glina nisu definirani veličinom, za razliku od frakcije glina koju čine čestice manje od  $2\ \mu\text{m}$ , međutim većina njihovih svojstava je povezana s njihovim malim dimenzijama



i posljedično velikom aktivnom površinom. Kad se govori o mineralima glina, najčešće se radi o sljedećim grupama:

- grupa kaolina-serpentina (1:1 paketi);
- grupa smektita (2:1 paketi nižeg naboja s izmjenjivim kationima u međusloju);
- grupa vermikulita (2:1 paketi višeg naboja s izmjenjivim kationima u međusloju);
- grupa illita (2:1 paketi s čvrsto vezanim kationima u međusloju);
- grupa klorita (2:1 paketi s dodatnim oktaedarskim slojem u međusloju);
- grupa sepiolita-paligorskita (nekontinuirani 2:1 paketi spojeni u vrpce).

Često se kao zasebne vrste proučavaju i miješanoslojni (interstratificirani) minerali koji se sastoje od izmjenjujućih paketa različitih vrsta minerala glina u različitim kombinacijama. Također se ponekad, zbog sličnih svojstava, u minerale glina ubrajaju i (oksi)hidroksidi aluminijska i željeza (SCHAETZL i ANDERSON, 2005).

## 1.2. Trošenje

Trošenje je važan korak u stijenskom ciklusu (i razvoju tala), a obuhvaća niz fizičkih i kemijskih promjena na stijenama koje se događaju u površinskom okolišu. Trošenje je uvjetovano različitim biološkim, kemijskim i fizičkim čimbenicima, a krajnji cilj je postizanje ravnotežnog stanja, odnosno smanjiti slobodnu energiju sustava koja je definirana kao razlika u energetske stanjima stijene i okoline (MEUNIER, 2005; SCHAETZL i ANDERSON, 2005).

Trošenje se odvija na kontaktu stijena i sedimenta s atmosferom, vodom i živim organizmima. Glavni čimbenici koji kontroliraju trošenje su klima, vrsta stijena (izvorišnog materijala), vrijeme, topografija (reljef) i prisutnost organizama i organske tvari (VELDE i MEUNIER, 2008).

Kinetika trošenja ovisi o klimi, točnije njezina dva parametra: oborinama i temperaturi. U područjima s više oborina kemijsko trošenje je intenzivnije jer je u većoj količini vode manja zasićenost otopine pa je otapanje minerala energetski povoljna reakcija. Trošenje se također intenzivira s porastom temperature, no za razliku od linearne povezanosti trošenja i količine oborina, intenzitet trošenja s porastom temperature raste eksponencijalno (VELDE i MEUNIER, 2008).

Samo trošenje je također ovisno o početnim uvjetima interakcije stijene i atmosfere, odnosno koliko je stijena kompaktna, te kakve je teksture, poroznosti itd. Trošenje ovisi i o mineralnom sastavu stijena. Niskotemperaturni i dijagenetski minerali će se sporije trošiti jer su u manjoj neravnoteži s površinskim okolišem nego visokotemperaturni minerali kao što su npr. olivini i pirokseni. Prilikom trošenja, minerali nastali na znatno višim temperaturama i pritiscima nego što su površinski, u kontaktu s blago kiselim oborinskim vodama gube katione kao što su kalij, natrij, kalcij, magnezij, što dovodi do akumulacije preostalih makroelemenata kao što su aluminij, silicij i željezo.

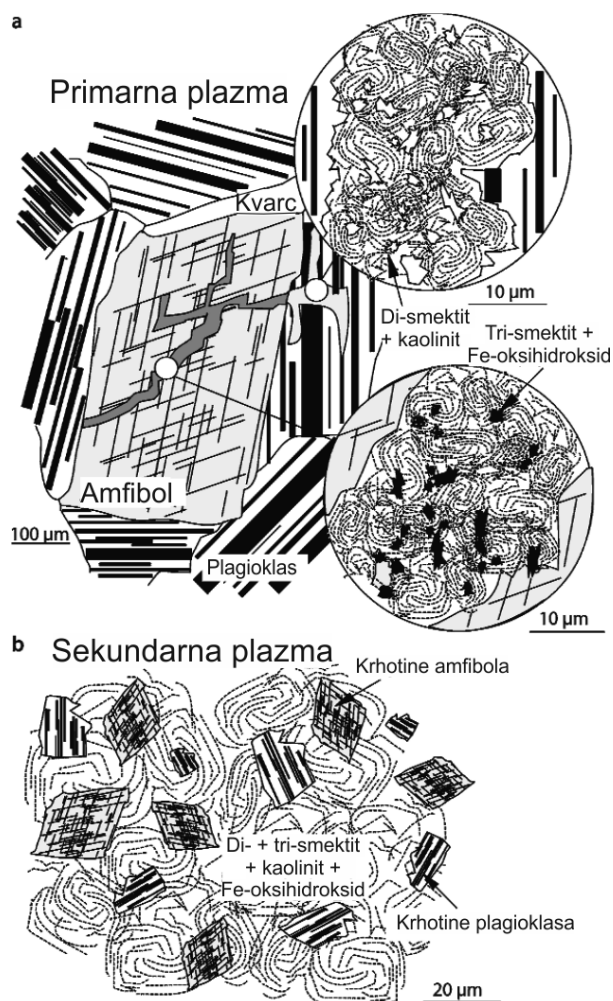
Trošenje stijena i sedimenata se najčešće odvija zonalno, a može se promatrati u vertikalnom presjeku koji seže od svježje, neizmijenjene stijene do površine tla, tj. profilu trošenja. Tlo (solum) se u tom kontekstu može promatrati kao vršni dio profila trošenja (TANDARICH i sur., 1994).

Zone trošenja definiraju se od neizmijenjene stijene prema vršnim alteriranim dijelovima. Podjela zona trošenja koju su predložili VELDE i MEUNIER (2008) je sljedeća:

- *Izmijenjena koherentna stijena*: očuvana je originalna struktura stijene, primarni minerali pokazuju džepove trošenja u kojima su njihove krhotine povezane s novoformiranim mineralima;
- *Saprock*: originalna struktura stijene je velikim dijelom očuvana iako je mehanički vrlo oslabljena, poroznost je povećana, a stvaraju se novi sustavi pukotina;
- *Saprolit*: originalna struktura je uništena, ostala je nekonsolidirana zona koja je kontinuirana iznad a ponegdje i unutar *saprock*-a.

Trošenje stijena može se promatrati na nekoliko razina, od makro- do mikrorazine, a napredovanje trošenja može se podijeliti u nekoliko faza. Prva faza je trošenje primarnih minerala i nastanak primarne plazme. U svakom slučaju, u *saprock*-u kad je originalna struktura stijene očuvana i govorimo o početnim stadijima trošenja primarnih minerala, radi se o primarnoj plazmi (Slika 1a). Plazma je naziv za mikrokristalasti materijal koji nastaje u mikropukotinama primarnih minerala i razara njihovu strukturu (VELDE i MEUNIER, 2008).

U saprolitu, odnosno kad je originalna struktura stijene već izgubljena, u porama se stvara materijal sastavljen od mješavine ostataka različitih primarnih minerala i iz njih nastalih sekundarnih minerala koji se naziva sekundarna plazma (Slika 1b).



Slika 1.1. Primarna (a) i sekundarna plazma (b); na primjeru trošenja amfibolita (prema VELDE i MEUNIER, 2008)

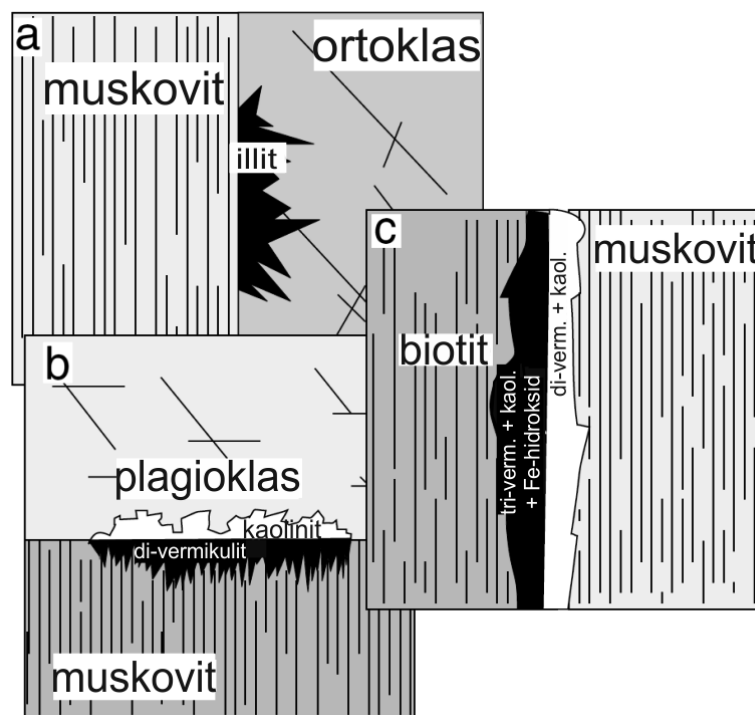
Nakon stvaranja primarne plazme i urušavanja originalne strukture stijene, s napredovanjem alteracije dolazi do stvaranja novog materijala koji je po sastavu između originalne stijene i saprolita. Fizičko miješanje krhotina primarnih minerala s alteracijskim produktima iz primarne plazme mijenja kemijske uvjete i inicira nastanak sekundarne plazme. Sekundarna plazma je bogatija česticama gline nego primarna plazma i postignuta je viša razina homogenizacije (uvjetovana također i smanjenjem veličine čestica).

Sekundarna plazma je osiromašena nekim elementima (npr. Mg) koji su izašli iz sustava u prvoj fazi trošenja. Zbog toga se, između ostalog, trioktaedarski minerali češće javljaju u početnim fazama trošenja, dok su u kasnijim fazama češći dioktaedarski minerali glina.

Za materijal nastao u ovoj fazi, koji se sastoji od fragmenata stijene ili primarnih mineralnih zrna rasutih u glinovitom matriksu koji je sitnozrnata mješavina čestica minerala glina i krhotina primarnih minerala, koristi se termin saprolit. Važno je napomenuti da je razlika u slobodnoj energiji između saprolita i otopine puno manja nego što je to bila između primarne

stijene i otopine, samim time je napredak trošenja usporen i postignuta je veća homogenizacija (VELDE i MEUNIER, 2008).

Kod trošenja magmatskih stijena, istovremeno se stvara veliki broj mikrosustava u kojima se reakcije trošenja odvijaju paralelno, ali produkti trošenja u svakom od tih mikrosustava ovise o vrsti primarnog minerala i vrsti minerala kojima je okružen. Na primjeru kontaktnog trošenja muskovita s različitim susjednim mineralima (Slika 1.2) vidi se da i vrsta primarnih minerala u kontaktu određuje lokalne kemijske uvjete u kojima će nastati sekundarna faza.

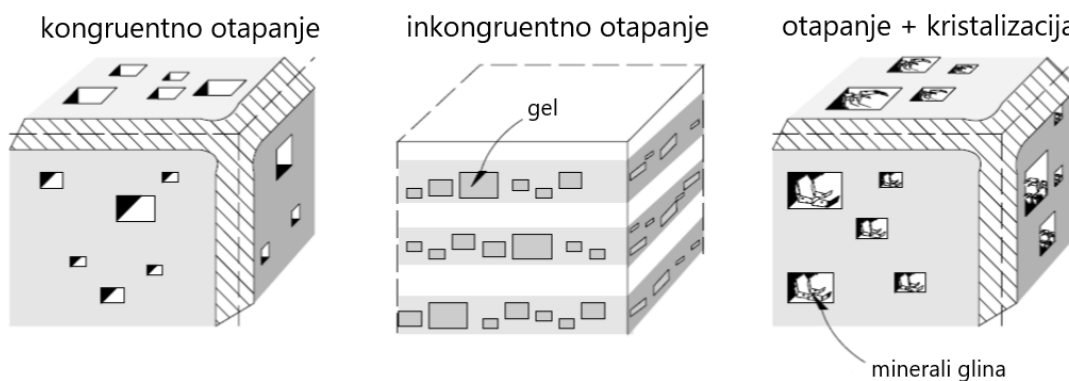


Slika 1.2. Primjer različitih mikrosustava trošenja muskovita u granitu na kontaktu s kalijevim feldspatom (a), plagioklasom (b) i biotitom (c) (ver.: vermikulit; kaol.: kaolinit; prema MEUNIER, 2005)

Na kontaktu muskovita i kalijevog feldspata otopina postaje zasićena kalijevim kationima koji se oslobađaju otapanjem feldspata, a koji je u većoj neravnoteži s okolinom od muskovita. Takva otopina pogoduje nastanku illita koji lokalno zamjenjuje feldspat. U slučaju kontakta s plagioklasom nema dovoljno kalija za stvaranje illita pa će se plagioklas trošiti u kaolinit, dok će se kalij otpuštati iz muskovita koji će time prelaziti u aluminijski dioktaedarski vermikulit. U trećem slučaju, na kontaktu trioktaedarskog i dioktaedarskog tinjca oba će minerala gubiti kalij i prelaziti u vermikulit, s tim da se stvaraju dvije polimineralne zajednice: trioktaedarski vermikulit, kaolinit i željezoviti hidroksidi na mjestu biotita, te dioktaedarski vermikulit i kaolinit na mjestu muskovita.

U literaturi se kod trošenja primarnih minerala i nastanka sekundarnih minerala, prvenstveno minerala glina, spominje princip inkongruentnog otapanja (npr. feldspat + otopina A = kaolinit + otopina B), no zapravo se radi o nekoliko povezanih procesa (MEUNIER, 2005; Slika 1.3):

- kongruentno otapanje primarnog minerala (početno razaranje kristalne strukture);
- inkongruentno otapanje primarnog minerala (destrukcija kristalne strukture tako da na mjestima oštećenja zaostaje plazma osiromašena alkalijskim elementima);
- daljnje otapanje i precipitacija sekundarnih faza u pukotinama primarnog minerala.



Slika 1.3. Mehanizam trošenja primarnih minerala (prema MEUNIER, 2005)

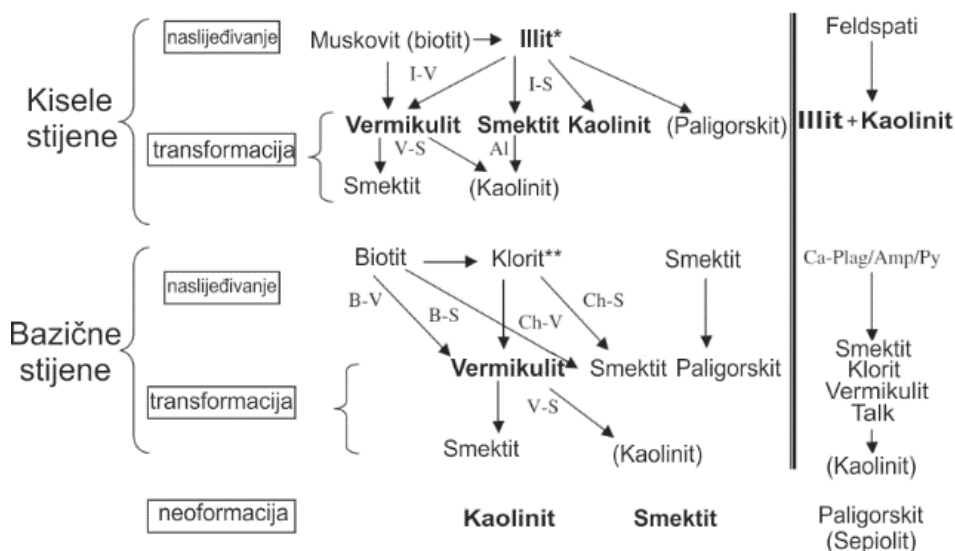
U naprednoj fazi trošenja, pod uvjetom da do nje dolazi, možemo govoriti o akumulacijama rezidualnih komponenti trošenja – Fe i Al (oksi)hidroksida. Da bi došlo do takvih akumulacija potrebni su dugotrajno stabilni klimatski uvjeti (nekoliko stotina do nekoliko milijuna godina), a primjeri su lateriti i ležišta boksita.

Mehanizam trošenja sedimentnih stijena je nešto drugačiji od magmatskih, prvenstveno zbog izostanka mikrosustava na kontaktu mineralnih zrna primarnih minerala. S obzirom na strukturu sedimentnih stijena, one se na neki način već i ponašaju kao saprolit (npr. lapori) pa je kod lapora stvaranje primarne plazme korak koji se preskače. Kod glaukonitskih pješčenjaka, kao primjer sedimentnih stijena s razlikama na milimetarskoj skali, postoje ekvivalentni stadiji primarne i sekundarne plazme, no bez kontaktnog mikrosustava trošenja.

### 1.2.1. Minerali glina u profilima trošenja

Prema MILLOT (1964) minerali glina mogu nastati neogenetski, mogu biti naslijeđeni iz izvorišnog sedimenta i transportirani s minimalnim promjenama ili mogu biti transformirani kao odgovor na uvjete u okolišu. Tijekom izmjene minerala glina u druge minerale glina, Millot razlikuje degradaciju (npr. prijelaz illita u smektit, gubitkom kalija iz strukture) ili agradaciju (npr. prijelaz smektita u illit ulaskom kalija u strukturu). Degradacija je obično vezana uz trošenje, dok je agradacija najčešće vezana uz dijagenetske procese.

Općenito, u uvjetima trošenja mogu nastati, opstati ili biti transformirani gotovo svi minerali glina (Slika 1.4).



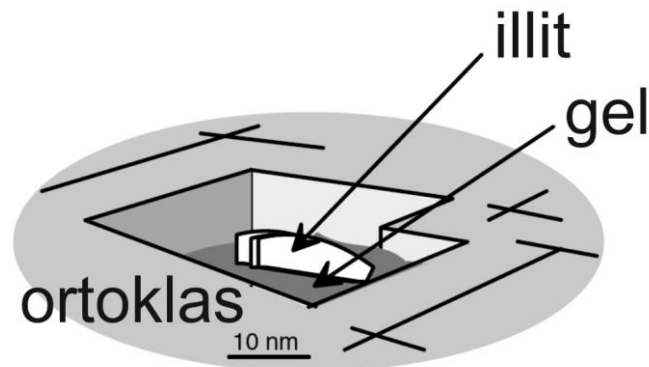
Slika 1.4. Procesi nastanka minerala glina u uvjetima trošenja s obzirom na izvorišni materijal (\* illit može biti i naslijeđen i produkt transformacije tinjaca; \*\* klorit može biti i naslijeđen i produkt transformacije biotita; podebljano su označeni najčešći produkti, a u zagradama minerali koji rjeđe nastaju naznačenim putem transformacije; Ca-Plag: kalcijski plagioklas; Amp: amfibol; Py: piroksen; I-V: illit-vermikulit; I-S: illit smektit; V-S: vermikulit-smektit; B-V: biotit-vermikulit; B-S: biotit-smektit; Ch-V: klorit-vermikulit; Ch-S: klorit-smektit; prema GALÁN, 2006)

#### 1.2.1.1. Neogeneza filosilikata

Neogenezom se smatra nastanak minerala glina koji zamjenjuju primarne minerale koji nisu filosilikati. Neogenetski minerali glina mogu nastati precipitacijom iz otopine u pukotinama, odnosno oslobođenim prostorima nastalim otapanjem primarnih minerala.

Neogenezom se također smatra pseudomorfoza po primarnim mineralima koji nisu iz tipa filosilikata i zamjena njihove kristalne strukture sa slojevitom strukturom minerala glina.

Primjer za prvi proces je trošenje feldspata; kristali postaju sve porozniji, a zatim se u porama počinje nakupljati materijal (primarna plazma) iz kojeg nastaju minerali glina. Ako se radi o kalijским feldspatima, mineral glina koji nastaje najčešće je illit (Slika 1.5), a u slučaju plagioklasa koji su podložniji trošenju, nastaju kaolinit i/ili halloysit.



Slika 1.5. Primjer neogeneze illita kristalizacijom iz amorfne supstance (gela) na mjestu trošenja ortoklasa (prema MEUNIER, 2005)

Neoformirani minerali glina nastaju uglavnom na kontaktima primarnih minerala kao rezultat prodora vode u mikropore na kontaktu mineralnih zrna. Bez obzira na vrstu primarnih minerala, u stijeni koja je izložena trošenju stvara se bezbroj mikro reaktivnih mjesta na kojima se odvija transformacija primarnih minerala u sekundarne i razaranje originalne strukture stijene. Može se govoriti o nekoliko vrsta takvih mikrosustava s obzirom na kristalokemijske značajke izvorišnog materijala. Ipak, vrsta nastalih sekundarnih minerala uvijek ovisi i o povezanosti tih mikrosustava s većim pukotinama kojima voda cirkulira kroz stijenu što utječe na donos i odnos kemijskih elemenata.

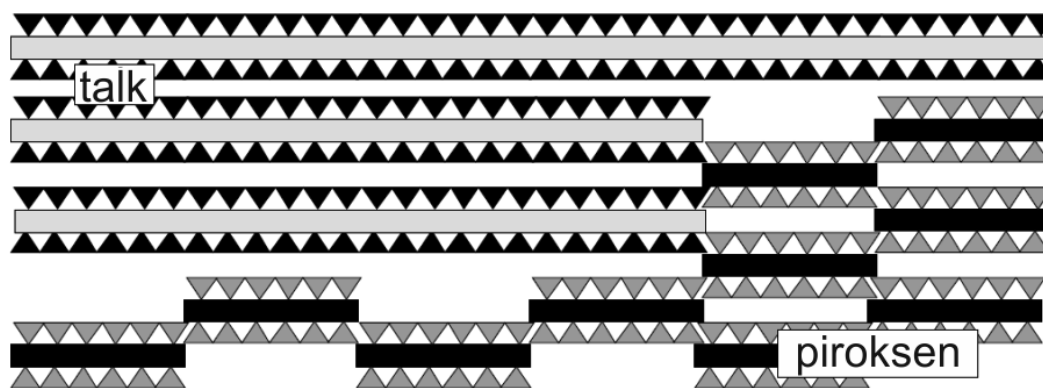
Osnovna karakteristika takvih mikrosustava je heterogenost između i unutar pojedinih kristala. Svaki od ovih sustava je otvoren, no u različitoj mjeri, pa i o tome ovisi koliko će otopina utjecati na formiranje novih faza. U svakom mikrosustavu se primarni minerali transformiraju u primarnu plazmu.

Trošenje amfibola je primjer utjecaja otvorenosti sustava na produkte trošenja. Ako je sustav zatvoreniji, najčešće su prvi produkt trošenja trioktaedarski smektiti, dok u otvorenim mikrosustavima trošenja amfibola, trioktaedarske vrste više nisu stabilne pa najčešće nastaju

dioktaedarski vermikuliti bogati željezom ili beidelliti. Kod nekih amfibolita zabilježeni su i direktni prijelazi hornblende u kaolinit-halloysit i oksihidrokside željeza.

Pirokseni trošenjem daju vrlo različite produkte: vermikulit, saponit, nontronit, talk, kaolinit, hematit, a zanimljivo je da sve te faze imaju fizičku vezu s primarnim orto- ili klinopiroksenom, iz čega se zaključuje da hematit koji se obično veže uz uznapredovale faze trošenja može nastajati u isto vrijeme kao i talk ili smektit koji su karakteristični za početne stadije trošenja.

Kod piroksena i amfibola može ostati očuvana struktura tetraedara i biti reciklirana u sekundarnim mineralima, tzv. topotaksijski rast (Slika 1.6).



Slika 1.6. Primjer topotaksijskog rasta talka na piroksenu i očuvanje tetraedarskog sloja (prema MEUNIER, 2005)

Olivini trošenjem prelaze u trioktaedarske 2:1 minerale glina i u krajnjem stadiju u kaolinske minerale i oksihidrokside željeza. Trošenje olivina prati generalni slijed:

olivin → trioktaedarski smektit → beidellit → nontronit → halloysit + Fe oksihidroksidi.

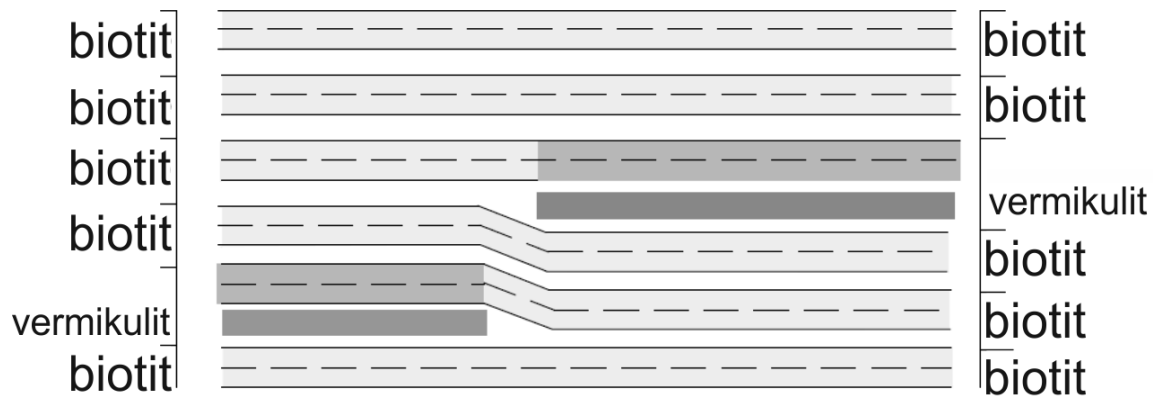
Neogeneza minerala glina, osim o izvorišnom materijalu, ovisi najviše o klimi i o interakciji organske i anorganske (silikatne) materije. Minerali glina najbrže se stvaraju na kontaktu biljaka i tla, a najsporije u dubljim dijelovima profila trošenja.

#### 1.2.1.2. Izmjene postojećih filosilikata

Primjer za ovaj proces je trošenje tinjaca. Tako biotit trošenjem prelazi ili u kaolinit i željezove i titanijeve oksihidrokside ili u trioktaedarski vermikulit, obično preko interstratificirane faze vermikulit-biotit. Kaolinit ili halloysit i željezovi oksidi u pravilu se



smatraju zadnjim stadijima trošenja, no nastaju i u početnim fazama u pukotinama nastalim otapanjem biotita ili deformacijama u strukturi. Vermikulit nastaje postepenom zamjenom biotitnih paketa s vermikulitnima (Slika 1.7).



Slika 1.7. Shematski prikaz alteracije biotita u vermikulit preko uređene biotit-vermikulit miješanoslojne faze (prema MEUNIER, 2005)

Muskovit je puno otporniji na trošenje od biotita. Unatoč tome, trošenjem granita muskovit može preći u kaolinit, ili u neki bubreći mineral glina (dioktaedarski vermikulit ili aluminijski dioktaedarski smektit). Procesi transformacije nisu u potpunosti razjašnjeni, no kao i kod biotita, dolazi do postupne zamjene u paketima, gubitkom kalija nastaje kaolinit ili bubreća faza. No, ako je sustav zatvoren i ne dolazi do odnosa kalijevih kationa, može nastati illit koji je opažen kao epitaksijalni na muskovitu.

Osim tinjaca, mogu se transformirati i serpentinski minerali kod kojih su prilikom trošenja opažene dvije različite alteracijske zajednice:

- 1) saponit +/- talk + Fe oksihidroksidi u zatvorenijim sustavima, i
- 2) željezom bogati dioktaedarski smektiti + Fe oksihidroksidi u otvorenijim sustavima.

Minerali glina također mogu transformacijom prelaziti iz jedne vrste u drugu pa se tako npr. klorit, koji može biti primarni ili sekundarni mineral, često troši po sljedećem redoslijedu kroz oksidaciju  $Fe^{2+}$  i gubitak magnezijevih kationa:

klorit → uređeni klorit-vermikulit → trioktaedarski vermikulit → dioktaedarski vermikulit → kaolinit + Fe oksihidroksid.

### 1.2.1.3. Rasprostranjenost filosilikata i rekonstrukcija paleoklimatskih uvjeta

U hladnijim (polarnim) područjima najzastupljeniji su illit i klorit, u umjerenim klimatskim područjima vermikulit i miješanoslojne gline, u tropskim zonama i mediteranskim klimatskim područjima sa sezonskim kontrastima zastupljeni su smektiti, a u vlažnim tropskim i ekvatorijalnim područjima kaolinit te oksidi i hidroksidi aluminija i željeza (VELDE i MEUNIER, 2008). Ova vrlo privlačna zonalna podjela minerala glina treba se ipak uzeti s rezervom jer na nastanak i distribuciju minerala glina utječu i drugi faktori koji kontroliraju trošenje.

Na trošenje najviše utječe kombinacija klimatskih uvjeta (temperatura i oborine) i vremena trajanja trošenja. Nekad se mislilo da su produkti intenzivnog trošenja, npr. kaolinit i Fe oksihidroksidi, isključivi pokazatelj tropske klime s puno oborina, no današnja istraživanja potvrđuju da su takvi produkti mogući i u zonama umjerene klime pod uvjetom da je proces trošenja dovoljno dugotrajan (WILSON, 1999). Zbog toga se kompliciraju pokušaji određivanja paleoklimatskih uvjeta na temelju sekundarnih minerala.

Drugi problem u određivanju paleookolišnih uvjeta je da i trošenje i pedogeneza mogu trajati vrlo dugo a tijekom tog vremena su čak i drastične promjene klime i ostalih uvjeta u okolišu vrlo vjerojatne. Također treba imati na umu da na pedogenezu mogu veliki utjecaj imati i relativno kratkotrajni ekstremni događaji u okolišu (npr. klimatski ekstremi i sl.)

## 1.3. Pedogeneza

Pedogeneza, odnosno postanak tla, promatra se kao zaseban proces, iako je trošenje njezin važan dio. Nastanak tla je u nekim uvjetima moguć i na neizmijenjenim ili neznatno izmijenjenim sedimentima (npr. vulkanskim ili aluvijalnim), a s druge strane, moguće je i napredovanje procesa trošenja bez pedogeneze (npr. u aridnim okolišima, u kojima nema uvjeta za rast biljaka i stvaranje tla). Međutim, tlo se najčešće stvara pedogenetskim procesima koji djeluju na regolit, nekonsolidirani materijal na površini Zemlje nastao trošenjem stijena, a koji čine *saprock* i *saprolit* (SCHAETZL i ANDERSON, 2005; VELDE i MEUNIER, 2008).

Tlo se tradicionalno definira kao prirodni medij koji podržava razvoj vegetacije (SOIL SURVEY STAFF, 1999). Prema WRB-u (IUSS WORKING GROUP WRB, 2022), tlo je prirodno tijelo s tri prostorne i vremenskom dimenzijom građenom od mineralnih i organskih komponenti koje uključuju čvrste, tekuće i plinovite faze. Navedene komponente organizirane

su u specifične strukture koje su rezultat pedoloških procesa, a samo tlo se neprestano mijenja, tj. evoluira.

HUSNJAK (2010) definira tlo kao samostalno, "živo" i dinamičko prirodno-povijesno tijelo, nastalo postupnim razvojem iz trošina stijena djelovanjem fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa koji ovise o konstelaciji pedogenetskih faktora, temeljem čega poprimaju karakteristična svojstva. JENNY (1941) postavlja tlo kao funkciju okolišnih čimbenika koji kontroliraju razvoj tla i njegova svojstva. To su matični supstrat (prema Jennyu početni stadij tla), klima, reljef, živi organizmi i vrijeme. Pedogeneza, odnosno razvoj tla može se promatrati u odnosu na jedan od navedenih čimbenika pod uvjetom da su preostala četiri čimbenika na istraživanom području konstantna. Tako se pedogenetski procesi mogu promatrati u lito-, klimo-, topo-, bio- ili kronosekvencama.

Tijekom procesa pedogeneze, dolazi do formiranja horizontalnih slojeva (horizonata) u nekonsolidiranom materijalu izloženom subaerskim uvjetima, i to zbog dodataka ili gubitaka određenih komponenti tla, premještanja pojedinih komponenti unutar profila tla ili transformacije pojedinih komponenti u tlu (SCHAETZL i ANDERSON, 2005). Prema SCHAETZL i ANDERSON (2005) i FAO (2006), osnovni horizonti tla su sljedeći:

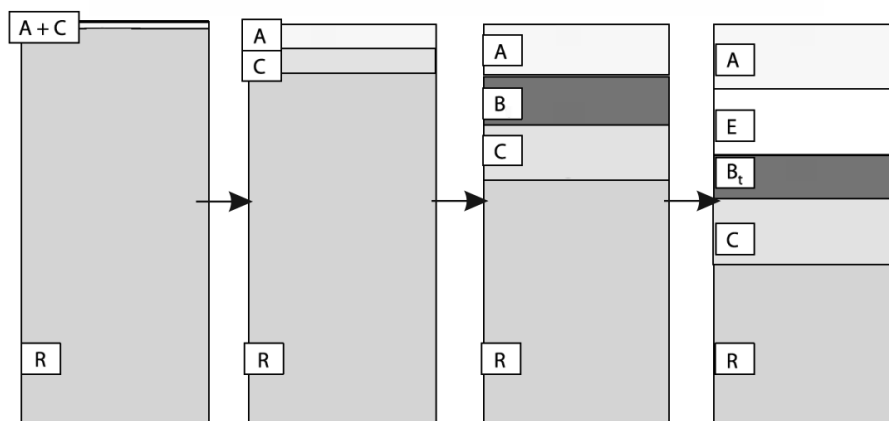
- O horizont (sloj listinca), koji je organski horizont i nastaje akumulacijom nerazgrađenih ili djelomično razgrađenih organskih ostataka (lišća, grančica, plodova i sl.) na površini (u pravilu šumskih) tala;
- A horizont je definiran kao vršni mineralni horizont u kojem, prvenstveno zbog bioloških procesa, dolazi do akumulacije produkata razgradnje organske tvari i stvaranja humusa koji je izmiješan s mineralnom komponentom tla; ako je A horizont značajno izmjenjen djelovanjem čovjeka (uglavnom na poljoprivrednom zemljištu), označava se kao Ap;
- E (eluvijalni) horizont razvija se pod određenim uvjetima (npr. vlažna klima i dobro drenirano tlo) obično ispod A horizonta, a karakteriziran je gubitkom jedne ili više komponenti tla (organske tvari, gline, oksida željeza i aluminijska), najčešće njihovom translokacijom u dublje dijelove profila;
- B horizont je dobro strukturirani potpovršinski mineralni horizont u kojem dolazi do akumulacije (ponekad rezidualnih) produkata trošenja i/ili komponenti ispranih iz viših (E) horizonata (u slučaju akumulacije ispranih komponenti tla, B je iluvijalni horizont);

- C horizont je mineralni horizont kojeg čini nekonsolidirani materijal koji potječe od izvorišne stijene, a prema definiciji je minimalno zahvaćen pedogenetskim procesima, pa nema karakteristike ni A, ni B ni E horizonta (koji su se iz njega mogli formirati te koji se u profilu tla nalaze iznad C horizonta);
- R označava čvrstu stijenu koja se nalazi ispod profila tla (koji može uključivati i C horizont) i koja je dovoljno koherentna da se ne može kopati ili razlomiti rukama.

Ovim osnovnim horizontima dodaju se sufixi (mala slova abecede) koji pobliže opisuju njihove karakteristike (npr. Bt – iluvijalna akumulacija gline, Bw – izražen pedogenetski razvoj boje i strukture tla, Ck – akumulacija pedogenih karbonata...). Osim osnovnih, postoje i prijelazni horizonti, koji pokazuju karakteristike i horizonta ispod i iznad njih (ako su oni još prisutni u profilu tla). Pritom, u jednom prijelaznom horizontu različita svojstva horizonata s kojima on graniči mogu biti jasno odvojena (pa je to složeni prijelazni horizont, koji se označava pomoću kose crte - npr. A/C) ili homogeno izmiješana (pa se kosa crta u oznaci prijelaznog horizonta ne koristi - npr. AC).

Pojednostavljeno, kod normalne (*top-down*) pedogeneze u kojoj je površina tla stabilna, a horizonti se razvijaju i diferenciraju prema dubini, vršni dio regolita (sa ili bez organskog horizonta povrh njega) se počinje transformirati u tanki A horizont (Slika 1.8; prema VELDE i MEUNIER, 2008). U daljnjoj fazi razvoja, premještanjem materijala i transformacijom mineralne tvari, stvara se kambični B horizont u kojem dolazi do akumulacije čestica glina, a čiji gornji dio, zajedno s donjim dijelom A horizonta, zbog ispiranja baza i posljedičnog snižavanja pH tla, s vremenom postaje eluvijalni E horizont koji je definiran gubitkom silikata (minerala glina), aluminijske i željezne i njihovih spojeva te rezidualnim nakupljanjem čestica pijeska i silta. Obično je svjetlije boje i znatno slabije strukturiran od A i B horizonata s kojima graniči. Donji dio kambičnog (B) horizonta time postaje iluvijalni Bt horizont.

Ponekad se, međutim, razvoj tla odvija usporedno s erozijom i/ili donosom dodatnog materijala pa ovakva sukcesija horizonata može biti poremećena ili se može formirati više paketa horizonata tla (višeslojna tla). Ovakva erozijsko-sedimentacijska pedogeneza je čest slučaj u tzv. nanosnim tlima (koluvijalna tla, aluvijalna tla) ili u starim (reliktnim) tlima. Osim ovih dviju vrsta pedogeneze, postoji i akrecijska pedogeneza u kojima se nanosi sedimenta i razvoj tla događaju simultano. Primjer za to su slijedovi lesa i paleotla koji su rezultat izmjenične pedogeneze na ranije istaloženom lesu tijekom toplijih perioda i novih nanosa lesa na već formirano tlo tijekom hladnijih perioda (ALMOND i TONKIN, 1999).



Slika 1.8. Pojednostavljeni prikaz diferencijacije horizonata u tlu (prema VELDE i MEUNIER, 2008)

Tradicionalno, proučavanje procesa i profila trošenja je u domeni geologije, dok se pedologija bavi vršnim dijelom profila trošenja koji je izmijenjen u tlo (SCHAETZL i ANDERSON, 2005). Njihovo razgraničenje predstavljao bi C horizont koji je zapravo vrlo nejasno definiran, odnosno definira ga izostanak pedoloških karakteristika i procesa, a ne određene karakteristike koje bi mu pripadale. Također, granica C horizonta prema matičnoj stijeni može biti vrlo nejasna, pogotovo u slučaju slabije litificiranih materijala. U posljednje vrijeme, javlja se sve veća potreba za interdisciplinarnim istraživanjima cjelokupnih profila trošenja, uključujući tlo te potreba za jasnijom definicijom i usklađivanjem pripadajućih pojmova (TANDARICH i sur., 2002).

### 1.3.1. Minerali glina u tlu

S obzirom na različitost procesa trošenja stijena i procesa pedogeneze, postoji razlika u sastavu minerala glina u profilima trošenja i profilima tla. Trošenje teži homogenizaciji i samim time monomineralnoj zajednici minerala glina (u krajnjoj fazi kaolinit + Fe/Al (oksi)hidroksidi). U tlu je situacija kompleksnija zbog utjecaja biljaka i organske tvari na mikrolokalne kemijske uvjete (npr. sniženi pH u zoni korijenja), a kao posljedica toga je zajednica minerala glina raznolikija.

Naravno, na minerale glina u tlu utječe vrsta izvorišnog materijala, uvjeti trošenja i pedogeneze pa će tako mineraloške zajednice biti vrlo različite u različitim tlima nastalim u različitim uvjetima. Dodatno će se zajednice minerala glina i filosilikata općenito diferencirati različito u različitim horizontima tla (vrijedi za pedološki razvijena tla s dobro diferenciranim horizontima).

U tlima se minerali glina mogu pojaviti kroz nekoliko procesa jednako kao i u profilima trošenja:

- a) nasljeđivanjem iz matične stijene (supstrata);
- b) transformacijom minerala iz matične stijene (supstrata);
- c) neoformacijom;
- d) donosom alohtonog materijala (npr. eolski donos).

Proces transformacije je posebno zanimljiv jer može dati uvid u uvjete uslijed kojih je došlo do kristalokemijskih izmjena, kao što su kemijski sastav i okvirni klimatski uvjeti u okolišu.

#### 1.3.1.1. Pregled i osnovne karakteristike minerala glina u tlu

Kaolinit može biti neogenetski, izmijenjeni ili naslijeđeni mineral u tlima. Nastaje u uvjetima tople i humidne klime. Kaolinit u tlu, kao i u zonama trošenja, često je bogat izomorfno zamijenjenim trovalentnim željezom, pa mu je struktura deformirana i neuređena. Kao posljedica takvih strukturnih deformacija kristali su često sitniji.

Halloysit, hidratizirani 1:1 mineral, je česti mineral u tlima nastalima na kiselim magmatskim stijenama.

Paligorskit i (rjeđe) sepiolit su neoformirani minerali u tlima nastalim u suhim i polusuhim klimatskim uvjetima.

Illit je najčešće naslijeđeni mineral iz izvorišne stijene ili materijala. Može nastati i transformacijom tinjaca, kalanjem debljih čestica sa stehiometrijskim sadržajem kalija na manje listiće sa sniženim udjelom kalija. U tlu, osim kalija, u međusloj može ući i amonijev kation, u tom slučaju je periodičnost paketa nešto veća od 10 Å, točnije 10,2 Å.

Smektiti mogu nastati u tlu ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti: izvorišna stijena bogata bazičnim elementima, loša dreniranost, nisko položena topografija, visoki pH, visoki aktivitet silicija, bazični kationi u otopini. Smektite u tlu obično čine montmorilloniti i beidelliti s povišenim udjelom željeza. Smektiti mogu biti naslijeđeni, izmijenjeni i neoformirani. Smektitni slojevi obično su interstratificirani sa slojevima drugih 2:1 minerala glina (npr. illit, klorit).

Vermikulit je česti mineral glina u tlu nastalome na kiselim ili bazičnim stijenama. Najčešće nastaje trošenjem biotita, a dokazani su i slučajevi vermikulitizacije muskovita u kiselim tlima. Vermikulit također može nastati degradacijom klorita.

U tlima, klorit je najčešće detritičan mineral, lako prelazi u vermikulit preko miješanoslojne faze.

VELDE (2001) je pokazao da zajednica minerala glina u tlu s vremenom konvergira prema miješanoslojnim vrstama neovisno o izvorišnom materijalu i klimatskim uvjetima. Međutim, u uvjetima umjerene klime i područja na kojima trošenje i pedogeneza nisu dosegli uznapređovali stadij, sastav zajednice minerala glina u profilima trošenja i pedogenetskim profilima odraz je vrste izvorišnog minerala i procesa, odnosno čimbenika koji su na njega utjecali. Jednoznačna interpretacija paleookolišnih uvjeta, promatrajući samo zajednice minerala glina vrlo je nezahvalna, zbog čega se u obzir uzimaju i dodatni pokazatelji (npr. geokemijske značajke, ali i geološka povijest područja, granulometrija, morfologija tla itd.). Također se moraju imati na umu svi potencijalni čimbenici nastanka filosilikata, bilo izmjenom ili neogenezom, da bi se mogao interpretirati karakteristični „potpis“ ovih sekundarnih minerala u sedimentima i pripadajućim tlima.

#### 1.3.1.2. Utjecaj pedogenetskih čimbenika na minerale glina u tlu

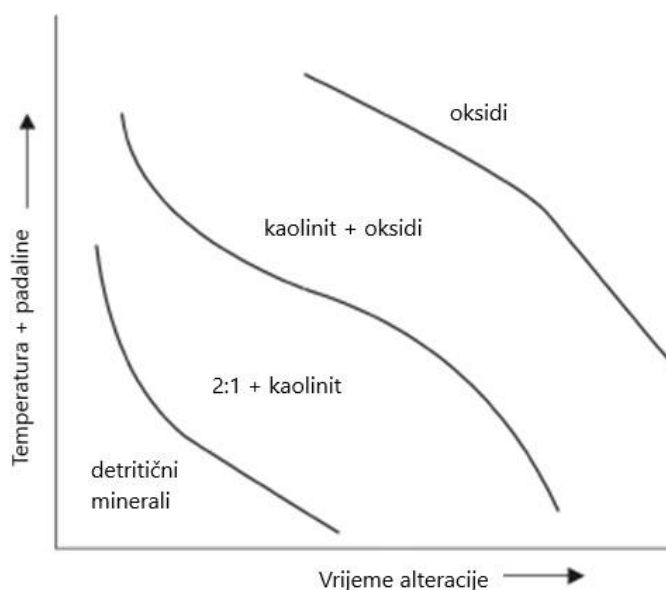
Osnovni čimbenik koji utječe na sastav zajednice minerala glina u tlu, a pogotovo u mlađim tlima u inicijalnim fazama razvoja je geološka podloga, odnosno matični supstrat. Ovisno o vrsti i sastavu stijene, trošenjem će nastajati različiti minerali glina, npr. stijene koje u svom originalnom sastavu imaju više primarnih minerala s bazičnim kationima u strukturi će trošenjem dati veće količine bubrećih minerala glina koji svojom akumulacijom mogu čak i inhibirati daljnje trošenje stvarajući nepropusni zaštitni sloj (SCHROEDER i WEST, 2005).

U tlima je kruženje kemijskih elemenata zakomplicirano prisustvom biološke aktivnosti, pa tako npr. kalij koji se može osloboditi iz feldspata može preuzeti korijenski sustav biljaka u dubljim dijelovima profila prije nego se on ugradi među TOT pakete i nastane illit, dok s druge strane u površinskim dijelovima profila tla i oslobađanjem kalija razgradnjom organske tvari može doći do pojačanog stvaranja illita (AUSTIN i sur., 2018). Vrsta vegetacije će također imati utjecaj na dubinu profila tla i pH uvjete. Pokazano je da zimzelena širokolisna vegetacija na tlu stvara pokrov organske tvari s manjim omjerom ugljika i dušika koja se lakše razgrađuje i više zakiseljuje tlo što pogoduje nastanku hidroksi-interstratificiranih minerala glina (HIM), za razliku od bjelogorične vegetacije ispod kojih su od minerala glina u tlu zastupljeniji kalijski 2:1 minerali (illit) i miješanoslojni illit-smektiti (ZANELLI i sur., 2007).

Dodatni čimbenik koji redistribuira tvari i energiju unutar pedološkog profila je reljef. Reljef utječe na dotok i zadržavanje vode, a s tim i reaktanata potrebnih za hidrolizu, redoks reakcije, otapanje i precipitaciju, što su sve procesi u nastanku i transformaciji minerala glina

(SCHROEDER, 2018). Osim toga, reljef (zbog utjecaja nadmorske visine, ali i ekspozicije i inklinacije) regulira i temperaturu tla. Reljef također utječe na brzinu erozije; ravniji tereni sporije erodiraju, no na zaravnjenim dijelovima može doći do nakupljanja koluvijalnog materijala. S druge strane, erozija koja je značajnija na strmim padinama može inhibirati intenzivno kemijsko trošenje jednostavnim odnosom materijala koji se ne stiže transformirati.

Ako matični supstrat i vegetacija, a indirektno i reljef, diktiraju *što* je od kemijskih elemenata dostupno i posljedično koji sekundarni minerali mogu precipitirati, klima je čimbenik koji određuje intenzitet tih reakcija. Pojednostavljeno, kemijsko trošenje i stvaranje sekundarnih minerala bit će najintenzivnije u uvjetima tople i humidne klime, a najsporije (ili potpuno odsutno) u uvjetima hladne i suhe klime. Sastav zajednice minerala glina u profilima trošenja prati generalni trend smanjivanja udjela 2:1 minerala glina i povećavanja udjela kaolinita i Al/Fe (oksi)hidroksida s napredovanjem alteracije (Slika 1.9). PAL i sur. (2009) proučavajući istovrsna tla (Vertisols) u područjima različite klime u Indiji, potvrđuju taj trend, pokazujući da se u uvjetima vlažne klime smektit transformira u kaolinit, uz postojanje intermedijarnog smektit-kaolinita. Ostali istraživani profili dominantno sadrže smektit, no od međuslojnih kationa u umjereno vlažnoj klimi dominiraju Ca i Mg, dok u suhoj klimi raste udio Na. To posljedično utječe na mehaničke karakteristike i morfologiju tla. Klimatski uvjeti pridonose razvoju različitih podvrsta istog tipa tla te autori na temelju te pretpostavke predlažu korištenje takvih „zapisa“ u proučavanjima promjene klime u holocenu.



Slika 1.9. Shematski prikaz vrsta minerala glina u odnosu na klimu i trajanje trošenja (preuzeto iz VELDE i MEUNIER, 2008)



Utjecaj klime na razvoj tla nekad je nešto kompleksniji jer se dva osnovna parametra mogu mijenjati suprotno jedan od drugog. Takav primjer istraživali su MIRABELLA i EGLI (2003) na Alpskim podzolima razvijenim na granodioritskoj podlozi, ali na različitim nadmorskim visinama. Temperatura područja pada s visinom, a količina padalina raste, tako da je najveći intenzitet trošenja na srednjim nadmorskim visinama gdje dvije vrijednosti konvergiraju. U skladu s tim, najviše je bubrećih minerala (nastali transformacijom iz klorita i tinjaca) zabilježeno u profilima na srednjim nadmorskim visinama. Zanimljivo je osim toga, da su u uvjetima većeg intenziteta trošenja 2:1 minerali pretežno dioktaedarski dok se trioktaedarski mogu naći u uvjetima slabijeg trošenja (niske nadmorske visine). Isti trend, čini se prati i smanjivanje naboja sloja kod 2:1 bubrećih minerala glina.

Na kraju, za sve ove čimbenike važna odrednica je i vrijeme trajanja njihovog djelovanja. Kronosekvence je najpogodnije proučavati na tlima razvijenima na vulkanskom pepelu, eolskom sedimentu ili glacijalnim sedimentima, odnosno na sedimentima koji se mogu datirati. Sam sastav zajednice minerala glina će i dalje ovisiti o ostalim faktorima koji djeluju na formiranje tla na nekom području, međutim, mogu se razjasniti procesi trošenja i intermedijarni produkti za pojedine minerale glina u ovisnosti o trajanju pedogeneze, kao i datirati takve reakcije za određene uvjete. Primjerice, CANER i sur. (2010) su proučavajući tla razvijena na pješčanim dinama na francuskom otoku Oléron zaključili da postoje dva različita puta reakcije trošenja illita, ovisno o tome radi li se o dobro kristaliziranom illitu (WCI) ili slabo kristaliziranom illitu (PCI). PCI je u prvom koraku transformiran u miješanoslojni neuređeni illit-smektit, a u drugom koraku u smektit, dok WCI trošenjem prelazi u uređeni illit-smektit. Autori su također iz poznate starosti pješčanih nanosa zaključili da smektit može nastati iz slabo kristaliziranog illita u manje od 188 godina. Na drugom primjeru, HE i sur. (2008) su u tlima različite starosti razvijenim na bazaltima u Kini, pokazali da se uređenost kristalne strukture neformiranog kaolinita povećava s napredovanjem pedogeneze. Također se mogu pratiti transformacije minerala glina preko miješanoslojnih faza i dokumentirati međufaze i međuprodukti tog procesa (FISHER i RYAN, 2006).

#### **1.4. Cilj i hipoteze istraživanja**

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi promjene u zajednici minerala glina u profilima koji zahvaćaju odabrane miocenske i pliokvartarne matične supstrate i slabije razvijena (inicijalna) tla nastala na njima uslijed trošenja i pedogeneze u uvjetima umjerene klime i dinamičnog reljefa.

Hipoteze su:

1. Zajednica minerala glina u tlima značajno odražava sadržaj minerala glina u matičnoj stijeni s obzirom na slabiju razvijenost horizonata tla te sporije procese trošenja i pedogeneze;
2. Promjene u zajednici minerala glina u tlu u odnosu na geološku podlogu su u pojavi prijelaznih vrsta (miješanoslojnih minerala glina);
3. Geokemijski pokazatelji potvrđuju niski intenzitet trošenja, te odražavaju manje izmjene u sastavu zajednice minerala glina.

Dobiveni rezultati će doprinijeti:

1. Poznavanju raspodjele minerala glina u miocenskim laporima, klastičnim pliokvartarnim sedimentima te pripadajućim horizontima tla;
2. Razumijevanju procesa izmjene minerala glina kod slabije razvijenih profila tla u uvjetima umjerene klime i dinamičnog reljefa, na geološkoj podlozi koja je relativno raširena na području Središnje Hrvatske;
3. Razumijevanju procesa trošenja i pedogeneze u uvjetima umjerene klime i dinamičnog terena temeljem indikatora kemijskog trošenja.

## 2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Općenito o mineralima glina i mineralima glina u tlu

Minerali glina u tlu imaju dugu povijest istraživanja, no prvu značajniju sintezu dotadašnjih spoznaja objavio je MILLOT (1964) u kojoj navodi procese nastanka minerala glina i postavlja osnove geokemijskih promjena uslijed tih procesa. Značajna kompilacija istraživanja minerala glina u tlu je i serija knjiga koju objavljuje Soil Science Society of America, posebno izdanje koje uređuju DIXON i WEED (1989) koje daje detaljan pregled, karakteristike, načine determinacije i najčešće produkte transformacije za minerale koji se mogu naći u tlu. Na prijelazu stoljeća WILSON (1999) objavljuje pregled istraživanja minerala glina u tlima u drugoj polovici 20. stoljeća i postavlja problem poznavanja točnih transformacijskih mehanizama, prvenstveno kemijskih reakcija i promjene naboja sloja, kao osnovu budućih istraživanja na ovu temu.

Početak 21. stoljeća, u kontekstu sve važnije interdisciplinarnosti u istraživanjima, minerali glina se sve češće promatraju u sferi istraživanja kritične zone. Ona se definira kao heterogeni površinski sloj Zemlje koji uključuje stijene, tlo, vodu, atmosferu i sve žive organizme, a koju oblikuju kompleksne interakcije među navedenim sastavnicama (BANWART i sur., 2012). U tom kontekstu se i minerali glina u tlu i njihove transformacije promatraju u odnosu i kao produkti različitih faktora u okolišu. SCHROEDER (2018) se oslanja na faktore pedogeneze koje je definirao JENNY (1941): matični supstrat/stijena, klima, vegetacija, reljef i vrijeme, te prikazuje njihov utjecaj na minerale glina u tlu. Po njemu se nastanak, transformacija i reakcije minerala glina u tlu, jednako kao i pedološki procesi (odnosno pojedinačna svojstva i cjelokupan postanak tla), mogu promatrati u tzv. litosekvencama, klimasekvencama, biosekvencama, toposekvencama i kronosekvencama. Tako se istraživanja minerala glina i produkata njihovih reakcija i transformacija u tlu mogu provoditi u odnosu na promjenjivi okolišni parametar da bi se vidjela njihova ovisnost o geološkoj podlozi (npr. BÜHMANN, 1994; SCHROEDER i WEST, 2005), klimi istraživanog područja (npr. MIRABELLA i EGLI, 2003; PAL i sur., 2009; RUBINIĆ i sur., 2014), vegetaciji (npr. ZANELLI i sur., 2007), reljefu (npr. EGLI i sur., 2007, 2008; HSEU i sur., 2007) i vremenskom trajanju (npr. CANER i sur., 2010; DIETEL i sur., 2017; HARRISON i sur., 1990; HE i sur., 2008; RIGHI i sur., 1995). Za takva istraživanja potrebno je pronaći okoliše u kojima je samo proučavani pedogenetski faktor varijabilan, dok su ostala četiri ujednačena. Prirodna područja u kojima je to zadovoljeno *sensu stricto* su vrlo rijetka jer na okoliš obično djeluju

varijabilnosti više od jednog od navedenih faktora (SCHROEDER, 2018). Dodatni izazov ovakvim istraživanjima predstavlja činjenica da je pedogeneza nerijetko dugotrajna, pa su tla, koja proučavamo danas, često nastajala u okolišnim uvjetima bitno različitim od onih trenutno prisutnih (prvenstveno mogu biti značajne promjene klime i vegetacije, odnosno načina korištenja zemljišta, ali ponekad i promjene u topografiji).

Kao preduvjet istraživanjima minerala glina u spomenutim sekvencama, potrebno je i detaljno proučiti njihovo ponašanje u specifičnim okolišnim uvjetima prije uvođenja varijabilnosti okolišnih faktora. U tom smislu su značajna istraživanja minerala glina u, npr. određenoj klimi, na određenoj geološkoj podlozi, u određenim vrstama tala itd. Slična istraživanja kao što je ovo predstavljeno u radu, provodili su BADÍA i sur. (2015) i EGLI i sur. (2020) koji su istraživali minerale glina u tlima razvijenim na laporima, međutim u uvjetima toplije i suše mediteranske klime. Minerale glina u tlima umjerene klime, tj. sličnim klimatskim uvjetima kakvi vladaju na Medvednici, istraživali su primjerice KOWALSKA i sur. (2021) radeći na tlima razvijenim na šejlovima i DREWNİK i sur. (2014) koji istražuju minerale glina u tlima razvijenim na lesu. Jedan od okolišnih čimbenika ovog rada su i pretežno inicijalno razvijena tla, a na takvim tlima su radili i primjerice VINGIANI i sur. (2004) koji su u Inceptisolu na bazaltnoj podlozi na Sardiniji determinirali miješanoslojni kaolinit-smektit nastao iz smektita bogatim željezom u prvoj fazi trošenja bazalta.

## **2.2. Istraživanja minerala glina na području Medvednice**

Minerale glina u pelitnim miocenskim sedimentima jugozapadnog dijela Panonskog bazena opisali su GRIZELJ i sur. (2017a) koji su u uzorcima s Medvednice odredili smektit, illit, neuređeni illit-smektit, kaolinit i mjestimično klorit. KUREČIĆ i sur. (2021) istraživali su pliokvartarne sedimente obližnjih Vukomeričkih gorica i u njima našli smektit, illit i kaolinit te sporadično klorit. MARTINČEVIĆ LAZAR (2021) je istraživala minerale glina u sedimentima i tlima Medvednice s naglaskom na njihov utjecaj na mehaničke karakteristike sedimenata i tala u kontekstu klizišta. Ona je u uzorcima koji su obuhvaćali gornjomiocenske i pliokvartarne naslage podsljemenske zone odredila bubreće minerale glina (vermikulit i smektit), illit, kaolinit i u nekim uzorcima klorit, a posebno su zanimljiva zapažanja različitih varijeteta kaolinita (s obzirom na uređenost strukture) kao i bubrećih minerala čija se svojstva i ponašanje smještaju između smektita i vermikulita.

### 2.3. Istraživanja tala na Medvednici s naglaskom na mineralnom sastavu

GALOVIĆ i PEH (2014) istražuju mineralni i geokemijski sastav tala na Medvednici u kontekstu utjecaja matičnog supstrata na pedološke procese, kao i moguću alohtonu provenijenciju materijala, odnosno udio eolskog ili antropogenog unosa materijala. Prema modalnom mineralnom sastavu utvrdili su značajniji alohtoni (eolski) donos materijala u tlima na silikatnim stijenama (posebno na zelenim škriljancima) zbog povećanja udjela feldspata i litičnih fragmenata u vršnim horizontima tla u odnosu na stijensku podlogu. Također su pokazali utjecaj podloge, odnosno izvorišnog materijala, na sastav frakcije teških minerala u tlu.

Mineralni sastav tala na Medvednici istraživali su PERKOVIĆ i sur. (2017) u kontekstu njegove ovisnosti o matičnom supstratu. Analiziran je cjelokupni mineralni sastav A i B horizonta tala na šest različitih litoloških cjelina. Iako nedostaje podatak o mineralnom sastavu stijenske podloge, iz rezultata se može zaključiti da mineralni sastav tla generalno prati izvorišnu mineralogiju stijena, a značajne razlike u mineralnom sastavu između A i B horizonta nisu opažene.

### 2.4. Minerali glina kao indikatori paleookoliša

Korištenje minerala glina kao pokazatelja paleookolišnih uvjeta sve je učestalije u novijim istraživanjima (npr. BŁAŻEJOWSKI i sur., 2023; CORENTIN i sur., 2023; DINIS i sur., 2020; GODOY i sur., 2017; GVERIĆ i sur., 2022, 2023; RUBINIĆ i sur., 2014; ZOLLINGER i sur., 2017). Često se uključuju i geokemijski pokazatelji, najčešće geokemijski indeksi trošenja, kako bi se učvrstili zaključci dobiveni iz sastava zajednice minerala glina, jer neki minerali glina mogu proći više ciklusa trošenja i kao takvi biti manje pouzdani. Minerali glina kao indikatori paleookoliša, zajedno s geokemijskim pokazateljima, također se često koriste i kao dopuna paleontološkim podacima. Tako su npr. BŁAŻEJOWSKI i sur. (2023) korištenjem mineraloških i geokemijskih indeksa trošenja dokazali aridifikaciju u kasnom titonu centralne Poljske koju su povezali s promjenama u fosilnoj zajednici. S jedne strane, dokaz o slabijem intenzitetu trošenja je primijećena promjena u zajednici minerala glina iz one u kojoj dominira kaolinit u onu u kojoj dominira neuređeni illit-smektit, a isto je dokazano i smanjenjem vrijednosti omjera Ti/K te povećanjem vrijednosti omjera K/Al jer se kalij zadržava u primarnim (feldspatima) i sekundarnim (mineralima glina) mineralima u uvjetima smanjenog intenziteta trošenja. Minerali glina, geokemijski indikatori trošenja i analiza izotopa

neodimija i hafnija korišteni su u radu CORENTIN i sur. (2023) u kojem se kasnokredni tektonski pokreti u sjevernoj Južnoj Americi i izdizanje gvajanskog kratona povezuje s intenzivnijim trošenjem vidljivim u neogenezi smektita i kaolinita i povećanjem CIA (*Chemical Index of Alteration*) vrijednosti. Kombinacija geokemijskih i mineraloških indikatora korištena je i u paleoklimatskoj rekonstrukciji istraživanjem riječnih sedimenata jugozapadne Afrike (DINIS i sur., 2020), a u radu je pokazana komplementarnost ovih dvaju indikatora i to posebno za podatke dobivene iz frakcije čestica mulja kod kojih su manje razlike u veličini čestica i koje sadrže materijal erodiran iz koevalnih tala. GODOY i sur. (2017) koristili su geokemijske indekse i minerale glina kao pokazatelje intenziteta trošenja u rudnim ležištima oko Paraná sedimentacijskog bazena u Brazilu kako bi odredili njihov utjecaj na okoliš i (re)mobilizaciju kemijskih elemenata. U istraživanju evolucije i mogućeg odgovora permafrosta u Alpama na buduće klimatske promjene minerali glina i geokemijski indeksi trošenja pokazali su potpis nižeg intenziteta trošenja u zahvaćenim tlima, iako su istraživanjem dokazane i lokalne mikroklimatske razlike koje uvelike utječu na evoluciju tla (ZOLLINGER i sur., 2017). Iz navedenog kratkog pregleda recentnijih istraživanja, vidi se široki prostor mogućnosti u kojima se istraživanje minerala glina kao paleookolišnih, a prvenstveno paleoklimatskih indikatora, u kombinaciji s komplementarnim analizama pokazuje kao koristan alat. Treba svakako napomenuti i istraživanja minerala glina na Marsu koja napretkom analitičkih metoda i tehnologije postaju sve značajnija, a imaju vrlo važnu primjenu u dokazivanju postojanja tekuće vode i uvjeta trošenja u geološkoj povijesti Marsa vrlo sličnima onima na Zemlji (npr. DU i sur., 2023; YE i MICHALSKI, 2021).

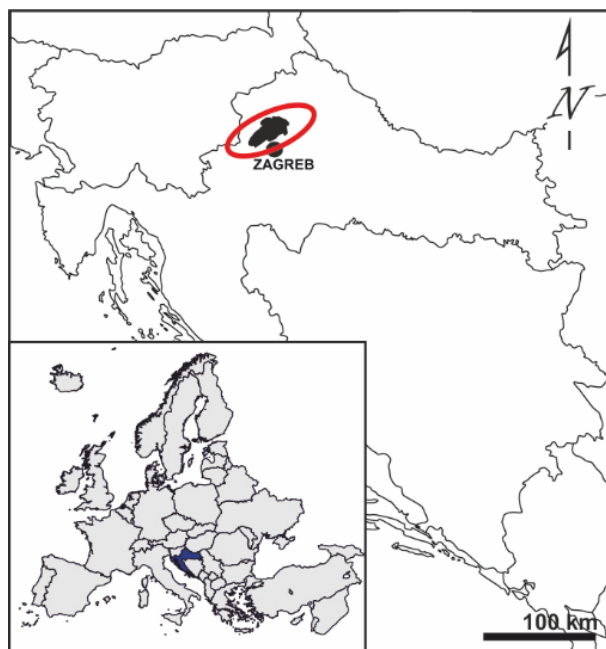
Istraživanja paleookolišnih uvjeta u Panonskom bazenu dosad su se uglavnom bazirala na paleontološkim i sedimentološkim podacima (npr. SEBE i sur., 2019; SREMAC i sur., 2018) ili geokemijskim, prvenstveno istraživanjima stabilnih izotopa (npr. LATAL i sur., 2004). Mineralogiju glina kao jedan od pokazatelja paleookoliša (uz paleontološke i sedimentološke podatke) uvode MANDIC i sur. (2019) u rekonstrukciji paleojezera Požega u južnom dijelu Panonskog bazena pred badensku transgresiju i HARZHAUSER i sur. (2023) u istraživanju promjena okolišnih uvjeta u Bečkom bazenu tijekom kasnog miocena zajedno s paleontološkim, sedimentološkim i geokemijskim podacima.

### 3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Geografske značajke područja

Medvednica je planina smještena sjeverozapadno od Zagreba koja se proteže od Podsuseda na jugozapadu do Donjeg i Gornjeg Orešja na sjeveroistoku u približnoj dužini od 40 km (ŠIKIĆ, 1995) (Slika 3.1). Najviši vrh je Sljeme (1033 m.n.v.). Podijeljena je u tri gorske cjeline, glavni trup se proteže od Podsuseda do prijevoja Kašina-Laz, sjeveroistočni dio pripada gorskoj skupini Drenove, a najmanja gorska jezgra nalazi se između Gornje Stubice i Marija Bistrice (uzvišenje Hum-Šagudovec-Hum šuma).

Reljef Medvednice karakterizira niz izduženih brežuljaka promjenjivog nagiba koji se protežu do 5 km u smjeru sjeverozapad-jugoistok, tj. koji su više-manje okomiti na smjer pružanja glavnog grebena planine. Također se u istom smjeru od vrha grebena centralnog masiva prema podnožju pružaju potoci i pripadajuće udoline. Radi se o umjereno do izrazito raščlanjenom brdsko-planinskom reljefu dosta raznolikih nagiba, mjestimično vrlo strmih i s lokalnom pojavom klizišta (LOZIĆ, 2001).

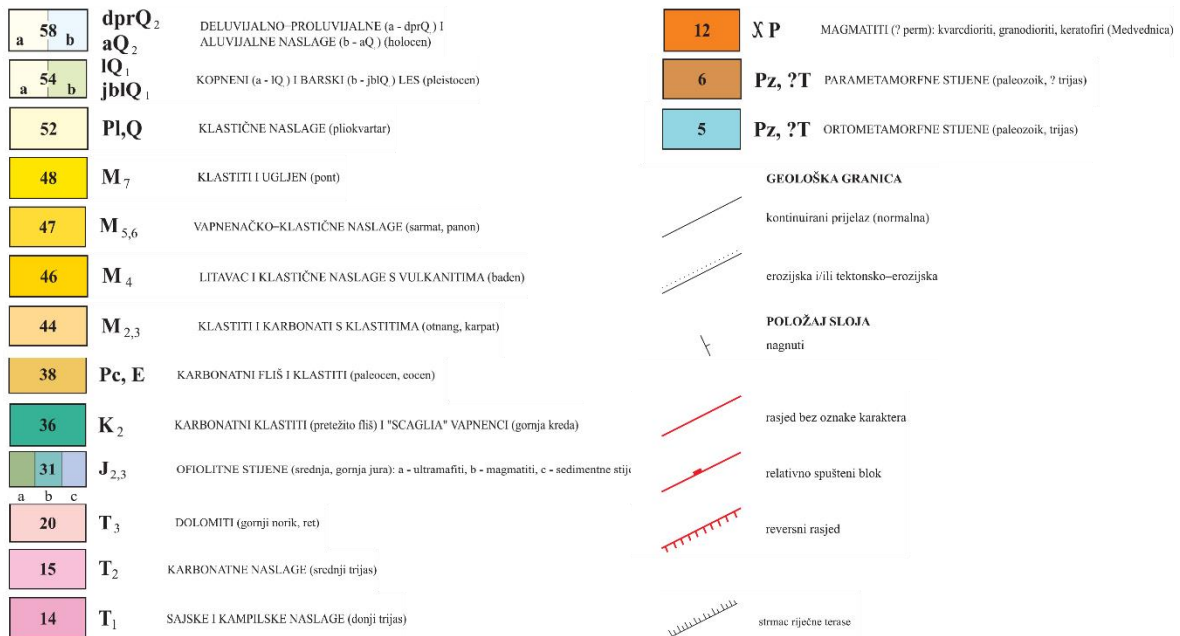
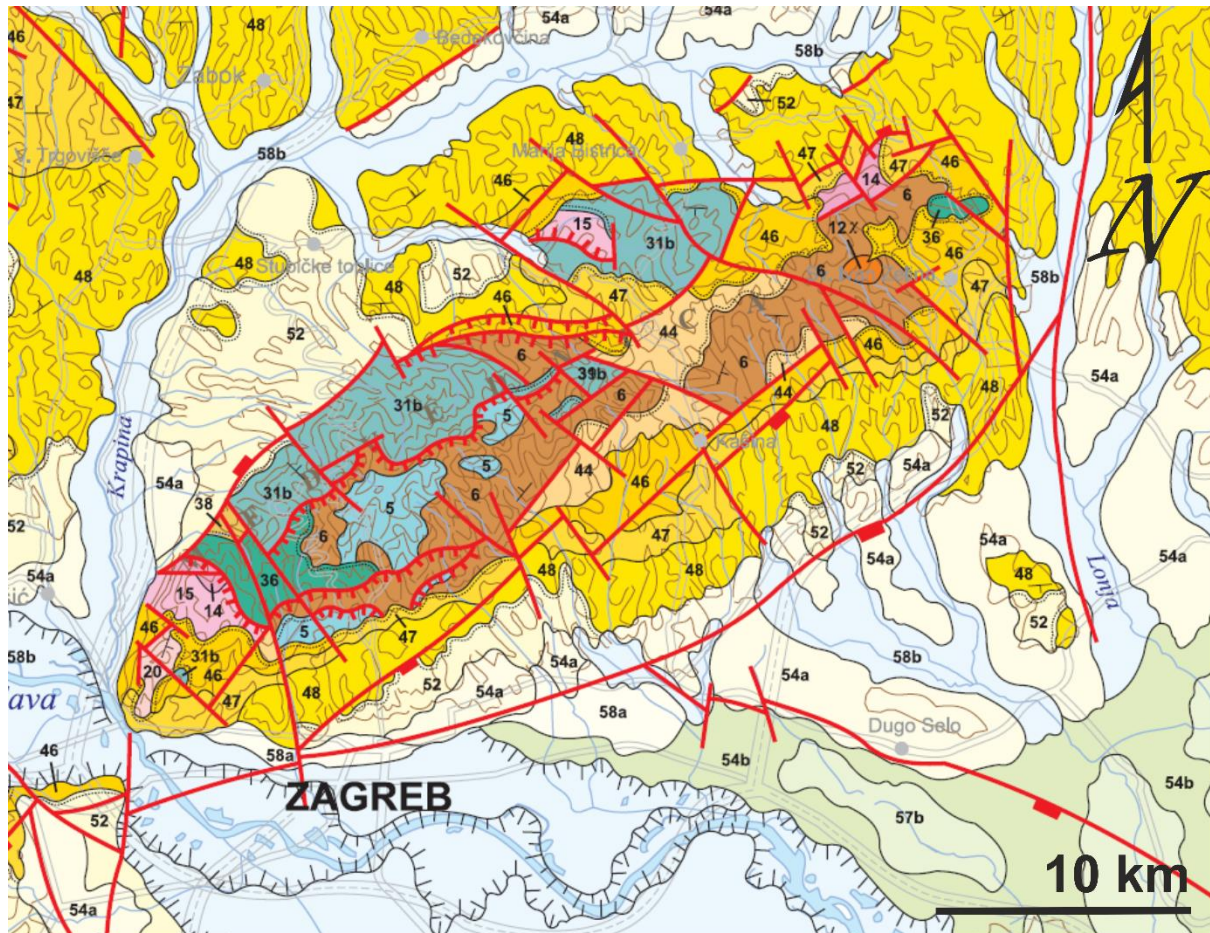


Slika 3.1. Geografski položaj Medvednice

### 3.2. Geološke značajke područja

Istraživano područje pripada Panonskom bazenskom sustavu (PBS), točnije njegovom jugozapadnom dijelu (Slika 3.2). Medvednica je jedna od tzv. otočnih planina (*inselberg*) građena od jezgre koju čine metamorfozirane i nemetamorfozirane stijene paleozojske i mezozojske starosti, a koja je okružena sedimentima neogena i kvartara (ŠIKIĆ, 1995; TOMLJENović i sur., 2008; VAN GELDER i sur., 2015). Jugoistočne padine Medvednice čine sedimenti taloženi tijekom miocena u području koje paleogeografski pripada Sjevernohrvatskom bazenu (SHB). Razvoj taložnog bazena podijeljen je u sin-riftnu fazu koja počinje u ranom miocenu (otnang) i traje do srednjeg miocena (srednji baden) i post-riftnu fazu koja počinje u srednjem miocenu i traje do danas (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Na miocenske sedimente u najnižim predjelima diskordantno su taloženi pliokvartarni sedimenti koji postankom pripadaju tipu kontinentalnih molasno-predgornih slatkovodnih sedimenata (ŠIKIĆ, 1995).





Slika 3.2. Geologija Medvednice, preuzeti isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000 (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009)

### 3.2.1. Miocenski lapori

Lapori su u miocenu taloženi kroz cijelo razdoblje i u različitim okolišima. Lapori različitih stratigrafskih pozicija miocena, razlikuju se po omjeru karbonatne i siliciklastične komponente. U ranom miocenu (otnang-karpat) sedimentacija se odvija u kontinentalnom okolišu pod utjecajem cikličke alteracije vlažnijih i suših perioda (PAVELIĆ i sur., 2016; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018). Lapori se nalaze i u mlađem dijelu naslaga, kao posljedica sniženja reljefa i smanjenog utjecaja kopnenih predjela na sedimentaciju i obično su pjeskoviti ili silti (ŠIKIĆ, 1995). Tijekom srednjeg miocena (baden) dolazi do postepene promjene sedimentacijskog okoliša iz jezerskog u marinski (BRLEK i sur., 2016; MANDIĆ i sur., 2019; MARKOVIĆ i sur., 2021; MARTINUŠ i sur., 2013; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018), lapori se talože tijekom cijelog badena, a glinovita komponenta se mijenja iz dominantne u starijim prema podređenoj u mlađim naslagama. U kasnom miocenu dolazi do izolacije PBS-a i formiranja bočatog Panonskog jezera. Lapori se talože kontinuirano u takvom okolišu; starije naslage kasnog miocena sadrže nešto više karbonatne komponente dok su mlađi, gornjopanonski lapori, bogatiji glinom (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018; ŠIKIĆ, 1995). Što se porijekla materijala tiče, većina autora se slaže da donjomiocenski sedimenti sadrže detritičnu komponentu iz lokalnih izvora ili kratkog transporta (npr. unutrašnji Dinaridi), dok su gornjomiocenski sedimenti većinski porijeklom iz udaljenijih područja kao što su istočne Alpe (GRIZELJ i sur., 2007; KOVAČIĆ, 1999; KOVAČIĆ i sur., 2004, 2011; KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006; MUTIĆ, 1981; ŠČAVNIČAR, 1979; ŠIMUNIĆ i ŠIMUNIĆ, 1987).

### 3.2.2. Pliokvartarni sedimenti

Krajem miocena i kontinuirano kroz pliocen i pleistocen započela je kompresijska faza tijekom koje su izdignuti dijelovi PBS-a, a posebno njegovog jugozapadnog dijela, uključujući i Medvednicu. Tijekom tog razdoblja sedimentacija se odvija lokalno, u fluvijalno-jezerskim okolišima, a dolazi i do proluvijalnog i koluvijalnog transporta materijala s vrha prema nižim dijelovima padina Medvednice (ŠIKIĆ, 1995). Sedimenti klasificirani kao pliokvartarni, talože se diskordantno na erodirane sedimente gornjeg miocena i mjestimično su kontinuirani prema mlađim kvartarnim sedimentima. Lokalno su pokriveni pleistocenskim eolskim nanosima (lesom) koji je većinom izmijenjen u pseudoglej (RUBINIĆ i sur., 2018). Plio-kvartarni sedimenti uglavnom se sastoje od nesortiranih šljunaka i podređeno pijesaka, siltova i glina. Valutice šljunaka građene su od kvarca i fragmenata starijih stijena (vapnenaca i škriljavaca), a taloženi su u dominantno slatkovodnom proluvijalno do fluvijalno-jezerskom okolišu i

molasnog su tipa (BASCH, 1983). Prema KUREČIĆ i sur. (2021) koji su istraživali mineralni sastav obližnjih *Viviparus* naslaga u Vukomeričkim goricama (50-ak km jugoistočno od Medvednice) promjena tektonskog režima tijekom pliocena rezultira promjenom u lokalnim izvorima klastičnog materijala. Kao posljedica, materijal je slabo sortiran i jako lokalno varira u sastavu. Pliokvartarne naslage pripadaju neformalnoj Bistra formaciji čija je stratigrafska pripadnost određena superpozicijski (GRIZELJ i sur., 2017b). AVANIĆ i sur. (2006) starost određuju u rasponu od pliocena do pleistocena, dok neki autori smještaju ove sedimente u rani pleistocen (BAKRAČ i KOCH, 1999; MENCIN GALE i sur., 2019).

### 3.3. Klima (recentna i paleoklima) i vegetacija područja

Dosadašnje paleoklimatske rekonstrukcije na istraživanom području temelje se na paleontološkim, sedimentološkim, palinološkim ili analizama stabilnih izotopa. Sažeto, klima je u ranom miocenu bila topla s kulminacijom visokih temperatura u srednjem miocenu u Miocenskom klimatskom optimumu (ZACHOS i sur., 2001). Međutim, što se tiče oborina PAVELIĆ i sur. (2016) su na temelju izmjene lesnog i aluvijalnog materijala sastavljenog od krupnijih čestica na Požeškoj gori pokazali da su se tijekom ranog miocena ciklički izmjenjivali duži suši periodi s kraćim periodima s više oborina. Tijekom srednjeg miocena, klima je na području Panonskog bazena generalno suptropska, topla i vlažna, međutim neki palinološki nalazi upućuju da je tijekom kasnog badena i sarmata došlo do zahlađenja i smanjenja količine oborina (JIMÉNEZ-MORENO i sur., 2005). Suptropske uvjete u srednjem miocenu potvrđuju i MARKOVIĆ i sur. (2021) na temelju palinoloških i paleontoloških dokaza. Prema palinologiji na području današnje Mađarske, u kasnom miocenu zabilježen je pad u brojnosti tropskih i suptropskih vrsta i rast broja vrsta tipičnih za umjerena klimatska područja (NAGY, 1990). Paleontološki rezultati i analiza stabilnih izotopa u Bečkom bazenu (sjeverozapadni dio Panonskog bazena) upućuju na smanjenu vlažnost u ranom panonu, no također i ponovnu uspostavu suptropske vlažne klime u srednjem panonu prije zahlađenja klime u kasnom panonu (HARZHAUSER i sur., 2007).

Završetkom miocena, u pliocenu se u Europi nastavlja trend zahlađenja i prelaska prema sezonalnijoj umjerenom klimi, no temperature i količina oborina su i dalje više nego današnje (SZABÓ i sur., 2022). Taj trend je privremeno prekinut pojavom toplog srednje-pliocenskog perioda kad se nakratko vraćaju (sup)tropski uvjeti (PRISTA i sur., 2015; SZABÓ i sur., 2022). U kvartaru, točnije pleistocenu izmjenjuju se suši periodi glacijacije s nešto toplijim periodima

u kojima se povećava i količina oborina. Za šire područje Medvednice to potvrđuju palinološki rezultati, kao i naslage lesa u širem području ovog dijela Panonskog bazena (BAKRAČ i KOCH, 1999; RUBINIĆ i sur., 2018).

Danas je klima istraživanog područja klasificirana kao Cfbwx po Köppenu (umjerena vlažna klima). Srednja mjesečna temperatura zraka iznosi 0,2-0,6 °C u siječnju (najhladniji mjesec) i 21,1-21,9 °C u srpnju (najtopliji mjesec) te ukupnom godišnjom količinom oborina između 1000 i 1500 mm bez posebno izraženog suhog perioda (ZANINOVIĆ i sur., 2008). Treba napomenuti da je klima područja Medvednice lokalno modificirana reljefom, tj. nadmorskom visinom i morfologijom terena.

Prirodnu vegetaciju na Medvednici čine šume bukve (*Fagus sp.*), graba (*Carpinus sp.*) i podređeno hrasta (*Quercus sp.*), no vegetacijski pokrov na nižim dijelovima Medvednice je pod antropogenim utjecajem i u značajnoj mjeri izmijenjen u voćnjake i travnjake.

### 3.4. Pedološke značajke područja

Zbog reljefa i izraženih erozijskih procesa, tla su na Medvednici često inicijalno razvijena. Prema Namjenskoj pedološkoj karti RH 1:300 000 (BOGUNOVIĆ i sur., 1996), dominantni tipovi tala na kartiranim jedinicama na istraživanom području su rendzina na laporu (flišu) ili mekim vapnencima, rendzina na dolomitu i vapnencu, pseudoglej obronačni, kiselo smeđe tlo na metamorfitima i klastitima i smeđe tlo na dolomitu.

VRBEK (2009) u istraživanju tala u Parku prirode Medvednica i izradi pedološke karte u mjerilu 1:25000 nalazi 10 glavnih tipova tala koje povezuje s litološkom podlogom:

1. Koluvijalno tlo koje se uglavnom nalazi uz glavne vodotoke i podnožja velikih nagiba i koje zbog prirode nastanka gravitacijskim donosom materijala ocrtava razvoj tla u početnom stadiju;
2. Rendzina, tlo koje nastaje na rastresitim supstratima s više od 10 %  $\text{CaCO}_3$  pa je najzastupljenije na flišnim materijalima, laporovitim supstratima i dolomitima te je u pravilu karbonatno;
3. Humusno-silikatno tlo (ranker) koje nastaje na različitim silikatnim supstratima a karakterizira ga kiselost te mala dubina i izražena erozija koja limitira pedogenetske procese;
4. Vapnenačko-dolomitna crnica (kalkomelanosol) koja se nalazi na litificiranim vapnencima i dolomitima s visokim udjelom  $\text{CaCO}_3$  i koja je, iako također pod utjecajem

- erozije, određena izraženom akumulacijom humusa, te obzirom da uglavnom nastaje iz netopivog ostatka karbonatnih stijena, u pravilu nekarbonatna;
5. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol) koje također nastaje na litificiranim vapnencima i dolomitima s vrlo malim udjelom netopivog ostatka (<1 %) te je nekarbonatno;
  6. Distrično smeđe tlo ili kiselo smeđe tlo (distrični kambisol) koje je vezano za kisele magmatske stijene ili stijene s malom količinom baznih kationa (pješčenjaci, škriljavci) i rasprostranjeno je u centralnom dijelu Medvednice;
  7. Eutrično smeđe tlo (eutrični kambisol) koje se najčešće razvija na lesu i ilovastim sedimentima, ali i na neutralnim i bazičnim magmatskim stijenama;
  8. Lesivirano tlo (luvisol) koje nastaje na ilovastim supstratima i na različitim silikatnim i karbonatnim stijenama čiji raspad omogućuje stvaranje dubljih profila tla, a karakterizira ga kiselost (barem površinskih horizonata) te stvaranje E horizonta iz kojeg se ispiru čestice veličine gline (lesivaža) koje se potom akumuliraju u Bt horizontu;
  9. Smeđe podzolasto tlo (brunipodzol) je jako kiselo tlo kod kojeg se u pravilu ne formira E horizont (gline se uglavnom ne eluviraju već se razgrađuju), a razvija se pretežno na kvarcom bogatim sedimentnim stijenama;
  10. Pseudoglej koji je karakterističan za terene s blažim nagibima koji osiguravaju mogućnost zadržavanja vode na slabo propusnom podpovršinskom horizontu i izmjene suhih i vlažnih razdoblja, čija su posljedica redukcijski i oksidacijski procesi, specifična morfologija i stvaranje Fe i Mn konkrekcija.

Također se spominje i antropogeno tlo koje nastaje djelovanjem ljudi (u pravilu na poljoprivrednom zemljištu) a na Medvednici je zastupljeno uz naselja i uključuje tla voćnjaka, vinograda i njiva.

Općenito, prema ovom pregledu, na laporovitoj podlozi su najčešće rendzine i eutrični kambisol, dok su na nekarbonatnim sedimentima česti distrični kambisol, pseudoglej i luvisol.

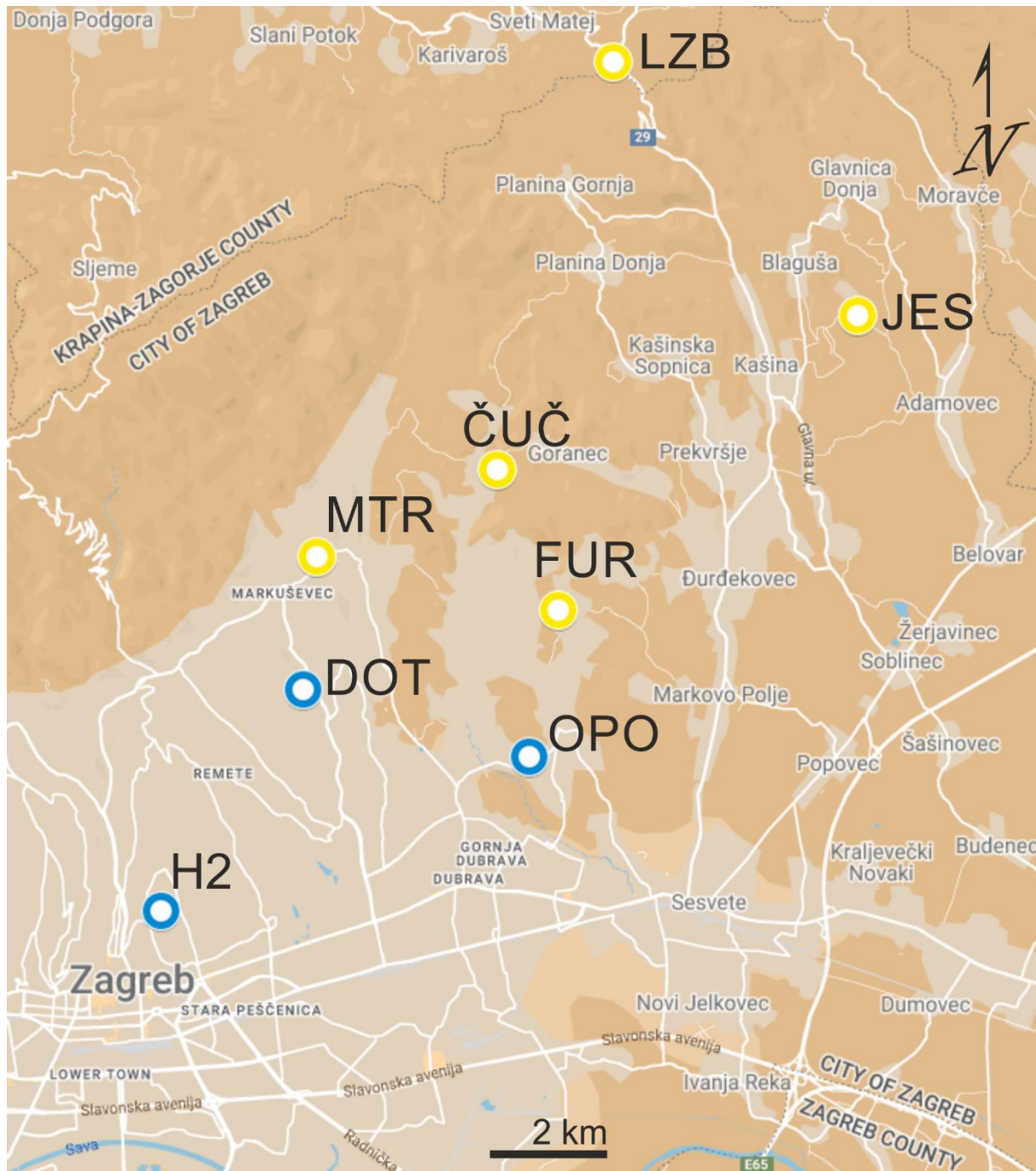
## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. Uzorci i uzorkovanje

Istraživanje je rađeno na pet profila tla razvijenim na miocenskim laporima i tri profila tla razvijenim na pliokvartarnim sedimentima na jugoistočnim padinama Medvednice (Slika 4.1, Tablica 4.1). Odabir profila temeljio se na činjenici da su lapori i pliokvartarni sedimenti relativno česta pedološka podloga u ovom dijelu Hrvatske, ali su u kontekstu promjena mineralnog sastava uslijed njihovog trošenja rjeđe razmatrani od kristaliničnih stijena. S druge strane, treba imati na umu da siliciklastična komponenta u laporima, kao i materijal u pliokvartarnim sedimentima već predstavljaju produkte trošenja (ponegdje i paleotla) što komplicira postavljanje početne pozicije i sastava u istraživanju trošenja. Drugi razlog odabira ovog područja su uglavnom inicijalno razvijena tla u umjerenj klimi što omogućuje praćenje transformacija minerala glina i prije nego su one došle do krajnjeg produkta, tj. detekciju međufaza i međuprodukata ovog procesa.

Lokacije uzorkovanja birane su ovisno o terenu i dostupnosti pojedinih profila, te su sve uključivale umjetno ili prirodno otvorene profile (usjeci uz ceste, gradilišta, terasirani voćnjaci, rubovi vododerina), s iznimkom profila Oporovec koji je iskopan do dubine pliokvartarnog sedimenta i profila Horvatovac kod kojeg se radi o istražnoj bušotini. Uzorci su označavani korištenjem kratice lokacije i dubine uzorkovanja u centimetrima.

Profili na miocenskim laporima razvijeni su na podlozi čija starost obuhvaća rani (otnang), srednji (baden) i kasni miocen (panon), dok su profili na pliokvartarnim sedimentima razvijeni na podlozi pliocenske starosti ili mlađe (Slika 4.2).

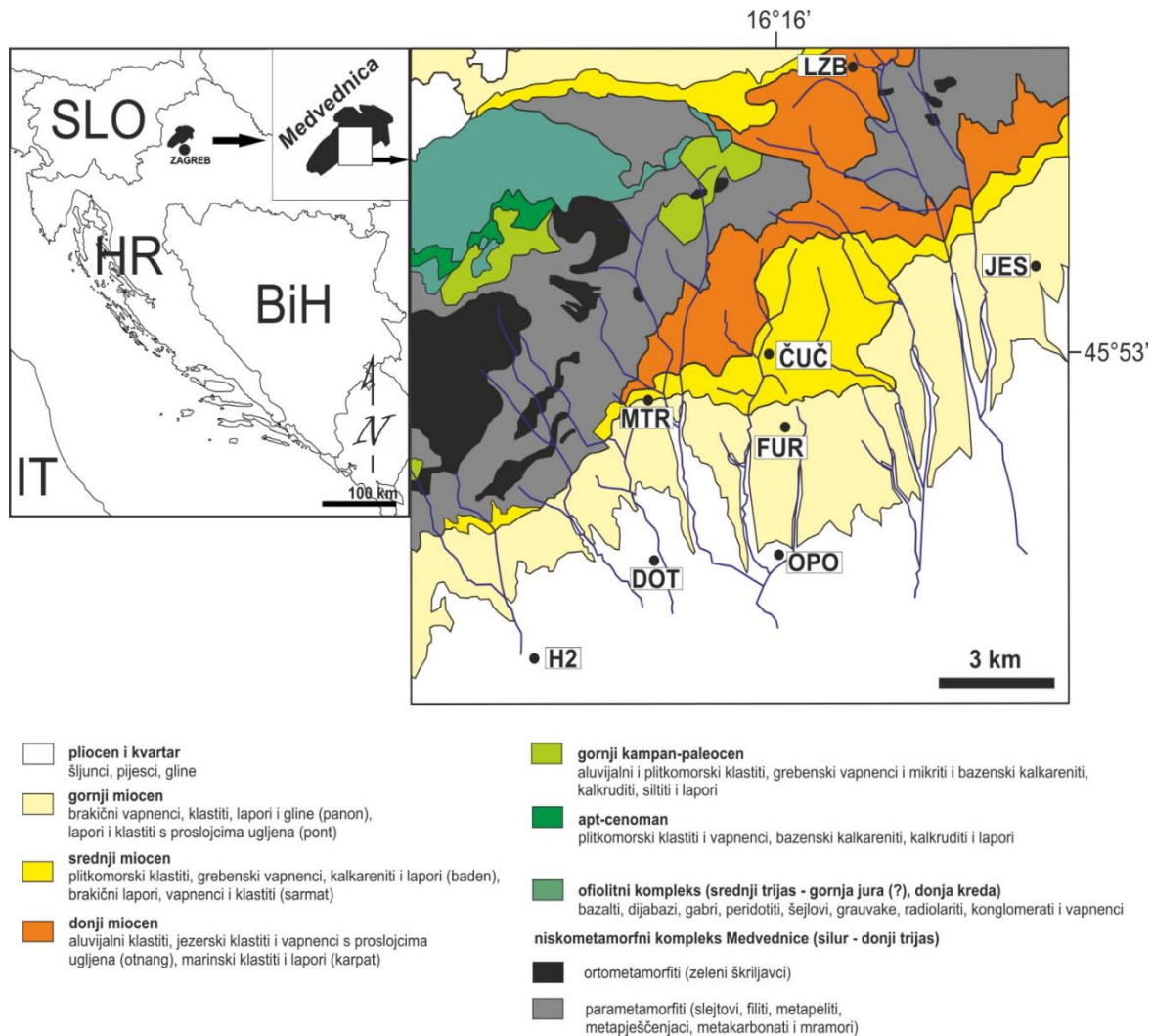


Slika 4.1. Lokacije uzorkovanih profila. Kratice oznaka navedene su u Tablici 4.1; žute oznake: profili na miocenskim laporima, plave oznake: profili na pliokvartarnim sedimentima (karta izrađena pomoću Google Maps™)

Tablica 4.1. Popis uzoraka i opis profila

Lokacija i kratica naziva	Oznaka uzorka	Geološka podloga; starost i kartirana jedinica na OGK	Orijentacija padine	Dominantna vegetacija	Koordinate
<b>Laz Bistrički (LZB)</b>	LZB 0-10	lapor; otnang ${}_1M_2^1$	sjeveroistok	livada, bjelogorična šuma	N 45.957769
	LZB 10-30				E 16.090546
	LZB 30-50				
<b>Čučerje (ČUČ)</b>	ČUČ 0-20	lapor; baden ${}_1M_2^2$	jugoistok	bjelogorična šuma	N 45.894835
	ČUČ 200				E 16.063706
<b>Markuševčka Trnava (MTR)</b>	MTR 0-20	lapor; gornji panon ${}_2M_3^2$	jugoistok	travnjak	N 45.880720
	MTR 35-40				E 16.023345
	MTR 150				
<b>Furdini (FUR)</b>	FUR 0-20	glinoviti vapnenac; gornji panon (donji pont) $Pl_1^1$	sjeveroistok	voćnjak	N 45.872790
	FUR 20-60				E 16.076558
	FUR 70				
<b>Jesenovec (JES)</b>	JES 0-20	lapor; gornji panon (gornji pont) $Pl_1^2$	zapad	bjelogorična šuma	N 45.920050
	JES 20-40				E 16.144350
	JES 40-90				
	JES 220				
<b>Dotrščina (DOT)</b>	DOT 25	proludij, koludij; pliodkvartar $Pl,Q$	zapad	bjelogorična šuma	N 45.860280
	DOT 120				E 16.01970
	DOT 300				
<b>Oporovec (OPO)</b>	OPO 25	proludij, koludij; pliodkvartar $Pl,Q$	/	bjelogorična šuma	N 45.849740
	OPO 40				E 16.070520
	OPO 70				
<b>Horvatovac (H2)</b>	H2 25	proludij, koludij; pliodkvartar $Pl,Q$	/	travnjak	N 45.825646
	H2 70				E 15.987952
	H2 150				
	H2 250				





Slika 4.2. Lokacije istraživanih profila na litostratigrafskoj karti (prilagođeno prema TOMLJENVIĆ, 2002)

Prikupljanje uzoraka i terenski rad odrađen je u nekoliko faza između 2017. i 2022. godine, a uključivao je rekognosciranje i snimanje terena, otvaranje i opis profila tla (prema FAO, 2006) te prikupljanje uzoraka stijena/sedimenta i horizonata tla. Profili na laporima opisani su i uzorkovani tijekom 2020. godine i to po genetskim horizontima tla. Uzorkovani su lapori u podini i svi horizonti tla. Profili na pliokvartarnim sedimentima uzorkovani su tijekom 2017. godine, a uzorci po pojedinom profilu su birani prema vizualnim promjenama uslijed trošenja. Profil na Dotršćini je dodatno opisan prema smjernicama FAO (2006) 2022. godine.

#### 4.1.1. Profili na miocenskim laporima

##### 4.1.1.1. Laz Bistrički

Profil se nalazi uz cestu D29 na potezu od Kašine prema Lazu Bistričkom. Dio usjeka na kojem je obavljeno uzorkovanje orijentiran je na istok-sjeveroistok. Područje je prekriveno bjelogoričnom vegetacijom; drvećem i niskim raslinjem (Slika 4.3).



*Slika 4.3. Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Laz Bistrički*

Uzorkovan je slabije litificiran lapor u podini duž dubine od 30 do 50 cm, te dva horizonta tla, prvi na vršnih 10 cm i drugi između 10 i 30 cm.

#### 4.1.1.2. Čučerje

Uzorkovanje je rađeno uz strmu cestu koja vodi od Čučerja prema Gorancu. Radi se o jače litificiranom laporu s vrlo tankim pokrovom tla (do 20-ak cm). Lapor je žućkasto-sive boje, a vršna dva metra su razlomljena i premrežena korijenjem drveća, bez vidljive promjene u boji. Profil je jugoistočne orijentacije, a vegetacija je bjelogorična (Slika 4.4).



*Slika 4.4. Profil na lokaciji Čučerje (držka čekića je duga 30 cm)*

Uzorkovan je lapor na dubini od oko 200 cm, tj. izvan zone prodora korijenja, te je uzet uzorak tla iz vršnih 20 cm.

## 4.1.1.3. Markuševečka Trnava

Ovaj profil otvoren je prilikom pripreme zemljišta za gradnju, u ulici Vida Ročića. Tlo je slabo razvijeno, a lapor je jače litificiran s vrlo očitim slojem različite boje u gornjem dijelu. Profil je jugoistočne orijentacije, a tlo je prekriveno livadnom vegetacijom dok je u okolici šuma s miješanom bjelogoričnom i crnogoričnom vegetacijom (Slika 4.5).



Slika 4.5. Okolica (a) i profil (b) na lokaciji Markuševečka Trnava

Uzorkovan je lapor na dubini od oko 150 cm, te je dodatno uzorkovan lapor iz zone trošenja na dubini između 35 i 40 cm zbog evidentne razlike u boji i teksturi. Uzorak tla uzet je iz vršnih 20 cm.

## 4.1.1.4. Furdini

Ovaj profil nalaz se u voćnjaku koji je terasasto uređen na prirodnoj padini u Jalševcu. Uzorkovanje je rađeno na jednoj od srednjih terasa, sjeveroistočne orijentacije. Vegetacija u okolici je šuma, miješanog bjelogoričnog i crnogoričnog sastava (Slika 4.6).

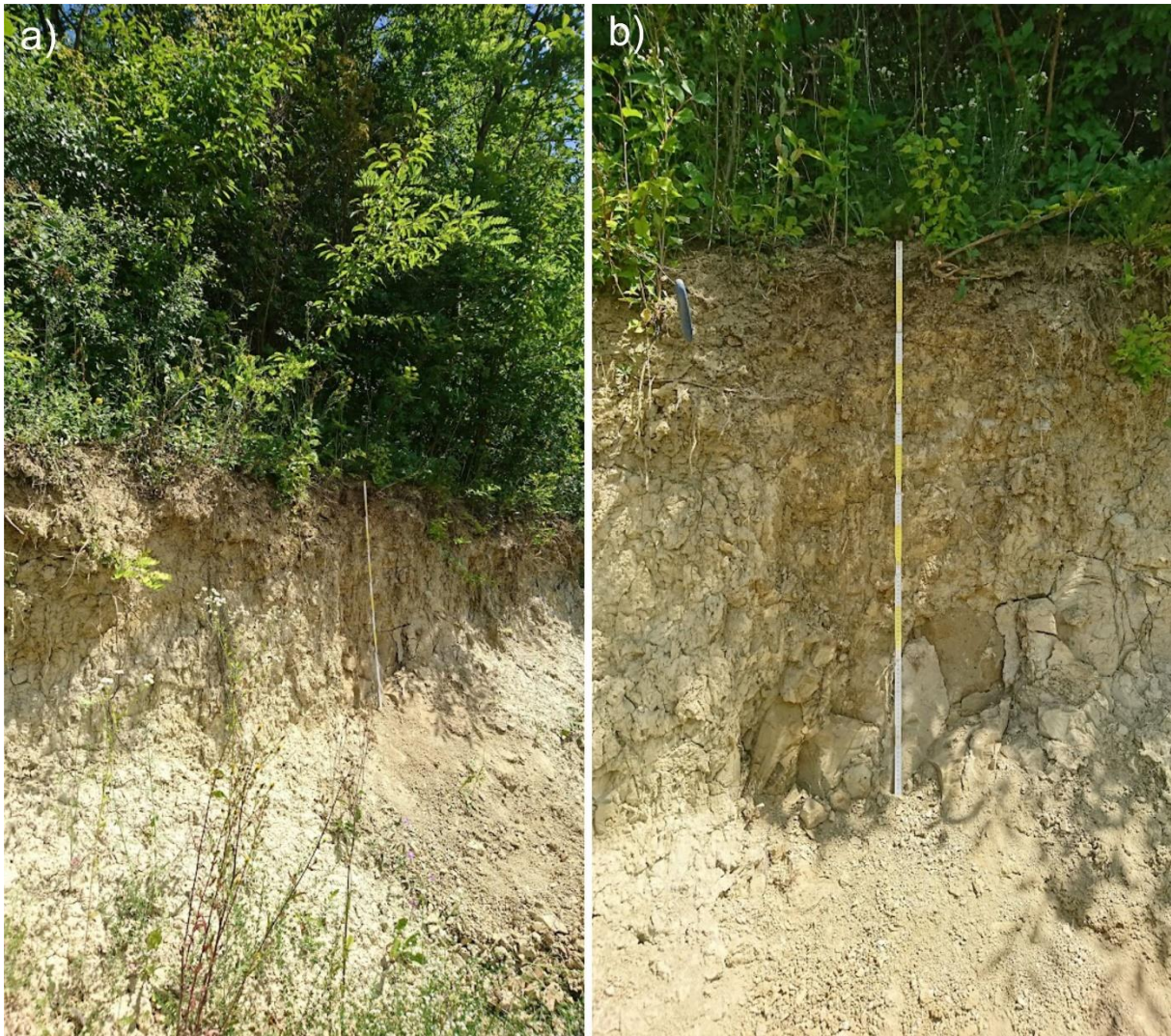


*Slika 4.6. Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Furdini*

Uzorkovan je lapor u podini na dubini od 70 cm, a uzorci tla uzorkovani su na vršnih 20 cm dubine, te između 20 i 60 cm dubine.

## 4.1.1.5. Jesenovec

Profil u Jesenovcu je iskopan prilikom gradnje kuće, a uzorkovanje je izvršeno na najvišoj terasi, uz rub bjelogorične šume. U podini su sivi lapori, s poprilično debelim slojem tla povrh njih. Profil je zapadne orijentacije (Slika 4.7).



Slika 4.7. Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Jesenovec

Uzorak lapora u podini uzet je sa strane profila, na procijenjenoj dubini od oko 220 cm, a iz samog očišćenog profila uzorkovana su tri horizonta tla, na vršnih 20 cm, između 20 i 40 cm, te između 40 i 90 cm.

#### 4.1.2. Profili na pliokvartarnim sedimentima

##### 4.1.2.1. Dotrščina

Profil Dotrščina je prirodno usječen (vododerina) uz glavnu stazu (Čret). Iznad pliokvartarnog sedimenta je deo sloj tla (Slika 4.8). Vegetacija je bjelogorična.

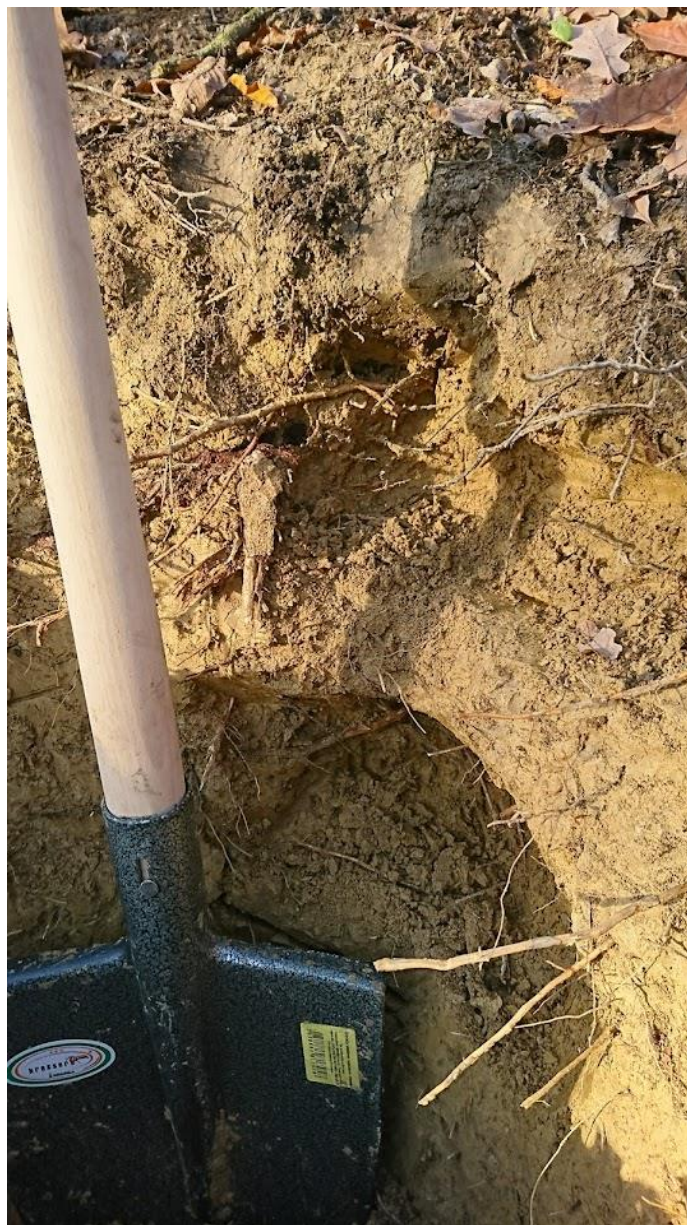


Slika 4.8. Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Dotrščina

Uzorak pliokvartarnog sedimenta uzet je niže uz vododerinu, na mjestu izdanka (procijenjena dubina od 300 cm) dok je iz samog profila uzorkovano tlo na oko 25 cm dubine (da se izbjegnu artefakti i vegetacijski otpad), i na oko 120 cm dubine zbog primjetne razlike u boji i teksturi tla.

## 4.1.2.2. Oporovec

Oporovec je profil iskopan na ulazu u bjelogoričnu šumu. Pliokvartarni sediment nalazi se na oko 70 cm dubine (Slika 4.9).



Slika 4.9. Iskapani profil na lokaciji Oporovec (visina glave štihače je 30 cm)

Uzorkovan je pliokvartarni sediment, nekonsolidiran i blago glinovit smeđe do sive boje, na dubini od oko 70 cm i dva uzorka tla, prvi na oko 25 cm dubine da se izbjegnu artefakti i šumski pokrov i na oko 40 cm gdje je zamijećena promjena u teksturi.



## 4.1.2.3. Horvatovac

Uzorci su na Horvatovcu uzeti iz bušotine rađene u geotehničke istražne svrhe (Slika 4.10).



*Slika 4.10. Nabušena jezgra iz bušotine Horvatovac (bušotina H2, svaka sekcija ima duljinu od 1m; označeni su uzorkovani dijelovi)*

Uzorkovan je pliokvartarni sediment na dubini od oko 250 cm i na dubini od oko 150 cm zbog značajne opažene promjene u boji i teksturi. Tlo je uzorkovano na dubini od oko 25 cm i na dubini od oko 70 cm.

## 4.2. Analitičke metode

Prikupljeni uzorci (osim jače litificiranih lapora na lokalitetima Markuševečka Trnava i Čučerje) su nakon sušenja na zraku prosijani na 2 mm. Dijelovi tako pripremljenih uzoraka odvojeni su za pedološke, mineraloške i kemijske analize.

### 4.2.1. Pedološke analize

Porušeni (poremećeni) uzorci tla i sedimenta, osušeni i prosijani, korišteni su za granulometrijsku analizu. Granulometrijska analiza tla i slabije litificiranog supstrata napravljena je mokrim prosijavanjem i pipetiranjem nakon disperzije u 0,4 M otopini natrijevog pirofosfata ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Na temelju granulometrije, određena je tekstura tla prema FAO (2006).

Na uzorcima nekonsolidiranih lapora i horizonata tla razvijenog na njima, napravljena je analiza sadržaja organskog ugljika po Tyurinovoj metodi, mokrom oksidacijom pomoću bikromata (0,4 M otopina  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) te povratnim titriranjem Mohrovom soli.

Na svim je uzorcima određena boja prema Munsellu (MUNSELL SOIL COLOR CHARTS, 1994), i to u vlažnom i suhom stanju. Sve navedene analize, osim određivanja boje, rađene su na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za pedologiju.

Profili tla na miocenskim laporima klasificirani su prema WRB sustavu (World Reference Base for Soil Resources) (IUSS WORKING GROUP WRB, 2014). WRB sustav za međunarodnu klasifikaciju tla osmišljen je kao komplementaran s nacionalnim klasifikacijama, kako bi olakšao internacionalnu komunikaciju među znanstvenicima i stručnjacima koji se bave tлом. Sustav ima dvije razine: referentne grupe tala (RSG; *reference soil group*) i opisne attribute (*qualifiers*) koji se pridružuju referentnim grupama tala. Najprije se, prema prethodno utvrđenim dijagnostičkim horizontima, svojstvima i materijalima, pomoću WRB Ključa (*WRB Key*) pronalazi odgovarajuća RSG. Potom se toj RSG pridružuje odgovarajući broj opisnih atributa (*qualifiers*), i to prema strukturiranim popisima napravljenim zasebno za svaku pojedinu RSG. *Principal qualifiers* pritom su rangirani po svojem značaju i dodaju su ispred imena RSG, a često predstavljaju oznake prijelaza jedne RSG prema nekoj drugoj RSG, dok su *supplementary qualifiers* navedeni abecednim redoslijedom (a ne po eventualnoj važnosti), a dodaju se iza imena RSG, i to u zagradi i odvojeni zarezom. Tako bi puni naziv nekog tla sistematiziranog prema WRB sustavu mogao biti npr. Skeletic Stagnic Luvisol (Cutanic, Densic, Humic) ili Luvic Albic Stagnosol (Aric).

Dodatno su pedološki profili sistematizirani i prema klasifikaciji ŠKORIĆ i sur. (1985), kao onoj koja se najčešće koristi u Hrvatskoj, do razine tipa. U toj klasifikaciji, tip tla predstavlja središnju kategoriju sustava, a svaki od njih se može dalje podijeliti na podtipove, varijetete i forme.

#### 4.2.2. Mineraloške analize

Mineralni sastav uzoraka određen je prvenstveno korištenjem difrakcije rendgenskih zraka (XRD), a dodatne mineraloške analize rađene su korištenjem infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom u refleksijskom načinu rada (FTIR-ATR). Mineraloške analize uzoraka profila na miocenskim laporima rađene su na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a analize uzoraka profila na pliokvartarnim sedimentima su najvećim dijelom izrađene na Institutu za geološke znanosti, Jagelonskog sveučilišta u Krakówu.

##### 4.2.2.1. Rendgenska difrakcija

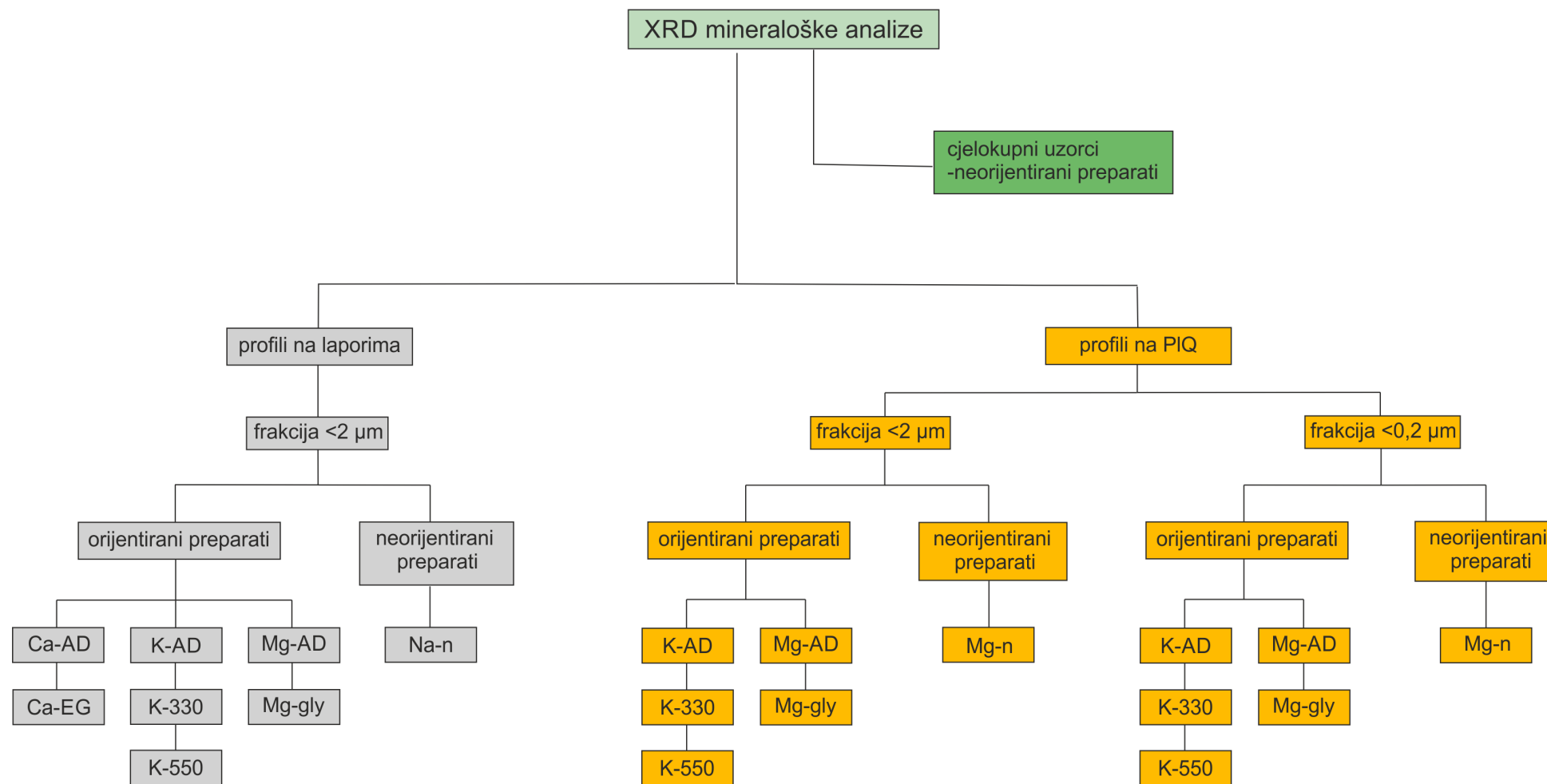
Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na praškastim uzorcima, i to na cjelokupnim uzorcima za određivanje ukupnog mineralnog sastava i dodatno na uzorcima s izdvojenim česticama manjim od 2  $\mu\text{m}$  za određivanje minerala glina (Slika 4.11). Radi dodatne odredbe, uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima su analizirani i nakon izdvajanja frakcije manje od 0,2  $\mu\text{m}$ . Frakcije manje od 2 (za oba seta uzoraka) i 0,2  $\mu\text{m}$  (za uzorke iz pliokvartarnih profila) dobivene su centrifugiranjem nakon postupka pripreme koji je uključivao usitnjavanje uzoraka u čeličnom tarioniku, uklanjanje karbonata puferom acetatne kiseline i natrijevog acetata, uklanjanje organske tvari 30 %-tnom otopinom vodikovog peroksida puferiranim acetatnim puferom i uklanjanje slobodnih željezovih oksida tretiranjem s ditionit-citratom puferiranim u otopini natrijevog bikarbonata (metode po JACKSON, 1958 i MEHRA i JACKSON, 1958).

Frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$  je za set uzoraka iz profila na miocenskim laporima dodatno zasićivana kalcijevim, magnezijevim i kalijevim kationima miješanjem s 1 M otopinom odgovarajućeg klorida, a zatim su izrađeni orijentirani preparati metodom nakapavanja na stakalca. Takvi orijentirani preparati snimljeni su nakon sušenja na zraku (oznaka „AD“ – air-dried), a zatim je uzorak zasićen Ca kationima tretiran parama etilen-glikola i snimljen (oznaka „EG“), uzorak zasićen Mg kationima je tretiran glicerolom i snimljen (oznaka „gly“), a uzorak

zasićen K kationima je žaren na 330 i 550°C po sat vremena i nakon svakog žarenja snimljen (oznake „330“ i „550“).

Fracije manje od 2 i 0,2  $\mu\text{m}$  za set uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima istom su metodom zasićivane  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^+$  kationima, snimljene u obliku orijentiranih preparata sušenih na zraku, nakon čega su Mg preparati tretirani glicerolom, a K preparati žareni na 330 i 550°C po istom principu kao i uzorci iz profila na miocenskim laporima.

Fracija manja od 2  $\mu\text{m}$  za uzorke iz profila na miocenskim laporima te frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$  i od 0,2  $\mu\text{m}$  za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima su također snimljene kao neorijentirani preparati (oznaka „n“), a u tu svrhu je korišten dio uzoraka zasićen  $\text{Na}^+$  kationima za uzorke iz profila na miocenskim laporima i dio uzoraka zasićen  $\text{Mg}^{2+}$  kationima za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima koji su osušeni, usitnjeni i prosijani kroz mrežicu od poliamida s oknima od 400  $\mu\text{m}$  te stavljeni u aluminijske nosače metodom punjenja sa strane prema ŠRODOŃ (2006).



Slika 4.11. Shematski prikaz tretmana korištenih prilikom kvalitativne odredbe minerala glina rendgenskom difrakcijom

Za rendgensku difrakcijsku analizu rađenu na Mineraloško-petrografskom zavodu korišten je Philips PW 3040/60 X'Pert PRO difraktometar s monokromatiziranim  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) generiranim pod naponom od 40 kV i jakosti struje 40 mA. Za prethodno snimljene cjelokupne uzorke ČUČ 200, MTR 150 i FUR 70 korišten je proporcionalni brojač, maska od 10 mm, pukotina divergencije od  $1/2^\circ$ , pukotine za sprečavanje raspršenja od  $1^\circ$  i  $2^\circ$  za upadnu i prihvatnu zraku te prihvatna pukotina od 0,2 mm. Za sve ostale uzorke i analize korištene su pukotina divergencije od  $1/8^\circ$ , pukotina za sprečavanje raspršenja od  $1/4^\circ$ , prihvatna pukotina od 7,5 mm i Ni filter, a za detekciju zračenja korišten je Pixcel 1D detektor s 255 aktivnih kanala. Cjelokupni (*bulk*) neorijentirani preparati, neorijentirani preparati frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$  i orijentirani preparati sušeni na zraku i tretirani etilen-glikolom i glicerolom snimani su u rasponu od 4 do  $65^\circ 2\theta$ , a orijentirani žareni uzorci u rasponu od 4 do  $30^\circ 2\theta$  u kontinuiranom načinu snimanja brzinom od  $0,05^\circ 2\theta/\text{s}$ .

Rendgenska difrakcijska analiza na Institutu za geološke znanosti u Krakówu napravljena je na Philips X'Pert PW3020 difraktometru. Korišteno je monokromatizirano bakreno zračenje pri 40 kV i 30 mA. Divergencija primarnog snopa iznosila je  $1^\circ$ , a difraktirano zračenje je propuštano do proporcionalnog brojača s ekvatorijalnim kutem prihvata od  $0,2^\circ$ . I primarni i difraktirani snop propuštani su kroz Sollerove pukotine, a difraktirani snop dodatno i kroz pukotinu za sprečavanje raspršenja i grafitni monokromator. Cjelokupni uzorci snimani su u rasponu od 2 do  $65^\circ 2\theta$  u kontinuiranom načinu brzinom od  $0,004^\circ/\text{s}$ , a orijentirani preparati frakcija  $<2$  i  $<0,2 \mu\text{m}$  snimani su u rasponu od 2 do  $52^\circ 2\theta$  u kontinuiranom načinu brzinom od  $0,01^\circ/\text{s}$ .

Kvalitativni sastav uzoraka određen je pomoću X'Pert HighScore Plus računalnog programa (MALVERN PANALYTICAL, 2004) i korištenjem podataka iz literature (BRINDLEY i BROWN, 1980). Semikvantitativna analiza minerala u ukupnom („*whole rock*“) uzorku određivana je prema omjeru relativnih intenziteta (*relative intensity ratios, RIR*) koristeći difraktometrijske podatke iz PDF-2 kartica (INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD), 2004) i korištenjem algoritma računalnog programa X'Pert HighScore Plus (MALVERN PANALYTICAL, 2004).

Kod određivanja minerala glina na orijentiranim preparatima korišteni su sljedeći identifikacijski parametri prema podacima iz literature (BRINDLEY i BROWN, 1980; MEUNIER, 2007; MOORE i REYNOLDS, 1997; ŠRODOŃ, 2006):

- kaolinit je određen prema difrakcijskom maksimumu koji odgovara međumrežnom razmaku  $d_{001}$  na 7 Å i koji ostaje nepromijenjen nakon zasićivanja kationima i tretmana etilen-glikolom i/ili glicerolom, a nestaje nakon žarenja na 550° C;
- illit je definiran međumrežnim razmakom  $d_{001}$  od 10 Å, a koji ne mijenja položaj bez obzira na zasićivanje kationima i dodatne tretmane;
- smektit je određen prema difrakcijskom maksimumu 001 na oko 14 Å u Mg-zasićenom obliku, a koji ekspandira na oko 18 Å nakon tretmana glicerolom;
- vermikulit se u Mg-zasićenom obliku sušen na zraku ponaša kao i smektit, međutim ne ekspandira nakon tretmana glicerolom, a zasićivanjem s  $K^+$  međumrežni razmak  $d_{001}$  se smanjuje na 10 Å.

Dodatno su određivani i miješanoslojni minerali, te minerali glina s hidroksilnim međuslojevima:

- miješanoslojni illit-smektit određen je na uzorcima zasićem  $Ca^{2+}$  prema  $d_{001}$  koji ekspandira na oko 17 Å nakon tretmana etilen-glikolom, ali pritom ima vrlo široki 001 maksimum i ne pokazuje racionalni slijed bazalnih difrakcijskih maksimuma viših redova. Relativni udio illitne komponente određen je prema položaju 001/002 i 002/003 maksimuma, te kutne razlike između njih prema MOORE i REYNOLDS (1997);
- miješanoslojni klorit-vermikulit koji pokazuje difrakcijski maksimum na oko 12 Å nakon žarenja na 550 °C, a nedostaju difrakcijski maksimumi na oko 16 i 8 Å koji bi upućivali na klorit-smektit, odnosno izmjenu kloritnih slojeva s bubrećim slojevima nižeg naboja;
- mineral glina s hidroksilnim međuslojevima određen je prema difrakcijskom maksimumu koji odgovara  $d_{001}$  na oko 14 Å kod uzoraka zasićenih  $Mg^{2+}$  i  $K^+$ , međutim koji de-ekspandira prema, ali ne sasvim na 10 Å prilikom žarenja (minerali s hidroksilnim međuslojevima definirani prema MEUNIER, 2007). Treba napomenuti da su termičku stabilnost pokazivali i neki minerali glina u uzorcima na laporima koja je moguće uzrokovana uklapanjem organske tvari u međuslojne prostore.

#### 4.2.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u refleksijskom načinu rada (FTIR-ATR) korištena je kao metoda komplementarna rendgenskoj difrakcijskoj analizi.

Set uzoraka iz profila na miocenskim laporima (frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$  zasićena  $\text{Ca}^{2+}$  i grijana na 150°C 24h) analiziran je koristeći Bruker™ Tensor 27 FTIR spektrometar. Svaki uzorak sniman je sa 100 skenova u rasponu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  s rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Set uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima (frakcije manje od 2 i 0,2  $\mu\text{m}$  zasićene  $\text{Mg}^{2+}$  kationima grijane na 150°C 24h) analizirane su na Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR spektrometru koristeći PIKE MIRacle™ dijamantni kristal. Uzorci su snimani u rasponu od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$  u rezoluciji od 4  $\text{cm}^{-1}$  sa 100 skenova po snimanju.

Spektri su interpretirani prema podacima iz literature (MADEJOVÁ i KOMADEL, 2001; RUSSEL i FRASER, 1994), a poseban naglasak stavljen je na karakteristične vrpce kaolinita, te  $\text{AlAlOH}$  i  $\text{AlMgOH}$  vrpce kako bi se utvrdio karakter okatedarskog sloja i/ili detektirale kationske izmjene.

#### 4.2.2.3. O-D metoda određivanja naboja sloja bubrećih minerala

Uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima dodatno su analizirani kako bi se utvrdio prosječan naboj sloja bubrećih minerala u uzorku. Naime, KULIGIEWICZ i sur. (2015a; 2015b) otkrili su korelaciju između položaja O-D vrpce kod teškom vodom zasićenih bubrećih minerala glina i njihovog naboja sloja dobivenog metodom izračuna strukturne formule ili alkil-amonijevom metodom. O-D metoda mjeri isključivo naboj bubrećih slojeva minerala glina i daje prosječnu vrijednost naboja sloja, tj. prosječni naboj svih bubrećih slojeva minerala glina u uzorku, pa je u ovom radu korištena kako bi se usporedio trend unutar profila, odnosno vidio odnos minerala glina većeg naboja (vermikulita) i minerala glina manjeg naboja sloja (smektita) i kako se on mijenja duž profila pod utjecajem trošenja i pedogeneze.

Za potrebe analize, 5 mg uzoraka frakcije manje od 0,2  $\mu\text{m}$  (kako bi se minimaliziralo razrjeđenje uzoraka ne-bubrećim mineralima) zasićene  $\text{Mg}^{2+}$  kationima dispergirano je u 0,5 mL  $\text{D}_2\text{O}$  (Deutero, 99,9 atom. % D, Kastellaun, Germany). Kapljica suspenzije stavljena je na dijamantni kristal FTIR spektrometra i pokrivena po mjeri izrađenim poklopcem kako bi se stvorio zatvoreni sustav. U sustav je zatim upumpavan dušik, a nakon što se uzorak osušio (što je kontrolirano stalnim snimanjem), uzorak je resaturiran parama  $\text{D}_2\text{O}$ . Snimanja su vršena na 80, 75, 70, 65 i 60 % relativne vlažnosti ( $\text{RH}_{\text{D}_2\text{O}}$ ) zraka u sustavu. Točan položaj O-D vrpce određen je kao drugi derivacijski minimum koristeći Savitzky-Golay filter (utočnjavanje na 12



točaka) u OMNIC™ 9.6.251 programu. Za određivanje naboja sloja iz položaja O-D vrpce korištena je formula prema KULIGIEWICZ i sur. (2015b) dobivena iz korelacije položaja O-D vrpce s nabojem sloja izračunatim metodom određivanja strukturne formule na 21 uzorku s  $R^2=0,96$ :

$$\begin{aligned} LC \text{ (layer charge)} &= p + q(vO-D - 2686), \\ p &= 0,60 \pm 0,01 \\ q &= -0,030 \pm 0,001. \end{aligned}$$

Procijenjena greška za ovako izračunati naboj sloja iznosi 0,02 po formulskoj jedinici.

#### 4.2.3. Kemijske analize

##### 4.2.3.1. Određvanje pH i kalcimetrija

Vrijednosti pH određene su korištenjem Hach EC-30 pH-metra, na po 10 g uzoraka suspendiranog u 25 mL destilirane vode i u 25 mL 0,01 M otopine  $\text{CaCl}_2$ .

Za uzorke iz profila razvijenih na miocenskim laporima, mjeren je udio karbonata na Scheiblerovoj aparaturi prema ÖNORM L 1084 (1989). Ova metoda temelji se na mjerenju volumena ugljikovog dioksida koji nastaje reakcijom karbonata iz uzorka i klorovodične kiseline razrijeđene destiliranom vodom u omjeru 1:1. Postotak kalcijevog karbonata u uzorku računa se iz formule:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CO}_2) * f * 2,274 * 100}{m(\text{uzorak})}$$

gdje je faktor  $f$  ovisan o temperaturi i tlaku tijekom analize. Faktor 2,274 vrijedi samo za kalcit pa kod uzoraka koji sadrže i druge tvari koje mogu reagirati s HCl, treba to uzeti u obzir i dopustiti veću grešku kod rezultata analize. Točnost se osigurava mjerenjem dvije probe standarda (100 %-tni  $\text{CaCO}_3$ ). Mjerenja su rađena na masi od 0,5 g uzorka (prema procijenjenom sadržaju karbonata), po dvije probe za svaki uzorak, a kao rezultat je uzeta srednja vrijednost dobivenih vrijednosti.

##### 4.2.3.2. Određvanje kapaciteta kationske izmjene

Kapacitet kationske izmjene određivan je na svim cjelokupnim (*bulk*) uzorcima, te na frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$  nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i slobodnih Fe oksida. Metoda se temelji na zamjeni međuslojnih izmjenjivih kationa s indeks kationima iz otopine poznate koncentracije, a kapacitet kationske izmjene se zatim određuje mjerenjem preostalih

indeks kationa u otopini i računanjem razlike od početne koncentracije. Korištena je metoda prema AMMANN i sur. (2005) i BERGAYA i VAYER (1997), a kao indeks kationi korišteni su  $\text{Cu}^{2+}$  kationi iz kompleksa bakrovog etilendiamina. Koncentracija bakrovih kationa preostalih u otopini nakon izmjene određivana je Hach DR4000/U UV–VIS spektrometrom s mjerenjem apsorbancije na 548 nm. Oko 200 mg uzorka pomiješano je s otopinom kompleksa a prije svakog mjerenja provjeren je pH koji je bio oko 7.

#### 4.2.3.3. Određivanje kemijskog sastava

Kemijski sastav cjelokupnih uzoraka određivan je koristeći induktivno spregnutu plazmu u kombinaciji s atomskom emisijskom spektroskopijom i masenom spektroskopijom (ICP-AES i ICP-MS). Uzorci su pripremljeni usitnjavanjem u ahatnom mlinu i dodatno u ahatnom tarioniku nakon čega su prosijani kroz sito s otvorima od 0,125 mm. Za potrebe kemijske analize odvojeno je oko 20 g svakog uzorka.

Uzorci iz profila na miocenskim laporima analizirani su u komercijalnom laboratoriju ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver (Kanada). Oksidi glavnih elemenata i elementi u tragovima određeni su ICP-AES metodom nakon taljenja uzorka s litijevim metaboratom ( $\text{LiBO}_2$ )/tetraboratom ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) i otapanja u razrijeđenoj dušičnoj kiselini ( $\text{HNO}_3$ ). Elementi rijetkih zemalja su nakon iste pripreme određeni metodom ICP-MS. Gubitak žarenjem (LOI – *loss on ignition*) utvrđen je razlikom u masi nakon žarenja 4h na  $1000^\circ\text{C}$ .

Uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima analizirani su na Institutu za geološke znanosti u Krakówu koristeći ICP-AES metodu nakon otapanja u spektralno čistoj zagrijanoj koncentriranoj otopini dušične ( $\text{HNO}_3$ ), klorovodične (HCl) i fluorovodične (HF) kiseline u prisustvu borne kiseline. Kao standard korišten je certificirani referentni materijal OREAS 920 (Oreas®, Melbourne, Australia).

#### 4.2.3.4. Određivanje oksalat topivog željeza i mangana

Udio željeza i mangana topivog u oksalatu (vezani u slabije kristaliziranim oksidima ovih elemenata) određivani su u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima, nakon otapanja uzoraka u amonijevom oksalatu (metoda prema SCHWERTMANN, 1964). Uzorci su suspendirani u amonijevom oksalatu u tami, nakon čega su filtrirani (također u zatamnjenom prostoru) a iz dobivenih filtrata koncentracije željeza i mangana mjerene su na atomskom apsorpcijskom spektrometru Analyst 700 na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

#### 4.2.3.5. Interpretacija kemijskih podataka

Podaci dobiveni analizom kemijskog sastava cjelokupnih uzoraka korišteni su u određivanju porijekla materijala i računanju kemijskih pokazatelja trošenja. U određivanju provenijencije korišteni su omjeri  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sm}/\text{Nd}$  koji su korelirani s vrijednošću europske anomalije ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ ) a dobiveni geokemijski potpisi su uspoređeni s poznatim vrijednostima za različite protolite koje su preuzete iz CONDIE (1993). Također su korišteni dijagrami koji se koriste za rekonstrukciju tektonskih okoliša: omjeri makroelemenata ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  u usporedbi s  $\text{SiO}_2$ ; s vrijednostima makroelemenata preračunatima na 100% nakon oduzimanja  $\text{CaO}$  i  $\text{LOI}$ ) prema ROSER i KORSCH (1988), a za lapore dodatno i odnos elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja ( $\text{La-Th-Sc}$  i  $\text{Th-Sc-Zr}/10$ ) prema BHATIA i CROOK (1986). Ovi dijagrami, iako su se u novije vrijeme pokazali kao neprikladni za zrelije reciklirane sedimente koji potječu iz miješanih izvora (ROLLINSON i PEASE, 2021), korišteni su prvenstveno da bi se rezultati mogli uspoređivati s postojećim rezultatima za miocenske pelitne sedimente (npr. GRIZELJ i sur., 2017a).

Dobivene koncentracije elemenata rijetkih zemalja normalizirane su na vrijednosti hondrita (McDONOUGH i SUN, 1995) kako bi se vidjela diferencijacija elemenata tijekom ranijih geoloških procesa, te vrijednosti gornje kontinentalne kore (UCC - *Upper Continental Crust*; RUDNICK i GAO, 2014) i europskog šejla (ES – *European Shale*; BAU i sur., 2018) za naknadne promjene u distribuciji elemenata rijetkih zemalja tijekom trošenja i pedogeneze.

Intenzitet kemijskog trošenja prikazan je računanjem kemijskih indeksa trošenja (Tablica 4.2), s time da je naglasak stavljen na trendove vrijednosti unutar pojedinih profila s obzirom da i miocenski lapori i pliokvartarni sediment već u početnom stadiju predstavljaju prethodno trošeni materijal. Računat je najčešće korišteni CIA (*Chemical Index of Alteration*; NESBITT i YOUNG, 1982) s korekcijom koncentracije  $\text{CaO}$  u slučaju uzoraka miocenskih lapora i tala razvijenih na njima. Dodatno su za usporedbu izračunati i PIA (*Plagioclase Index of Alteration*; FEDO i sur., 1995) koji uzima u obzir imobilizaciju kalija u mineralima glina. Također su izračunati CIW (*Chemical Index of Weathering*; HARNOLD, 1988) koji u potpunosti izostavlja kalij i CPA (*Chemical Proxy of Alteration*; BUGGLE i sur., 2011) koji izostavlja koncentracije  $\text{Ca}$  i  $\text{K}$  pa je tako neosjetljiv na efekt fiksacije kalija i prisustvo karbonata, a utvrđeno je da je najpogodniji za les i paleotla (BUGGLE i sur., 2011). WIP (*Weathering Index of Parker*; PARKER, 1970) korišten je jer dopušta mobilnost aluminijska. Zrelost sedimenta i uzoraka tla određivana je računanjem indeksa varijabilnosti sastava (*Index of Compositional*

Variability, ICV; COX i sur., 1995). Da bi se dobio udio CaO vezan u silikatima, on je procijenjen kao jednak udjelu Na<sub>2</sub>O u uzorcima prema McLENNAN (1993).

Tablica 4.2. Korišteni indeksi trošenja (računati korištenjem relativnih udjela oksida glavnih elemenata)

Indeks	Formula	Referenca	Referentne vrijednosti
<b>CIA</b>	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + K_2O + CaO^* + Na_2O)] \times 100$	NESBITT i YOUNG, 1982	50: izvorna stijena 100: potrošena stijena
<b>PIA</b>	$[(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O - K_2O)] \times 100$	FEDO i sur., 1995	povećava se s porastom intenziteta trošenja
<b>CIW</b>	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O)] \times 100$	HARNOIS, 1988	povećava se s porastom intenziteta trošenja
<b>CPA</b>	$[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O)] \times 100$	BUGGLE i sur., 2011	povećava se s porastom intenziteta trošenja
<b>WIP</b>	$(CaO^* / 0,7 + 2Na_2O / 0,35 + 2K_2O / 0,25 + MgO / 0,9) \times 100$	PARKER, 1970	smanjuje se s porastom intenziteta trošenja
<b>ICV</b>	$(Fe_2O_3 + K_2O + Na_2O + CaO^* + MgO + MnO + TiO_2) / Al_2O_3$	COX i sur., 1995	<1: zreli sediment/tlo

CaO\* se odnosi na CaO u silikatnoj komponenti

Omjeri pojedinih makroelemenata (npr. Na/Ti, Ca/Ti, Al/K) i elemenata u tragovima (npr. La/Sm) korišteni su kako bi se utvrdila njihova (ne)mobilnost unutar profila i za usporedbu geokemijskog potpisa intenziteta trošenja između litološke podloge i naliježućeg tla.

Podaci o kemijskom sastavu korišteni su u izradi korelacijskih matrica kako bi se uočili trendovi i usporedili setovi uzoraka iz profila na miocenskim laporima i uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima. Korelacijske matrice izrađene su korištenjem računalnog programa Statistica™ (STATSOFT, 2020). Podaci o kemijskom sastavu su također korišteni u računanju stvarnih promjena količine pojedinog makroelementa u tlu (i trošenom supstratu za profile u kojima je kao takav vidljiv i uzorkovan) u odnosu na geološku podlogu prema FAURE (1998), a za potrebe izračuna je titanij ustanovljen kao nemobilni element. Za profile na pliokvartarnim sedimentima pretpostavka nemobilnosti titanija, iako vjerojatna, mora se uzeti s rezervom s obzirom da nije ustanovljena korelacija s ostalim nemobilnim elementima (npr. Al, Fe, Zr).

## 5. REZULTATI

Rezultati pedoloških, mineraloških i nekih kemijskih analiza (sastav i omjeri makroelemenata, kapacitet kationske izmjene) uzoraka iz profila na miocenskim laporima prethodno su objavljeni u radu GVERIĆ i sur. (2022). Rezultati mineraloških i dijela kemijskih analiza (sastav makroelemenata, pH i kapacitet kationske izmjene) uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima prethodno su objavljeni u radu GVERIĆ i sur. (2023).

### 5.1. Osnovne karakteristike uzoraka i opis i klasifikacija profila tla

#### 5.1.1. Profili na miocenskim laporima

Svi su uzorci teksture praškaste ilovače do podređeno praškasto glinaste ilovače (Tablica 5.1). Čestice veličine praha su dominantna frakcija, u rasponu od 55,8 (MTR 0-20) do 80,7 % (MTR 35-40), a sitni prah (čestice veličine 0,02-0,002 mm) prevladava u odnosu na krupni prah. Udio čestica glina (čestice manje od 0,002 mm ili 2  $\mu\text{m}$ ) najveći je u vršnim dijelovima MTR i FUR profila (38,0 i 38,1 %), a najmanji u uzorku trošenog lapora MTR 35-40 (16,0 %). Prema distribuciji veličine čestica unutar profila, nije opažena akumulacija čestica veličine gline koja bi indicirala proces lesivaže, a prema udjelu pijeska koji, osim u ČUČ profilu, ne prelazi 7,0 %, u nijednom od profila nije opažen litološki diskontinuitet (prema IUSS WORKING GROUP WRB, 2014). Udio kalcijevog karbonata je u uzorcima matičnog supstrata od 22,0 % u laporima na lokaciji Jesenovec do 86,7 % na lokaciji Furdini što ovaj sediment поближе određuje kao glinoviti vapnenac. Udio kalcijevog karbonata smanjuje se u površinskim horizontima, u svim profilima osim u profilu Jesenovec u kojem općenito vrlo malo varira duž profila.

Boja (i suhog i vlažnog tla), određena po MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994), varira između nijansi žute 5Y ili 2.5Y. Vrijednosti pH su očekivano visoke s obzirom na karbonate u podini i u samom tlu te se kreću u rasponu od 7,6 (ČUČ 0-20) do 8,4 (LZB 30-50) za pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i od 7,2 (FUR 70) do 7,7 (LZB 30-50) za vrijednosti pH ( $\text{CaCl}_2$ ). Udio organskog ugljika je generalno visok u vršnim horizontima tla, od 1,4 % (LZB 0-10) do 5,2 % (ČUČ 0-20) i relativno naglo pada s dubinom. Najniži udio organskog ugljika izmjeren je u Bw horizontu profila na Jesenovcu (JES 40-90).

Tablica 5.1. Osnovne karakteristike uzoraka iz profila na miocenskim laporima

UZORAK	Horizont (FAO, 2006)	% čestica (veličine u mm)					Tekstura tla	OC (%)	Boja (MUNSELL SOIL COLOR CHARTS, 1994)		CaCO <sub>3</sub> (%)	pH	
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina			vlažno	suho		H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>
		2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002							
LZB 0-10	A	1,5	5,2	11,8	55,1	26,4	praškasta ilovača	1,4	2.5Y 4/3	2.5Y 6/3	52,9	8,1	7,5
LZB 10-30	AC	2,7	4,5	10,1	58,8	23,9	praškasta ilovača	0,5	2.5Y 5/4	2.5Y 7/4	56,3	8,3	7,6
LZB 30-50	C	0,1	5,1	7,1	67,3	20,4	praškasta ilovača	0,5	5Y 6/4	5Y 8/3	63,6	8,4	7,7
ČUČ 0-20	A	13,0	8,8	21,6	36,3	20,3	praškasta ilovača	5,2	2.5Y 3/1	2.5Y 4/1	50,6	7,6	7,3
ČUČ 200	C/R	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	(litificirano)	n.o.	n.o.	n.o.	76,1	7,8	7,4
MTR 0-20	A	2,9	3,3	21,7	34,1	38,0	praškasto glinasta ilovača	2,9	2.5Y 3/2	5Y 5/2	6,2	7,8	7,5
MTR 35-40	C/R	0,1	3,2	9,8	70,9	16,0	praškasta ilovača	0,8	5Y 6/2	5Y 8/2	67,7	8,3	7,6
MTR 150	R	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	(litificirano)	n.o.	n.o.	n.o.	66,0	8,1	7,5
FUR 0-20	A	0,6	3,2	13,2	44,9	38,1	praškasto glinasta ilovača	2,7	2.5Y 4/1	2.5Y 6/2	17,8	7,9	7,5
FUR 20-60	AC	0,2	3,6	3,6	63,8	28,8	praškasto glinasta ilovača	0,5	5Y 5/3	5Y 8/3	58,2	8,1	7,6
FUR 70	C	0,2	2,9	9,6	69,7	17,6	praškasta ilovača	n.o.	5Y 6/2	5Y 8/2	86,7	8,1	7,2
JES 0-20	A	1,3	2,8	20,5	57,1	18,3	praškasta ilovača	2,9	2.5Y 3/2	2.5Y 5/3	29,5	7,9	7,5
JES 20-40	AB	0,6	4,0	20,5	52,7	22,2	praškasta ilovača	0,6	2.5Y 5/4	2.5Y 6/4	27,9	8,2	7,6
JES 40-90	Bw	0,6	2,7	7,0	62,1	27,6	praškasto glinasta ilovača	0,4	5Y 5/4	5Y 7/3	32,6	8,3	7,7
JES 220	Cd	0,2	2,2	23,7	50,1	23,8	praškasta ilovača	1,2	2.5Y 3/1	2.5Y 6/1	22,0	8,2	7,6

OC: organski ugljik

n.o.: nije određivano

## 5.1.2. Profili na pliokvartarnim sedimentima

Uzorci pliokvartarnih sedimenata i na njima uzorkovanih tala međusobno se razlikuju u teksturi, boji i pH vrijednosti. Udio čestica veličine gline varira od 17,9 % (DOT 300) do 52,6 % (H2 250) i samo je u pliokvartarnom sedimentu u profilu Horvatovac dominantna frakcija dok je kod ostalih pliokvartarnih sedimenata dominantna frakcija veličine praha (Tablica 5.2). Materijal koji je uzorkovan iznad samog sedimenta generalno sadrži manje čestica gline i više čestica veličine praha. Teksturalni razred uzoraka dominantno je praškasta ilovača, a podređeno praškasta glina, praškasto glinasta ilovača ili prah. Boja (i suhih i vlažnih uzoraka) je u rasponu od 2.5Y do 10 YR (svijetlo žućkasto smeđe do smeđe) s ponegdje velikim razlikama unutar samog profila (npr. profil Dotrščina). Vrijednosti pH upućuju na kiseli okoliš i kreću se od 4,2 (OPO 25) do 6,7 (H2 250) za pH (H<sub>2</sub>O) i od 3,5 (OPO 25) do 6,2 (H2 250) za pH (CaCl<sub>2</sub>). Ne postoji očiti trend kretanja pH vrijednosti, osim što su za profile Dotrščina i Oporovec one najniže u najplićim uzorcima. Kod ovih profila prisutan je litološki diskontinuitet (DOT i H2).

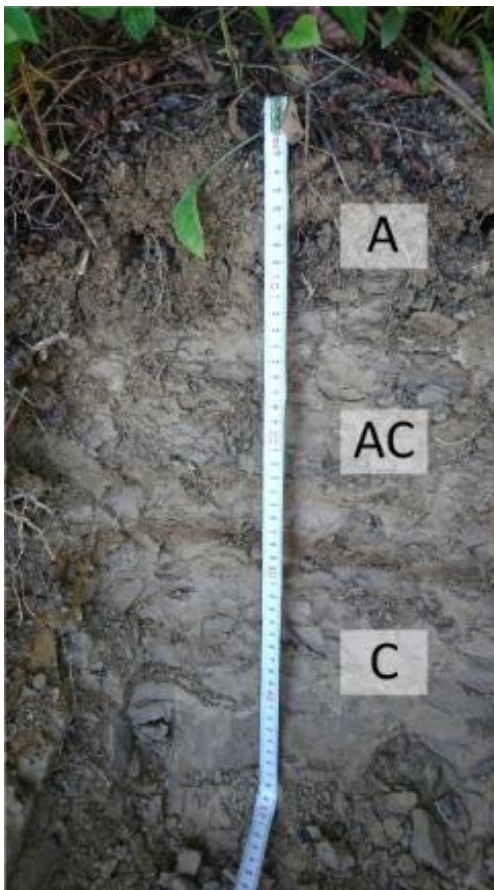
Tablica 5.2. Osnovne karakteristike uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima

UZORAK	% čestica (veličine u mm)					Tekstura tla	Boja (MUNSELL SOIL COLOR CHARTS, 1994)		pH	
	Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina		vlažno	suho	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>
	2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002					
<b>DOT 25</b>	3,5	3,2	36,1	41,1	16,1	praškasta ilovača	2.5Y 4/2	2.5Y 6/4	4,3	3,8
<b>DOT 120</b>	2,4	2,8	34,0	39,2	21,6	praškasta ilovača	2.5Y 3/2	2.5Y 5/4	5,1	4,4
<b>DOT 300</b>	12,6	8,5	25,1	35,9	17,9	praškasta ilovača	10YR 3/6	10YR 5/6	4,9	4,3
<b>OPO 25</b>	2,3	1,8	29,3	40,9	25,7	praškasta ilovača	2.5Y 3/3	2.5Y 5/2	4,2	3,5
<b>OPO 40</b>	2,0	1,8	24,3	35,9	36,0	praškasto glinasta ilovača	2.5Y 4/4	2.5Y 6/4	4,5	3,8
<b>OPO 70</b>	2,0	1,4	19,4	34,4	42,8	praškasta glina	2.5Y 4/4	2.5Y 6/3	4,8	3,9
<b>H2 25</b>	6,0	2,1	32,0	46,7	13,2	praškasta ilovača	10YR 3/3	10YR 5/2	6,3	6,0
<b>H2 70</b>	1,4	1,9	40,1	47,1	9,5	prah	10YR 4/4	10YR 6/4	6,0	5,6
<b>H2 150</b>	2,0	0,7	22,4	32,5	42,4	praškasta glina	10YR 5/6	10YR 6/6	5,8	5,2
<b>H2 250</b>	0,9	0,7	19,8	26,0	52,6	praškasta glina	10YR 5/4	10YR 4/3	6,7	6,2

### 5.1.3. Klasifikacija i opis profila tla

Svi profili na miocenskim laporima imaju dovoljne količine kalcijevog karbonata (>2 %) da bi zadovoljili kriterij za *calcaric material*. Struktura vršnih horizonata tla je granularna do subangularna s agregatima koji su uglavnom manji od 1 cm. Prisutne su pore veće od 2 mm i kanali nastali biološkom aktivnošću. Korijenje je u vršnim dijelovima profila često, pogotovo na lokaciji Furdini. Promjer korijenja je uglavnom manji od 2 mm na profilima na travnjacima i voćnjacima (Markuševečka Trnava, Furdini) i veći od 2 mm na ostalim profilima (šumska tla). Prema ŠKORIĆ i sur. (1985), sva tla na miocenskim laporima svrstavaju se u tip tla Rendzina. Prema WRB sustavu tla na miocenskim laporima klasificirana su kao:

#### Laz Bistrički – Calcaric Regosol (Siltic)



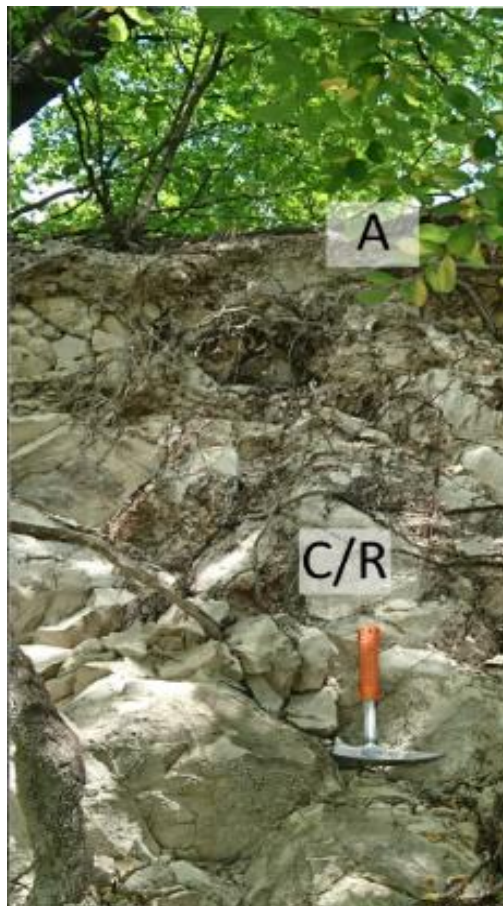
Na ovoj lokaciji horizonti tla su slabo diferencirani, no profil tla ima debljinu od 30-ak cm pa je ovo tlo prema WRB sustavu klasificirano kao Regosol. Osim *principal qualifier Calcaric* koju imaju sva istraživana tla na miocenskim laporima, ovdje je dodan i *supplementary qualifier Siltic* jer je duž cijelog profila tekstura tla praškasta ilovača. Donja granica A horizonta prema prijelaznom AC horizontu je valovita, najvećim dijelom zbog bioturbacije (Slika 5.1).

Slika 5.1. Profil tla na lokaciji Laz Bistrički s određenim horizontima



Čučerje - Calcaric Lithic Leptosol (Humic)

Zbog vrlo tankog sloja tla, tj. debljine A horizonta manje od 25 cm ovo tlo je svrstano u WRB referentnu grupu Leptosola, dok je *principal qualifier Lithic* dodan zbog kontinuirane stijenske podloge, koja se ponegdje javlja na vrlo maloj dubini. (Slika 5.2). *Supplementary qualifier Humic* označava tlo bogato organskim ugljikom u vršnom dijelu profila; u ovom slučaju tanki A horizont iznad stijenske podloge sadrži 5,2 % organskog ugljika. Fragmenti stijena iz podine nalaze se mjestimično i u samom tlu, a granica između tankog sloja tla i podine je nepravilna (isprekidana).

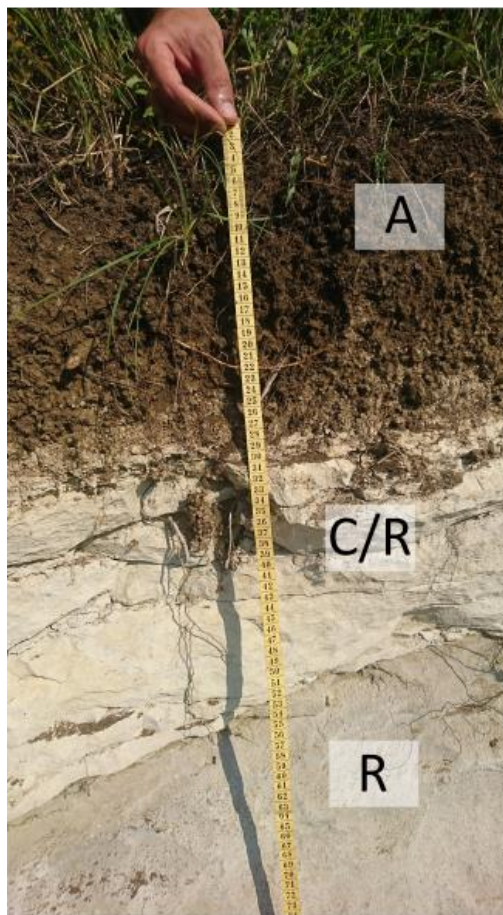


Slika 5.2. Profil tla na lokaciji Čučerje s određenim horizontima

Markuševečka Trnava - Calcaric Mollic Leptosol (Humic)

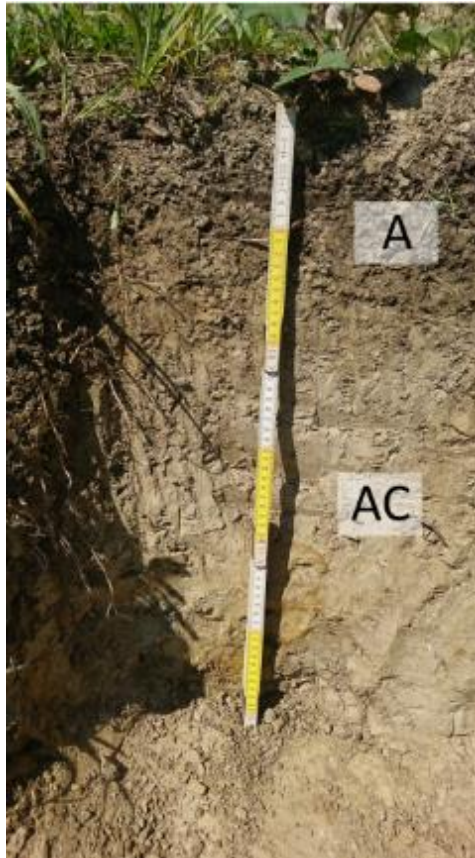
Ovaj profil također karakterizira vrlo tanki (<25 cm) sloj tla pa se prema WRB-u svrstava u referentnu grupu Leptosola, a uz *Calcaric* dodan je *principal qualifier Mollic* zbog prisustva debljeg (između 20 i 30 cm), tamnijeg horizonta (2.5 Y 3/2 u suhom i 5Y 5/2 u vlažnom stanju po Munsellu) s umjerenim sadržajem organskog ugljika (2,9 %) koji nije masivan i tvrd kad se osuši (Slika 5.3). *Supplementary qualifier* je *Humic* s obzirom na sadržaj organskog ugljika. Laporu u podini su litificirani, s vidljivo trošenim vršnim dijelom na kojem promjena boje indicira i moguće kemijsko trošenje. Tanki sloj tla je od lapora odvojen ravnom granicom

Slika 5.3. Profil tla na lokaciji Markuševečka Trnava s određenim horizontima

Furdini - Calcaric Regosol (Loamic, Relocatic)

Furdini profil se svrstava u WRB referentnu grupu Regosola zbog slabije razvijenih horizonata tla u profilu debljine oko 60 cm (Slika 5.4). *Supplementary qualifiers* su *Loamic* zbog teksture praškasto glinaste ilovače ili glinaste ilovače duž cijelog profila i *Relocatic* s obzirom na antropogene izmjene tla zbog terasiranja terena. U ovom profilu su uočeni i malobrojni artefakti (otpad, plastika). U podpovršinskom horizontu tla primijećeni su i sekundarni karbonati, kao meke bijele konkreције procijenjenog relativnog udjela manjeg od 5 %. Veličina im se povećava s dubinom, ali su većinom sitni do vrlo sitni. Pojavljuju se i okrugle nakupine Fe i Mn oksida unutar agregata u podpovršinskim slojevima tla. Nakupine su sitne do

vrlo sitne, djelomično očvrsnute i izbledjele boje što upućuje na samo sporadičnu stagnaciju oborinske vode.

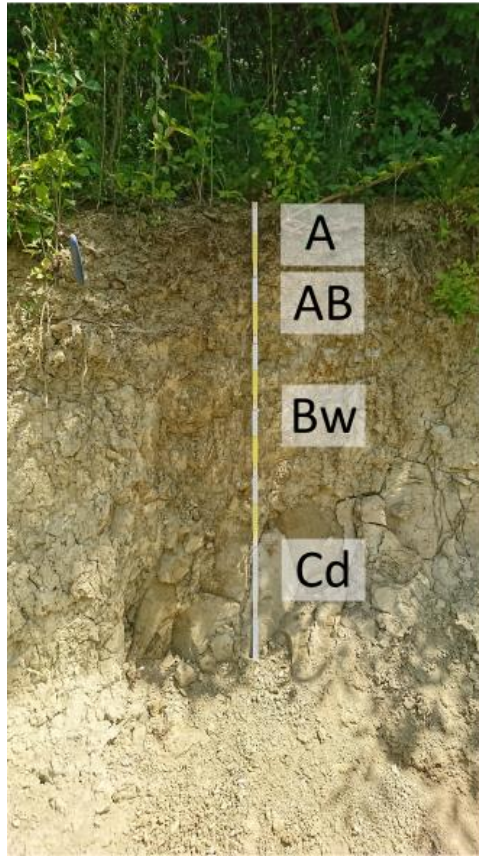


Slika 5.4. Profil tla na lokaciji Furdini s određenim horizontima (C horizont nije prikazan)

#### Jesenovec - Calcaric Cambisol (Densic, Endoloamic, Episiltic)

Između profila razvijenih na miocenskim laporima, Jesenovec predstavlja najrazvijenije tlo, s kambičnim Bw horizontom koji je debljine 50 do 55 cm, teksture praškaste ilovače, boje 2.5Y 3/2 u suhom i 2.5Y 5/3 u vlažnom stanju te pokazuje obilježja pedogenetske alteracije (Slika 5.5). Stoga je tlo ovog profila, prema WRB sustavu, klasificirano kao Cambisol sa *supplementary qualifiers* Densic zbog vrlo kompaktne strukture kroz koju se korijenje biljaka teško probija, Endoloamic i Episiltic s obzirom na teksturu koja varira od praškaste ilovače u vršnim dijelovima i na prelasku prema matičnom supstratu do praškasto glinaste ilovače u Bw kambičnom horizontu. Kao i u profilu na lokaciji Furdini, u podpovršinskim horizontima uočeni

su sekundarni karbonati i nakupine Fe i Mn oksida. No, u ovom profilu mrlje Fe i Mn oksida su u najdonjim horizontima tla i u laporu spojene u nepravilne zone veće od 2 cm.



Slika 5.5. Profil tla na lokaciji Jesenovac s određenim horizontima

Klasifikacija tla nije rađena za profile na pliokvartarnim sedimentima. Profil na Dotršćini opisan je samo terenski, profil Oporovec čini vrlo plitko, slabo razvijeno tlo, a uzorci s lokacije Horvatovac su prikupljeni iz bušotine.

#### Dotršćina

Profil na lokaciji Dotršćina sastoji se od pliokvartarnog sedimenta u podini i tla, međutim značajna razlika u granulometriji između uzorka pliokvartarnog sedimenta i uzoraka prikupljenih u vršnim dijelovima profila, upućuje na litološki diskontinuitet. Vršni dio profila ima obilježja Stagnosola (pseudogleja), tj. tla kod kojeg periodična stagnacija vode u slabo propusnom podpovršinskom sloju uzrokuje povremene reduktivne uvjete, što je vidljivo iz velike zastupljenosti Fe/Mn akumulacija, koje se izmjenjuju sa sivim zonama (redoks deplecijama).

## 5.2. Mineralni sastav

### 5.2.1. Mineralni sastav cjelovitih uzoraka iz profila na miocenskim laporima

U mineralnom sastavu cjelokupnih uzoraka miocenskih lapora očekivano dominira kalcit, a prisutni su još kvarc, muskovit, feldspati i minerali glina (Tablica 5.3). U uzorcima lapora na lokacijama Markuševečka Trnava, Furdini i Jesenovec prisutan je i dolomit, dok je klorit određen u laporu s lokacije Jesenovec i u tragovima na lokaciji Markuševečka Trnava.

Tablica 5.3. Semi-kvantitativni mineralni sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima

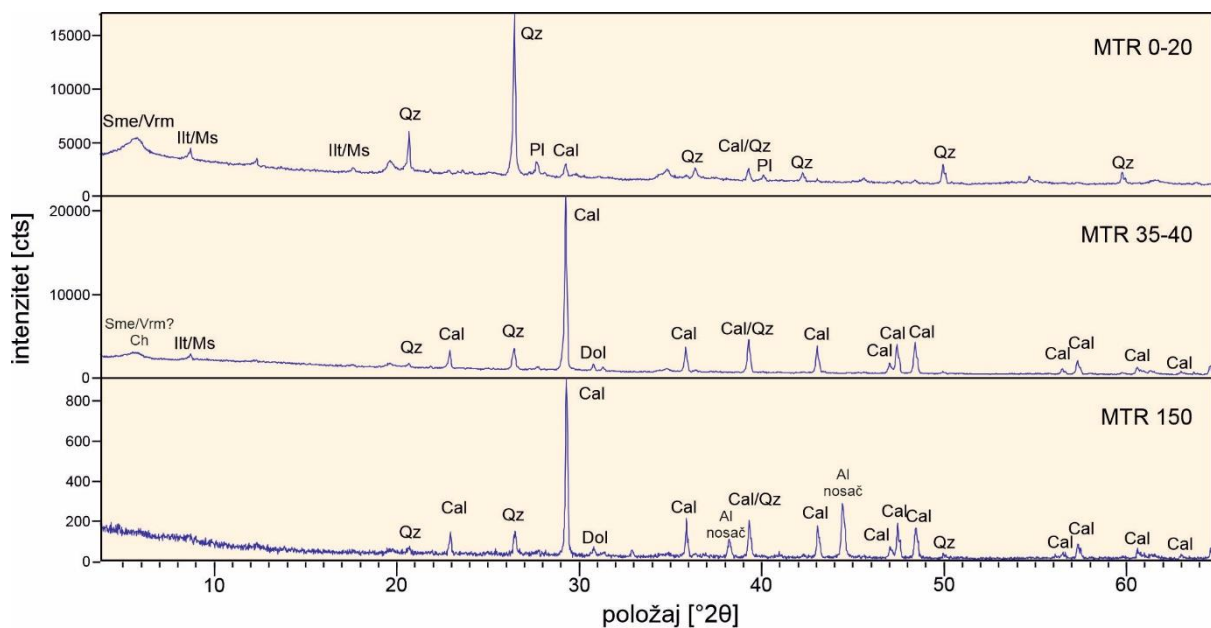
UZORAK	Kalcit	Kvarc	Dolomit	Feldspati	Dioktaedarski tinjac	Klorit	14 Å (bubreći minerali glina)
LZB 0-10	+++	++	–	*	++	–	++
LZB 10-30	+++	++	–	*	+	–	++
LZB 30-50	+++	++	–	*	+	–	++
ČUČ 0-20	+++	++	–	*	+	–	+
ČUČ 200	+++	+	–	*	+	–	*
MTR 0-20	+	+++	–	+	++	–	++
MTR 35-40	+++	++	*	+	+	?	+
MTR 150	+++	++	+	*	*	*	?
FUR 0-20	++	+++	–	+	+	–	+
FUR 20-60	+++	++	–	+	+	–	++
FUR 70	+++	++	+	*	+	+	?
JES 0-20	++	+++	++	+	++	+	?
JES 20-40	++	+++	++	+	++	+	?
JES 40-90	++	+++	+	++	++	+	?
JES 220	+	+++	++	++	++	+	?

+++ > 30 %; ++ 10-30 %; + 5-10 %; \* < 5 %; – nije detektirano; ? nije moguće sa sigurnošću utvrditi

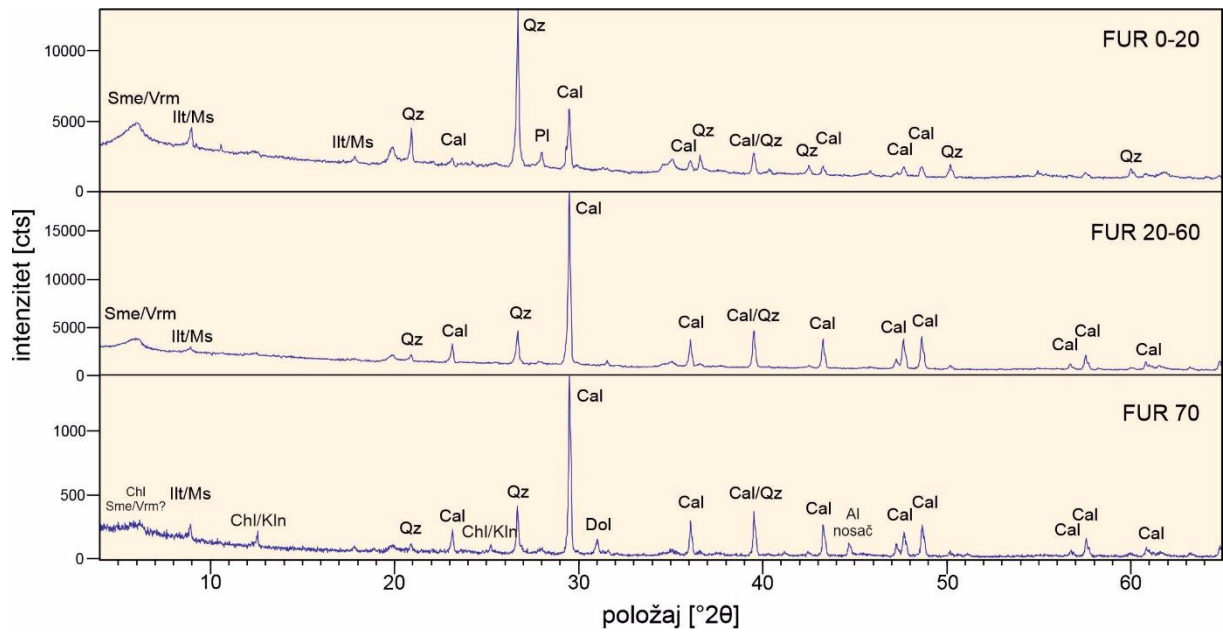
Uzorci horizonata tala povrh miocenskih lapora pokazuju sljedeće trendove:

- relativni udio kalcita se smanjuje prema vršnim dijelovima profila kod profila Markuševečka Trnava (Slika 5.6) i Furdini (Slika 5.7) ili ostaje isti kod profila Laz Bistrički (Slika 5.8) i Čučerje (Slika 5.9), dok je jedino na profilu Jesenovec (Slika 5.10) gdje je udio kalcita u laporu niži nego kod ostalih profila, primijećeno povećanje njegovog udjela;

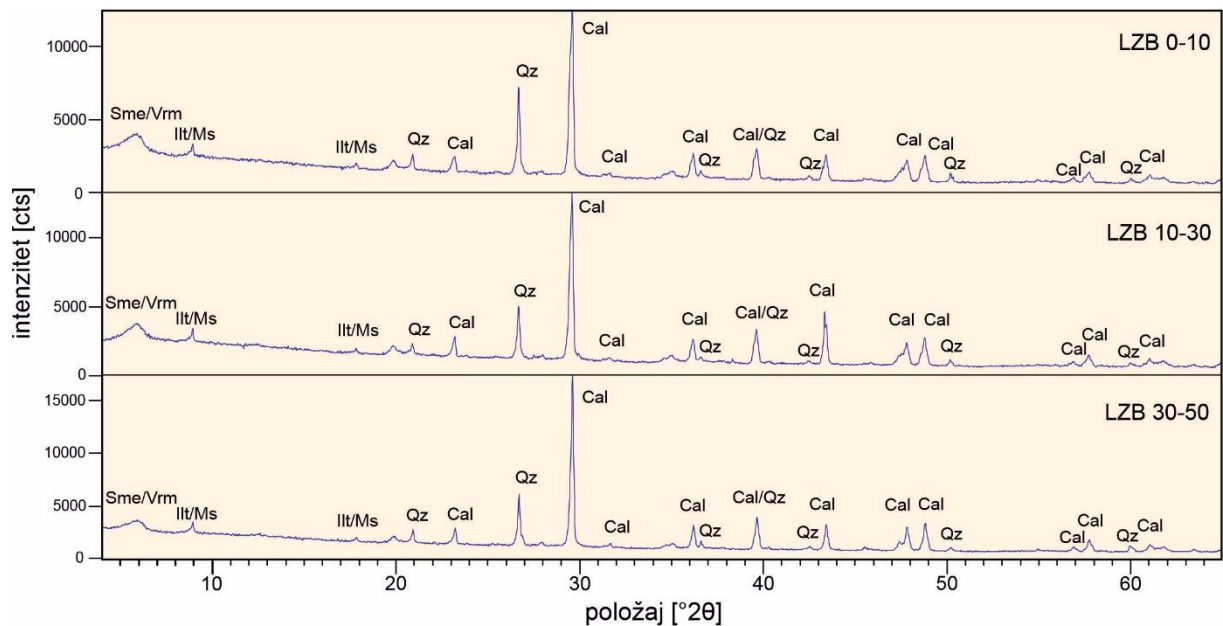
- b) relativni udio kvarca se povećava prema vršnim dijelovima profila, pogotovo u A horizontu, u svim profilima osim Laz Bistrički i Jesenovec gdje relativni udio kvarca ostaje podjednak;
- c) relativni udio feldspata ostaje isti kod profila Laz Bistrički i Čučerje gdje ih se nalazi u tragovima, povećava se prema vršnim dijelovima profila na lokacijama Markuševečka Trnava i Furdini i smanjuje se prema vršnim dijelovima profila na lokaciji Jesenovec;
- d) relativni udio muskovita povećava se prema površini u profilima Laz Bistrički i Markuševečka Trnava dok u profilima na drugim lokacijama ostaje podjednak;
- e) udio klorita neznatno se smanjuje u vršnom uzorku tla profila Jesenovec u kojem je detektiran duž cijelog profila, dok se u profilima Furdini i Markuševečka Trnava (detektiran u frakciji  $<2 \mu\text{m}$ ) pojavljuje samo u matičnom supstratu.



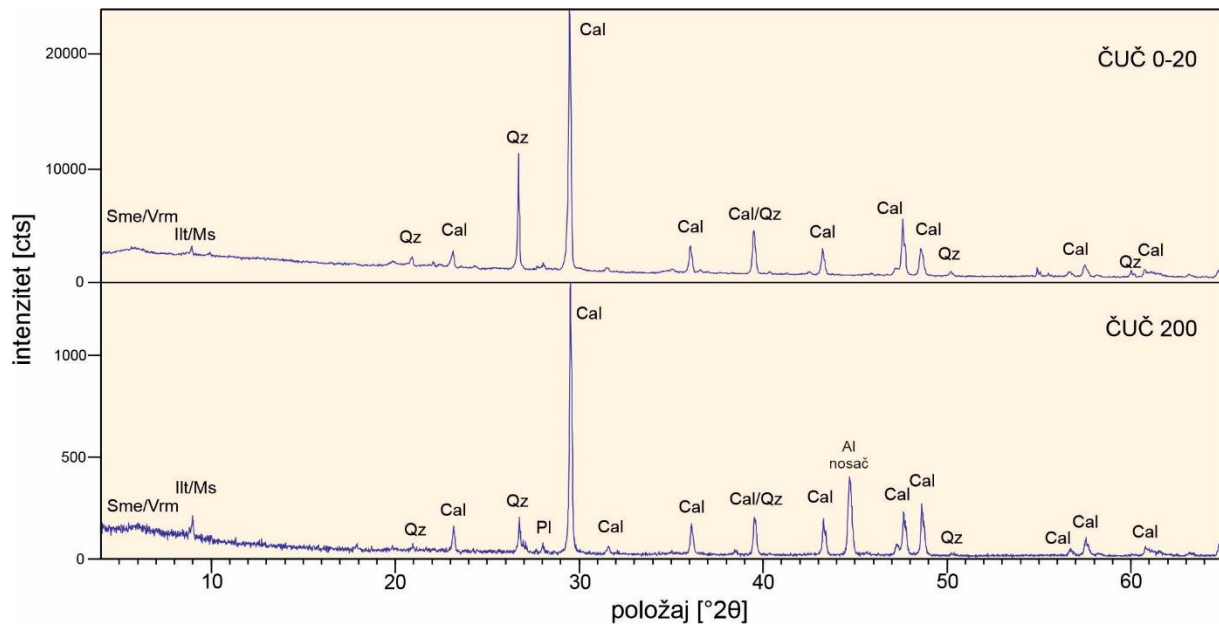
Slika 5.6. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Markuševečka Trnava (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill/Ms: illit/muskovit; Qz: kvarc; Pl: plagioklas; Cal: kalcit; Dol: dolomit; neki bazalni i  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)



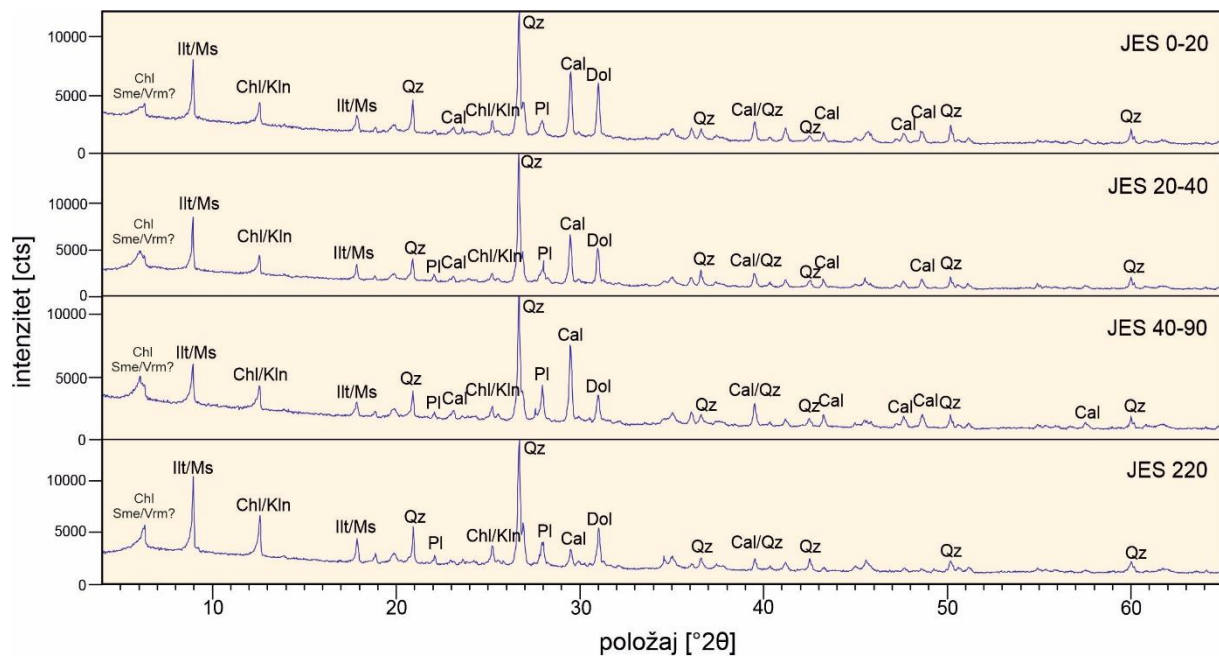
Slika 5.7. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Furđini (Chl: klorit; Kln: kaolinit; ostale oznake kao na Slici 5.6;  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)



Slika 5.8. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Laz Bistrički (oznake kao na Slici 5.6;  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani; preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)



Slika 5.9. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Čučerje (oznake kao na Slici 5.6;  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)



Slika 5.10. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Jesenovec (oznake kao na Slikama 5.6 i 5.7;  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani; preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)



## 5.2.2. Mineralni sastav cjelovitih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima

Mineralni sastav cjelovitih uzoraka samih pliokvartarnih sedimenata čine dominantno kvarc i sporedno feldspati, muskovit i minerali glina. U ukupnom uzorku pliokvartarnog sedimenta s lokaliteta Dotrščina je dodatno određen i gibbsit, a difrakcijski maksimum vrlo niskog intenziteta na 8.49 Å koji se pojavljuje u ovom i vršnim uzorcima (DOT 25 i DOT 120), kao i u vršnim uzorcima profila Horvatovac (H2 25 i H2 70), moguće pripada nekom od minerala iz grupe amfibola.

Uzorci tala povrh pliokvartarnih sedimenata pokazuju vrlo sličan mineralni sastav kao i sam sediment, a pokazuju trend povećanja relativnog udjela kvarca, a smanjivanja udjela minerala glina.

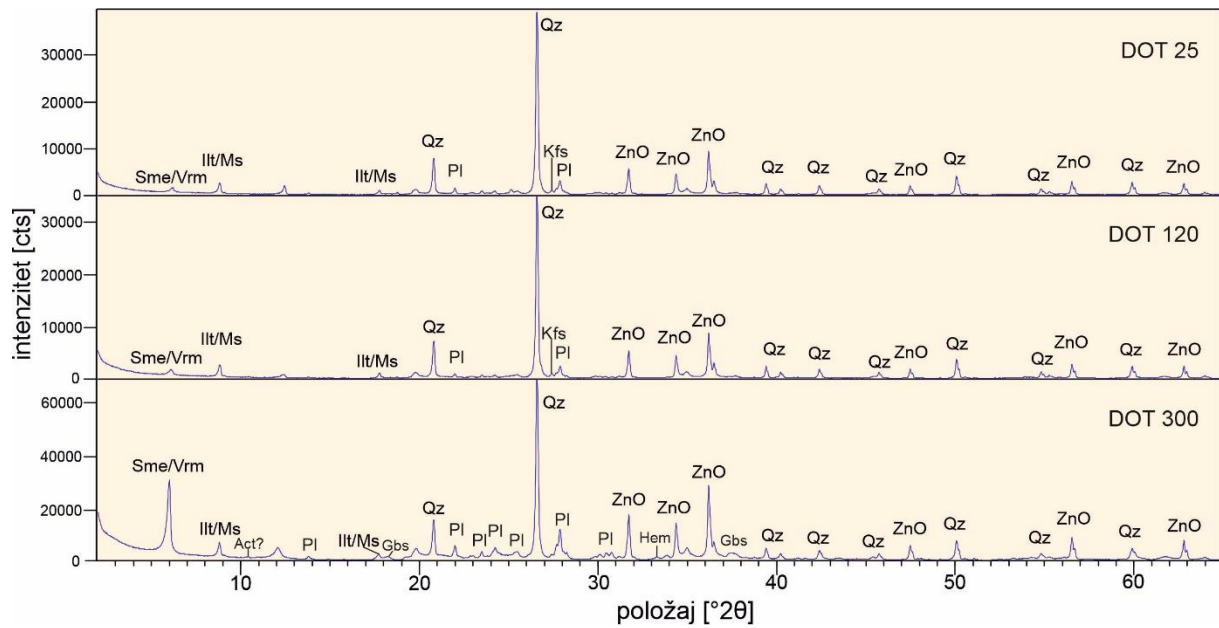
Tablica 5.4. Semi-kvantitativni mineralni sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima

UZORAK	Kvarc	Feldspati	Dioktaedarski tinjac	Gibbsit	Hematit	Amfibol?	14 Å (bubreći minerali glina)
DOT 25	+++	++	++	–	–	*	+
DOT 120	+++	++	++	–	–	*	+
DOT 300	+++	++	++	*	*	*	+++
OPO 25	+++	+	++	–	–	–	+
OPO 40	+++	+	+	–	–	–	*
OPO 70	+++	+	++	–	–	–	++
H2 25	+++	+	++	–	–	*	+
H2 70	+++	++	++	–	–	*	+
H2 150	+++	++	+	–	–	–	*
H2 250	+++	++	++	–	–	–	+

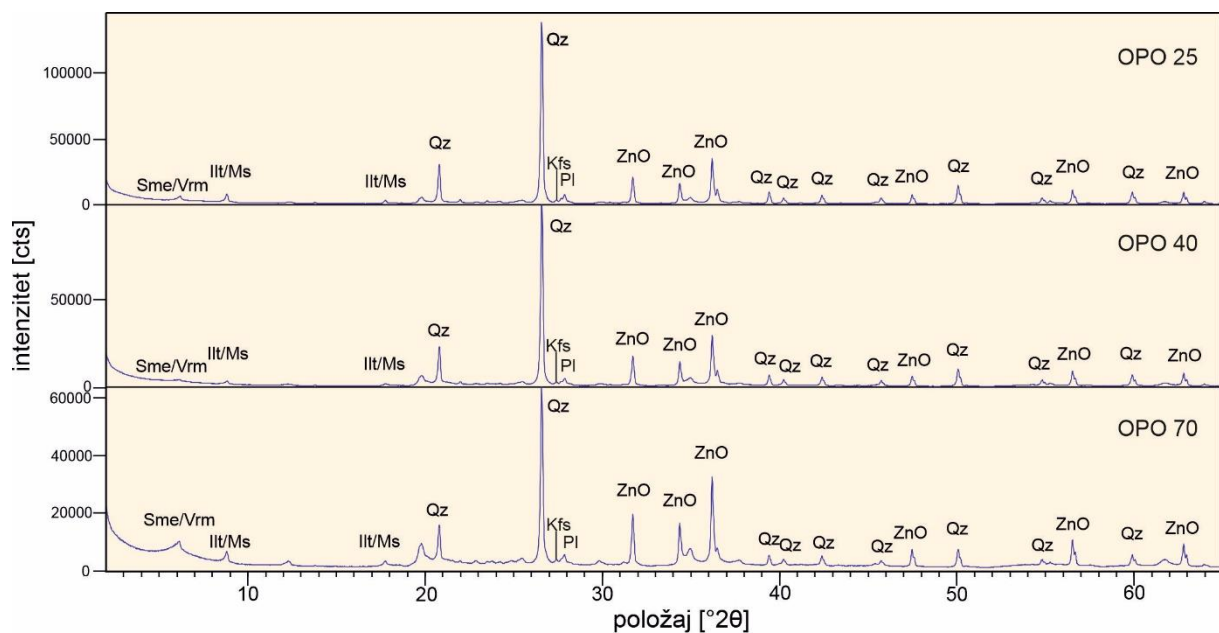
+++ > 30 %; ++ 10-30 %; + 5-10 %; \* <5 %; – nije detektirano

Općenito, ovi profili pokazuju sljedeće trendove:

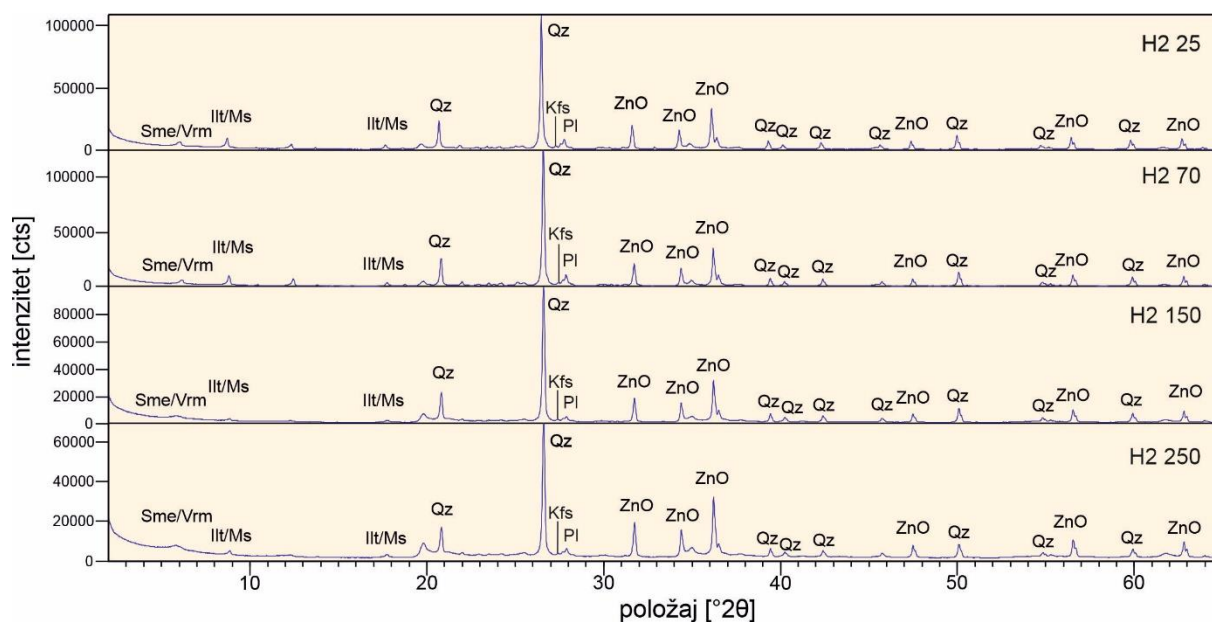
- smanjuje se udio minerala glina u uzorcima bližim površini, a posebno u profilima Dotrščina (Slika 5.11) i Oporovec (Slika 5.12);
- povećava se relativni udio kvarca prema površini što je značajnije izraženo u profilima Oporovec i Horvatovac (Slika 5.13);
- udio muskovita se povećava prema površini u profilu Horvatovac, dok je obrnuti trend zabilježen u ostalim profilima;
- udio feldspata ostaje konstantan ili se blago smanjuje prema površini (profil Horvatovac).



Slika 5.11. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Dotrščina (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Illt/Ms: illit/muskovit; Qz: kvarc; Pl: plagioklas; Kfs: kalijski feldspat; ZnO: cinkit (interni standard); Act: mineral iz skupine amfibola; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; neki bazalni i  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)



Slika 5.12. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Oporovec (oznake kao na Slici 5.11; neki bazalni i  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)



Slika 5.13. Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Horvatovac (oznake kao na Slici 5.11; neki bazalni i  $hk0$  difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)

### 5.2.3. Mineralogija glina u uzorcima na miocenskim laporima

#### 5.2.3.1. Orijentirani preparati

Na orijentiranim preparatima uzoraka iz profila na miocenskim laporima detektirani su bubreći minerali glina, illit i kaolinit te klorit u uzorcima lapora na lokacijama Markuševečka Trnava (MTR 150) i Furdini (FUR 70) te duž cijelog profila na lokaciji Jesenovec (JES 0-20, JES 20-40, JES 40-90 i JES 220) (Tablica 5.5). Bubreći mineral glina koji bubri i nakon tretmana etilen glikolom i nakon tretmana glicerolom je prema položaju difrakcijskih maksimuma na oko  $17 \text{ \AA}$  (nakon tretmana etilen-glikolom) i  $18 \text{ \AA}$  (nakon tretmana glicerolom), ali bez racionalnog slijeda difrakcijskih maksimuma viših redova, određen kao illit-smektit u kojem dominira smektitna komponenta. Postotak illitne komponente izračunat je prema MOORE i REYNOLDS (1997), a unutar profila on ostaje sličan u profilu Laz Bistrički, a smanjuje se u vršnim horizontima tla u ostalim profilima na miocenskim laporima (Tablica 5.6). Bubreći mineral koji u obliku zasićenom magnezijevim kationima i nakon tretmana glicerolom ne bubri, a međumrežni razmak pada na  $10 \text{ \AA}$  nakon žarenja definiran je kao vermikulit, a detektiran je u svim uzorcima, osim u uzorcima iz profila u Čučerju.

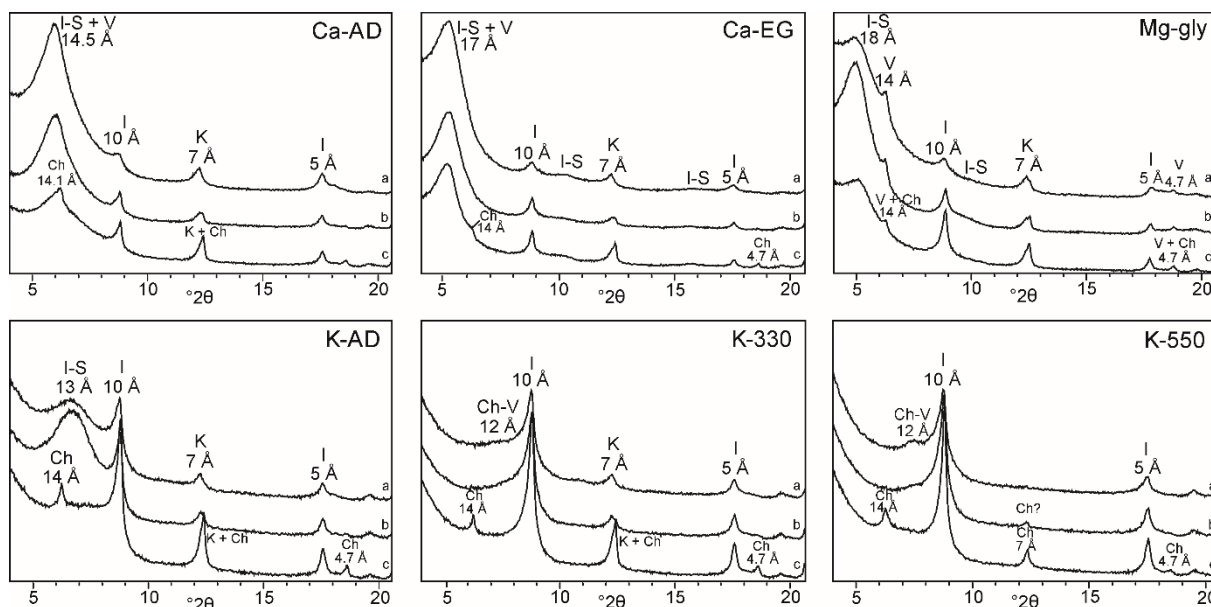
Tablica 5.5. Kvalitativni sastav minerala glina u uzorcima iz profila na miocenskim laporima (Ilt-Sme: smektitom bogati illit-smektit; Vrm: vermikulit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM; hidroksi-interstratificirani minerali)

UZORAK	MINERALI GLINA						HIM ili organski međusloj
	Ilt-Sme	Vrm	Ilt	Kln	Chl	Chl-Vrm	
LZB 0-10	+	+	+	+	–	?	–
LZB 10-30	+	+	+	+	–	?	–
LZB 30-50	+	+	+	+	–	–	–
ČUČ 0-20	+	–	+	+	–	–	+
ČUČ 220	+	–	+	+	–	–	–
MTR 0-20	+	+	+	+	–	+	+
MTR 35-40	+	+	+	+	?	–	–
MTR 150	+	+	+	+	+	–	–
FUR 0-20	+	+	+	+	–	+	–
FUR 20-60	+	+	+	+	–	+	–
FUR 70	+	+	+	+	+	–	–
JES 0-20	+	+	+	+	+	+	–
JES 20-40	+	+	+	+	+	+	–
JES 40-90	+	+	+	+	+	+	–
JES 220	+	+	+	+	+	+	–

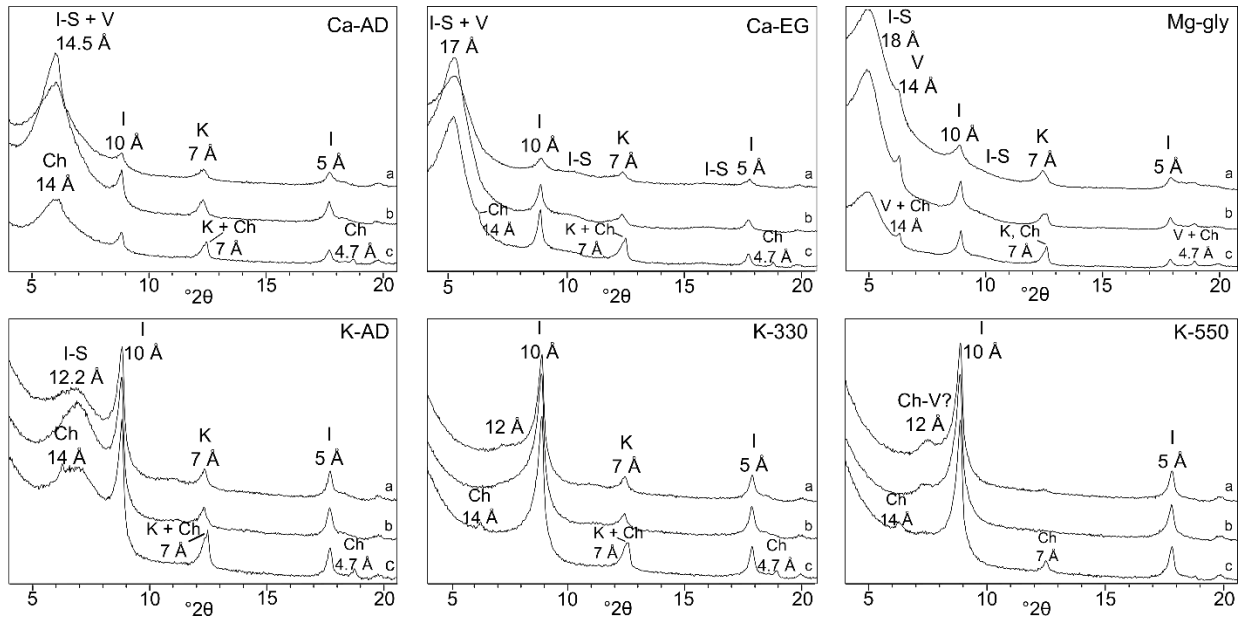
Tablica 5.6. Postotak illitnih slojeva u illit-smektitu u uzorcima iz profila na miocenskim laporima određen prema razlici u kutu  $2\theta$  između položaja difrakcijskih maksimuma 001/002 i 002/003

UZORAK	001/002		002/003		$\Delta^{\circ}2\theta$	% illitnih slojeva
	d (Å)	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	$^{\circ}2\theta$		
LZB 0-10	8,5259	10,37	5,5455	15,97	5,60	10-20
LZB 10-30	8,5749	10,31	5,5489	15,96	5,65	10-20
LZB 30-50	8,5083	10,39	5,5420	15,98	5,59	10-20
ČUČ 0-20	8,5756	10,31	5,6598	15,64	5,33	<10
ČUČ 220	8,7046	10,16	5,5668	15,92	5,76	20-30
MTR 0-20	8,4605	10,46	5,5817	15,87	5,41	<10
MTR 35-40	8,6630	10,20	5,6221	15,76	5,56	10-20
MTR 150	8,6393	10,23	5,5775	15,88	5,65	20
FUR 0-20	8,6138	10,27	5,5898	15,85	5,58	10-20
FUR 20-60	8,5781	10,30	5,6034	15,82	5,52	10-20
FUR 70	8,7029	10,16	5,5981	15,83	5,67	20
JES 0-20	8,5851	10,30	5,5806	15,87	5,57	10-20
JES 20-40	8,5109	10,39	5,5626	15,93	5,54	10-20
JES 40-90	8,6557	10,21	5,5625	15,93	5,72	20-30
JES 220	8,6642	10,20	5,5545	15,94	5,74	20-30

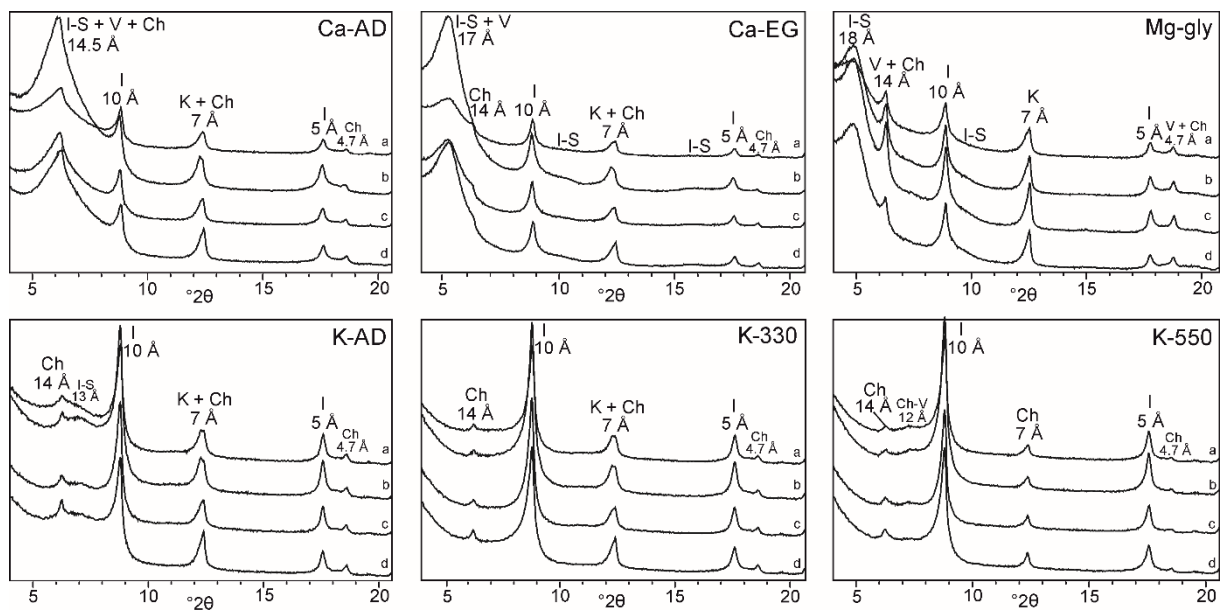
U profilima kod kojih je u stijenskoj podlozi ustanovljen klorit, u uzorcima A horizonta postoji difrakcijski maksimum na oko 12 Å nakon žarenja na 550 °C (profili na lokacijama Markuševečka Trnava, Furdini i Jesenovec; Slike 5.14, 5.15 i 5.16), koji je pridružen miješanoslojnom klorit-vermikulitu. Međutim, isti difrakcijski maksimum je opažen i u uzorcima iz profila na lokaciji Laz Bistrički u kojem sam klorit nije pronađen ni u laporu u podini niti u uzorcima tla (Slika 5.17). Također je u A horizontima profila Markuševečka Trnava i Čučerje (Slika 5.18) uočen nepotpuni kolaps međumrežnog razmaka na 10 Å nakon žarenja.



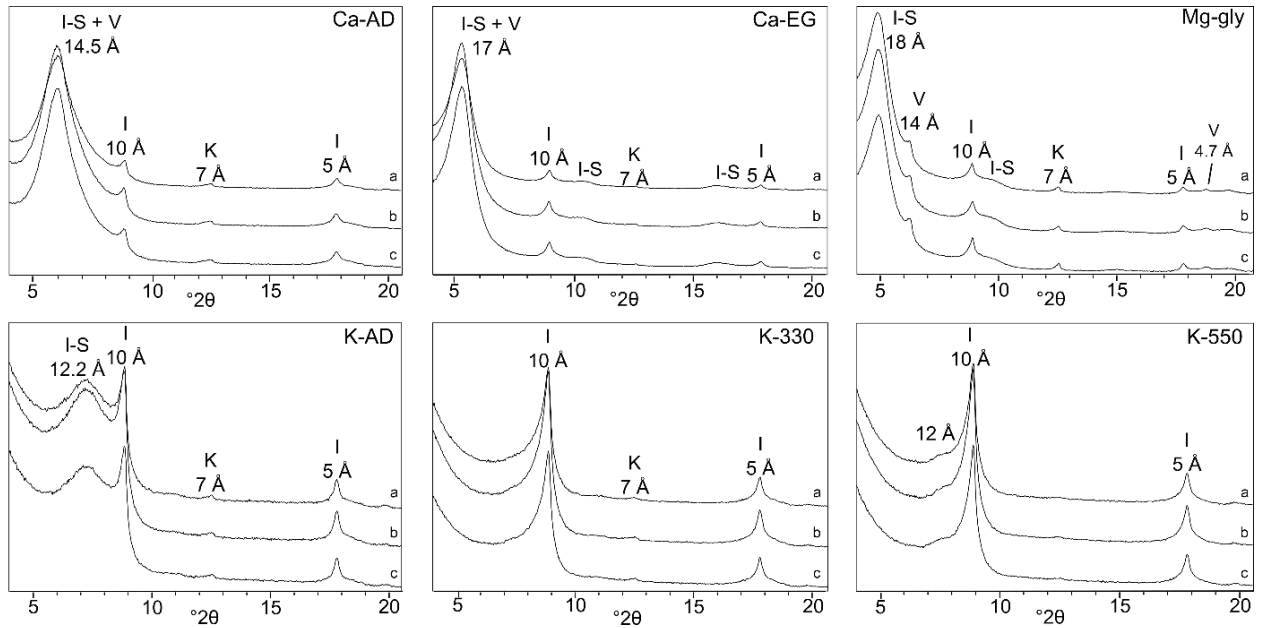
Slika 5.14. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <math>< 2 \mu\text{m}</math> nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Markuševečka Trnava (a: MTR 0-20; b: MTR 35-40; c: MTR 150; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit)



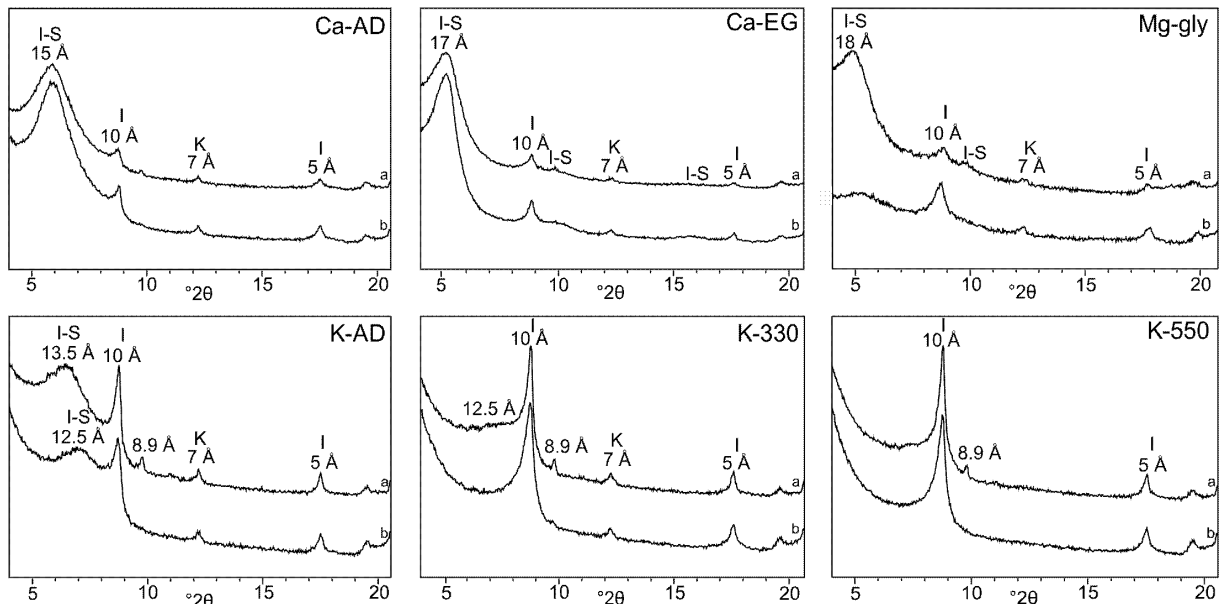
Slika 5.15. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Furdini (a: FUR 0-20; b: FUR 20-60; c: FUR 70; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)



Slika 5.16. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Jesenovc (a: JES 0-20; b: JES 20-40; c: JES 40-90; d: JES 220; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit)



Slika 5.17. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Laz Bistrički (a: LZB 0-10; b: LZB 10-30; c: LZB 30-50; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)

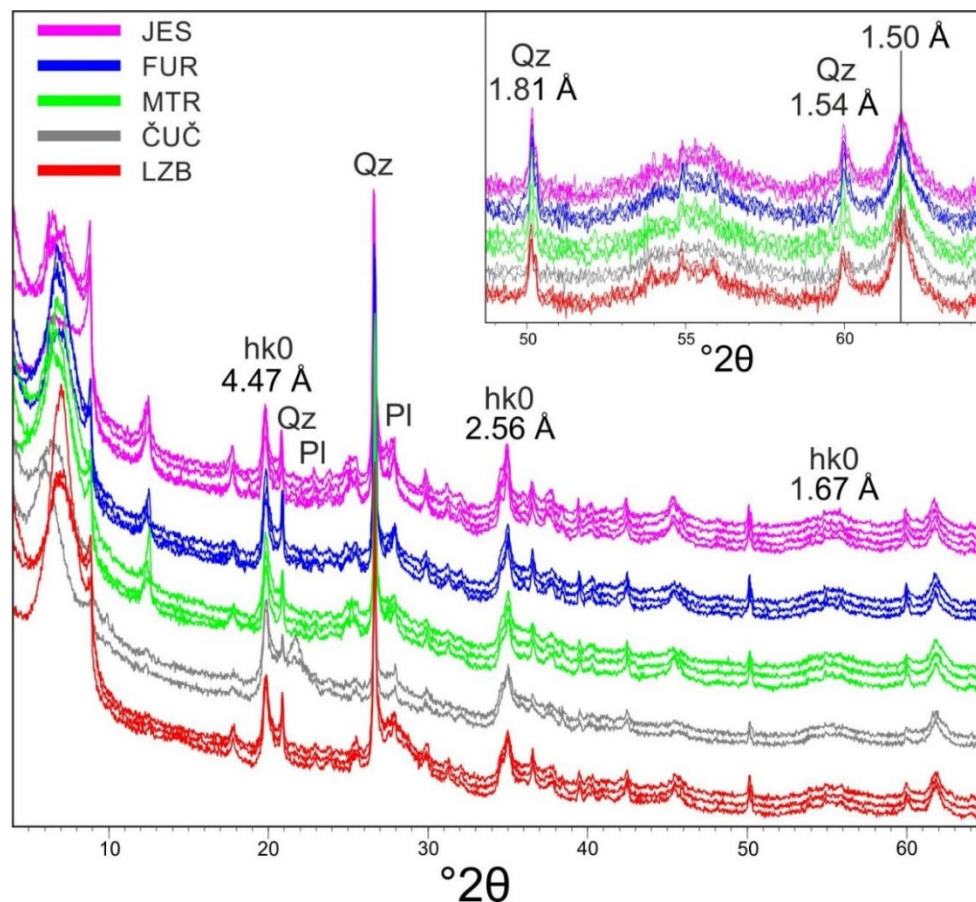


Slika 5.18. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Čučerje (a: ČUČ 0-20; b: ČUČ 200; I-S: smektitom bogati illit-smektit; I: illit; K: kaolinit)

Količina pojedinih minerala glina ne mijenja se značajno unutar samih profila, no primijećeno je smanjenje intenziteta 001 difrakcijskog maksimuma illita na uzorcima zasićenim magnezijevim kationima sušenim na zraku kod uzoraka LZB 0-10 i MTR 0-20, dok je intenzitet povećan kod uzorka JES 40-90, odnosno u Bw horizontu.

### 5.2.3.2. Neorijentirani preparati

Na neorijentiranim preparatima uočavaju se, uz bazalne reflekse, i tipični hk0 refleksi minerala glina, kao i difrakcijski maksimumi pratećih minerala koji zaostaju u frakciji  $<2 \mu\text{m}$ , u ovom slučaju kvarc i feldspati (Slika 5.19). Široki 060 difrakcijski maksimum na oko  $1,50 \text{ \AA}$  upućuje na dioktaedarski karakter prisutnih minerala glina. Detekcija trioktaedarskih minerala glina čiji je 060 difrakcijski maksimum oko  $1,54 \text{ \AA}$  je kod ovih uzoraka otežana prisustvom kvarca koji ovdje također ima difrakcijski maksimum. Unatoč tome, prema usporedbi difrakcijskog maksimuma kvarca na  $1,54 \text{ \AA}$  s onim na  $1,81 \text{ \AA}$  koji bi trebali biti približno istog intenziteta, što je ovdje slučaj, može se zaključiti da su trioktaedarski minerali glina, ako uopće, prisutni u zanemarivim količinama.



Slika 5.19. Preklopljene difrakcijske slike neorijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  uzoraka iz profila na miocenskim laporima s detaljnim prikazom  $d_{060}$  područja (Qz: kvarc; Pl: plagioklas)



#### 5.2.4. Mineralogija glina u uzorcima na pliokvartarnim sedimentima

##### 5.2.4.1. Orijentirani preparati

Minerali glina u uzorcima iz profila razvijenih povrh pliokvartarnih sedimenata analizirani su u frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$  i frakciji manjoj od 0,2  $\mu\text{m}$ .

U frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$  određeni su bubreći minerali glina (vermikulit i smektit) u različitim omjerima, te kaolinit i illit (Tablica 5.7). U samim pliokvartarnim sedimentima od bubrećih minerala smektit dominira na lokacijama Oporovec (Slika 5.20) i Horvatovac (Slika 5.21), dok je u sedimentu uzorkovanom na Dotršćini (Slika 5.22) dominantni bubreći mineral vermikulit. U vršnim uzorcima tla povrh pliokvartarnih sedimenata na lokacijama Dotršćina i Horvatovac pojavljuju se hidroksi-interstratificirani minerali (određeni prema parametrima koje postavlja MEUNIER, 2007) dok je čisti smektit, ako je prisutan, prisutan samo u malim količinama. Na lokaciji Oporovec, smektit ostaje dominantna bubreća faza dok prisustvo HIM-ova ne može biti sa sigurnošću potvrđeno. U uzorku DOT 120 pojavljuje se mineral koji ne pokazuje potpuni kolaps bubrećeg sloja nakon žarenja na 550 °C, odnosno ima difrakcijski maksimum na oko 12 Å nakon navedenog tretmana, što upućuje na miješanoslojnu fazu s kloritnom i bubrećom komponentom. Također je u većini uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima vidljivo širenje 001 difrakcijskog maksimuma kaolinita prema nižim kutevima  $2\theta$  što bi upućivalo na miješanoslojni kaolinit-smektit. U svim uzorcima profila na pliokvartarnim sedimentima u frakciji manjoj od 0,2  $\mu\text{m}$  (Slike 5.23, 5.24 i 5.25) određeni su isti minerali glina kao i u krupnijoj frakciji, međutim, vidljiva je separacija po veličini za illit i vermikulit koji su prisutni u većim količinama u frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$ . Isto nije primijećeno za kaolinit.

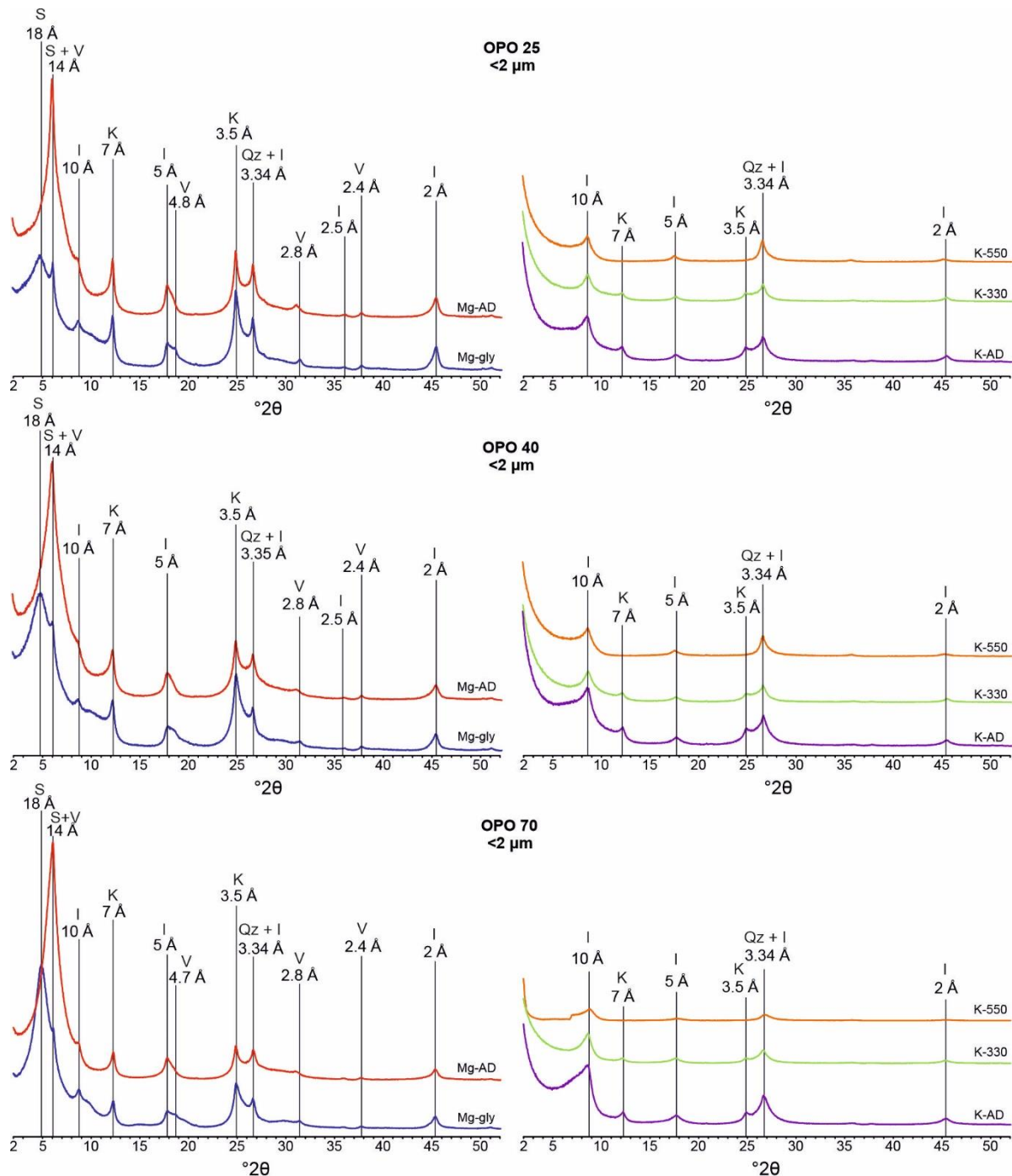
Tablica 5.7. Kvalitativni sastav minerala glina i Fe/Al minerala određenih u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill: illit; Kln: kaolinit; HIM; hidroksi-interstratificirani minerali; Chl-Vrm/Sme: miješanoslojni klorit-vermikulit ili klorit-smektit; Gth: goethit)

UZORAK	MINERALI GLINA					OSTALI MINERALI	
	Sme	Vrm	Ill	Kln	HIM	Chl-Vrm/Sme	Gth
DOT 25	–	?	+	+	+	–	–
DOT 120	+	?	+	+	+	?	–
DOT 300	+	+	+	+	–	–	+
OPO 25	+	+	+	+	?	–	–
OPO 40	+	+	+	+	?	–	–
OPO 70	+	+	+	+	–	–	–
H2 25	+	?	+	+	+	–	+
H2 70	–	?	+	+	+	–	+
H2 150	+	+	+	+	–	–	–
H2 250	+	?	+	+	–	–	+

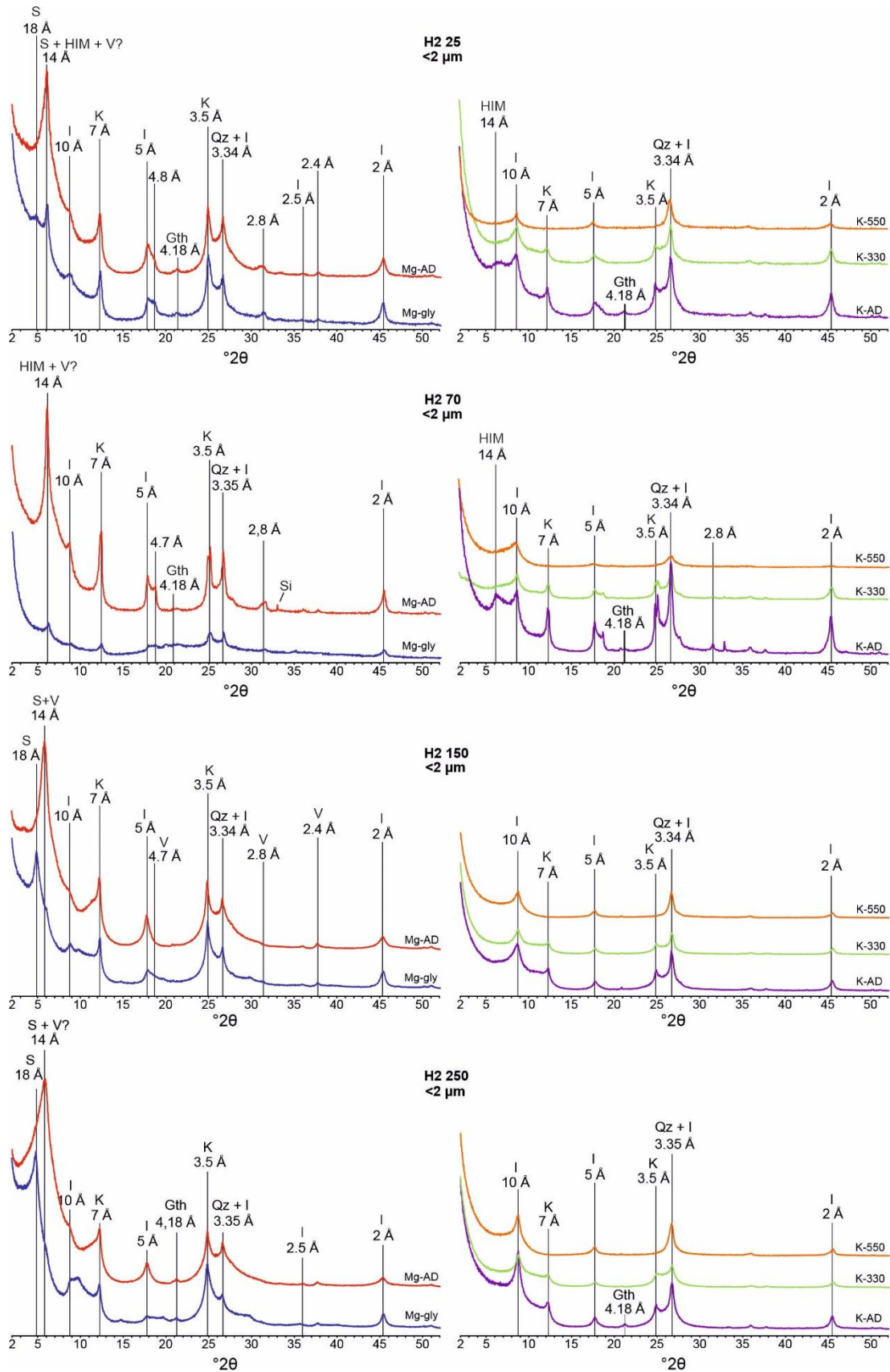
Općenito je trend za profile na pliokvartarnim sedimentima sljedeći:

- profil na Dotršćini pokazuju smanjenje do potpuno odsustvo smektita u vršnim slojevima kojeg zamjenjuje HIM;
- u istom profilu se također smanjuje količina illita prema površini, dok isti trend nije primijećen u ostalim profilima;
- u profilu Oporovec, povećava se količina vermikulita prema površini, iako smektit i dalje dominira duž cijelog profila, dok prisustvo HIM-ova u uzorcima tla ne može biti sa sigurnošću potvrđeno;
- u istom profilu primijećeno je i manje illita i vermikulita u frakciji  $<0,2 \mu\text{m}$  u odnosu na frakciju  $<2 \mu\text{m}$ ;
- profil na Horvatovcu pokazuje prisustvo HIM-ova u uzorcima tla (H2 25 i H2 70) koji zamjenjuju smektit koji dominira u pliokvartarnom sedimentu (H2 150 i H2 250) dok je vermikulit u ovom profilu sa sigurnošću detektiran samo u uzorku H2 150;
- u istom profilu primjetno je smanjenje količine illita u uzorku H2 70.

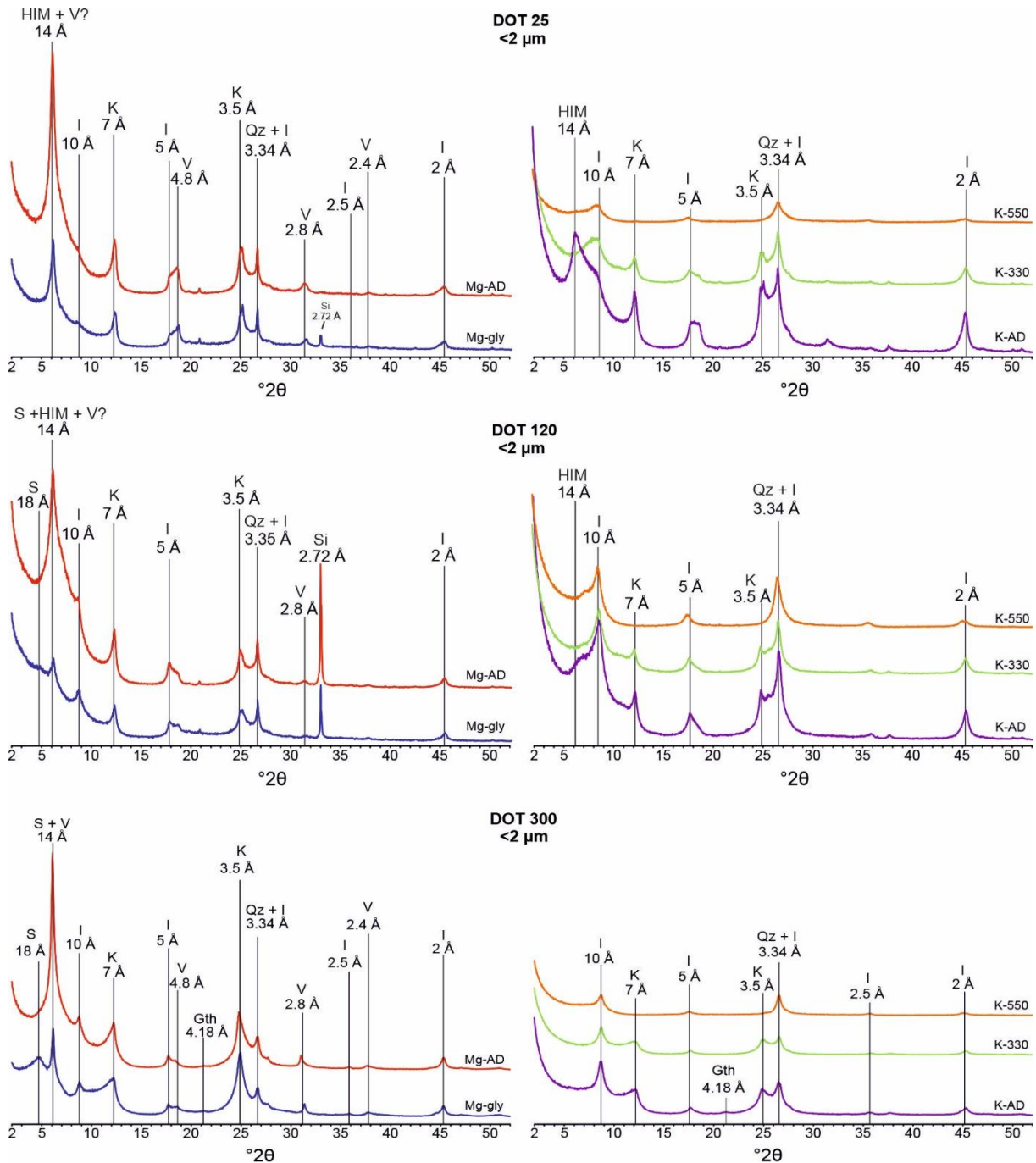
Hidroksi-interstratificirani minerali mogu sadržavati smektitne (hidroksi-interstratificirani smektit; HIS) i/ili vermikulitne slojeve (hidroksi-interstratificirani vermikulit; HIV). U ovom slučaju je odredba točne prirode bubrećih dijelova otežana s obzirom na polimineralni sastav uzoraka, pa se u ovom radu koristi općeniti naziv i odredba, tj. hidroksi-interstratificirani minerali, odnosno HIM.



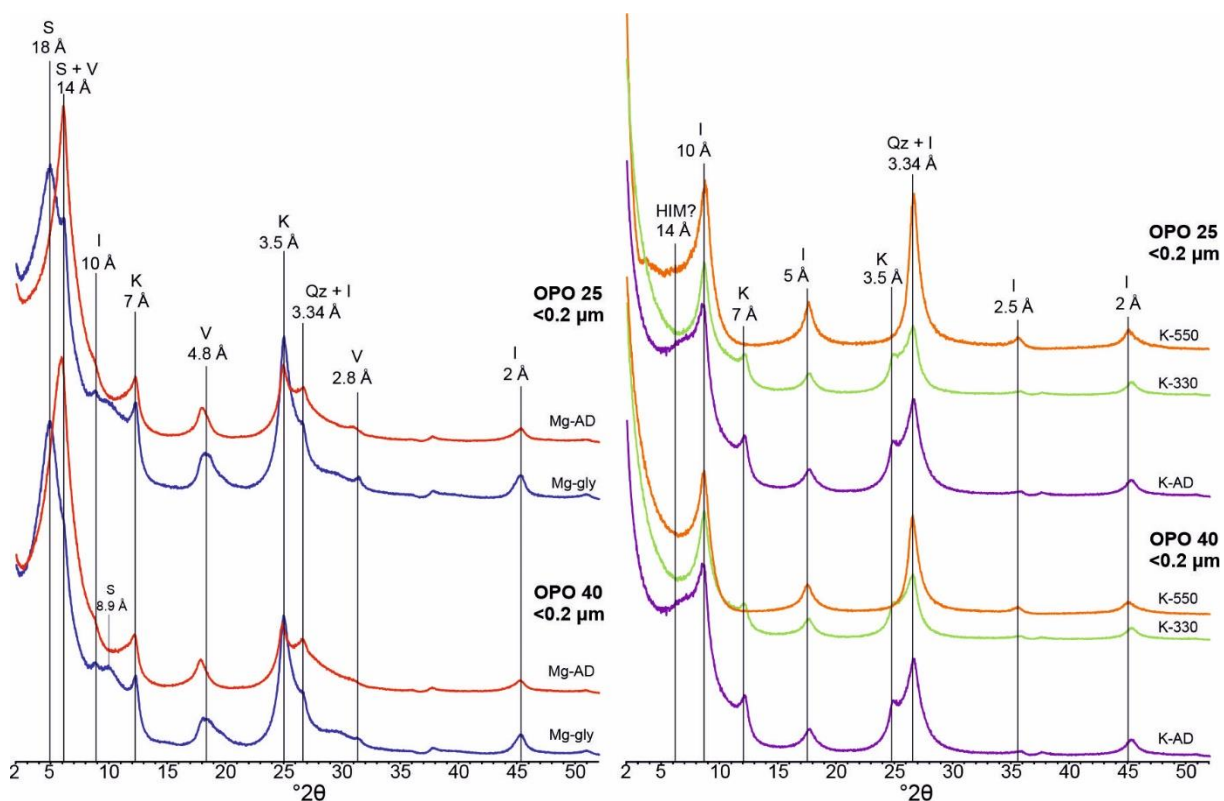
Slika 5.20. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $< 2 \mu\text{m}</math> nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Oporovec (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc)$



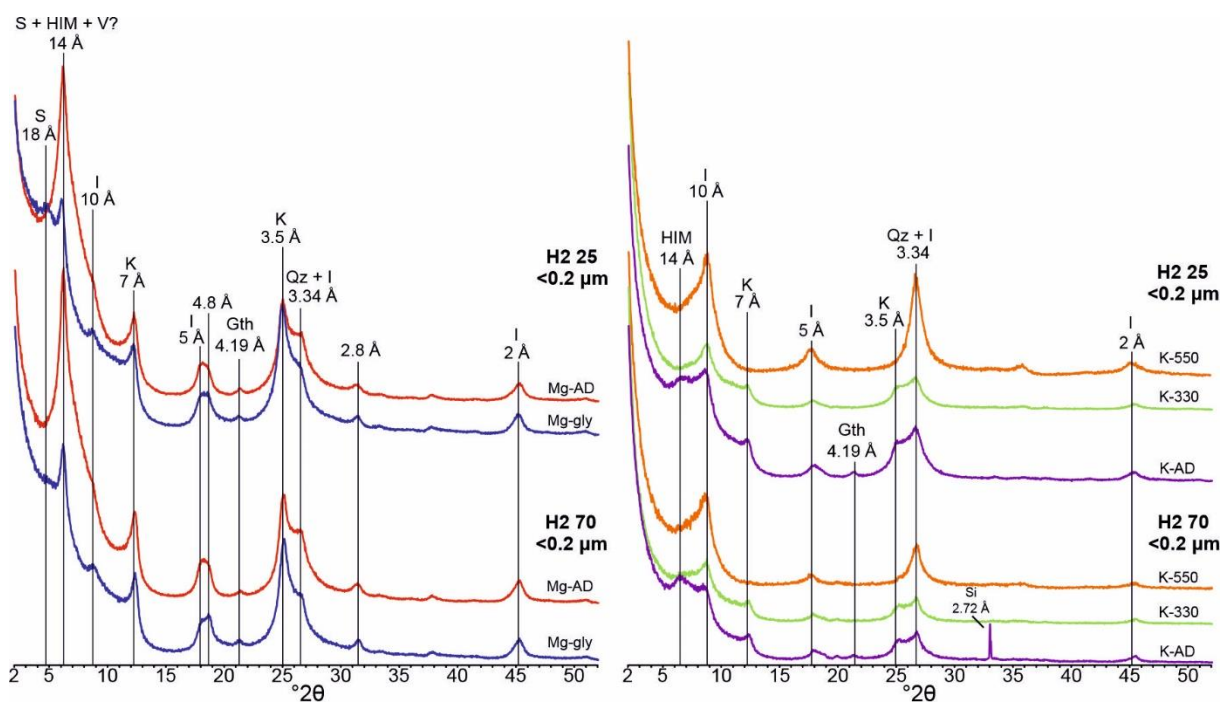
Slika 5.21. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 μm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Horvatovac (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: goethit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina)



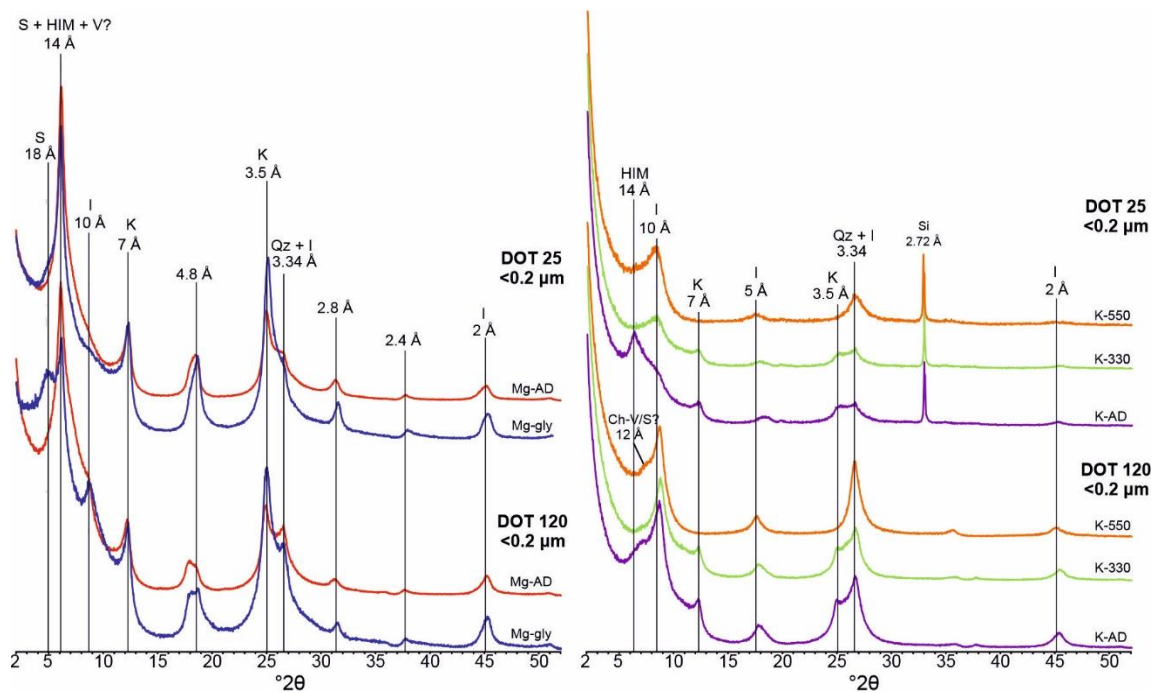
Slika 5.22. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $< 2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Dotršćina (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: goethit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina)



Slika 5.23. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <math><0,2 \mu\text{m}</math> nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Oporovec (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)



Slika 5.24. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <math><0,2 \mu\text{m}</math> nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Horvatovac (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: goethit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)

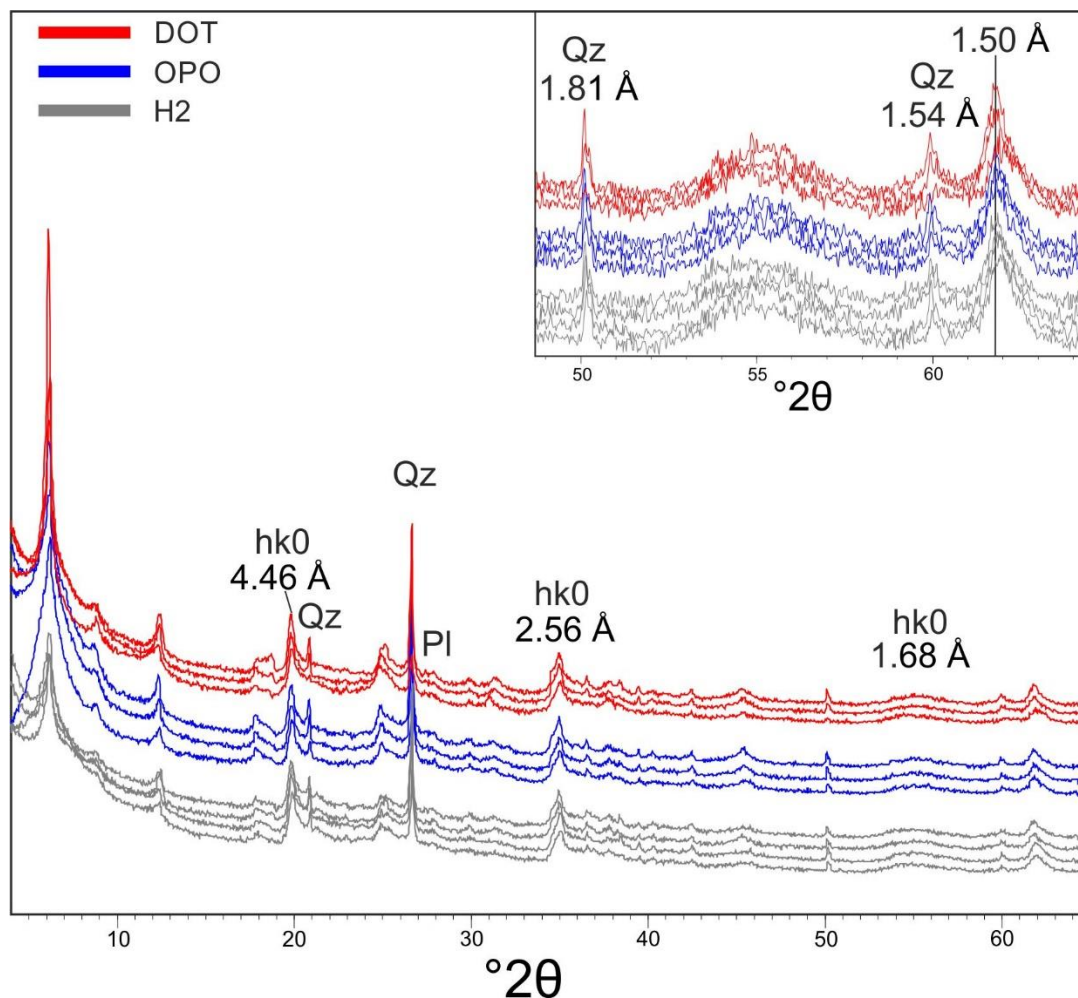


Slika 5.25. Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije  $<0,2 \mu\text{m}$  nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Dotrščina (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; Ch-V/S: miješanoslojni klorit-vermikulit ili klorit-smektit; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)

#### 5.2.4.2. Neorijentirani preparati

Na neorijentiranim preparatima frakcije manje od  $2 \mu\text{m}$  uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima vide se bazalni i  $hk0$  refleksi minerala glina, kao i difrakcijski maksimumi kvarca i feldspata (vrlo niskih intenziteta) koji zaostaju u frakciji glina (Slika 5.26).

Neorijetirani preparati frakcije manje od  $2 \mu\text{m}$  ukazuju da se radi uglavnom o dioktaedarskim mineralima glina, tj. mineralima koji u oktaedarskom sloju imaju većinom trovalentne katione. To pokazuje vidljivi široki 060 difrakcijski maksimum koji odgovara međumrežnom razmaku od oko  $1,50 \text{ \AA}$ . Difrakcijski maksimum trioktaedarskih minerala koji se nalazi na oko  $1,54 \text{ \AA}$  je, kao i kod uzoraka iz profila na miocenskim laporima, prekriven difrakcijskim maksimumom kvarca, međutim kao i na tom setu uzoraka intenziteti difrakcijskih maksimuma kvarca na  $1,54 \text{ \AA}$  i na  $1,81 \text{ \AA}$  su približno jednaki pa se može zaključiti da je količina trioktaedarskih minerala, ako ih uopće ima, zanemariva. Neorijentirani preparati frakcije manje od  $0,2 \mu\text{m}$  se vrlo malo razlikuju što se tiče difrakcijskih maksimuma minerala glina, no primjetan je izostanak difrakcijskih maksimuma feldspata i smanjenje difrakcijskih maksimuma kvarca.



Slika 5.26. Preklapljene difrakcijske slike neorijentiranih preparata frakcije  $<2 \mu\text{m}$  uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima s detaljnim prikazom  $d_{060}$  područja ( $Qz$ : kvarc;  $Pl$ : plagioklas)

#### 5.2.5. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom u refleksijskom načinu rada (FTIR-ATR)

Korištenjem FTIR-ATR metode analize željelo se potvrditi sastav minerala glina u uzorcima, prvenstveno kaolinit, kao i pobliže vidjeti karakteristike oktaedarskog sloja i međuslojnih prostora.

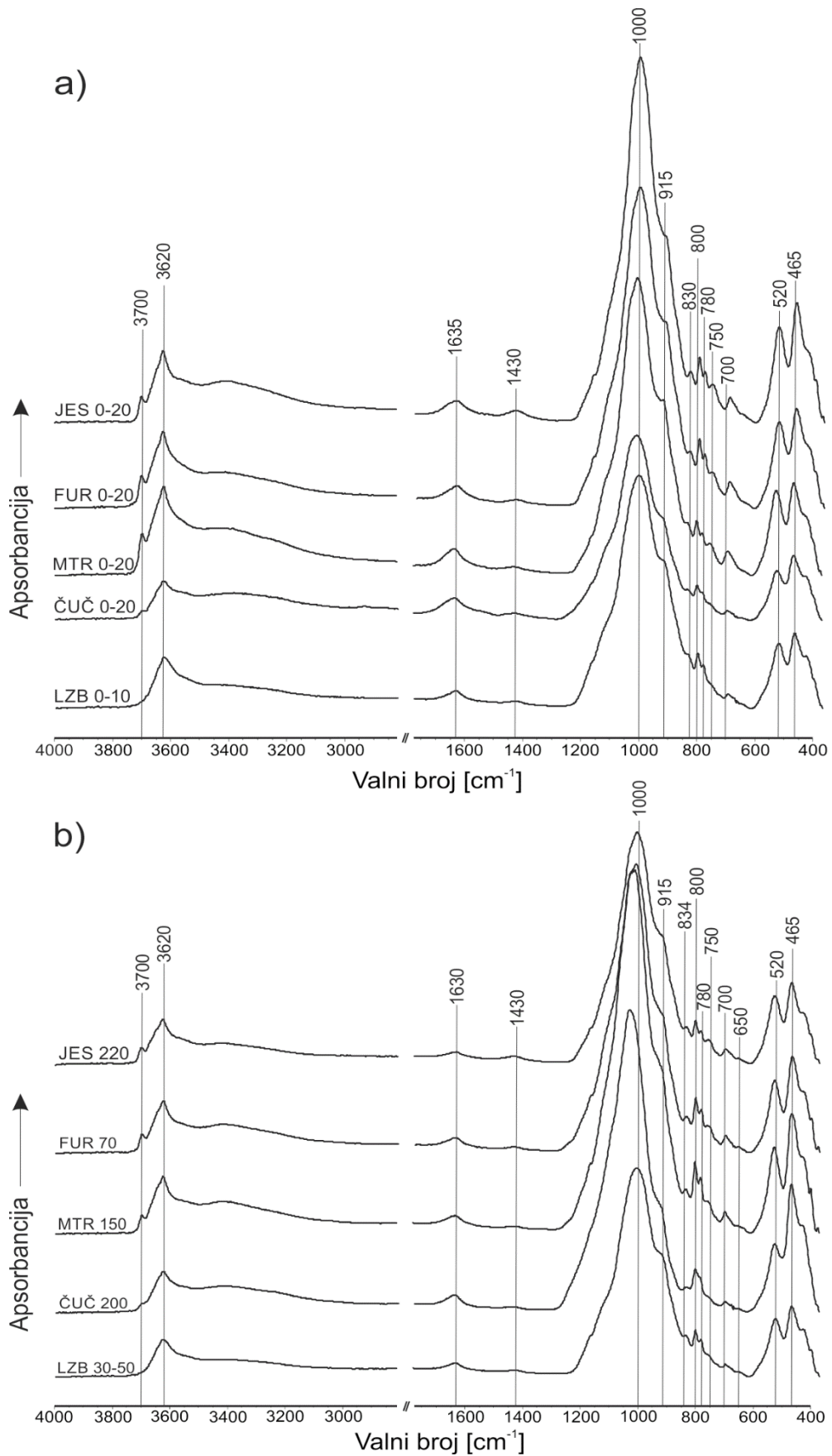
FTIR spektri uzoraka iz profila na miocenskim laporima pokazuju izraženu vrpcu rastezanja Si-O na oko  $1000 \text{ cm}^{-1}$  i manju vrpcu rastezanja Si-O na oko  $700 \text{ cm}^{-1}$  što je tipično za silikate (Slika 5.27). Karakteristične vrpce na oko  $3620 \text{ cm}^{-1}$  (rastezanje strukturnih hidroksilnih grupa),  $915 \text{ cm}^{-1}$  (Al-OH-Al deformacija) i na oko  $750 \text{ cm}^{-1}$  (Al-O-Si vibracije) upućuju na dioktaedarske 2:1 minerale glina. Vrpca na oko  $830 \text{ cm}^{-1}$  (Al-Mg-OH deformacija) indicira ulazak nešto  $\text{Mg}^{2+}$  u strukturu oktaedarskog sloja u kojem dominira  $\text{Al}^{3+}$ . Također se vide vrpce Al-O-Si deformacije na oko  $520 \text{ cm}^{-1}$  i Si-O-Si deformacija na oko  $465 \text{ cm}^{-1}$  koje se



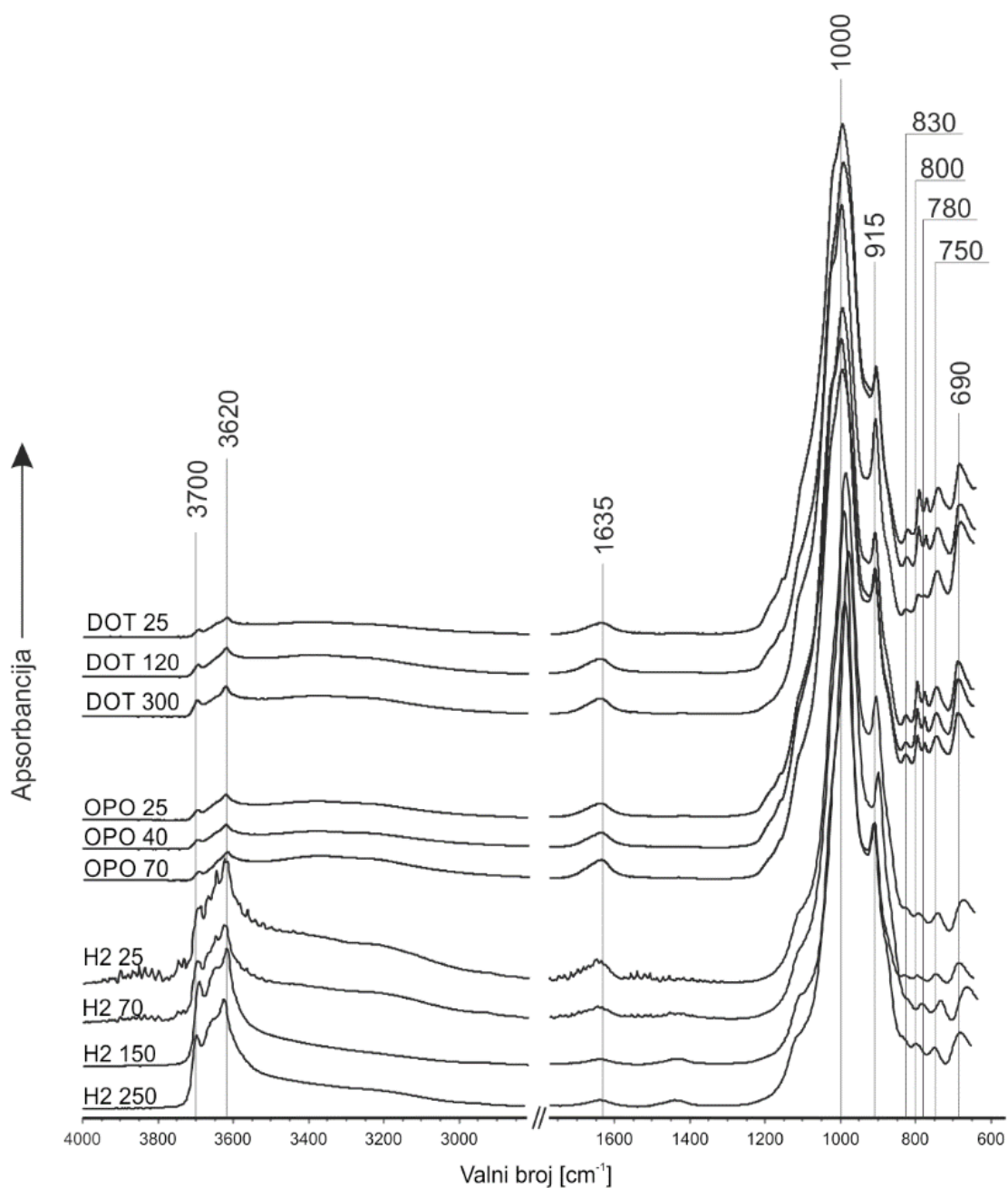
odnose na tetraedarski sloj u kojem je nešto  $\text{Si}^{4+}$  kationa zamijenjeno s  $\text{Al}^{3+}$ . Kaolinit je potvrđen na svim uzorcima, osim na onima iz LZB profila, zbog vidljive vrpce na oko  $3700\text{ cm}^{-1}$  (rastezanja unutarnjih  $\text{OH}^-$  grupa). Kod uzoraka kod kojih je prisustvo klorita potvrđeno rendgenskom difrakcijom vidljiva je mala vrpca na oko  $650\text{ cm}^{-1}$  koja upućuje na njihov trioktaedarski karakter, međutim, to nije potvrđeno prisustvom vrpce na oko  $3550\text{ cm}^{-1}$  tj. u regiji rastezanja strukturnih  $\text{OH}^-$  grupa. Kvarc koji zaostaje u frakciji manjoj od  $2\text{ }\mu\text{m}$  vidljiv je na karakterističnom paru vrpca na  $800$  ( $795$ ) i  $780\text{ cm}^{-1}$ . Široka vrpca adsorbirane vode pojavljuje se na oko  $3400\text{ cm}^{-1}$  kao i nešto oštrija vrpca na oko  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Mala vrpca na oko  $1430\text{ cm}^{-1}$ , izraženija na uzorcima tala, može upućivati na  $\text{NH}_4^+$  u međuslojnom prostoru 2:1 minerala glina. Također je moguće da vrpce na oko  $1635$  i  $1430\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na organsku tvar u međuslojnim prostorima, s obzirom da mogu označavati i veze u aromatskim ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ) i alifatskim ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ) spojevima.

FTIR spektri uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima potvrđuju kaolinit u svim uzorcima, prisustvom vrpce na oko  $3700\text{ cm}^{-1}$  (rastezanja unutarnjih  $\text{OH}^-$  grupa) (Slika 5.28). Kao i kod uzoraka iz profila na miocenskim laporima, vide se vrpce karakteristične za dioktaedarske 2:1 minerale glina, kao i prisustvo kvarca u frakciji glina na paru vrpca  $800$  i  $780\text{ cm}^{-1}$ . Također se i na ovim uzorcima može govoriti o ionskim izmjenama u (di)oktaedarskom sloju zbog prisustva vrpce na oko  $830\text{ cm}^{-1}$  koja označava Al-Mg-OH deformaciju.

Ni na jednom ni na drugom setu uzoraka nisu vidljive značajne razlike unutar pojedinih profila između uzoraka sedimenta i uzoraka tla.



Slika 5.27. FTIR spektri frakcije  $<2 \mu\text{m}$  uzorka zasićenih  $\text{Ca}^{2+}$  vršnih (A) horizonata tla (a) i miocenskih lapora (b) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)



Slika 5.28. FTIR spektri frakcije  $<2 \mu\text{m}$  uzoraka zasićenih  $\text{Mg}^{2+}$  iz profila na pliokvartarnim sedimentima

### 5.2.6. Naboj sloja bubrećih minerala glina u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (frakcija <math><0,2 \mu\text{m}</math>)

S obzirom na dokazanih više vrsta bubrećih minerala u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (smektit, vermikulit te hidroksi-interstratificirani minerali sa smektitnim ili vermikulitnim slojevima), mjereni naboj sloja označava prosječnu vrijednost naboja svih bubrećih slojeva i kao takav ne može se koristiti za determinaciju minerala glina u uzorku. Međutim, osnovna ideja je bila promatrati promjene unutar profila i usporediti vrijednosti s determiniranim sadržajem minerala glina u uzorcima. Apsolutne vrijednosti mjenog naboja sloja su u rasponu od 0,50 do 0,68 po formulskoj jedinici (p.f.j.) (Tablica 5.8). Treba napomenuti da se ovom metodom mjeri i naboj smektitnih i vermikulitnih slojeva u hidroksi-interstratificiranim mineralima.

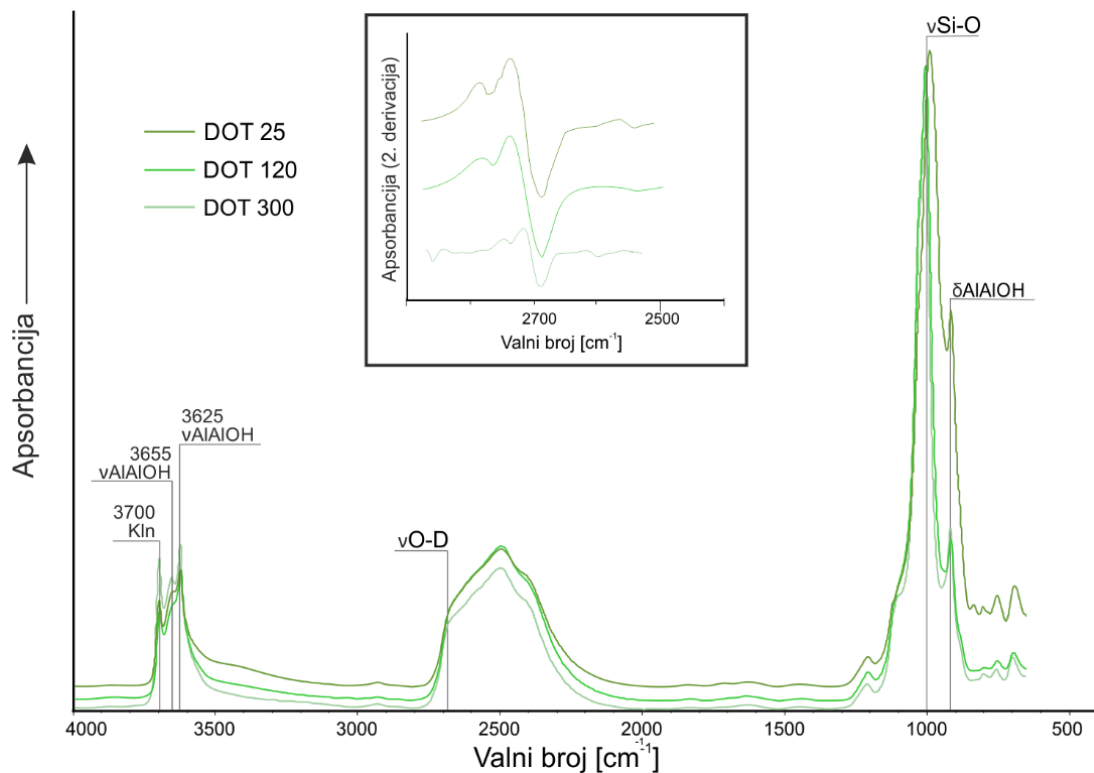
Tablica 5.8. Apsolutne vrijednosti mjenog naboja bubrećih slojeva u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima

UZORAK	NABOJ SLOJA (p.f.j.)
DOT 25	0,66
DOT 120	0,63
DOT 300	0,61
OPO 25	0,59
OPO 40	0,58
OPO 70	0,50
H2 25	0,64
H2 70	0,66
H2 150	0,68
H2 250	0,59

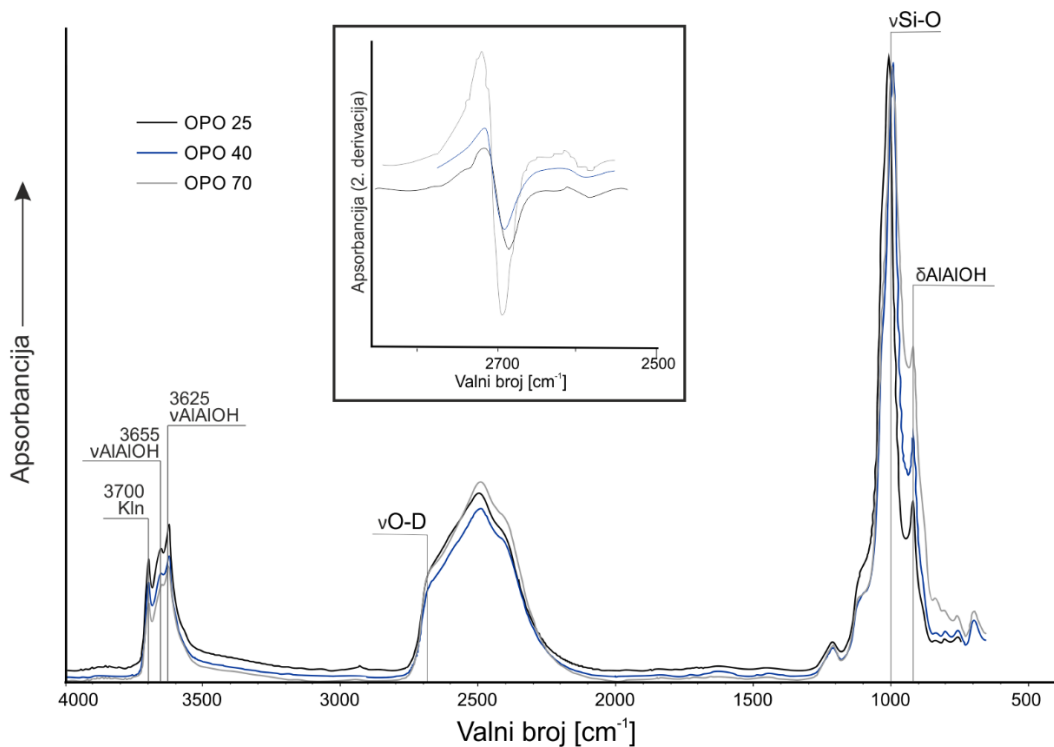
p.f.j.: po formulskoj jedinici

Prosječni apsolutni naboj sloja smanjuje se s dubinom u profilima na lokacijama Oporovec i Dotršćina, dok je kod profila na Horvatovcu također najmanji u najdubljem dijelu pliokvartarnog sedimenta, iako površinski uzorci ne prate ravnomjeran trend povećanja.

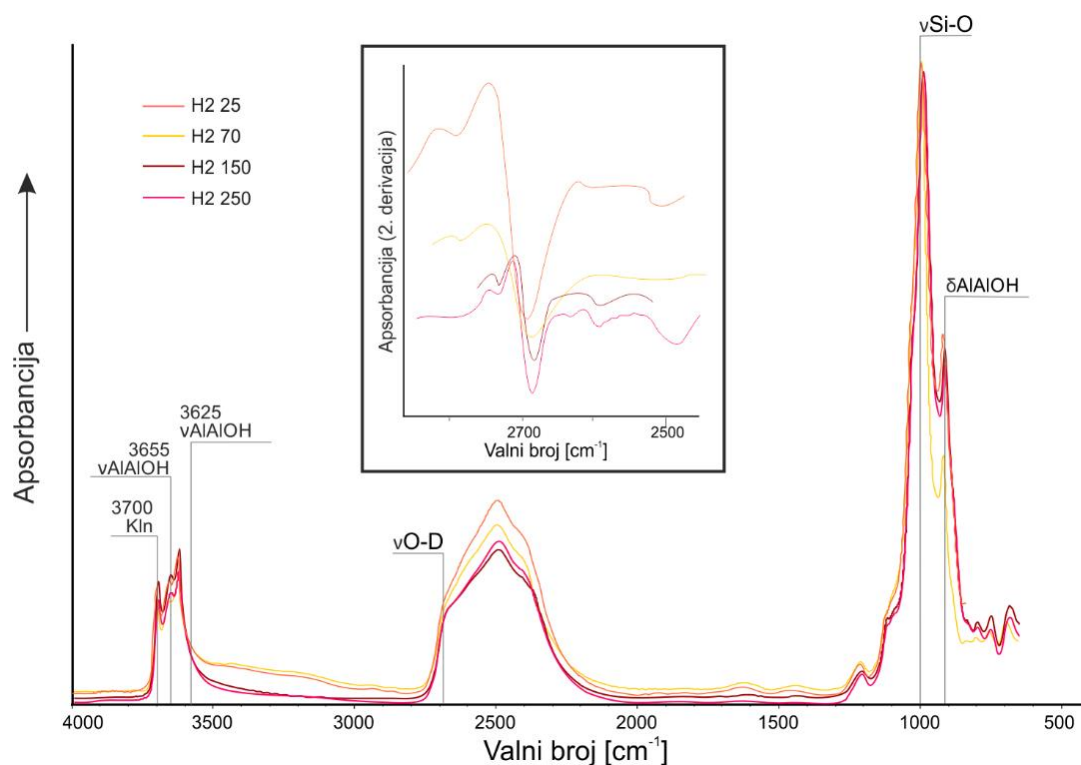
Oblik vrpce rastezanja O-D i činjenica da sama vrpca nije potpuno razlučena od ostalih vrpca u ovoj spektralnoj regiji, može upućivati i na nešto illitnih interstratifikacija u bubrećim slojevima, međutim, moguće je i da je posljedica male veličine čestica (<math><0,2 \mu\text{m}</math>) korištene u analizi (KULIGIEWICZ i sur., 2018) (Slike 5.29, 5.30 i 5.31).



Slika 5.29. FTIR-ATR spektri frakcije  $<0,2 \mu\text{m}$  uzoraka iz profila Dotrščina zasićenih  $\text{Mg}^{2+}$  izmjenjivim kationima i  $\text{D}_2\text{O}$  pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit; v: vrpca rastezanja;  $\delta$ : vrpca savijanja)



Slika 5.30. FTIR-ATR spektri frakcije  $<0,2 \mu\text{m}$  uzoraka iz profila Oporovec zasićenih  $\text{Mg}^{2+}$  izmjenjivim kationima i  $\text{D}_2\text{O}$  pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit; v: vrpca rastezanja;  $\delta$ : vrpca savijanja)



Slika 5.31. FTIR-ATR spektri frakcije  $<0,2 \mu\text{m}$  uzorka iz profila Horvatovac zasićenih  $\text{Mg}^{2+}$  izmjenjivim kationima i  $\text{D}_2\text{O}$  pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit;  $\nu$ : vrpca rastezanja;  $\delta$ : vrpca savijanja)

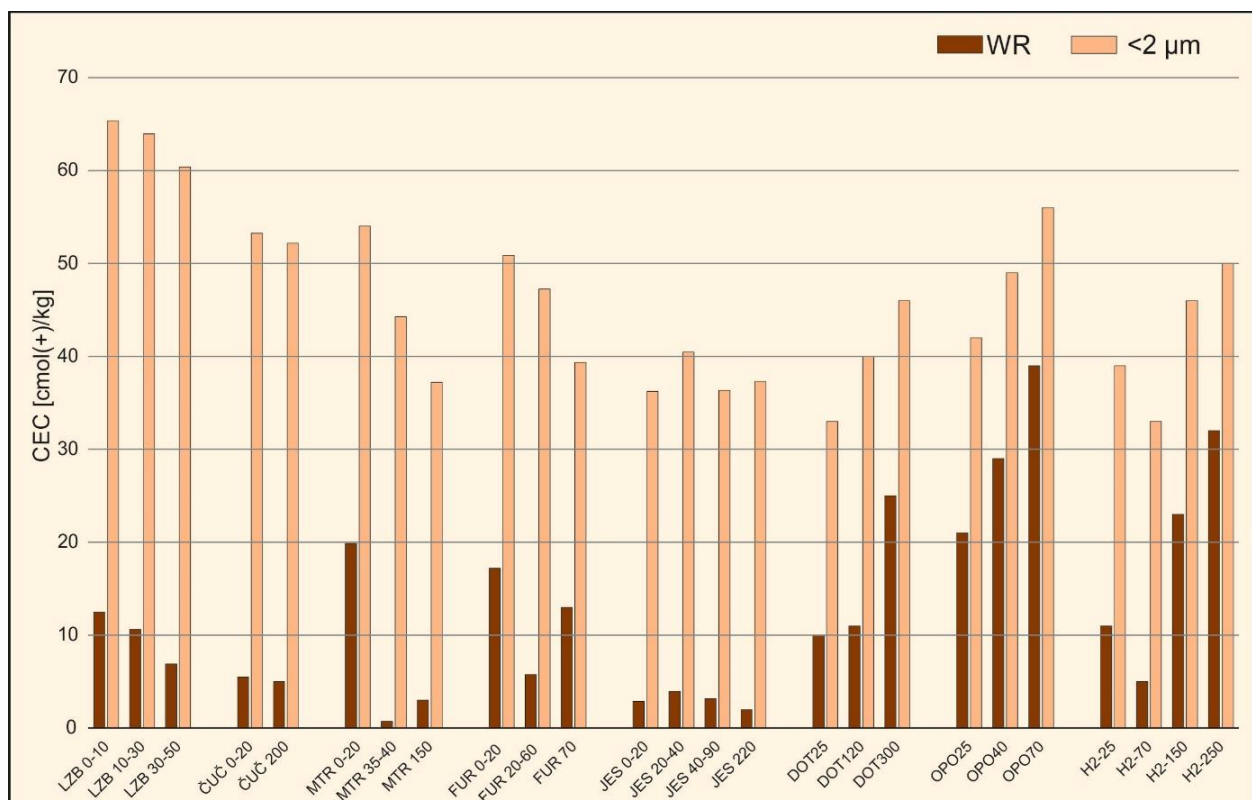
### 5.3. Rezultati kemijskih analiza

#### 5.3.1. Kapacitet kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske izmjene u ukupnim uzorcima iz profila na laporima kreće se u rasponu od 1  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (MTR 35-40) do 13  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (FUR 70) u samim laporima (Slika 5.32, Tablica 5.9). U uzorcima tla, vrijednosti su nešto veće i zauzimaju raspon od 3  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (JES 0-20 i JES 40-90) do 20  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (MTR 0-20). Izdvajanjem frakcije manje od  $2 \mu\text{m}$ , nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i slobodnih Fe oksida, vrijednosti CEC-a se povećavaju i iznose od 37  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (MTR 150 i JES 220) do 60  $\text{mol}(+)/\text{kg}$  (LZB 30-50) za lapore i od 36  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (JES 0-20 i JES 40-90) do 65  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (LZB 0-10) za uzorke horizonata tla.

Uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima generalno pokazuju nešto veće vrijednosti CEC-a mjenjenog na ukupnim uzorcima (Slika 5.32, Tablica 5.9). Vrijednosti iznose od 23  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (H2 150) do 39  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (OPO 70) za uzorke samog sedimenta i od 5  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (H2 70) do 29  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  u uzorcima tla. Primjetan je trend smanjenja CEC-a

prema površini profila. U frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$ , nakon tretmana za uklanjanja karbonata, organske tvari i slobodnih Fe oksida, vrijednosti CEC su veće i kreću se u rasponu od 46  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (DOT 300 i H2 150) do 56  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (OPO 70) u uzorcima pliokvartarnog sedimenta. Ponovno postoji trend smanjenja CEC-a prema površini profila pa je CEC u uzorcima tla od 33 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (DOT 25 i H2 70) do 49  $\text{cmol}(+)/\text{kg}$  (OPO 40).



Slika 5.32. Grafički prikaz i usporedba vrijednosti kapaciteta kationske izmjene (CEC) ukupnih (WR – „whole rock“) uzoraka i uzoraka frakcije <2  $\mu\text{m}$  nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i slobodnih Fe oksida

Tablica 5.9. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene (CEC) za ukupne uzorke i frakcije uzoraka &lt;math&gt;&lt;2 \mu\text{m}&lt;/math&gt;

UZORAK	CEC (ukupni uzorak) [cmol(+)/kg]	CEC (frakcija <math><2 \mu\text{m}</math>) [cmol(+)/kg]
LZB 0-10	12	65
LZB 10-30	11	64
LZB 30-50	7	60
ČUČ 0-20	6	53
ČUČ 200	5	52
MTR 0-20	20	54
MTR 35-40	1	44
MTR 150	3	37
FUR 0-20	17	51
FUR 20-60	6	47
FUR 70	13	39
JES 0-20	3	36
JES 20-40	4	40
JES 40-90	3	36
JES 220	2	37
DOT 25	10	33
DOT 120	11	40
DOT 300	25	46
OPO 25	21	42
OPO 40	29	49
OPO 70	39	56
H2 25	11	39
H2 70	5	33
H2 150	23	46
H2 250	32	50

### 5.3.2. Kemijski sastav uzoraka

#### 5.3.2.1. Glavni (makro-) elementi u uzorcima iz profila na miocenskim sedimentima

U kemijskom sastavu miocenskih lapora i glinovitog vapnenca CaO dominira (od 27,46 % FUR do 40,59 % ČUČ) u svim profilima osim onom na lokaciji Jesenovc (7,56 %) (Tablica 5.10) na kojem je i kalcimetrija pokazala najnižu količinu karbonata. U samim sedimentima zatim količinski slijede SiO<sub>2</sub> (od 16,31 % ČUČ do 47,82 % JES), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (od 3,60 % ČUČ do 15,16 % JES), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (od 1,31 % ČUČ do 5,18 % JES) i MgO (od 0,73 % ČUČ do 4,69 % JES).



Tablica 5.10. Kemijski sastav oksida glavnih elemenata cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima

	<i>Granice detekcije</i>	LZB 0-10	LZB 10-30	LZB 30-50	ČUČ 0-20	ČUČ 200	MTR 0-20	MTR 35-40	MTR 150	FUR 0-20	FUR 20-60	FUR 70	JES 0-20	JES 20-40	JES 40-90	JES 220
	%															
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,01	28,91	26,93	23,97	23,39	16,31	52,46	20,78	22,34	45,04	25,05	26,64	38,66	42,48	41,01	47,82
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01	8,12	8,30	7,30	4,95	3,60	15,14	5,74	5,82	14,83	8,51	8,38	12,53	13,85	13,82	15,16
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,04	3,83	3,91	3,04	2,07	1,31	6,76	2,43	2,34	5,97	3,25	3,31	4,73	4,84	5,39	5,18
<b>MgO</b>	0,01	2,08	2,20	2,26	0,81	0,73	1,44	1,73	2,20	1,57	1,41	1,70	3,93	4,04	3,69	4,69
<b>CaO</b>	0,01	25,78	27,4	30,56	28,28	40,59	3,99	34,58	33,79	9,03	29,54	27,46	13,18	12,56	13,9	7,56
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,01	0,27	0,27	0,26	0,32	0,24	0,76	0,30	0,30	0,60	0,33	0,40	0,81	0,91	0,92	1,07
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,01	1,38	1,49	1,33	0,82	0,69	1,8	0,88	0,91	2,19	1,40	1,32	2,33	2,48	2,51	2,86
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,01	0,35	0,36	0,33	0,25	0,18	0,87	0,28	0,29	0,72	0,35	0,36	0,59	0,64	0,60	0,70
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,12	0,07	0,08	0,20	0,12	0,11	0,09	0,10	0,12	0,09	0,09	0,14	0,11	0,11	0,12
<b>MnO</b>	0,01	0,09	0,08	0,08	0,05	0,04	0,09	0,04	0,04	0,11	0,07	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,002	0,025	0,04	0,017	0,006	0,005	0,016	0,006	0,006	0,015	0,009	0,009	0,012	0,014	0,013	0,015
<b>TOT/C</b>	0,02	7,06	6,7	7,61	12,56	9,79	3,14	8,51	8,73	4,3	7,03	7,99	6,23	3,75	3,66	3,28
<b>TOT/S</b>	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,03	0,04	0,03	0,43	0,03	0,02	0,03	0,03	<0,02	<0,02	0,03
<b>LOI</b>	-5,1	28,80	28,70	30,60	38,60	35,90	16,40	33,00	31,70	19,60	29,80	30,10	22,80	17,80	17,70	14,50
<b>Sum</b>		99,85	99,84	99,84	99,80	99,71	99,84	99,89	99,88	99,85	99,88	99,88	99,83	99,82	99,83	99,80

Tablica 5.11. Kemijski sastav elemenata u tragovima cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima

	Granice detekcije	LZB 0-10	LZB 10-30	LZB 30-50	ČUČ 0-20	ČUČ 200	MTR 0-20	MTR 35-40	MTR 150	FUR 0-20	FUR 20-60	FUR 70	JES 0-20	JES 20-40	JES 40-90	JES 220
	%															
<b>Ag</b>	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<b>As</b>	0.5	33.5	26	28.5	6.1	3.8	27	10.1	10.3	16.4	9.8	10.7	6.8	6.6	4.8	3.7
<b>Au</b>	0.5	1.1	0.9	<0.5	4.8	0.6	4.3	<0.5	0.8	2.5	1.5	1.2	0.9	1.6	2.3	1.8
<b>Ba</b>	1	222	228	223	275	210	389	188	179	408	276	279	384	412	402	605
<b>Be</b>	1	1	2	2	2	<1	3	<1	<1	3	2	<1	2	4	2	2
<b>Bi</b>	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	<0.1	0.4	0.1	0.2	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4
<b>Cd</b>	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
<b>Cu</b>	0.1	20.4	19.9	17.7	16	10.7	37	17.6	19.7	33.6	25.6	23.3	26	24.9	29.2	28.2
<b>Ga</b>	0.5	9.6	9.6	8	5.3	3.7	19.9	6.3	6.1	18.5	9.7	9.9	15.7	16.7	16.9	19.2
<b>Hf</b>	0.1	2.3	1.9	1.8	1.6	1.5	6	1.3	1.3	4.4	1.5	1.8	3.7	4.2	2.9	3.9
<b>Hg</b>	0.01	0.06	0.12	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06
<b>Mo</b>	0.1	0.4	0.6	0.5	0.7	0.4	0.4	0.1	0.3	0.3	<0,1	0,2	0,6	0,4	0,4	0,4
<b>Nb</b>	0.1	7.5	7	6,3	4,9	3,7	15,6	4,5	4,6	13,7	6,4	6,8	11,7	12,8	11,9	14,1
<b>Ni</b>	20	199	270	148	45	35	65	33	31	70	44	42	51	55	62	61
<b>Pb</b>	0.1	13,4	13,9	10	15,7	5,9	25,6	8	9,2	21,5	12,2	13	18,9	15,5	19,2	17,9
<b>Rb</b>	0.1	61,7	70,2	60,7	49,1	35,9	104,9	42,1	45,1	118,7	68,2	65,7	109,4	114,5	116,3	134,3
<b>Sb</b>	0.1	0,6	0,6	0,5	0,4	0,1	0,5	0,2	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
<b>Sc</b>	1	8	9	8	5	4	16	6	6	14	9	8	12	12	13	14
<b>Se</b>	0.5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<b>Sn</b>	1	2	2	2	2	<1	3	1	1	3	2	2	3	3	3	4
<b>Sr</b>	0.5	459,4	507,8	608,2	1214,2	2021,1	113,9	353	361,2	124,8	305,4	317,3	172,2	180,1	187,9	175,8
<b>Ta</b>	0.1	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	1,1	0,4	0,3	0,9	0,5	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Th</b>	0.2	6,5	7,4	5,4	4,3	3,4	13	5,1	5,3	12,4	7,4	7,2	10,5	11,1	11,4	12,1
<b>Tl</b>	0.1	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
<b>U</b>	0.1	2,1	1,8	1,6	2,2	2,6	2,5	1,5	2,2	2,1	2,1	1,4	2,2	2,2	2	3
<b>V</b>	8	62	64	62	46	38	127	53	51	116	67	64	95	107	105	120
<b>W</b>	0.5	1,4	1,6	1,9	0,9	1,1	2,1	0,7	0,9	2,2	1,4	1,1	1,9	2	2,1	2,2
<b>Y</b>	0.1	19,2	15,5	16,3	13,2	10,6	36,5	12,5	13	29,3	16	16,6	23,9	24,4	23	26,2
<b>Zn</b>	1	43	41	38	45	25	72	27	29	67	44	43	66	65	77	76
<b>Zr</b>	0.1	84,1	68,4	64,9	64,1	58,3	234,8	47,7	52,5	163,1	54,9	65,7	140,7	147,8	111,7	151,8

Tablica 5.12. Kemijski sastav elemenata rijetkih zemalja cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima

	<i>Granice detekcije</i>	<b>LZB 0-10</b>	<b>LZB 10-30</b>	<b>LZB 30-50</b>	<b>ČUČ 0-20</b>	<b>ČUČ 200</b>	<b>MTR 0-20</b>	<b>MTR 35-40</b>	<b>MTR 150</b>	<b>FUR 0-20</b>	<b>FUR 20-60</b>	<b>FUR 70</b>	<b>JES 0-20</b>	<b>JES 20-40</b>	<b>JES 40-90</b>	<b>JES 220</b>
	<b>ppm</b>															
<b>La</b>	0,1	20,1	17	17	14,8	11,2	43,7	14,8	15,2	39	20,8	21,6	30	31,4	30,9	34
<b>Ce</b>	0,1	37,6	33,7	31,3	25,7	17,6	83,6	27,4	27,9	72,8	39,5	39,6	57,7	61,5	59,7	65,4
<b>Pr</b>	0,02	4,55	3,94	3,82	3,2	2,47	10,17	3,39	3,38	8,72	4,73	4,78	6,84	7,21	7,03	7,87
<b>Nd</b>	0,3	16,9	14,7	14,2	11,5	9,2	37,6	12,8	12,8	32,1	17,8	17,5	25,5	27	26,5	29,4
<b>Sm</b>	0,05	3,42	2,95	2,93	2,31	1,8	7,46	2,4	2,59	6,34	3,37	3,45	4,84	5,07	4,96	5,66
<b>Eu</b>	0,02	0,7	0,58	0,62	0,47	0,39	1,59	0,55	0,53	1,27	0,74	0,73	1,01	1,1	1,03	1,17
<b>Gd</b>	0,05	3,28	2,81	3,02	2,38	1,9	6,98	2,47	2,44	5,66	3,16	3,27	4,53	4,69	4,65	5,19
<b>Tb</b>	0,01	0,51	0,46	0,47	0,37	0,29	1,09	0,37	0,35	0,87	0,47	0,48	0,69	0,73	0,7	0,8
<b>Dy</b>	0,05	2,99	2,69	2,7	2,25	1,76	6,34	2,14	2,09	5,04	2,75	2,86	4,03	4,11	4,16	4,69
<b>Ho</b>	0,02	0,65	0,56	0,55	0,44	0,36	1,29	0,41	0,43	0,97	0,56	0,54	0,81	0,81	0,8	0,93
<b>Er</b>	0,03	1,82	1,53	1,53	1,3	1,06	3,62	1,3	1,25	2,94	1,6	1,59	2,39	2,43	2,33	2,66
<b>Tm</b>	0,01	0,25	0,23	0,22	0,18	0,14	0,51	0,18	0,17	0,4	0,23	0,22	0,32	0,36	0,34	0,37
<b>Yb</b>	0,05	1,56	1,35	1,42	1,18	0,92	3,29	1,16	1,11	2,66	1,44	1,52	2,18	2,21	2,23	2,49
<b>Lu</b>	0,01	0,26	0,22	0,21	0,17	0,13	0,51	0,17	0,17	0,4	0,21	0,22	0,31	0,33	0,33	0,35
<b>Eu/Eu* (Ch)</b>		0,64	0,61	0,64	0,61	0,64	0,67	0,69	0,64	0,65	0,69	0,66	0,66	0,69	0,65	0,66
<b>Ce/Ce* (Ch)</b>		0,95	1,00	0,94	0,90	0,81	0,96	0,94	0,94	0,96	0,96	0,94	0,97	0,99	0,98	0,97
<b>Eu/Eu* (UCC)</b>		0,91	0,87	0,90	0,87	0,91	0,96	0,98	0,91	0,92	0,98	0,94	0,94	0,98	0,93	0,94
<b>Ce/Ce* (UCC)</b>		0,93	0,97	0,91	0,88	0,79	0,93	0,91	0,92	0,93	0,94	0,92	0,95	0,96	0,95	0,94
<b>LREE/HREE (+Y) (Ch)</b>		3,08	3,07	3,00	3,05	2,92	3,34	3,29	3,39	3,65	3,61	3,61	3,54	3,60	3,60	3,56
<b>LREE/HREE (+Y) (UCC)</b>		0,74	0,73	0,73	0,73	0,71	0,80	0,79	0,81	0,86	0,86	0,86	0,84	0,85	0,85	0,84

Kod profila LZB i JES kemijski sastav vrlo malo varira između matičnog supstrata i horizonata tla, dok je u ostalim profilima izraženo smanjenje količine CaO u horizontima tla i relativno povećanje SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O. Općenito, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima najviše u A horizontima MTR (15,14 %) i FUR profila (14,83 %) te u cijelom JES profilu (12,53-15,16 %). Za Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrijedi isto: MTR 0-20 (6,76 %), FUR 0-20 (5,97 %) i JES profil (4,73 – 5,39 %), dok je količina MnO niska u svim uzorcima (0,04 – 0,11 %), iako je relativno povećanje u odnosu na matični supstrat primijećeno u uzorcima tla s lokacija Markuševčka Trnava i Furdini.

#### 5.3.2.2. Glavni (makro-) elementi u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima

Kemijski sastav uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima pokazuje veću ujednačenost unutar i između profila (Tablica 5.13). Dominira SiO<sub>2</sub> (od 54,91 % u DOT 300 do 68,58 % u DOT 25), a slijede Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (od 12,75 % u DOT 25 do 18,59 % u H2 250) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (od 3,82 % u DOT 25 do 6,62 % u DOT 300). Koncentracije oksida ostalih kemijskih elemenata ne prelaze 2 %. Profili Dotrščina i Oporovec pokazuju relativno smanjenje u količini željeza u vršnim uzorcima, dok je relativno smanjenje aluminija prema površini vidljivo u svim profilima.

Tablica 5.13. Kemijski sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima

	DOT 25	DOT 120	DOT 300	OPO 25	OPO 40	OPO 70	H2 25	H2 70	H2 150	H2 250	
<b>MAKROELEMENTI</b>	SiO <sub>2</sub>	68,58	61,75	54,91	66,53	61,75	59,24	64,71	68,13	62,43	57,65
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,75	14,00	16,12	12,94	14,89	16,80	14,43	14,19	16,49	18,59
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,82	6,01	6,62	3,86	4,82	5,16	5,57	4,31	4,93	5,15
	MgO	0,81	1,09	1,66	0,59	0,73	1,20	1,01	1,16	0,71	0,97
	CaO	0,47	0,51	1,58	0,29	0,34	0,47	0,67	0,67	0,49	0,61
	Na <sub>2</sub> O	1,20	1,00	1,58	0,90	0,69	0,60	1,09	1,30	0,59	0,64
	K <sub>2</sub> O	1,54	1,79	1,22	1,61	1,70	1,95	1,78	1,88	1,42	1,60
	TiO <sub>2</sub>	1,26	1,11	1,37	1,20	1,11	1,00	1,19	1,24	1,17	1,00
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,12	0,12	0,08	0,06	0,08	0,11	0,11	0,02	0,03
	MnO	0,13	0,47	0,01	0,05	0,05	0,08	0,14	0,07	0,03	0,02
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	TOT/S	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
	LOI	6,2	6,2	9,2	6,8	7,4	9,2	8,2	5,6	8,0	9,2
Sum	96,94	94,12	94,44	94,91	93,59	95,84	98,99	98,72	96,35	95,51	
<b>ELEMENTI U TRAGOVIMA</b>	Ba	380	467	215	371	398	467	460	453	409	418
	Co	24,6	45,9	9,94	15	19,2	35,3	29,6	15,2	13,2	10,2
	Hf	7,92	5,62	6,14	6,75	6,35	6,13	5,84	6,06	6,09	6,67
	Nb	24	24,8	24,8	25,3	25,6	23,3	25,5	24,5	25	26,4
	Ni	37,8	50,9	38,3	35,1	46,0	69,2	41,8	39,9	40,2	38,9
	Sc	13,5	14,1	14,4	13,4	15,0	16,3	14,5	13,9	17,1	15,5
	Sr	94	90	135	77	75	78	97	108	66	69
	Ta	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm	<2pm
	V	142	159	152	144	156	157	150	141	159	161
	Y	25,7	25,2	22	22,6	27,1	40,3	26	22	20,2	23,8
	Zr	203	104	134	155	134	122	110	122	127	148
	<b>ELEMENTI RJETKIH ZEMALJA</b>	La	45,4	45,3	40,6	44,6	49,2	65,6	47,7	44,1	38,9
Ce		110	124	63,2	108	114	132	106	91,8	94,5	68,4
Pr		18,3	9,01	12	18,2	14,7	13,9	11,7	16	9,56	12,2
Nd		29,1	30,5	25,4	29,3	35	48,1	34,3	30,2	23,6	28,4
Sm		7,71	8,3	6,38	7,41	8,49	10,7	8,54	7,52	6,61	7,12
Eu		1,06	1,69	0,716	0,895	1,16	1,76	1,3	0,983	0,867	0,911
Gd		6,87	6,06	4,86	5,8	6,11	8,49	6,08	5,35	4,83	5,95
Tb		2,78	4,14	3,7	3,29	4,1	3,58	3,99	3	2,78	3,3
Dy		7,21	11,3	6,25	6,19	6,88	8,65	7,41	5,88	5,72	6,64
Ho		1,1	1,19	1,05	1,16	1,09	1,26	1,21	1,3	0,9	1,18
Er		<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm	<5ppm
Tm		<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm
Yb		1,94	1,96	1,72	1,76	2,13	2,94	1,96	1,58	1,46	1,85
Lu		<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm	<2ppm
Eu/Eu* (Ch)		0,44	0,73	0,39	0,42	0,49	0,56	0,55	0,47	0,47	0,43
Ce/Ce* (Ch)		0,92	1,48	0,69	0,92	1,03	1,06	1,09	0,84	1,19	0,72
Eu/Eu* (UCC)		0,63	1,03	0,56	0,59	0,70	0,80	0,78	0,67	0,67	0,61
Ce/Ce* (UCC)	0,90	1,45	0,67	0,89	1,00	1,03	1,06	0,81	1,15	0,70	
LREE/HREE (+Y) (Ch)	4,76	3,20	3,14	4,42	3,84	4,44	3,58	4,33	4,02	3,49	
LREE/HREE (+Y) (UCC)	1,21	0,87	0,82	1,11	1,00	1,15	0,96	1,11	1,03	0,93	

### 5.3.2.3. Elementi u tragovima i elementi rijetkih zemalja u istraživanim uzorcima

Ne uočavaju se značajna odstupanja u koncentracijama elemenata u tragovima unutar ni između profila za oba seta uzoraka (Tablice 5.11 i 5.13), a ona kod uzoraka iz profila na miocenskim laporima, vezana su za sadržaj karbonata, što je npr. slučaj kod varijacija u količini Sr. Neke od dobivenih vrijednosti korištene su u određivanju porijekla materijala.

Kod elemenata rijetkih zemalja uočavaju se razlike između seta uzoraka iz profila na miocenskim laporima i seta uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima (Tablice 5.12 i 5.13). Uzorci iz profila na miocenskim laporima pokazuju negativnu europijevu anomaliju za vrijednosti normalizirane na hondrit (0,61 – 0,69), dok su za isti set uzoraka vrijednosti cerijeve anomalije od blago negativnih do 1 (0,81 – 1,00). Kod pliokvartarnih uzoraka za vrijednosti normalizirane na hondrit, europijeva anomalija je negativna (0,39 – 0,73), a cerijeva anomalija pokazuje široki raspon (0,69 – 1,48). Europijeva anomalija (vrijednosti normalizirane na gornju kontinentalnu koru) je za uzorke iz profila na miocenskim laporima blago negativna (0,87 – 0,98), kao i cerijeva anomalija (0,79 – 0,97). Kod uzoraka na pliokvartarnim sedimentima Eu anomalija (za vrijednosti normalizirane na gornju kontinentalnu koru) je negativna kod većine uzoraka (0,56 – 0,80), osim kod uzorka DOT 120 (1,03). Cerijeva anomalija u ovom slučaju ponovno ima široki raspon vrijednosti (0,67 – 1,45), s time da je pozitivna za uzorke DOT 120 (1,45), H2 25 (1,06) i H2 150 (1,15).

### 5.3.3. Geokemijski indeksi trošenja

Geokemijski indeksi trošenja uglavnom pokazuju male razlike u vrijednostima unutar profila i vrlo slične trendove za sve profile. CIA vrijednosti kreću se između 75 – 82 za uzorke iz profila na miocenskim laporima te pokazuju relativno uniformne vrijednosti unutar samih profila (Tablica 5.14). Za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima raspon iznosi 79 – 87, s višim vrijednostima kod uzoraka samih pliokvartarnih sedimenata iz profila Horvatovac te kod svih uzoraka iz profila Oporovec, dok profil Dotrščina pokazuje vrijednosti sličnije profilima na miocenskim laporima. Također, profili Oporovec i Horvatovac na pliokvartarnim sedimentima pokazuju veće razlike između samog sedimenta i naliježućih tala. Kod profila na miocenskim laporima Laz Bistrički, Markuševačka Trnava i Furdini vidi se rast CIA vrijednosti prema vršnim horizontima tla, dok su kod ostalih profila na laporima vrijednosti uniformne duž profila. Što se tiče profila na pliokvartarnim sedimentima, profili Oporovec i Horvatovac pokazuju niže vrijednosti u uzorcima tla nego u sedimentu, dok se kod profila Dotrščina ne pokazuju izražene razlike.

CIW i PIA vrijednosti imaju vrlo slične trendove, kreću se u rasponima 88 – 94 i 86 – 93 za uzorke iz profila na miocenskim laporima, te između 84 – 94 i 82 – 93 za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima. Ovi indeksi ne pokazuju vidljive razlike između setova uzoraka iz profila na miocenskim laporima i uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima, iako su otprilike zadržani trendovi unutar samih profila.

Tablica 5.14. Izračunate vrijednosti geokemijskih indeksa trošenja

UZORAK	Kemijski indeks trošenja					
	CIA	CIW	PIA	CPA	WIP	ICV
<b>LZB 0-10</b>	81	94	93	97	21	5
<b>LZB 10-30</b>	80	94	93	97	22	4
<b>LZB 30-50</b>	80	93	92	97	21	4
<b>ČUČ 0-20</b>	77	89	87	94	14	6
<b>ČUČ 200</b>	75	88	86	94	11	6
<b>MTR 0-20</b>	82	91	90	95	30	4
<b>MTR 35-40</b>	80	91	89	95	16	5
<b>MTR 150</b>	79	91	89	95	18	5
<b>FUR 0-20</b>	81	93	91	96	31	4
<b>FUR 20-60</b>	81	93	92	96	20	4
<b>FUR 70</b>	80	91	90	95	21	4
<b>JES 0-20</b>	76	89	86	94	42	4
<b>JES 20-40</b>	76	88	86	94	45	4
<b>JES 40-90</b>	76	88	86	94	44	4
<b>JES 220</b>	75	88	85	93	52	4
<b>DOT 25</b>	80	88	87	91	28	6
<b>DOT 120</b>	81	90	89	93	29	5
<b>DOT 300</b>	79	84	82	91	33	4
<b>OPO 25</b>	82	92	91	94	24	6
<b>OPO 40</b>	85	94	93	96	24	5
<b>OPO 70</b>	85	94	93	97	27	4
<b>H2 25</b>	80	89	88	93	30	5
<b>H2 70</b>	79	88	86	92	33	5
<b>H2 150</b>	87	94	93	97	21	4
<b>H2 250</b>	87	94	93	97	24	4

CPA pokazuje najuži raspon vrijednosti; 93 – 97 za uzorke iz profila na miocenskim laporima i 91 – 97 za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima. Također su zadržani trendovi unutar profila, no ne razlučuju se profili na miocenskim laporima od profila na pliokvartarnim sedimentima.

WIP je korišten jer izbjegava efekt mobilnosti, odnosno akumulacije aluminija. Kreće se od 11 – 21 za uzorke iz profila na miocenskim laporima, s iznimkom profila Jesenovec kod kojeg su vrijednosti 42 – 52 i koji pokazuje najmanji intenzitet trošenja. Za uzorke iz profila na

pliokvartarnim sedimentima vrijednosti iznose 21 – 33 što bi značilo da generalno imaju geokemijski potpis nižeg intenziteta trošenja od profila na miocenskim laporima.

#### 5.3.4. Omjeri/mobilnost elemenata

Zbog činjenice da je mobilnost kemijskih elemenata ovisna, između ostalog, i o intenzitetu procesa trošenja, alkalijski i zemnoalkalijski elementi su, kao pretpostavljeno najmobilniji, uspoređivani s koncentracijama pretpostavljeno nemobilnih elemenata, aluminijska i titanijeva.

Omjeri elemenata osjetljivih na trošenje korišteni su kako bi se vidjeli trendovi među profilima i usporedile vrijednosti za sedimente u podini i vršne horizonte tla (Tablica 5.15). Omjeri Na/Ti su niži u uzorcima tla nego u uzorcima miocenskih lapora, dok su kod profila Oporovec i Horvatovac omjeri viši u uzorcima tla. Omjeri Ca/Ti daju veće vrijednosti za sediment nego za tlo kod svih uzoraka. Apsolutne vrijednosti su značajno veće kod uzoraka iz profila na miocenskim laporima što je očekivano s obzirom na sadržaj karbonata. Omjeri Al/Na generalno su neznatno viši u tlima nego u miocenskim laporima, isto tako i u profilu Dotrščina, dok su izraženo viši u pliokvartarnim sedimentima od vrijednosti u naliježućim tlima u profilima Oporovec i Horvatovac. Omjeri Al/K viši su u vršnim horizontima tla nego u miocenskim laporima, posebno izraženo kod profila Markuševečka Trnava, dok je trend obrnut u profilima na pliokvartarnim sedimentima, a posebno u profilima Dotrščina i Horvatovac. Omjeri Al/Ti generalno su viši u miocenskim laporima (osim u profilu Laz Bistrički), a također i u pliokvartarnim sedimentima, nego u vršnim horizontima tala. Omjer La/Sm viši je u tlu nego u miocenskim laporima kod svih profila, osim Markuševečka Trnava gdje nema značajne razlike i Furdini gdje je viši u sedimentu. Profili na pliokvartarnim sedimentima svi prate isti trend, vrijednosti su više u samom sedimentu nego u vršnim dijelovima tala.



Tablica 5.15. Izračunati omjeri elemenata osjetljivih na trošenje

UZORAK	Na/Ti	Ca/Ti	Al/Na	Al/K	Al/Ti	La/Sm
LZB 0-10	0,77	73,66	30,07	5,88	23,20	5,88
LZB 10-30	0,75	76,11	30,74	5,57	23,06	5,76
LZB 30-50	0,79	92,61	28,08	5,49	22,12	5,80
ČUČ 0-20	1,28	113,12	15,47	6,04	19,80	6,41
ČUČ 200	1,33	225,50	15,00	5,22	20,00	6,22
MTR 0-20	0,87	4,59	19,92	8,41	17,40	5,86
MTR 35-40	1,07	123,50	19,13	6,52	20,50	6,17
MTR 150	1,03	116,52	19,40	6,40	20,07	5,87
FUR 0-20	0,83	12,54	24,72	6,77	20,60	6,15
FUR 20-60	0,94	84,40	25,79	6,08	24,31	6,17
FUR 70	1,11	76,28	20,95	6,35	23,28	6,26
JES 0-20	1,37	22,34	15,47	5,38	21,24	6,20
JES 20-40	1,42	19,63	15,22	5,58	21,64	6,19
JES 40-90	1,53	23,17	15,02	5,51	23,03	6,23
JES 220	1,53	10,80	14,17	5,30	21,66	6,01
DOT 25	0,95	0,38	10,61	8,27	10,08	5,89
DOT 120	0,90	0,46	13,98	7,80	12,58	5,46
DOT 300	1,15	1,15	10,20	13,25	11,72	6,36
OPO 25	0,74	0,24	14,46	8,02	10,74	6,02
OPO 40	0,62	0,31	21,70	8,77	13,44	5,80
OPO 70	0,60	0,47	28,06	8,61	16,84	6,13
H2 25	0,92	0,56	13,19	8,10	12,10	5,59
H2 70	1,04	0,54	10,94	7,55	11,40	5,86
H2 150	0,50	0,42	28,00	11,60	14,12	5,89
H2 250	0,64	0,62	28,98	11,60	18,63	6,08

### 5.3.5. Promjene kemijskog sastava u uzorcima tala u odnosu na podinski sediment

Kako bi se vidio efekt trošenja i pedogeneze na kemijski sastav uzoraka, izračunate su stvarne promjene koncentracija glavnih elemenata (Tablica 5.16). Kao nemobilni kemijski element odabran je titanij, a faktor promjene mase dobiven je omjerom koncentracije titanija u neizmijenjenom sedimentu promatranog profila (uzorak miocenskog lapora ili pliokvartarnog sedimenta) i koncentracije titanija u uzorku tla ili izmijenjenog sedimenta za koji se računa promjena sastava.

Tablica 5.16. Stvarne promjene količine glavnih elemenata (u postotcima) u uzorcima zahvaćenim trošenjem i pedogenezom (crveno označene vrijednosti: gubitak veći od 5 %; zeleno označene vrijednosti: obogaćenje u odnosu na sediment veće od 5 %)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Suma	faktor Ti
LZB 0-10	13,72	4,88	18,79	-13,22	-20,46	-2,09	-2,17	0,00	41,43	6,07	38,66	-11,26	-5,70	0,94
LZB 10-30	2,99	4,22	17,90	-10,77	-17,81	-4,81	2,69	0,00	-19,79	-8,33	115,69	-14,03	-8,33	0,92
ČUČ 0-20	3,25	-1,00	13,77	-20,11	-49,84	-4,00	-14,43	0,00	20,00	-10,00	-13,60	-22,58	-27,94	0,72
MTR 0-20	-21,72	-13,29	-3,70	-78,18	-96,06	-15,56	-34,07	0,00	-63,33	-25,00	-11,11	-82,75	-66,68	0,33
MTR 35-40	-3,66	2,15	7,55	-18,56	5,99	3,57	0,16	0,00	-6,79	3,57	3,57	7,82	3,58	1,04
FUR 0-20	-15,47	-11,52	-9,82	-53,82	-83,56	-25,00	-17,05	0,00	-33,33	-31,25	-16,67	-67,44	-50,02	0,50
FUR 20-60	-3,28	4,45	0,99	-14,69	10,65	-15,14	9,09	0,00	2,86	-10,00	2,86	1,83	2,86	1,03
JES 0-20	-4,08	-1,94	8,34	-0,58	106,84	-10,19	-3,34	0,00	38,42	35,59	-5,08	86,56	18,68	1,19
JES 20-40	-2,84	-0,08	2,20	-5,78	81,71	-6,98	-5,16	0,00	0,26	9,38	2,08	34,27	9,40	1,09
JES 40-90	0,05	6,35	21,40	-8,21	114,51	0,31	2,39	0,00	6,94	33,33	1,11	42,41	16,70	1,17
DOT 25	35,77	-13,98	-37,26	-46,57	-67,39	-17,26	37,77	0,00	-13,64	851,72	-21,53	-26,74	11,59	1,09
DOT 120	38,92	7,32	12,14	-18,51	-60,31	-21,68	82,25	0,00	16,45	3802,73	5,79	-16,75	23,12	1,24
OPO 25	-6,98	-36,18	-38,06	-58,93	-49,07	23,87	-31,49	0,00	-12,00	-50,53	-34,72	-38,78	-17,97	0,83
OPO 40	-6,13	-20,17	-15,76	-44,74	-34,94	3,24	-21,61	0,00	-25,49	-49,25	-21,80	-27,56	-12,05	0,90
H2 25	-6,12	-35,06	-9,50	-12,48	-8,36	42,67	-6,93	0,00	254,39	652,73	-21,40	-25,45	-13,32	0,84
H2 70	-5,26	-38,82	-32,82	-3,59	-12,17	62,01	-5,98	0,00	221,32	238,89	-30,81	-51,21	-17,14	0,80
H2 150	-7,48	-24,21	-18,08	-36,74	-31,89	-21,57	-24,21	0,00	-34,54	63,22	-20,16	-25,71	-13,82	0,85

Iz dobivenih vrijednosti vidi se da se obogaćenje odnosno akumulacija kemijskih elemenata odnosi najčešće na Fe i Mn i P, dok su gubici najčešći kod alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, a u manjoj mjeri i kod Si i Al.

## 5.3.6. Oksalat topivo željezo i mangan

Koncentracije željeza i mangana topivih u amonijevom oksalatu mjerene su u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima kako bi se vidjela količina slabo kristaliziranih spojeva tih elemenata kakvi se očekuju u takvim inicijalno razvijenim tlima. Ukupna količina oksalat topivog željeza i mangana je mala u odnosu na ukupne koncentracije ovih elemenata (Tablica 5.17), međutim uočava se trend porasta udjela oksalat topivog željeza u odnosu na ukupno željezo u uzorcima tala s obzirom na uzorke pliokvartarnog sedimenta. Za mangan nije uočen takav trend.

Tablica 5.17. Mjerene koncentracije oksalat topivog željeza i mangana i omjer njihovih koncentracija u odnosu na ukupne količine željeza i mangana u uzorcima

UZORAK	Fe <sub>o</sub> [ppm]	Mn <sub>o</sub> [ppm]	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>t</sub>	Mn <sub>o</sub> /Mn <sub>t</sub>
<b>DOT 25</b>	92	13	0,0034	0,0127
<b>DOT 120</b>	126	66	0,0030	0,0180
<b>DOT 300</b>	59	8	0,0013	0,0682
<b>OPO 25</b>	99	3	0,0037	0,0069
<b>OPO 40</b>	88	3	0,0026	0,0074
<b>OPO 70</b>	77	7	0,0021	0,0109
<b>H2 25</b>	81	14	0,0021	0,0126
<b>H2 70</b>	77	4	0,0025	0,0082
<b>H2 150</b>	16	i.g.d.	0,0005	-
<b>H2 250</b>	22	2	0,0006	0,0183

Fe<sub>o</sub>: oksalat topivo Fe; Mn<sub>o</sub>: oksalat topiv Mn; Fe<sub>t</sub>: ukupno Fe; Mn<sub>t</sub>: ukupni Mn  
i.g.d. = ispod granice detekcije

## 6. RASPRAVA

### 6.1. Mineralni sastav i povezanost s procesima trošenja

#### 6.1.1. Mineralni sastav ukupnih uzoraka

U mineralnom sastavu uzoraka miocenskih lapora dominira kalcit čija se količina u većini profila smanjuje u pripadajućim horizontima tla. Prema GRIZELJ i sur. (2017a), kalcit je u miocenskim laporima i glinovitim vapnencima uglavnom biogenog porijekla, s više magnezija u strukturi tijekom taloženja u toplijim periodima.

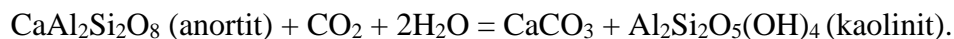
Međumrežni razmak najintenzivnijeg 104 difrakcijskog maksimuma kalcita u slučaju čistog kalcijevog karbonata, varira između 3,03 i 3,06 Å, dok u slučaju ionskih zamjena  $\text{Ca}^{2+}$  s  $\text{Mg}^{2+}$  i ulaska magnezija u strukturu ima niže d vrijednosti (ZHANG i sur., 2010). U istraživanim uzorcima miocenskih lapora i glinovitog vapnenca vrijednosti se kreću od 3,02 u laporu LZB profila do 3,03 Å u ostalim miocenskim podinskim sedimentima. Ipak, prema MACKENZIE i sur. (1983) ovi pomaci ipak ne ukazuju na značajne količine magnezija u strukturi u ispitivanim uzorcima.

Dolomit je detektiran u uzorcima lapora u profilima Markuševčeka Trnava i Furdini te cijelom dubinom profila Jesenovec. Nalazi se, dakle, samo u mlađim laporima i najvjerojatnije je detritičan i to lokalnog porijekla s obzirom da je prisutan u okolnim stijenama mezozojske starosti, a činjenica je da nije dovoljno rezistentan mineral da bi bio transportiran s velikih udaljenosti (GRIZELJ i sur., 2017a). Kao i kalcit, relativno je topiv mineral (DONER i GROSSL, 2002) i, s iznimkom profila Jesenovec u kojem ga ima u značajnim količinama u matičnom supstratu, ne naslijeđuje se u horizontima tla.

Kvarc je prisutan u svim uzorcima iz profila na miocenskim laporima, a s obzirom na njegovu otpornost na kemijsko trošenje predstavlja detritični ostatak ishodišnog materijala, uz napomenu da je najvjerojatnije u siliciklastičnu komponentu lapora ušao kao već pretaloženi dio sedimenta nastao prijašnjim trošenjem. Činjenica da je detektiran i u frakciji manjoj od 2 µm govori o izloženosti mehaničkom trošenju i ukazuje na višestruko pretaloživanje. U uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima kvarc je dominantna mineralna faza, a osim u frakciji manjoj od 2 µm pojavljuje se i u frakciji manjoj od 0,2 µm, no u znatno manjim količinama.

Feldspati su prisutni u svim uzorcima iz profila na miocenskim laporima, a najviše u profilu Jesenovec. Prema položaju najjačeg difrakcijskog maksimuma oko 3,18 – 3,20 Å radi se pretežno o plagioklasima. U uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima feldspati su relativno više zastupljeni, također pretežno plagioklasi, ali se detektiraju i kalijski feldspati

prema difrakcijskom maksimumu oko 3,25 Å, no koji je u svakom slučaju manjeg intenziteta od najjačeg difrakcijskog maksimuma plagioklasa. Feldspati su određeni i u frakcijama manjim od 2 µm za oba seta uzoraka. Prisutnost feldspata i u vršnim dijelovima profila se očekuje u manje trošenim profilima tla (ALLEN i HAJEK, 1989). U profilima Markuševička Trnava i Furdini pokazuje se relativno povećanje njihovog udjela u A horizontima, no to se može objasniti istovremenim smanjenjem relativnog udjela karbonata koji su još manje otporni na trošenje. Unatoč tome, količine feldspata su vrlo male u svim profilima na miocenskim laporima, osim u profilu Jesenovc u kojem su nešto značajnije. Ovaj profil je specifičan s obzirom da je pedološki najrazvijeniji, pokazuje najnapredniju diferencijaciju horizonata, međutim, mineraloški gledano, sastav mu ostaje dosta ujednačen duž cijelog profila i nema puno varijacija između matičnog supstrata i vršnih horizonata tla. Jedno od mogućih objašnjenja za to je uspostava ravnoteže između otapanja karbonata i precipitacije sekundarnih karbonata te otapanja plagioklasa uslijed karbonizacije (stvaranja topivih karbonata) (MUNZ i sur., 2012). Moguće je da ovakav mehanizam doprinosi održavanju stalnog sastava karbonata duž profila sve dok ima dovoljno plagioklasa koji se može otopiti. Mehanizam reakcije je sljedeći (OELKERS i sur., 2008):



Prema MUNZ i sur. (2012) u prvim stadijima reakcije nastaju Al hidroksidi koji formiraju ovojnice oko plagioklasa no ne pokazuju pravilnu kristalnu građu, druga faza koja precipitira je kalcit, dok do formacije kaolinita ne dolazi u slučaju otvorenog sustava jer se ne postiže dovoljna saturacija fluida.

Muskovit, odnosno dioktaedarski pravi tinjac, teško je u difrakcijskim slikama ukupnih uzoraka razlučiti od illita, dioktaedarskog tinjca s manjkom međuslojnih kationa, pa se upotrebljava kategorija „dioktaedarski tinjac“ koja označava oba navedena minerala. Usporedbom difrakcijskih slika ukupnih uzoraka i neorijentiranih preparata frakcije manje od 2 µm u kojoj muskovita ne bi trebalo biti (ili samo u zanemarivim količinama), kao i oštine difrakcijskog maksimuma oko 10 Å na slikama ukupnih uzoraka može se zaključiti da dio tog difrakcijskog maksimuma svakako, uz illit, pripada i muskovitu. Muskovit je, kao i kvarc i feldspati, detritičan u svim uzorcima. Uglavnom je barem djelomično sačuvan u uzorcima tla s obzirom na njegovu stabilnost u pedogenetskim i okolišima umjerenog trošenja koja je posljedica stabilnog Al oktaedarskog sloja (ALLEN i HAJEK, 1989). Muskovit je prekursor za bubreće 2:1 minerale glina koji nastaju izlaskom kalijevih kationa iz međusloja i ulaskom hidratiziranih izmjenjivih kationa, često kroz miješanoslojne međuprodukte. Ova

transformacija ovisi o okolišnim uvjetima koji diktiraju aktivitet  $K^+$  u tlu (vegetacija, klima), kao i o vremenu tako da se najčešće ne primijećuje u mlađim tlima (FANNING i sur., 1989).

Detekcija amfibola u nekim uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima nisu sasvim neočekivane jer su amfiboli, unatoč relativno slaboj otpornosti na trošenje prisutni u okolnim, ponajviše metamorfnim, stijinama (BASCH, 1981). Njihovo prisustvo je u pliokvartarnim sedimentima dokazala i MARTINČEVIĆ LAZAR (2021). Upućuju na lokalno porijeklo materijala, te, bez obzira na kratki transport, daju još jedan dokaz u prilog nedostatka dugotrajnog intenzivnog trošenja na ovom području. Troše se najčešće u klorite i daljnjom degradacijom u bubreće minerale glina, a kao jedan od produkata trošenja amfibola zabilježen je i gibbsit (HUANG, 1989).

Mineralni sastav cjelokupnih uzoraka pokazuje veću raznolikost u profilima razvijenima na laporima ranog miocena, nego na onima kasno-miocenske starosti. Provenijencija siliciklastične komponente je u rano-miocenskim laporima lokalnog porijekla, donesena erozijom iz lokalnih izdignutih područja, dok je u kasnom miocenu djelomično transportirana iz udaljenijih izvora, npr. iz Alpi (GRIZELJ i sur., 2017a; PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018) iako i dalje djelomično sadrži i nezrele sedimente iz lokalnih izvora (KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006). Općenito se razlike u mineralnom sastavu cjelokupnih uzoraka, kao i promjenjivom udjelu karbonata u istraživanim miocenskim laporima može pripisati razlikama u taložnim okolišima tijekom miocena; u ranom miocenu lapori se talože u kontinentalnom okolišu i aluvijalnog su porijekla (profil Laz Bistrički), u srednjem miocenu dolazi do produbljivanja bazena i tranzicije prema marinskoj sedimentaciji (profil Čučerje), dok se u kasnom miocenu, kao rezultat izolacije Panonskog bazenskog sustava, taloženje odvija u brakičnom do potpuno jezerskom okolišu s interkalacijama pješćanih sedimenata u najmlađim stadijima (PAVELIĆ i KOVAČIĆ, 2018).

Tla povrh miocenskih lapora pokazuju smanjene količine karbonatnih minerala (kalcit, dolomit) i relativno povećanje udjela kvarca u A horizontima, što je u skladu s relativno većom topivošću karbonata u odnosu na ostale minerale prisutne u cjelokupnim uzorcima, odnosno s postupnim ispiranjem karbonata tijekom top-down pedogeneze u humidnim uvjetima. Pad udjela karbonata prema vršnim uzorcima prati i ascedentno snižavanje pH vrijednosti koje je, osim smanjene količine bazičnih minerala, i rezultat povećanja količine organske tvari, odnosno njenih ostataka, koji obično dodatno zakiseljuju poršinski sloj tala u šumskim ekosustavima.

Što se tiče profila na pliokvartarnim sedimentima, razlike u svojstvima, mineralnom i kemijskom sastavu uočavaju se već i kod uzoraka samog sedimenta s različitih lokacija (vidi Tablice 5.2, 5.4 i 5.13) što govori u prilog bujičnoj sedimentaciji nesortiranog materijala uglavnom lokalnog porijekla. S obzirom na raznoliku geološku građu Medvednice iz ranijih

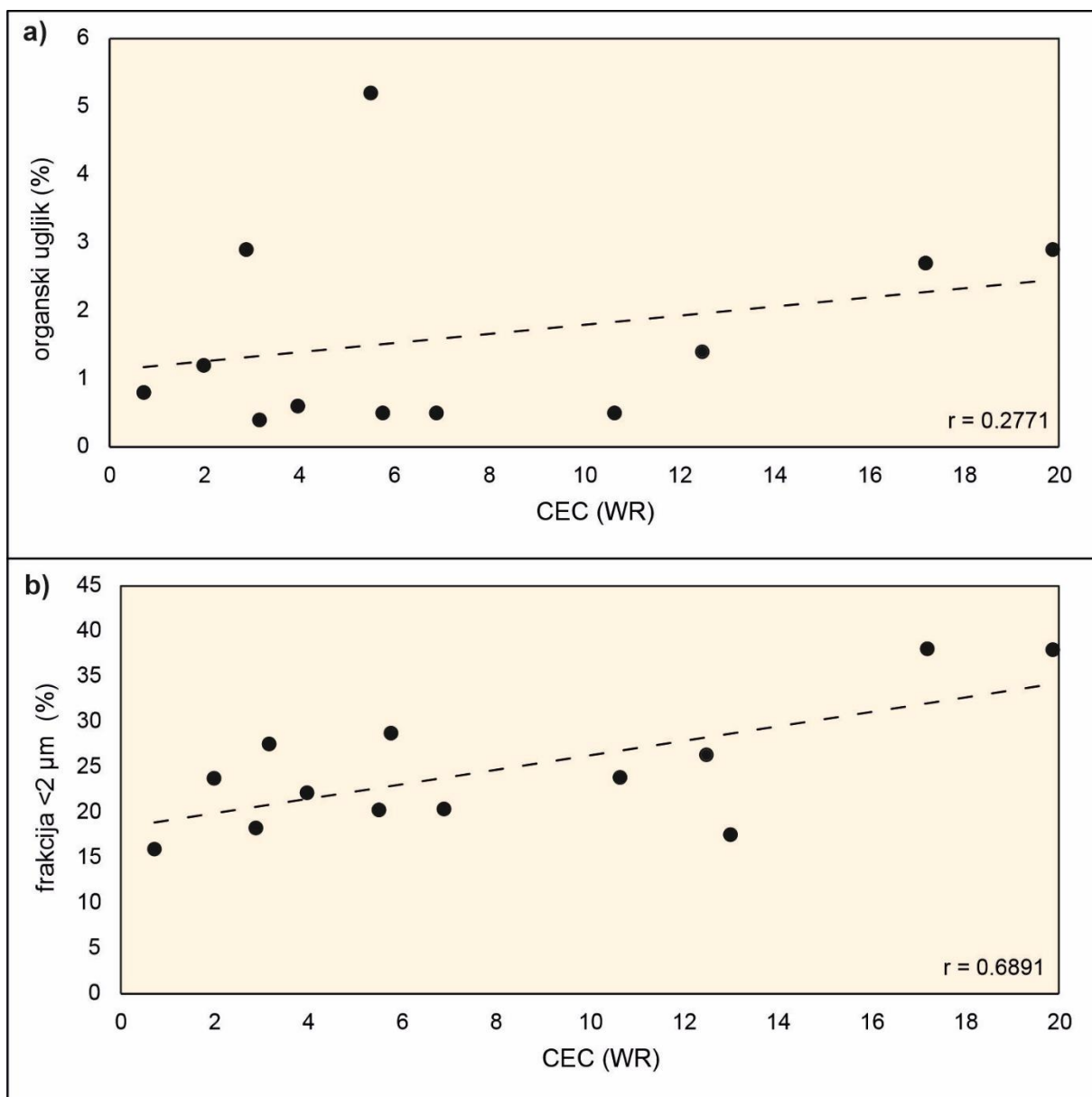
doba koja predstavlja izvorišni materijal za pliokvartarne sedimente, očito je da i sam sastav tih sedimenata jako varira čak i na malim udaljenostima. Varijacije se uočavaju čak i na istim lokacijama, tj. između starijih i mlađih nanosa pliokvartarnog sedimenta (profil Horvatovac) što znači da su varijacije izvora materijala ne samo prostorne, nego i vremenske. Za razliku od profila na miocenskim laporima, sloj tla razvijen na pliokvartarnim sedimentima nije uvijek s njima i genetski povezan. Lokalno su pliokvartarni sedimenti Medvednice tijekom pleistocena bili prekriveni lesom koji je danas uglavnom izmijenjen u pseudoglejni lesni derivat (RUBINIĆ i sur., 2018), kao što je to slučaj na profilu Dotrščina. Niži pH u profilima na pliokvartarnim sedimentima uzrokovan je odsustvom karbonatnih minerala, kao i ispiranjem, tj. gubitkom većine bazičnih kationa u vršnim dijelovima profila (vidi Tablicu 5.16).

### 6.1.2. Mineralogija glina

#### 6.1.2.1. Sastav minerala glina u uzorcima iz profila na miocenskim laporima

Illit je pronađen i u matičnom supstratu i u uzorcima tla, a količina mu se neznatno mijenja unutar profila, tako da se može zaključiti da je u tlu naslijeđen iz lapora u podini. Blago smanjenje količine illita u A horizontima profila Laz Bistrički i Markuševečka Trnava može upućivati na njegovo trošenje i transformaciju, iako najčešće ostaje stabilan u inicijalno razvijenim tlima (ALLEN i HAJEK, 1989). Pod utjecajem vegetacije i nižeg pH u vršnim horizontima tla, moguće je da dio illita prelazi u druge minerale glina. Najčešće zabilježeni produkti transformacije su bubreći minerali (najčešće smektit) koji iz illita nastaje gubitkom kalija i smanjenjem naboja sloja (FANNING i sur., 1989; WILSON, 1999), a detektirani su i prelasci illita u miješanoslojne klorit-vermikulite, iako u podzolastim tlima u uvjetima niskog pH (ZYRIN i sur., 1974). Nešto je veća količina illita primijećena i u Bw horizontu profila Jesenovec, no to je najvjerojatnije posljedica akumulacije čestica veličine glina u ovom horizontu. Smektitom bogati illit-smektit dominira u A horizontima, a u profilu Jesenovec ga najviše ima u Bw horizontu. Slijed bazalnih difrakcijskih maksimuma viših redova upućuje na smanjenje udjela illitnih slojeva prema površini (vidi Tablicu 5.6) što je najvjerojatnije vezano uz ispiranje alkalijskih elemenata iz vršnih horizonata uslijed pojačanih procesa trošenja i pedogeneze što potvrđuju i rezultati kemijskih analiza i izračuna (vidi Tablicu 5.16). Tome u prilog idu i rezultati mjerenja kapaciteta kationske izmjene u frakciji uzoraka  $<2 \mu\text{m}$  koji pokazuju povećanje vrijednosti prema vrhu profila (vidi Sliku 5.32), tj. sukladno povećanju bubrećih smektitnih slojeva. Unatoč tome, s obzirom da bubreći minerali glina mogu imati vrijednosti CEC-a preko  $100 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$  (FRIPIAT i VAN OLPHEN, 1979), ukupne

vrijednosti CEC-a u frakciji manjoj od 2  $\mu\text{m}$  ukazuju na efekt razrjeđenja zbog prisutnosti nebubrećih minerala u uzorku kao što su illit i kaolinit, ali i kvarc. Provedene analize pokazuju da je kapacitet kationske izmjene, u ukupnim uzorcima, u svakom slučaju dominantno vezan za minerale glina, iako je poznato da i organska tvar u tlu ima isto svojstvo (PARFITT i sur., 1995). Kod uzoraka iz profila na miocenskim laporima, koncentracija organske tvari pokazuje vrlo slabu korelaciju s kapacitetom kationske izmjene ( $r = 0,28$ ), za razliku od sadržaja frakcije  $<2 \mu\text{m}$  (u kojoj su koncentrirani minerali glina) koji pokazuje bolju pozitivnu korelaciju ( $r = 0,69$ ) (Slika 6.1).



Slika 6.1. Odnos količine organskog ugljika (a) i udjela čestica veličine gline (b) prema kapacitetu kationske izmjene ukupnih uzoraka (CEC WR) iz profila na miocenskim laporima



Klorit, koji je prisutan u matičnom supstratu profila Markuševečka Trnava i Furdini i duž cijelog profila Jesenovca, je detritalnog porijekla s obzirom na metamorfne stijene bogate kloritima u neposrednoj blizini (BASCH, 1981) a koje su mogle poslužiti kao izvorišni materijal za siliciklastičnu komponentu u laporima. Detritni kloriti bi, za razliku od pedogenetskih, trebali biti trioktaedarski (KOHUT i WARREN, 2002), što u ovom slučaju nije sa sigurnošću potvrđeno. Rendgenska difrakcijska analiza, unatoč preklapanju s difrakcijskim maksimumima kvarca, ne pokazuje jasnu prisutnost karakterističnog 060 maksimuma na oko 1,54 Å, dok FTIR-ATR analiza također daje dvosmislene rezultate prisustvom vrpce na oko 650 cm<sup>-1</sup>, no ne i one na oko 3550 cm<sup>-1</sup> karakteristične za trioktaedarske klorite. Ipak, trioktaedarski karakter naslijeđenih klorita ima najviše smisla s obzirom na takav karakter klorita u stijenama na Medvednici (MIŠUR i sur., 2023). Nestabilnost klorita već i u uvjetima slabog kemijskog trošenja i visokog pH kakav je u ovim uzorcima, očita je za profile Markuševečka Trnava i Furdini gdje se klorit ne pojavljuje u uzorcima tla. Klorit se u tlima najčešće transformira u vermikulit, obično preko prijelazne miješanoslojne faze, klorit-vermikulit (SKIBA, 2007), iako je direktni prijelaz klorita u vermikulit bez međuprodukata također zabilježen u podzolima (BAIN, 1977). U ovim uzorcima, uz prisustvo miješanoslojne faze klorit-vermikulit, može se potvrditi prvi navedeni transformacijski put klorita, što je već i zabilježeno u uvjetima niskog intenziteta trošenja, u hladnoj klimi i vrlo alkalnim uvjetima (LESSOVAIA i POLEKHOVSKY, 2009; LESSOVAIA i sur., 2012).

Vermikulit je u malim količinama prisutan u svim uzorcima, osim u uzorcima iz profila Čučerje. Vermikulit najčešće nastaje trošenjem tinjaca, no istraživanja su uglavnom usmjerena na transformaciju biotita u trioktaedarski vermikulit (WILSON, 1999), a samo je na vrlo malim česticama muskovita, upotrebom HRTEM analize dokazana vermikulitizacija muskovita odnosno dioktaedarskog tinjca (AOUDJIT i sur., 1996). Pedogenetski vermikulit je u pravilu dioktaedarskog karaktera (DOUGLAS, 1989), no u ovim uzorcima, imajući na umu male količine i prisustvo vermikulita i u matičnom supstratu i u uzorcima horizonata tla, može se zaključiti da je vermikulit u tlu naslijeđen, dok je točan karakter oktaedarskog sloja teško sa sigurnošću odrediti.

Kaolinit je prisutan u svim uzorcima u malim količinama i iako je ovaj mineral glina indikativan za uvjete visokog intenziteta kemijskog trošenja (ALLEN i HAJEK, 1989), zbog svoje stabilnosti može opstati i kroz nekoliko ciklusa sedimentacije i trošenja (WHITE i DIXON, 2002). S obzirom na malu varijaciju u količini kaolinita duž profila, njegovo prisustvo u tlu objašnjava se isključivo nasljeđivanjem iz matičnog supstrata, a eventualno se može

govoriti o njegovom nastanku u uvjetima tople i vlažne klime u vrijeme nastanka siliciklastične komponente lapora u podini.

Zanimljivija pojava u A horizontima profila Čučerje i Markuševečka Trnava je mineralna faza s međuslojevima koja uzorcima daje termalnu stabilnost, odnosno uzrokuje nepotpuni kolaps bubrećih slojeva prema 10 Å nakon žarenja na 330 °C. Točna priroda ovih međuslojeva trebala bi se odrediti detaljnijim analizama, međutim, hidroksilni međusloj, koji je jedna od mogućih opcija, je rijetko detektiran u uvjetima visokog pH zbog nedostupnosti Al na pH većim od 7 koji u tom slučaju precipitira u obliku hidroksida (HSU, 1989). GEORGIADIS i sur. (2020) su u preglednom radu sistematski naveli sve vrste okoliša u kojima su nađeni hidroksi-interstratificirani minerali, međutim u slučaju okoliša koji nisu optimalni za njihov nastanak (umjereno niski pH, niski sadržaj organske tvari i izmjena vlažnih i suhih uvjeta), HIM-ovi su najčešće bili objašnjeni alohtonim donosom ili su, u slučaju njihove pojave u holocenskim paleotlima na kineskom lesnom platou s pH 8, najvjerojatnije nastali u razdoblju koje je prethodilo rekalcifikaciji paleosola kad je pH bio niži (HUANG i sur., 2018). U istraživanim uzorcima, alotoni donos je isključen jer bi se vidjela promjena u količini u A horizontu i za druge minerale glina, npr. kaolinit. Jedno od mogućih objašnjenja je formacija hidroksilnih međuslojeva u mikrolokalnim uvjetima nižeg pH, npr. na površini minerala ili na kontaktu minerala i korijenja biljaka za što postoje prethodni dokazi u ranijim istraživanjima (GEORGIADIS i sur., 2020; SCHALLER, 1987). Druga mogućnost je da se ne radi o hidroksilnim međuslojevima, već o ulasku organske tvari u međuslojne prostore što je također prethodno zabilježeno (SKIBA i sur., 2011; SZYMAŃSKI i sur., 2022). To bi mogli potvrđivati i rezultati FTIR-ATR analize, tj. vrpce na oko 1635 i 1400  $\text{cm}^{-1}$  (vidi poglavlje 5.2.5.), iako druge indikativne vrpce nedostaju (npr. 2926 i 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) (SKIBA i sur., 2011). U svakom slučaju, bez obzira na prirodu ovih međuslojeva, činjenica je da se pojavljuju isključivo u A horizontima, govori u prilog njihovom pedogenetskom nastanku.

#### 6.1.2.2. Sastav minerala glina u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima

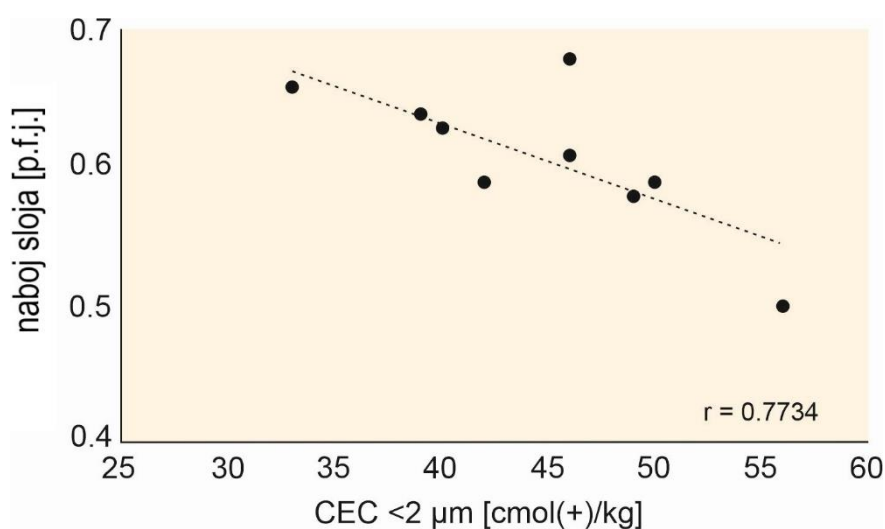
Što se tiče razlika u zajednici minerala glina između sedimenta i naliježućeg tla, najznačajniji je nalaz HIM-ova u vršnim dijelovima profila Dotrščina i Horvatovac. Uvjeti za njihov nastanak su povoljni u ovim profilima s blago kiselim pH i malo organske tvari (na što upućuje boja tla). Obično nastaju u rasponu pH od 4,0 do 5,8 (RICH, 1968), no na nešto višim pH vrijednostima nastaju u slučaju odsustva većih količina organske tvari (GEORGIADIS i sur., 2020). Njihov nastanak može biti posljedica trošenja klorita ili ugradnje polimera Al

hidroksida u međuslojne prostore bubrećih minerala glina (BARNHISEL i BERTSCH, 1989; SKIBA i sur., 2011). U ovom slučaju, drugi opisani mehanizam je vjerojatniji s obzirom da klorit nije detektiran u nijednom dijelu profila, a istovremeno se udio bubrećih minerala smanjuje u vršnim uzorcima u kojima su detektirani HIM-ovi. HIM-ovi daljnjim trošenjem prelaze u kaolinit, no njihova stabilnost upućuje na činjenicu da recentni uvjeti ipak nisu pogodni za nastanak kaolinita, odnosno inenzitet trošenja nije toliko visok. Prisutnost HIM-ova je također indikator kiselog okoliša, inicijalne faze pedogeneze i umjerene klime u kojoj se izmjenjuju suhi i vlažni periodi (BARNHISEL i BERTSCH, 1989; KARATHANASIS, 1988; RICH, 1968; SKIBA i sur., 2011). Također se može primijetiti da su nastali u vršnim horizontima gdje su ciklusi sušenja i vlaženja najizraženiji. Prisutnost HIM-ova ima utjecaj na karakteristike tla s obzirom da hidroksilni međusloj smanjuje sposobnost bubrenja ovih minerala, kao što i onemogućava izmjenu kationa (MEUNIER, 2007).

Mjereni naboj bubrećih slojeva (što uključuje i bubreće slojeve u HIM-ovima) predstavlja srednju vrijednost i kreće se od 0,50 do 0,68 p.f.j. (vidi Tablicu 5.8), odnosno oko vrijednosti od 0,6 p.f.j. koja je postavljena kao granična između bubrećih minerala nižeg naboja (smektita) i bubrećih minerala višeg naboja (vermikulita) (ŠRODOŃ, 2006). U većini uzoraka su određeni i smektiti i vermikuliti (prema ponašanju Mg-zasićenih uzoraka nakon tretmana glicerolom) tako da se prema promjenama naboja duž profila može raspravljati o međusobnim omjerima ovih dviju vrsta u uzorcima. Povećanje vrijednosti naboja sloja prema vrhu profila (trend je pravilan u profilima Dotrščina i Oporovec) u skladu je s rezultatima rendgenske difrakcije i smanjenjem količine smektita i/ili povećanjem količine vermikulita, ili HIM-ova za koje se onda može zaključiti da su im bubreći slojevi pretežno vermikulitnog karaktera, tj. da se radi o HIV-ovima. Općenito, u uzorcima u kojima je bubreća faza određena kao pretežno smektitna naboj je niži (npr. uzorci iz profila Oporovec), dok je u onima u kojima je bubreća faza određena kao pretežno vermikulitna (bilo kao vermikulit ili bubreća komponenta u HIM-ovima) naboj sloja viši (npr. vršni uzorci profila Dotrščina i profila Horvatovac). Unatoč tome, s obzirom da su ukupne vrijednosti naboja sloja ipak relativno visoke, može se zaključiti da i smektiti prisutni u uzorcima naginju prema smektitima višeg naboja prema klasifikacijskim kriterijima koje su postavili EMMERICH i sur. (2009). To je u skladu s rezultatima koje dobiva WILSON (1987) otkrivši da su smektiti u tlu obično višeg naboja i bogati Fe. GILLOT i sur. (2001) predlažu da su smektiti višeg naboja prisutni u mlađim tlima zbog činjenice da do procesa intenzivnijeg trošenja i pedogeneze koji bi dalje degradirali smektite i posljedično smanjili naboj sloja još nije došlo. S druge strane vrijednosti naboja sloja mogla bi sugerirati da su vermikuliti prisutni u uzorcima pretežno vermikuliti nižeg naboja što nije u skladu s

prethodnim činjenicama iznešenim za smektite jer su takvi vermikuliti vezani uz područja intenzivnijeg trošenja (PAI i sur., 2006). To bi moglo biti objašnjeno različitom otpornošću ovih dviju mineralnih vrsta na trošenje, odnosno bržim odgovorom na umjerene procese trošenja i pedogeneze kod vermikulita nego kod smektita.

Odnos kapaciteta kationske izmjene frakcije  $<2 \mu\text{m}$  i naboja sloja je u slaboj negativnoj korelaciji (Slika 6.2). Generalno, niži CEC je vezan uz viši naboj sloja, a u kombinaciji s mineralnim sastavom uzoraka, najvjerojatnije se radi o HIM-ovima sa slojevima viših naboja u kojima hidroksilni međusloj smanjuje CEC. Ovo je još jedna indikacija da su HIM-ovi najvjerojatnije vermikulitnog karaktera (HIV). Zanimljivo je i da u uzorcima OPO 25 i OPO 40 u kojima su vrijednost naboja sloja gotovo jednake, postoji, doduše mala (oko  $5 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ ), razlika u kapacitetu kationske izmjene. To bi možda moglo ukazivati i na nešto hidroksilnih međuslojeva i u vršnom dijelu profila Oporovec, u kojem se to rendgenskom difrakcijom nije moglo sa sigurnošću utvrditi.



Slika 6.2 Odnos naboja sloja i kapaciteta kationske izmjene (CEC) frakcije  $<2 \mu\text{m}$  u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)

Illit je detektiran u svim uzorcima, no primjećuje se separacija po veličini, odnosno nešto manje illita u frakciji  $<0,2 \mu\text{m}$  u nekim uzorcima. Ta činjenica potvrđuje njegovo dominantno detritično porijeklo kao i njegovo prisustvo u tlu naslijeđivanjem iz matičnog supstrata s obzirom da bi pedogenetski nastali illiti bili manjih dimenzija (FANNING i sur., 1989). U vršnom dijelu profila Oporovec se smanjene količine illita mogu objasniti njegovom

degradacijom u bubreće minerale glina, što je u skladu s gubitkom kalija koje pokazuje kemijska analiza (vidi Tablicu 5.16).

Kaolinit je također prisutan u svim uzorcima, što je dodatno potvrđeno i FTIR-ATR analizom. Količina mu ne varira značajno niti unutar niti između profila, a njegova moguća transformacija u miješanoslojni kaolinit-smektit (vidljivo širenjem difrakcijskog maksimuma na oko 7 Å prema nižim kutevima  $2\theta$ ; poglavlje 5.2.4.1) primijećena na svim uzorcima je očito rezultat procesa trošenja koji na ove minerale djeluju već i tijekom taloženja pliokvartarnih sedimenata.

U ovim uzorcima detektirani su i (oksi)hidroksidi aluminijski i željezni. Činjenica da je goethit detektiran u frakcijama  $<2 \mu\text{m}$  koje su dobivene nakon tretiranja uzoraka ditionitom može značiti da se radi o goethitu u kojem je veliki dio Fe atoma zamijenjen atomima Al (JEANROY i sur., 1991). Ipak, nije opažen pomak difrakcijskog maksimuma, koji bi bio očekivan u slučaju ulaska manjeg aluminijskog kationa u strukturu.

### 6.1.3. Mineraloški pokazatelji intenziteta trošenja

Minerali glina naslijeđeni u horizontima tala (npr. bubreći minerali, illit, kaolinit) iz podinskih sedimenata odražavaju uvjete u kojima su nastali u prethodnim ciklusima trošenja. S obzirom na prirodu i jednih i drugih sedimenata, može se govoriti o uvjetima koji su vladali kod njihovog taloženja, ali s rezervom jer su neki minerali dovoljno stabilni da budu višestruko pretaloženi (npr. kaolinit). S druge strane minerali i promjene na njima nastale u tlima odražavaju recentnije okolišne uvjete, odnosno daju informaciju o ponašanju minerala glina u uvjetima umjerene klime u, najvećim dijelom, početnim stadijima razvoja tla.

Pojava bubrećih minerala glina u svim uzorcima ukazuje na okolišne uvjete koji pogoduju njihovom nastanku a to su prvenstveno dostupnost bazičnih kationa i izmjena vlažnijih i suših ciklusa (BORCHARDT, 1989), što podrazumijeva određeni sezonalni karakter klime. Pliokvartarni sedimenti u svom mineralnom sastavu imaju značajnije količine (oksi)hidroksida aluminijski i željezni koji su karakteristični za uvjete intenzivnog kemijskog trošenja, iako treba naglasiti da je njihova tvorba u profilima na miocenskim laporima vjerojatno inhibirana visokim pH vrijednostima. Generalno, njihovo prisustvo govori o nešto višim temperaturama, ali svakako o uvjetima visoke količine oborina i intenzivnog ispiranja u trenutku njihovog nastanka (HSU, 1989).

#### 6.1.3.1. Profili na miocenskim laporima

Prema MILLOT (1970) smeđa tla i rendzine na karbonatnoj podlozi, što odgovara pedogenetskim uvjetima i u ovim profilima na miocenskim laporima, pokazuju vrlo male promjene zajednica minerala glina u tlu u odnosu na matični supstrat. Ipak, razlike unutar profila mogu biti uočljive, a pogotovo uz prisustvo manje stabilnih vrsta kao što su npr. kloriti i bubreći minerali glina.

Utjecaj kalcijevog karbonata i posljedično visokog pH na puteve transformacije minerala glina u profilima trošenja i pedogeneze nije do kraja razjašnjen. DREWNİK i sur. (2014) pokazali su da se u nekarbonatnom lesu čestice gline raspršuju i tako stvaraju uvjete u kojima je trošenje primarnih minerala i transformacija minerala glina intenzivnija. To bi moglo objasniti stvaranje Bw horizonta u profilu Jesenovec, odnosno, činjenicu da je profil koji ima najmanji udio karbonata pedogenetski najviše razvijen, iako mineralni sastav kao takav ne upućuje na uvjete intenzivnijeg trošenja nego što je to slučaj u ostalim profilima. S druge strane KOWALSKA i sur. (2021) nisu otkrili utjecaj karbonata na puteve transformacije minerala glina u inicijalno razvijenim tlima na padinama. Može se zaključiti da prisustvo karbonata i visoki pH najvjerojatnije usporava reakcije transformacije minerala, no da je taj efekt zanemariv u inicijalno razvijenim tlima u kojima te reakcije još ionako nisu uznapredovale.

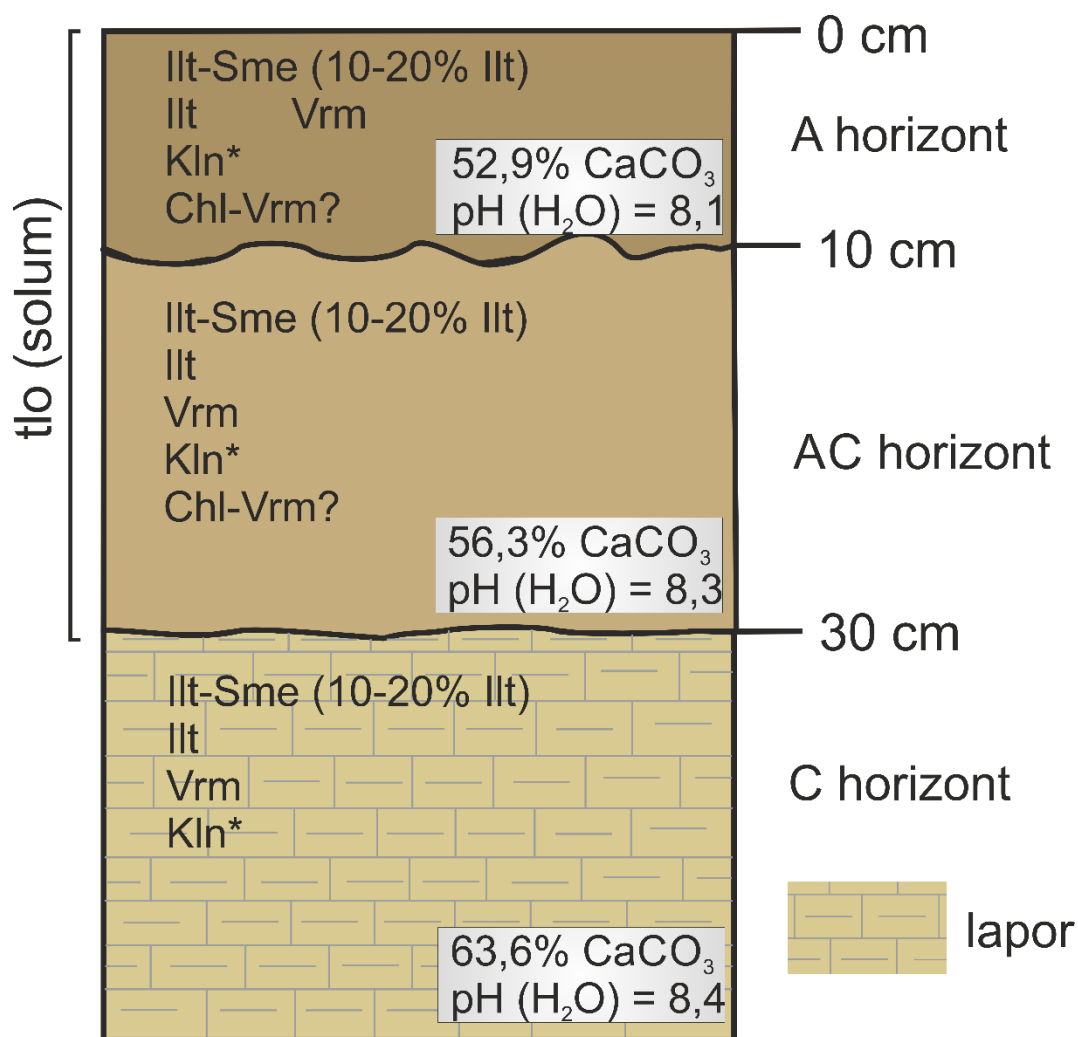
Ovo istraživanje potvrdilo je rezultate istraživanja provedenih na sličnim laporovitim supstratima, ali u različitim klimatskim uvjetima (npr. EGLI i sur., 2020; GONZÁLEZ i sur., 2007), da je utjecaj matičnog supstrata na sastav minerala glina u tlima razvijenima na laporima i sličnim podlogama presudan, a pogotovo u ranim stadijima pedogeneze. Ipak, s obzirom na uvjete umjerene klime kakvi vladaju na Medvednici, u ovim profilima bilo je moguće detektirati neke prijelazne faze (npr. klorit-vermikulit, bubreći mineral s hidroksilnim ili organskim međuslojevima) i suptilne promjene unutar miješanoslojnih minerala glina (smanjivanje broja illitnih paketa u miješanoslojnom illit-smektitu prema površini) koje u uvjetima toplije klime, odnosno intenzivnijeg trošenja možda ne bi bile vidljive.

U ovim profilima nije opažen litološki diskontinuitet i formirani su normalnom (*top-down*) pedogenezom. Ipak, svi se istraživani profili na miocenskim laporima nalaze na padinama pa se utjecaj erozije mora uzeti u obzir, prvenstveno kao čimbenik koji usporava procese pedogeneze i kemijskog trošenja.

Osnovne promjene između matičnih supstrata i uzoraka tla zabilježene u profilima su sljedeće:

#### Laz Bistrički

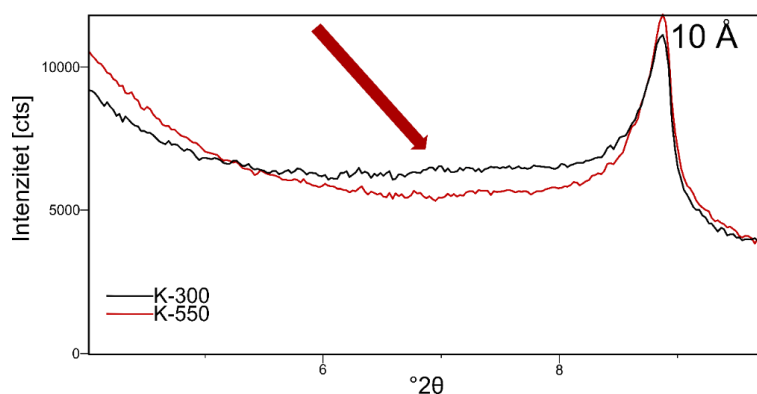
Suši uvjeti kakvi su pretpostavljeni za razdoblje ranog miocena (PAVELIĆ i sur., 2016) u skladu su s mineralogijom glina lapora u ovom profilu i vrlo malim detektiranim količinama kaolinita. Pojavljuje se difrakcijski maksimum na oko 12 Å nakon žarenja na 550 °C u oba horizonta tla iznad lapora koji najvjerojatnije upućuje na miješanoslojni klorit-vermikulit, s time da je ishodišni klorit u ovom slučaju ili sasvim potrošen ili je transformacija u klorit-vermikulit tekla nekim drugim smjerom, možda čak iz illita čija se količina u A horizontu ovog profila blago smanjuje (Slika 6.3). Ova je pojava najvjerojatnije posljedica pedogenetskih procesa koji uzrokuju gubitak K<sup>+</sup> i promjenu strukture međusloja 2:1 paketa.



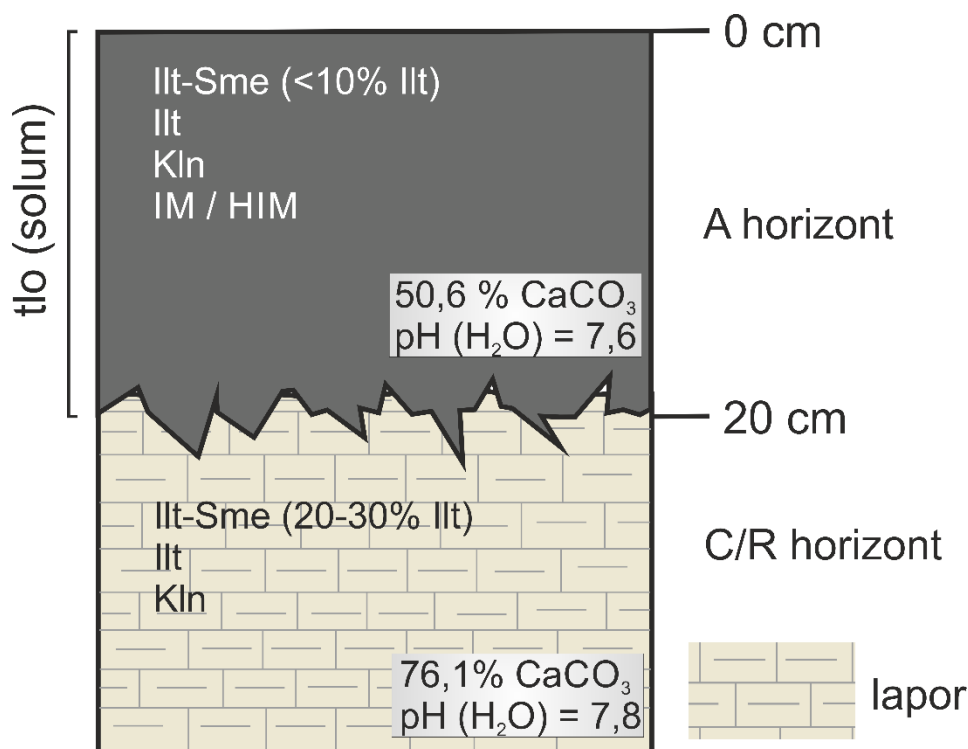
Slika 6.3. Shematski prikaz promjena unutar profila Laz Bistrički s naglaskom na mineralogiji glina (Ilt-Sme: illit-smektit; Ilt: illit; Vrm: vermikulit; Kln: kaolinit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; \* mineral prisutan u tragovima; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena )

## Čučerje

Promjena u A horizontu ovog profila vidi se u smanjenju illitnih slojeva u smektit-dominantnom illit-smektitu s 20-30 na manje od 10 %. Također se pojavljuje termalno stabilan mineral vidljiv na difrakcijskoj slici čiji široki difrakcijski maksimum zaostaje, odnosno mineral ne kolabira na visinu od 10 Å nakon žarenja na 330 °C (Slika 6.4) što se može objasniti ugradnjom bilo organskog (vjerojatnije) bilo hidroksilnog (manje vjerojatno zbog visokog pH u tlu) međusloja u bubreći mineral glina (Slika 6.5).



Slika 6.4. Difrakcijska slika orijentiranih preparata uzorka ČUČ 0-20 nakon žarenja na 330 i na 550 °C (preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2022)

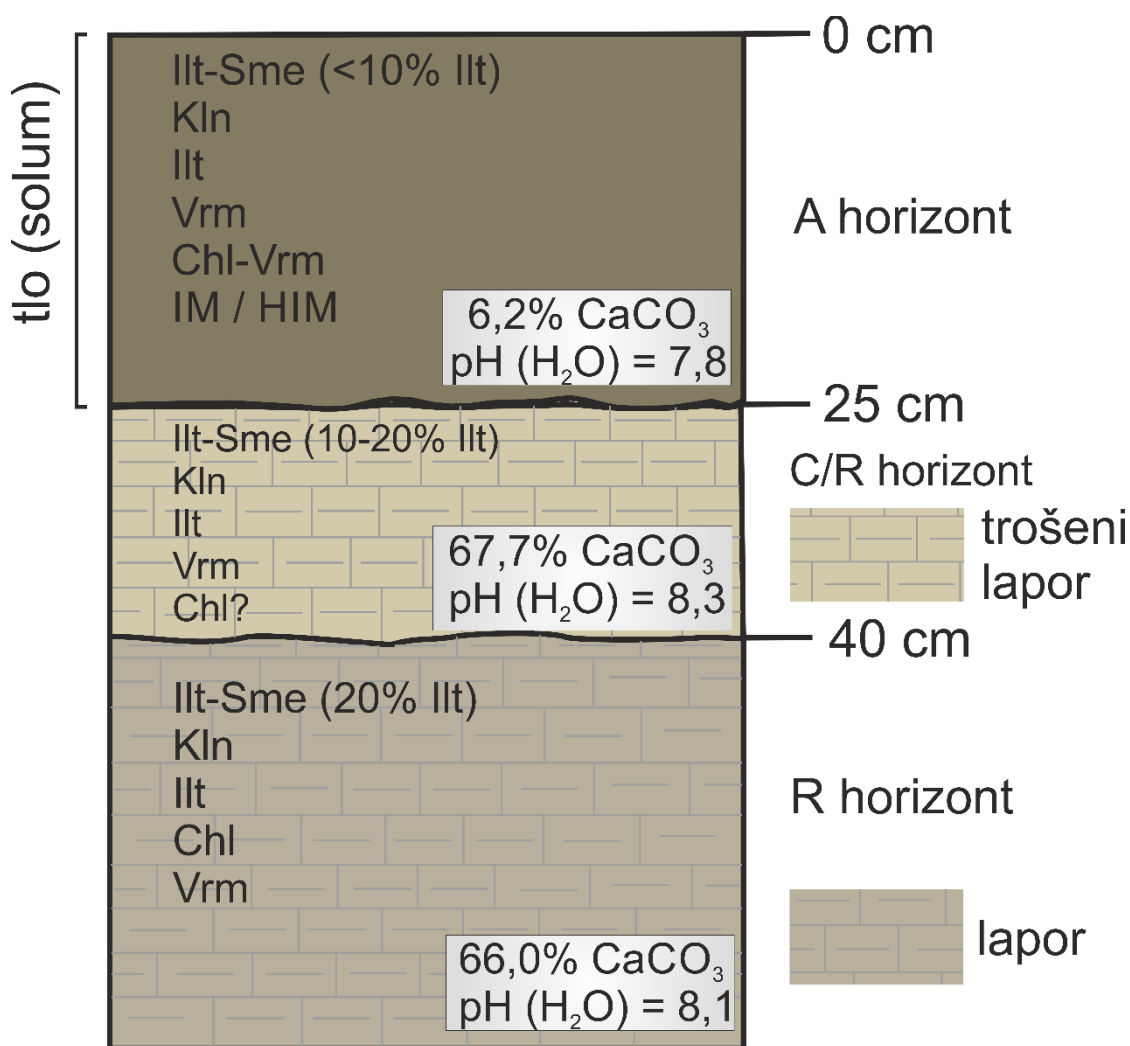


Slika 6.5. Shematski prikaz promjena unutar profila Čučerje s naglaskom na mineralogiji glina (Ill-Sme: illit-smektit; Ill: illit; Kln: kaolinit; IM/HIM: bubreća faza s organskim ili hidroksilnim međuslojem)



## Markuševečka Trnava

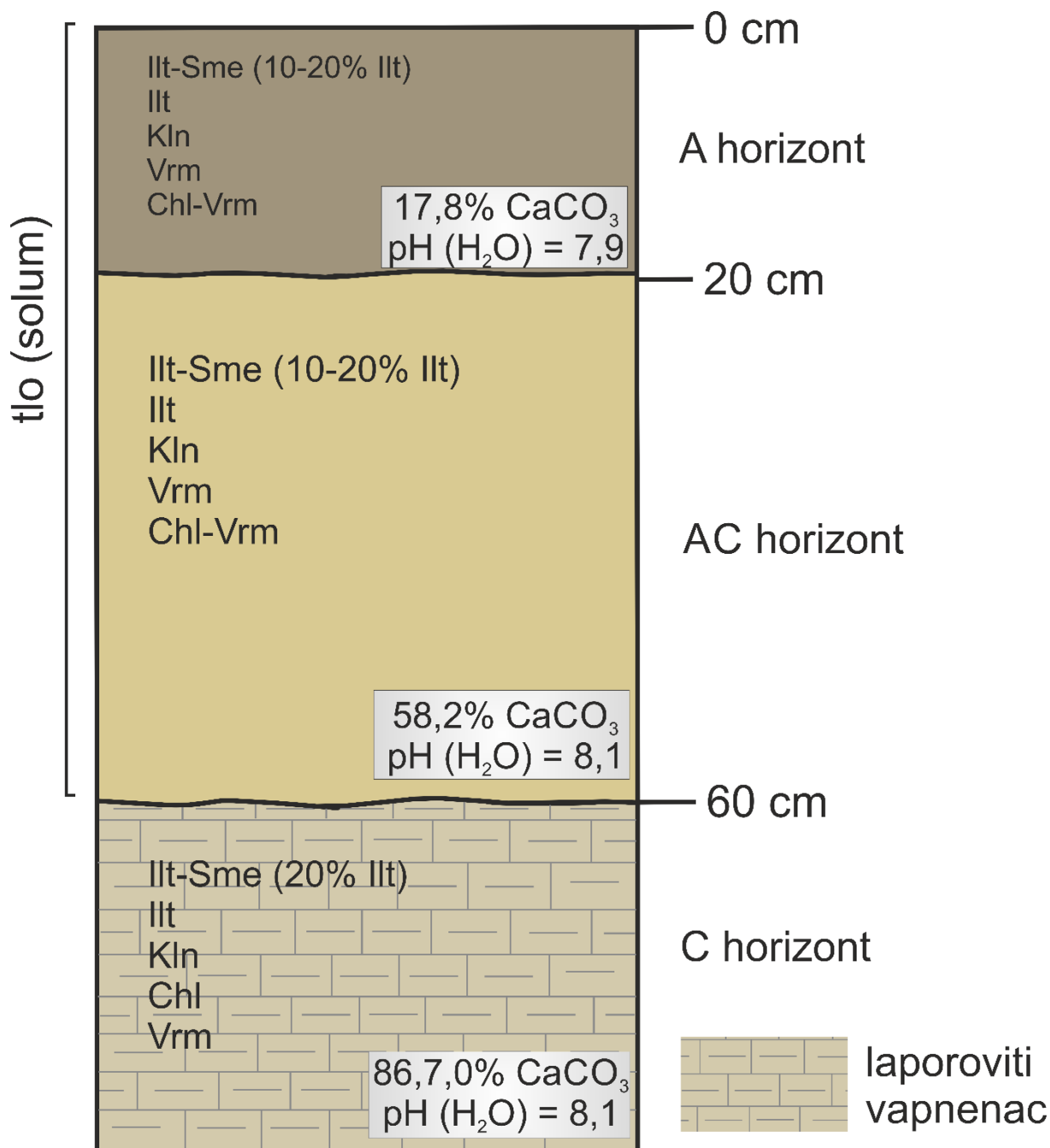
U ovom profilu također dolazi do postepenog smanjenja illitnih slojeva u illit-smektitu. Značajno je smanjena količina kalcita u tlu, dok je dolomit potpuno odsutan. Klorit iz lapora potrošen je već u alteriranom sloju matičnog supstrata, a u tlu se pojavljuje klorit-vermikulit koji je najvjerojatniji produkt njegovog trošenja. Također se pojavljuje termalno stabilan, odnosno bubreći mineral s organskim ili hidroksilnim međuslojem kao i u profilu Čučerje (Slika 6.6).



Slika 6.6. Shematski prikaz promjena unutar profila Markuševečka Trnava s naglaskom na mineralogiji glina (Ill-Sme: illit-smektit; Kln: kaolinit; Illt: illit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; IM/HIM: bubreća faza s organskim ili hidroksilnim međuslojem; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena)

## Furdini

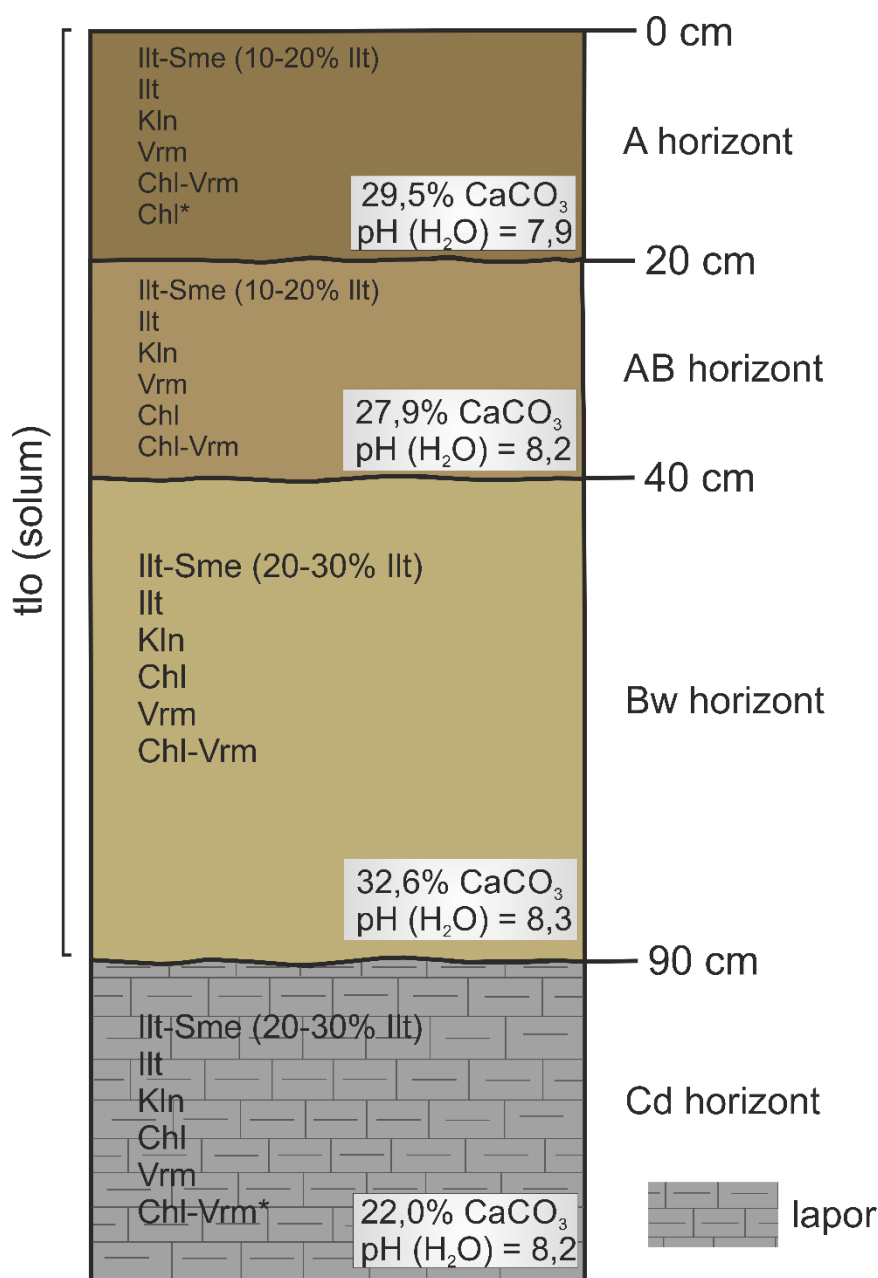
U profilu Furdini promjene uključuju smanjenje udjela karbonata u tlu, pogotovo u A horizontu. U zajednici minerala glina, pojavljuje se miješanoslojni klorit-vermikulit koji zamjenjuje klorit prisutan u glinovitom vapnencu u podini. Također se smanjuje udio illitnih slojeva u illit-smektitu (Slika 6.7).



Slika 6.7. Shematski prikaz promjena unutar profila Furdini s naglaskom na mineralogiji glina (Ill-Sme: illit-smektit; Illt: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit)

## Jesenovec

Jesenovec je pedološki najrazvijeniji profil, razvijen na kasnomiocenskim laporima s vrlo malim udjelom karbonata. Udio karbonata ostaje stalan ili se čak povećava prema vršnim dijelovima profila što ukazuje na njihovu sekundarnu formaciju, odnosno reprecipitaciju iz fluida u tlu. Kod minerala glina, smanjuje se udio illitnih slojeva u illit-smektitu, a klorit-vermikulit koji je prisutan duž cijelog profila povećava svoj udio prema površinskim horizontima tla, na račun klorita koji je također prisutan u svim dijelovima profila ali čiji se udio postepeno smanjuje prema površini (Slika 6.8).



Slika 6.8. Shematski prikaz promjena unutar profila Jesenovec s naglaskom na mineralogiji glina (Ill-Sme: illit-smektit; Ill: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit;

\* mineral prisutan u tragovima)

### 6.1.3.2. Profili na pliokvartarnim sedimentima

U profilima Dotrščina i Horvatovac određen je litološki diskontinuitet prema granulometrijskom sastavu što indicira složene profile tla, odnosno uzorci tla se ne mogu promatrati kao genetski vezani uz pliokvartarni sediment u podini. Razlike su kod profila Dotrščina dodatno potkrijepljene različitim nijansama boje pliokvartarnog sedimenta (tamno žućkasto smeđa) i uzorka tla DOT 120 (vrlo tamna sivo-smeđa). Vrijednosti pH, sadržaj čestica veličine glina, omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i sadržaj  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MnO}$  u ovom profilu ukazuju na procese ispiranja, acidifikacije, lesivaže i stvaranja pseudogleja što je tipično za Stagnosol razvijen na lesnom matičnom supstratu (RUBINIĆ i sur., 2014, 2015). No, iako nisu genetski vezani, uzorci pliokvartarnog sedimenta s jedne, i uzorci tla s druge strane, mogu se promatrati kao reprezentativni za dva ciklusa trošenja, jedan tijekom taloženja pliokvartarnih sedimenata a drugi tijekom nastanka tala.

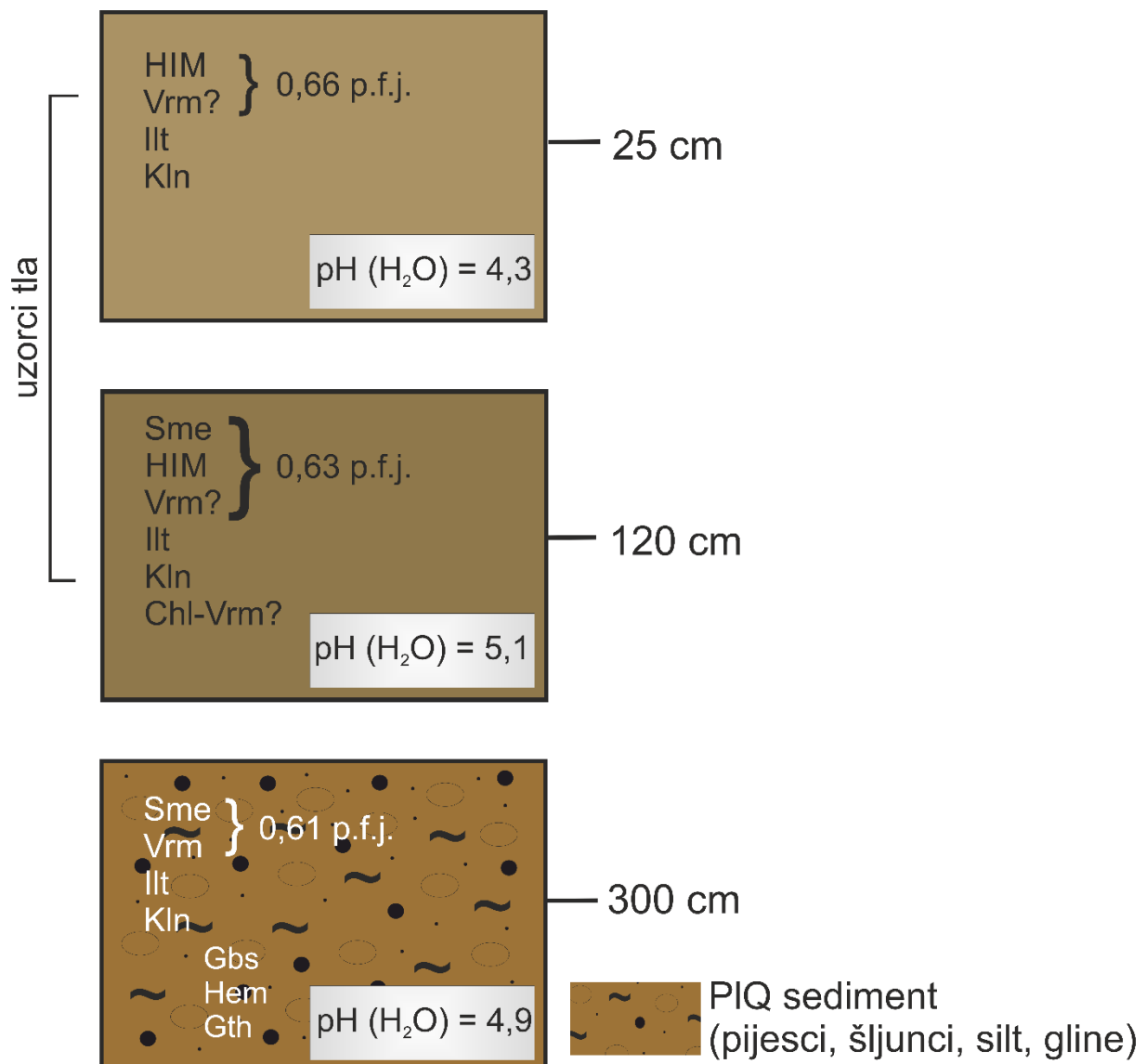
Ukupno gledano, mineralogija frakcije glina u pliokvartarnim sedimentima upućuje na intenzivnije trošenje tijekom njihovog taloženja, vidljivo u pojavi Al (oksi)hidroksida, goethita bogatog Al, i dominacije bubrećih minerala glina nižeg naboja sloja. Recentniji materijal i tlo pokazuju mineraloški potpis nižeg intenziteta trošenja koji se vidi u pojavi hidroksi-interstratificiranih minerala te generalno burećih minerala i slojeva višeg naboja.

Primjerice, pojava gibbsita, koji nastaje najčešće iz feldspata u uvjetima intenzivnog ispiranja (HSU, 1989), u uzorku pliokvartarnog sedimenta na lokaciji Dotrščina upućuje na taloženje ovog sedimenta u uvjetima tople i vlažne klime kakva je vladala tijekom srednjopliocenskog toplog razdoblja (PRISTA i sur., 2015; SZABÓ i sur., 2022). Goethit koji je prisutan u sedimentu profila Dotrščina, kao i duž cijelog profila Horvatovac, osim uzorka H2 150 je određen kao aluminijem bogati goethit. Takav goethit formira se najčešće u uvjetima intenzivnog trošenja kakvi vladaju u tropskim i subtropskim klimama (SCHWERTMANN i TAYLOR, 1989). S druge strane, feldspati su prisutni u svim uzorcima, što ne bi bio slučaj u uvjetima dugotrajnog intenzivnog trošenja (HUANG, 1989).

#### Dotrščina

Iako tlo iznad pliokvartarnog sedimenta nije genetski za njega vezano, mogu se uočiti razlike u mineralnom sastavu između sedimenta koji sadrži smektit, uz ostale minerale glina, a pojavljuju se goethit i gibbsit, i vršnih dijelova tla u kojima se pojavljuju hidroksi-interstratificirani minerali, a nema smektita. Također se u podpovršinskom horizontu tla pojavljuje miješanoslojni klorit s bubrećom komponentom (Slika 6.9). Naboj sloja bubrećih

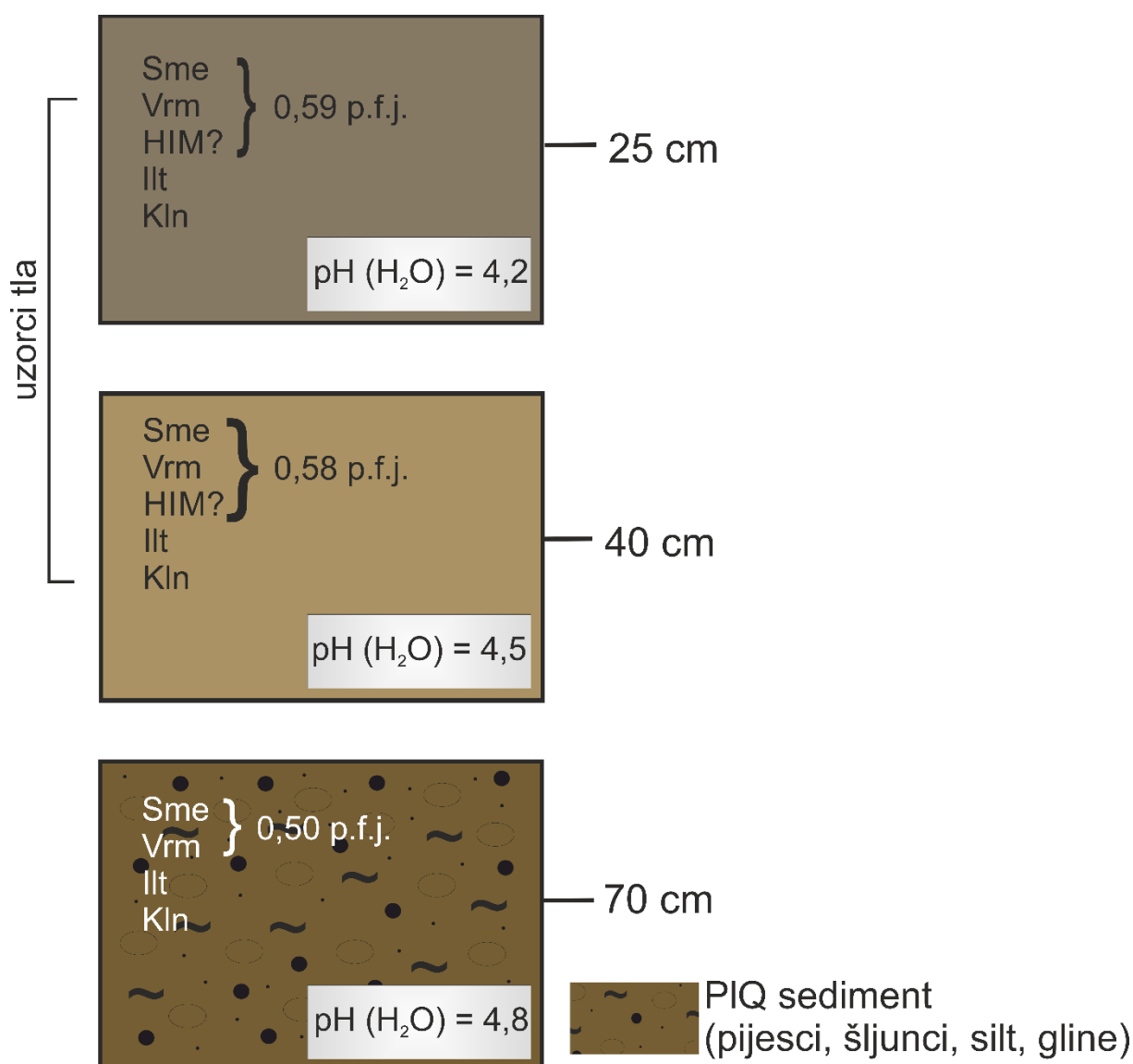
minerala odražava mineralni sastav, odnosno veći je u tlu nego u pliokvartarnom sedimentu, u skladu s udjelima vermikulitnih i smektitnih slojeva. Može se zaključiti da je pliokvartarni sediment na ovoj lokaciji taložen tijekom uvjeta koji približno odgovaraju tropskoj toploj i humidnoj klimi, dok su na nastanak tla utjecali uvjeti koji rezultiraju nižim intenzitetima trošenja.



Slika 6.9. Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Dotrščina (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; Gth: goethit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena )

## Oporovec

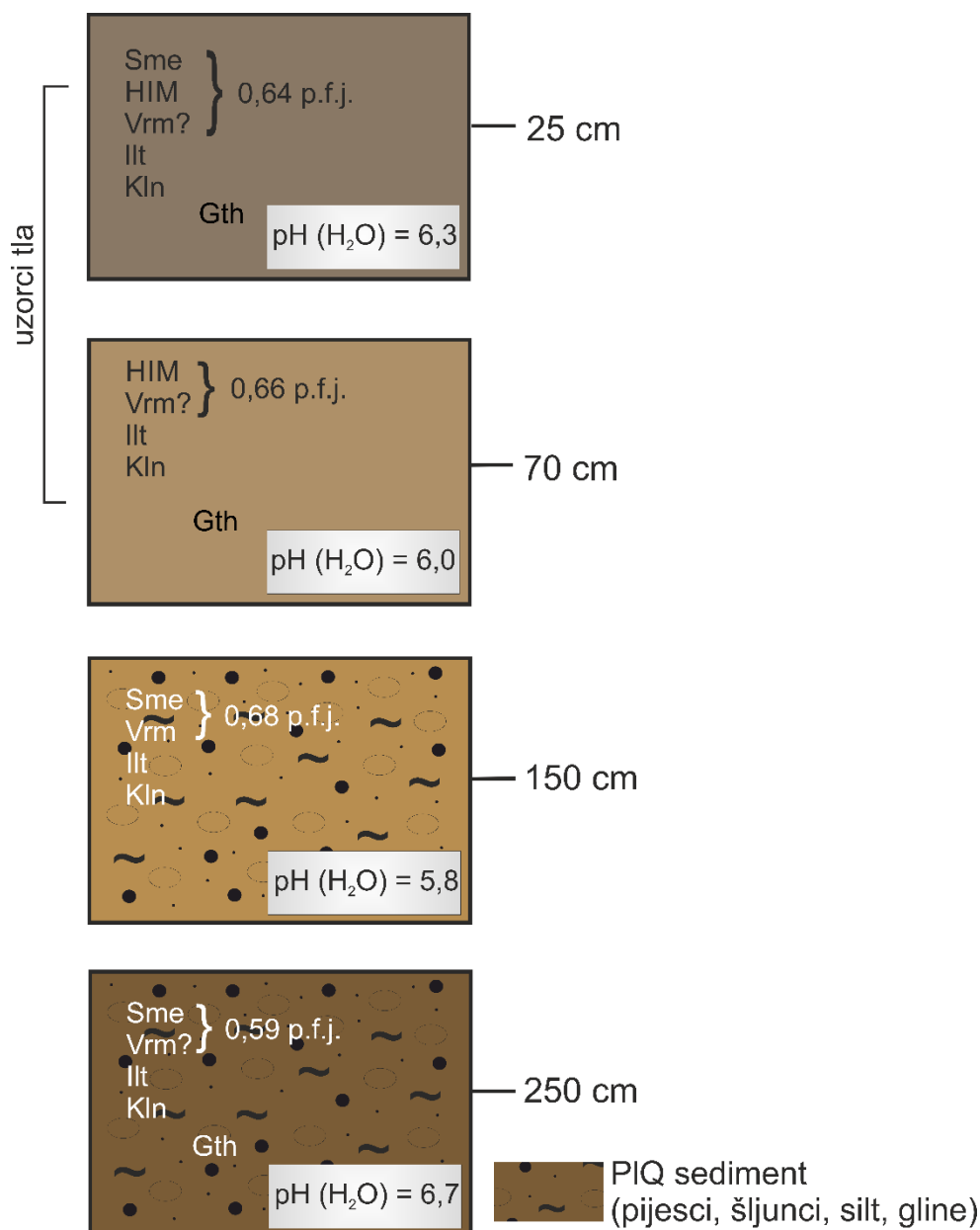
Razlike između sedimenta i tla uključuju moguću pojavu miješanoslojnog klorita s bubrećom komponentom i moguću pojavu hidroksi-interstratificiranih minerala u tlu. U tlu se također povećava udio vermikulita dok se udio smektita smanjuje a mjereni naboj bubrećih slojeva također je veći u uzorcima tla u skladu s takvim mineralnim sastavom (Slika 6.10). Prvenstveno se može govoriti o razlici u bubrećim mineralima, odnosno prisustvom bubrećih minerala nižeg naboja u pliokvartarnom sedimentu koji upućuju na jači intenzitet trošenja od uvjeta u vršnim uzorcima u kojima su stabilni bubreći minerali višeg naboja sloja.



Slika 6.10. Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Oporovec (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Illt: illit; Kln: kaolinit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici)

## Horvatovac

U profilu Horvatovac razlike u mineralogiji uočavaju se već i kod različitih slojeva pliokvartarnog sedimenta. Dok je donji sloj sedimenta bogatiji smektitom, bez vermikulita, a sadrži i goethit, gornji segment pliokvartarnog sedimenta ne sadrži Fe okside (što se vidi i po boji, usp. Tablicu 5.2.), sadrži vermikulit i pokazuje najveći naboj bubrećih slojeva. U uzorcima tla naboj bubrećih slojeva je manji, a oni uz ponovnu pojavu goethita sadrže i hidroksi-interstratificirane minerale (Slika 6.11).



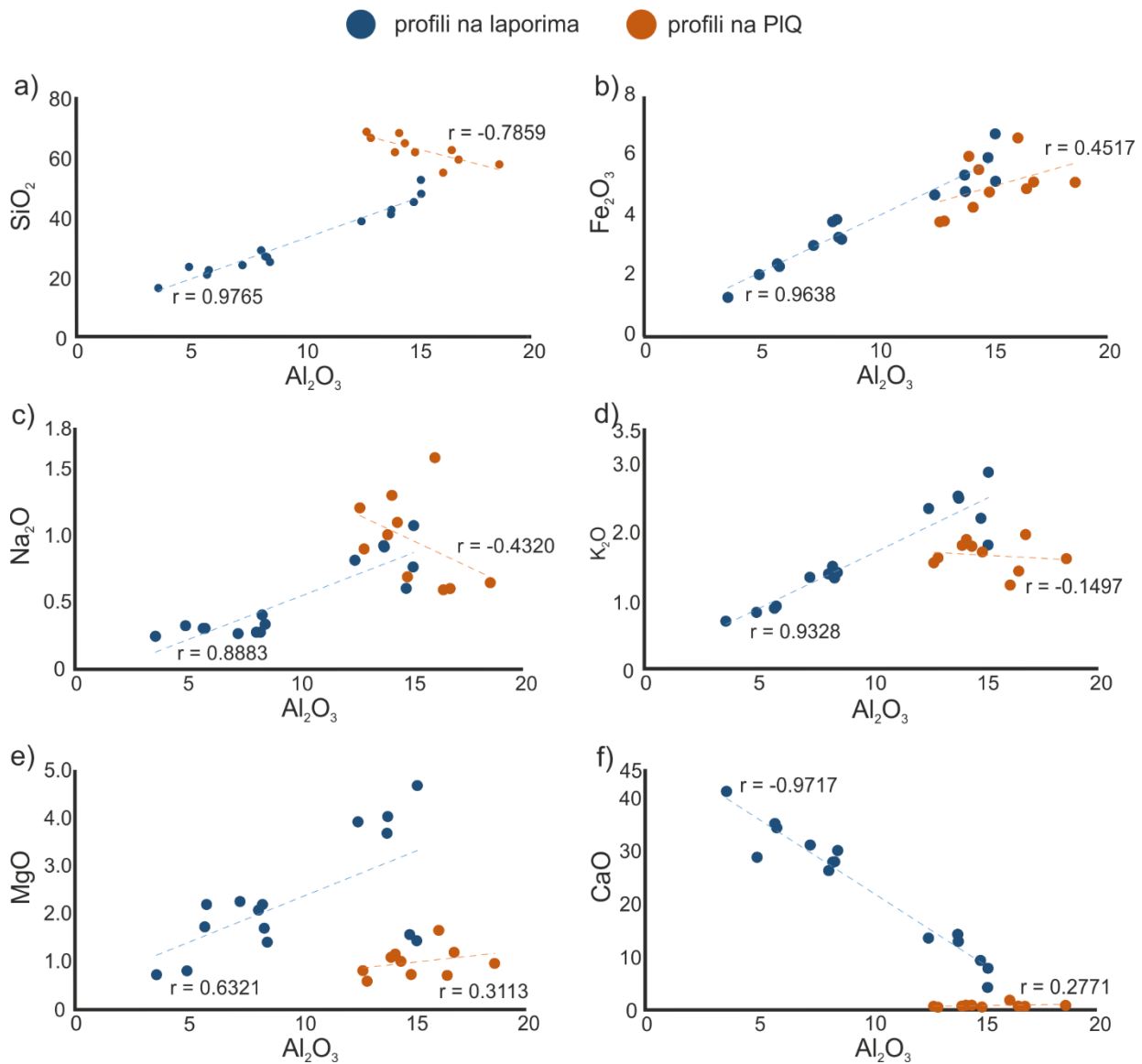
Slika 6.11. Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Horvatovac (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Illt: illit; Kln: kaolinit; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; Gth: goethit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena)

## 6.2. Kemijski sastav i geokemijski pokazatelji trošenja

### 6.2.1. Kemijski sastav uzoraka i usporedba uzoraka iz profila na miocenskim laporima i uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima

Kemijski sastav svih uzoraka (i onih iz profila na miocenskim laporima i onih iz profila na pliokvartarnim sedimentima), jednako kao i njihov mineralni sastav, odražava čitav niz geoloških procesa koji su na ove sedimente djelovali tijekom njihove povijesti. Kemijski sastav uzoraka iz miocenskih lapora pokazuje snažnu pozitivnu korelaciju  $\text{SiO}_2$  ( $r = 0,98$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,96$ ) i  $\text{K}_2\text{O}$  ( $r = 0,93$ ) s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a dobru pozitivnu korelaciju s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuje i  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $r = 0,89$ ) dok  $\text{CaO}$  ( $r = -0,97$ ) pokazuje snažnu negativnu korelaciju s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Slika 6.12). To je u skladu s raspodjelom kemijskih elemenata između karbonatne i siliciklastične komponente u laporima dok slaba korelacija  $\text{MgO}$  ( $r = 0,63$ ) s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ukazuje da je magnezij vezan uz obje komponente. Uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima ne pokazuju ovako jasne odnose, odnosno slabu negativnu korelaciju s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazuje jedino  $\text{SiO}_2$  ( $r = -0,79$ ), dok ostali kemijski elementi pokazuju značajnu mobilnost u odnosu na aluminij.



Slika 6.12. Korelacije  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{Na}_2\text{O}$  (c),  $\text{K}_2\text{O}$  (d),  $\text{MgO}$  (e) i  $\text{CaO}$  (f) s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Slično se vidi i iz korelacijskih matrica u kojima su korišteni kemijski elementi koji uz aluminij ostaju nemobilni u uvjetima umjerenog trošenja (MacLEAN i sur., 1997). Uzorci iz profila na miocenskim laporima pokazuju veću ujednačenost, dok se raznoliko porijeklo i kaotična sedimentacija pliokvartarnih sedimenata i naliježućih tala vidi iz nedostatka korelacije kemijskih elemenata (Tablice 6.1. i 6.2).

Tablica 6.1. Korelacijske matrice za imobilne kemijske elemente iz uzoraka iz profila na laporima (crveno su označene značajne korelacije  $p < 0,05$ )

	Al	V	Ti	Cr	Fe	Ni	Y	Zr	Nb	Th
Al	1,000000									
V	0,991117	1,000000								
Ti	0,972351	0,990084	1,000000							
Cr	0,231434	0,182230	0,181194	1,000000						
Fe	0,963813	0,959710	0,965824	0,361375	1,000000					
Ni	-0,051466	-0,100599	-0,100974	0,942503	0,095199	1,000000				
Y	0,929232	0,952180	0,979331	0,209135	0,960787	-0,042919	1,000000			
Zr	0,881323	0,920078	0,958839	0,150496	0,899619	-0,105324	0,974921	1,000000		
Nb	0,984784	0,991514	0,989747	0,221052	0,962842	-0,055985	0,966145	0,945846	1,000000	
Th	0,994245	0,987997	0,977249	0,226415	0,969542	-0,069788	0,934437	0,890644	0,980581	1,000000

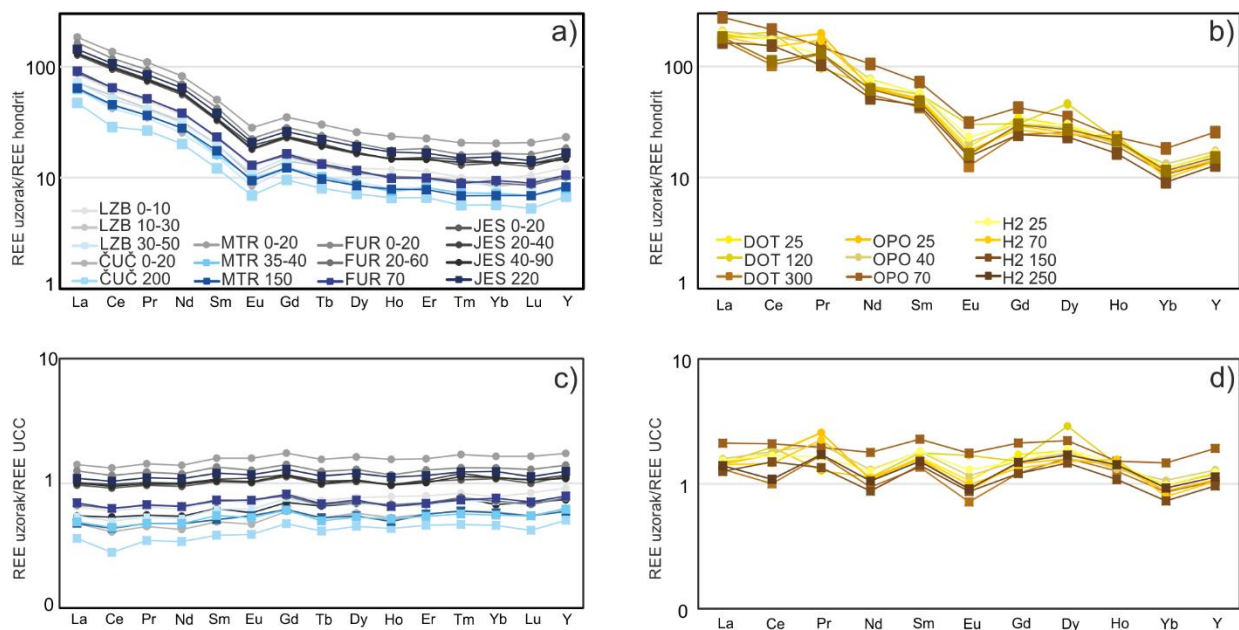
Tablica 6.2. Korelacijske matrice za imobilne kemijske elemente iz uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima (crveno su označene značajne korelacije  $p < 0,05$ )

	Al	V	Ti	Cr	Fe	Ni	Y	Zr	Nb
Al	1,000000								
V	0,745099	1,000000							
Ti	-0,506966	-0,648377	1,000000						
Cr	0,720335	0,615953	-0,091130	1,000000					
Fe	0,451668	0,582803	0,047682	0,886798	1,000000				
Ni	0,269811	0,432838	-0,604811	0,371797	0,247327	1,000000			
Y	0,179917	0,221831	-0,565788	0,235744	0,042360	0,908913	1,000000		
Zr	-0,274686	-0,456815	0,242939	-0,459934	-0,618590	-0,418772	-0,120245	1,000000	
Nb	0,257884	0,293402	-0,138948	-0,016018	0,112063	-0,571083	-0,564048	-0,095775	1,000000

Također, u uvjetima intenzivnijeg trošenja očekuje se separacija teških minerala koji sadrže Ti, Zr, Nb i slične elemente i minerala glina koji sadrže Al (MacLEAN i sur., 1997). Prema tome, na temelju dobre korelacije aluminija i navedenih elemenata u tragovima, u uzorcima iz profila na miocenskim laporima vidi se da su elementi u tragovima slabo mobilni i može se zaključiti da nije bilo intenzivnijeg trošenja. U slučaju uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima, izostanak korelacije može značiti uvjete intenzivnog trošenja, no također može biti i posljedica bujičnog donosa materijala porijeklom iz različitih litostratigrafskih jedinica.

Očekivano, svi uzorci pokazuju obogaćenje elementima rijetkih zemalja u odnosu na hondritne vrijednosti. Posebno je to naglašeno za lake elemente rijetkih zemalja (Tablice 5.12 i 5.13, Slika 6.13a i 6.13b). Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima normalizirane

na vrijednosti gornje kontinentalne kore pokazuju trend ravnomjerne distribucije, bez velikih razlika unutar profila, tj. između matičnih supstrata i naliježućeg tla (Slika 6.13c i 6.13d). Ovakva ravnomjerna distribucija također označava uvjete u kojima nije bilo ispiranja elemenata rijetkih zemalja, odnosno nije bilo intenzivnog trošenja. Razlike koje se uočavaju između uzoraka iz profila na miocenskim laporima i uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima djelomično se mogu pripisati razlikama u granulometriji uzoraka, međutim, djelomično su rezultat različitih kemijskih svojstava izvorišnih materijala.



Slika 6.13. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja uzoraka na miocenskim laporima (a) i na pliokvartarnim sedimentima (b) normalizirane na vrijednosti za hondrit (McDONOUGH i SUN, 1995) i koncentracije elemenata rijetkih zemalja uzoraka na miocenskim laporima (c) i na pliokvartarnim sedimentima (d) normalizirane na vrijednosti za UCC (RUDNICK i GAO, 2014). Legenda na dijagramu c ista je kao i za a; legenda na dijagramu d ista je kao i za b; nijanse plave: miocenski lapori; nijanse sive: tla na laporima; nijanse smeđe: pliokvartarni sedimenti; nijanse žute: tla na pliokvartarnim sedimentima)

Prema COX i sur. (1995) tijekom dijageneze i trošenja ne dolazi do frakcionacije europija u odnosu na ostale elemente rijetkih zemalja pa se europijeva anomalija može koristiti kao indikator izvorišnih stijena kod pelitnih sedimenta. Iako se u ovom slučaju ne radi o u potpunosti pelitnim sedimentima, vrijednosti normalizirane na hondrit pokazuju negativnu europijevu anomaliju za sve istraživane uzorke, s vrijednostima u rasponu koji odgovara

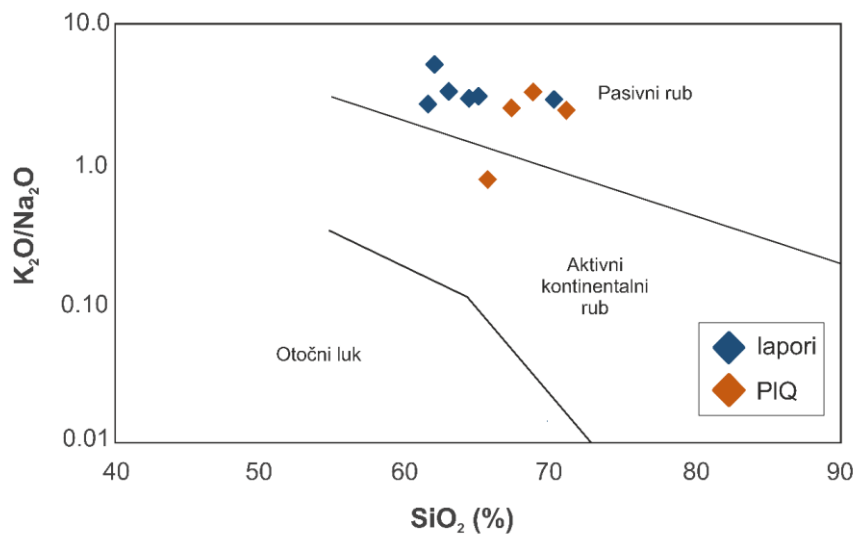
kiselim izvorišnim stijenama (CULLERS, 2000). To je u skladu s rezultatima dobivenim za miocenske pelitne sedimente na ovom području (GRIZELJ i sur., 2017a).

Vrijednosti  $Ce/Ce^*$  u uzorcima normaliziranim na hondrit oko 1 tipične su za prosječne šejlove (COX i sur., 1995; CULLERS, 1994). Ovo vrijedi za većinu uzoraka iz profila na miocenskim laporima, a značajnija negativna (0,81) cerijeva anomalija za uzorak ČUČ 200 može upućivati na smanjeni utjecaj terigene komponente u ovim laporima (CULLERS, 2002). To je u skladu s visokim sadržajem karbonata (76 %) i prelaskom u marinski okoliš sedimentacije u badenu. Vrijednosti  $Ce/Ce^*$  su u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima vrlo raznolike. Nekoliko uzoraka pokazuje negativnu (DOT 300, H2 70, H2 250), nekoliko pozitivnu anomaliju (DOT 120, H2 25, H2 150) dok su ostale vrijednosti  $Ce/Ce^*$  oko 1. S obzirom da Ce anomalija upućuje na različite redoks uvete u okolišu taloženja, to bi značilo da materijal u pliokvartarnim sedimentima potječe iz različitih izvora, a time se također potvrđuje genetska nepovezanost horizonata tla s pliokvartarnim sedimentom u profilima Dotršćina i Horvatovac. Treba ipak napomenuti da se vrijednosti Ce anomalije smatraju upitnima u slučaju dijagenetskih promjena u sedimentu (CULLERS, 2002).

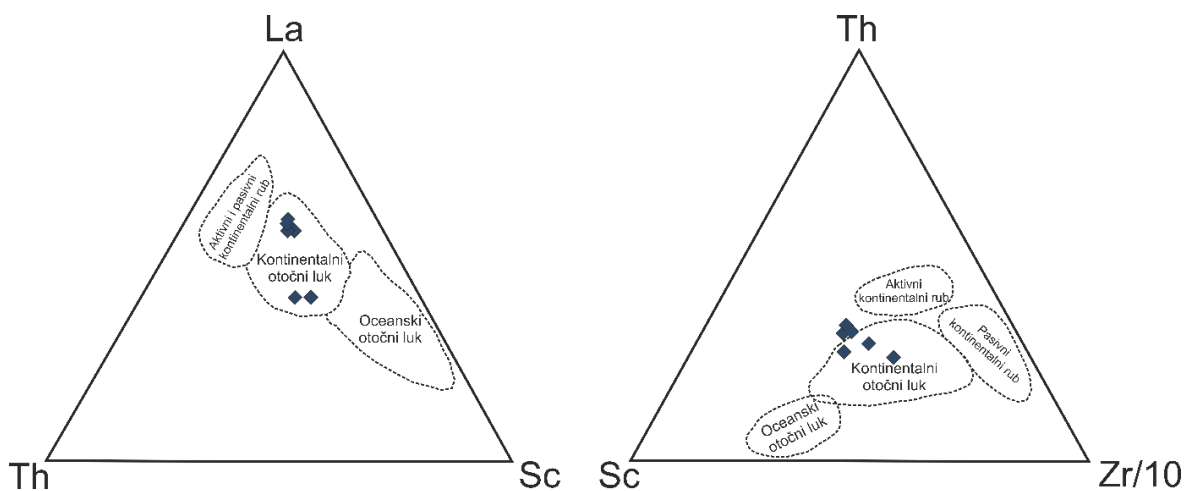
Koncentracije elemenata rijetkih zemalja normalizirane na vrijednosti gornje kontinentalne kore uglavnom ne pokazuju diferencijaciju, ili pokazuju malu negativnu europijevu anomaliju, dok je kod cerija situacija jednaka kao i kod vrijednosti normaliziranih na hondrit; uzorci iz profila na miocenskim laporima ne pokazuju diferencijaciju, a uzorci iz profila na pliokvartarnim sedimentima imaju veliki raspon vrijednosti i pokazuju i pozitivne i negativne Ce anomalije. Iz navedenog se vidi relativna uniformnost uzoraka iz profila na miocenskim laporima i, s druge strane, veliki raspon vrijednosti za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima koji dokazuje kaotičnu sedimentaciju i miješanje materijala iz različitih izvora.

Određivanje tektonskog okoliša za sedimente miocenskih lapora i pliokvartara prema dijagramu koji su predložili ROSER i KORSCH (1986) (Slika 6.14) rađeno je prvenstveno kako bi se rezultati usporedili s postojećim rezultatima za sedimente ovog dijela Panonskog bazena (npr. GRIZELJ i sur., 2017a). Rezultati pokazuju da svi uzorci (osim pliokvartarnog sedimenta na profilu Dotršćina) padaju u polje pasivnog ruba. To nije u skladu s prethodnim rezultatima za miocenske pelitne sedimente Medvednice koji se grupiraju unutar polja aktivnog kontinentalnog ruba i otočnog luka (GRIZELJ i sur., 2017a), kao ni s definicijom Panonskog bazenskog sistema kao zalučnog bazena uz cikluse ekstenzija i inverzija koje djeluju na ovo područje tijekom njegove geološke povijesti (ROYDEN i sur., 1983; TOMLJENović i sur., 2008; TOMLJENović i CSONTOS, 2001). Ovakvi rezultati mogu se pripisati problemu

korištenja omjera makroelemenata kao što je kalij kod uzoraka bogatih mineralima glina zbog preferencijalne retencije  $K^+$  iona u međuslojnim prostorima minerala glina (BERGAYA i sur., 2006; NESBITT i sur., 1980), ali i lošoj sortiranosti kod pliokvartarnih sedimenata. Dijagram koji su predložili BHATIA i CROOK (1986) (Slika 6.15) i koji koristi elemente u tragovima, a koji su mjereni za uzorke miocenskih lapora, potvrđuju da omjeri makroelemenata mogu biti problematični i da su elementi u tragovima pogodniji za korištenje u ovakvim vrstama uzoraka. Ovaj dijagram smješta uzorke u polje kontinentalnog otočnog luka, što je u skladu s prethodnim rezultatima za slične uzorke (GRIZELJ i sur., 2017a).



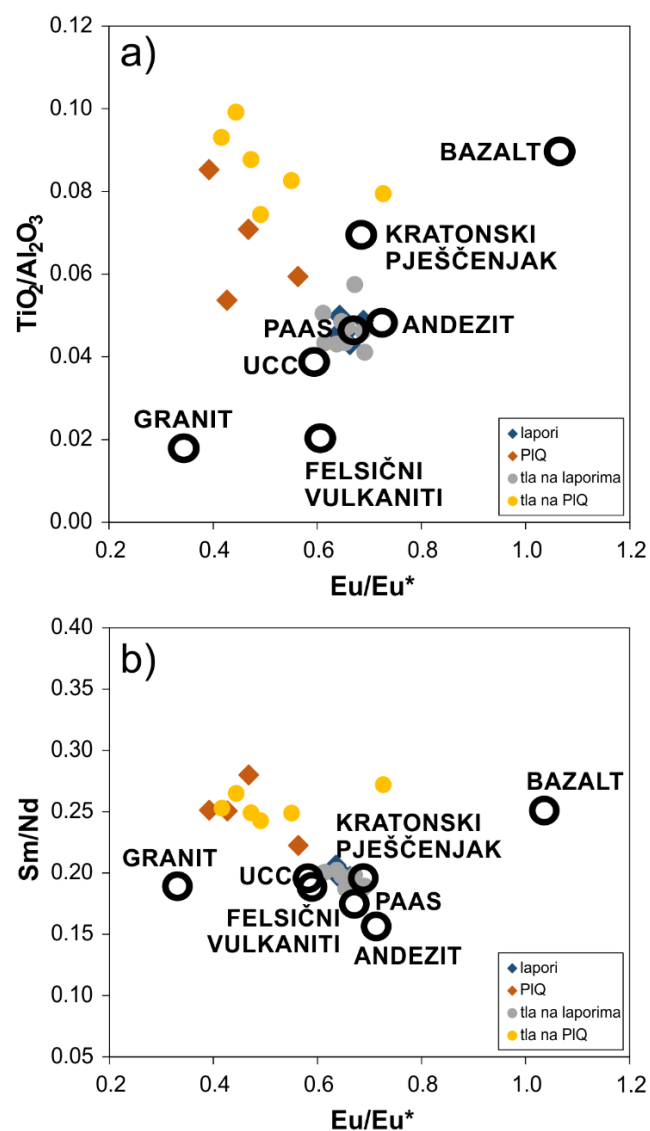
Slika 6.14. Diskriminacijski dijagram tektonskih okoliša izvorišnih stijena prema odnosu omjera  $K_2O/Na_2O$  i  $SiO_2$  (korištene su vrijednosti korigirane nakon oduzimanja  $CaO$  i  $LOI$ ; prema ROSER i KORSCH, 1986)



Slika 6.15. Trokomponentni dijagrami  $La-Th-Sc$  i  $Th-Sc-Zr/10$  za određivanje tektonskog okoliša izvorišnih stijena prema BHATIA i CROOK (1986) za uzorke miocenskih lapora i glinovitog vapnenca

S druge strane, sam omjer oksida kalija i natrija veći od 1 povezan je sa stabilnijim tektonskim okolišima, dok njihov omjer manji od 1 sugerira miješano porijeklo materijala tipično za tektonski aktivna područja (ROSER i KORSCH, 1986). S obzirom na geološku povijest Panonskog bazena, očito je da u ovom setu uzoraka postoje dodatni faktori koji utječu na kemijski sastav, a to se pogotovo očituje u sastavu makroelemenata.

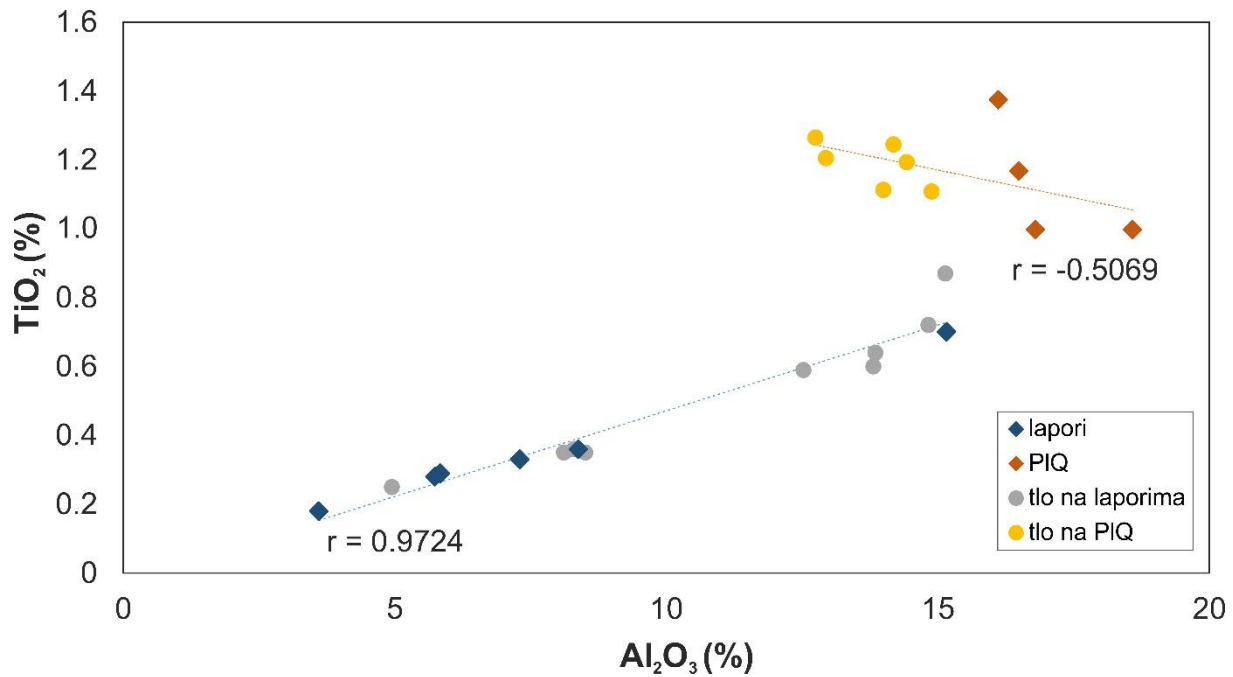
Odnos europijeve anomalije (vrijednosti normalizirane na hondrit) i omjera  $TiO_2/Al_2O_3$  pokazuje da uzorci iz profila razvijenih na miocenskim laporima padaju blizu vrijednosti gornje kontinentalne kore (UCC) i post-arhajskog australskog šejla (PAAS), dok su vrijednosti za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima više raspršene (Slika 6.16).



Slika 6.16. Binarni dijagram odnosa  $Eu/Eu^*$  i  $TiO_2/Al_2O_3$  (a) i odnosa  $Eu/Eu^*$  i  $Sm/Nd$  (b) koji pokazuju gekemijski potpis uzoraka s obzirom na referentne vrijednosti za određene tipove stijena (podaci iz CONDIE, 1993)

### 6.2.2. Geokemijski potpis trošenja u uzorcima

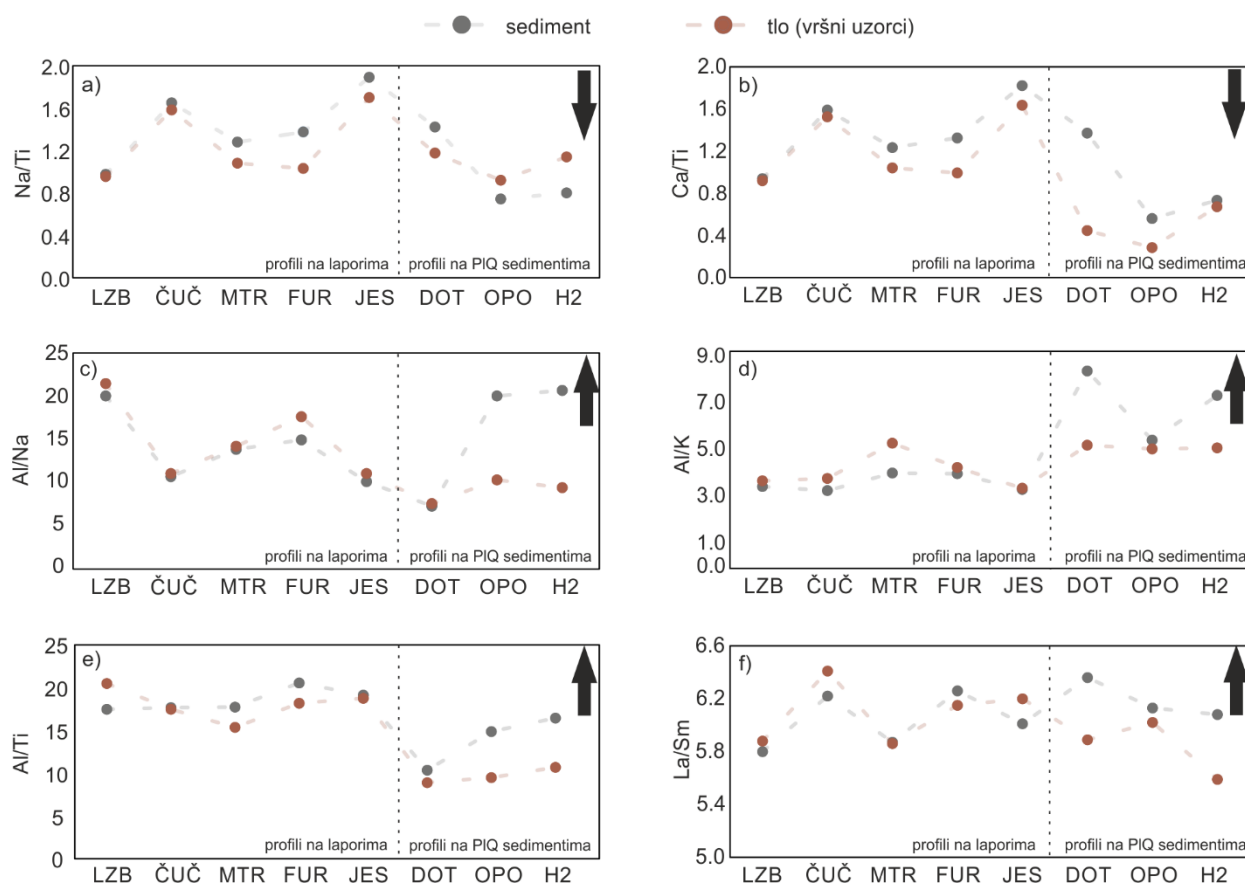
Omjeri odabranih kemijskih elemenata u uzorcima mogu dati uvid u trendove intenziteta trošenja, a u ovom slučaju smjer promjene njihovih vrijednosti između sedimenata i vršnih uzoraka tla daje informaciju o kretanju intenziteta trošenja unutar profila. Općenito su alkalijski i zemnoalkalijski elementi vrlo mobilni i lako se ispiru iz sedimenta tijekom trošenja (NESBITT i sur., 1980; NESBITT i MARKOVICS, 1997). Iznimku predstavljaju sustavi bogati mineralima glina koji mogu zadržavati ove katione u strukturi što je posebno izraženo za ione većeg radijusa kao što su već spomenuti kalijevi kationi (BERGAYA i sur., 2006). Nasuprot njima, aluminij i titanij se načelno smatraju nemobilnim elementima, odnosno elementima koji ostaju u sedimentu tijekom manje intenzivnog trošenja, a pogotovo u blago alkalnim uvjetima (NESBITT i sur., 1980; NESBITT i MARKOVICS, 1997; PEURANIEMI i PULKKINEN, 1993). Odnos aluminija i titanija pokazuje snažnu pozitivnu korelaciju za uzorke iz profila na miocenskim laporima, u skladu s njihovom pretpostavljenom nemobilnošću u blago alkalnim uvjetima u karbonantnom sedimentu i tlu, dok je korelacija vrlo slabo negativna u slučaju uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima (Slika 6.17). U uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima su također uzorci sedimenta jasno odijeljeni od uzoraka tla. Aluminij i titanij su mobilniji u uvjetima nižeg pH (SHELDON i TABOR, 2009) kakvi su u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima pa ovakav odnos i veće raspršenje ovih uzoraka može označavati da je pliokvartarni sediment nastao u uvjetima intenzivnijeg trošenja, a isti geokemijski potpis naslijeđen je i u uzorcima tla iznad njega. Istovremeno, tla razvijena na miocenskim laporima također prate geokemijski potpis naslijeđen iz samih lapora u podini. Bez obzira na ovakav odnos u uzorcima na pliokvartarnim sedimentima, pretpostavka nemobilnosti titanija u uvjetima u kojima nije bilo izrazito intenzivnog kemijskog trošenja je dodatno potkrijepljena prisustvom feldspata i bubrećih minerala glina u uzorcima što ne bi bio slučaj u uvjetima dugotrajnog intenzivnog trošenja.



Slika 6.17. Korelacijski dijagram odnosa  $TiO_2$  prema  $Al_2O_3$

Omjeri mobilnih Ca, Na i K prema Ti i Al pokazuju relativno slične vrijednosti u uzorcima miocenskih lapora i uzorcima tla (A horizonata) razvijenog na njima, dok za profile na pliokvartarnim sedimentima većinom pokazuju geokemijski potpis višeg intenziteta trošenja u samim pliokvartarnim sedimentima u odnosu na recentniji materijal i tlo nad njima (Slika 6.18). Iz navedenog se također vidi genetska povezanost uzoraka miocenskih lapora i tla razvijenog na njima, dok se razlike između pliokvartarnih sedimenata i tla također mogu promatrati u svjetlu različitog izvorišta materijala. Omjer La i Sm koji u slučaju jako povećanih vrijednosti može upućivati na intenzivno trošenje (WEI i sur., 2006) također prati navedene trendove, no razlike između sedimenta i tla ipak u nijednom profilu nisu tolike da bi upućivale na ispiranje Sm.

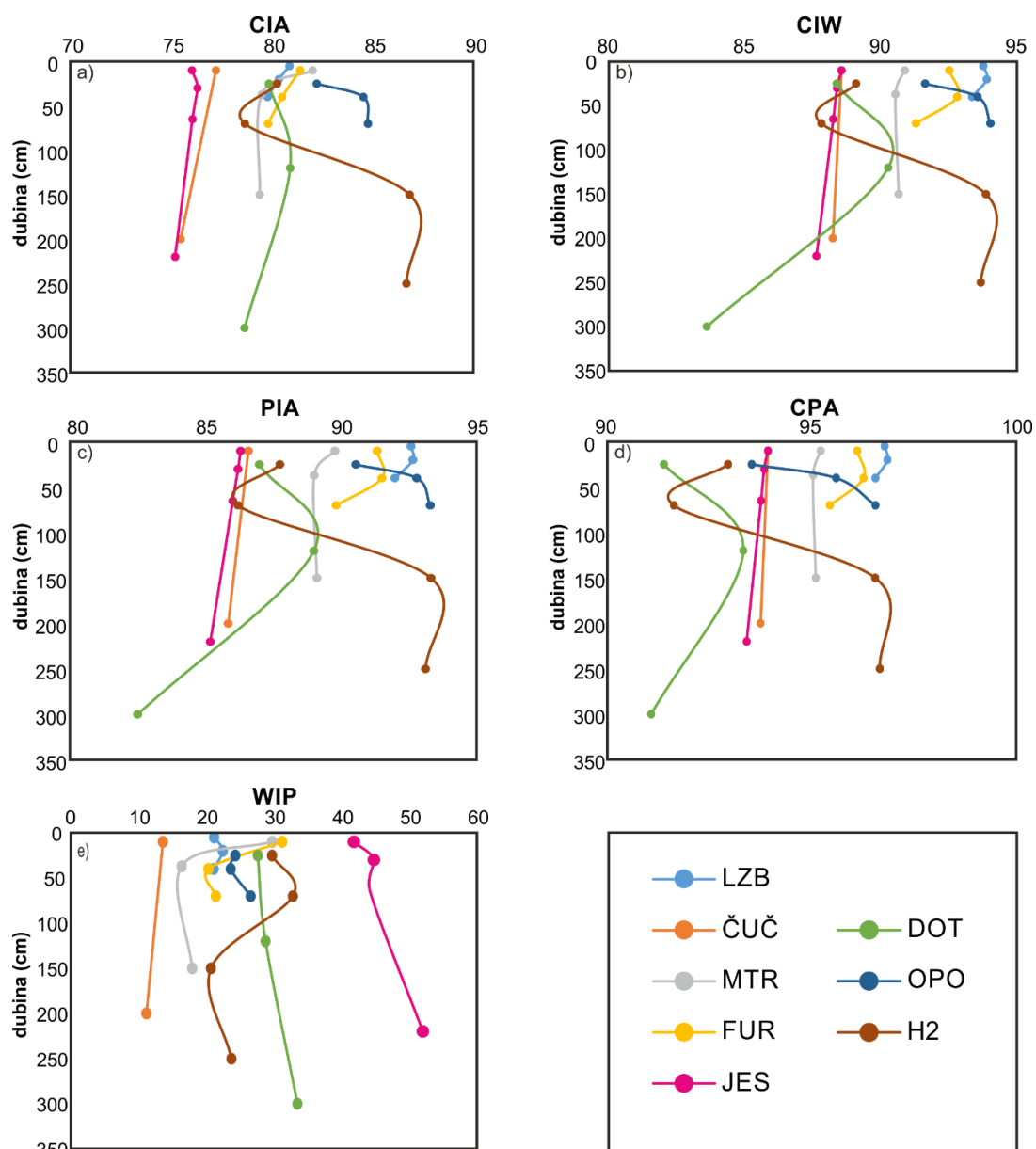




Slika 6.18. Usporedba omjera elemenata osjetljivih na trošenje u sedimentu i tlu: Na/Ti (a); Ca/Ti (b); Al/Na (c); Al/K (d); Al/Ti (e); La/Sm (f). Strelice pokazuju trendove u uvjetima intenzivnijeg trošenja

Kemijski indeksi trošenja pokazuju vrlo slične vrijednosti unutar samih profila razvijenih na miocenskim laporima (vidi Tablicu 5.14) a različiti indeksi, unatoč različitim vrijednostima pokazuju vrlo slične trendove (Slika 6.19). Vrijednosti najčešće korištenog *Chemical Index of Alteration* (CIA) smještaju uzorke iz profila na miocenskim laporima u okvire umjerenog intenziteta trošenja (FEDO i sur., 1995; NESBITT i YOUNG, 1982), a uniformne vrijednosti unutar samih profila pokazuju da ne dolazi do procesa lesivaže. Za uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima vrijednosti su nešto više i smještaju ih u okvire umjerenog do visokog intenziteta trošenja. Uočava se blagi porast vrijednosti u uzorcima tla na miocenskim laporima i obrnuti trend u uzorcima tla na pliokvartarnim sedimentima (osim kod profila Dotrščina). Vrijednosti *Chemical Index of Weathering* (CIW) i *Plagioclase Index of Alteration* (PIA) prate slične trendove unutar samih profila, iako su apsolutne vrijednosti nešto više, što je i očekivano s obzirom na korekciju (PIA) ili kompletno izostavljanje koncentracije  $K_2O$  (CIW). *Chemical Proxy of Alteration* (CPA) pokazuje najmanji raspon vrijednosti, a one su uglavnom smještene u područje višeg intenziteta trošenja. CIW, PIA i CPA također ne

pokazuju razdvajanje dva seta uzoraka koje je vidljivo kod CIA vrijednosti, odnosno vrijednosti za uzorke iz profila na miocenskim laporima i uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima se u najvećoj mjeri preklapaju u okvirima umjerenog do povišenog intenziteta trošenja. *Weathering Index of Parker* (WIP) koji izbjegava efekt mobilnosti/akumulacije aluminija daje dosta drugačije vrijednosti; geokemijski potpis najvećeg intenziteta trošenja pokazuju najmanje razvijeni profili na miocenskim laporima, dok geokemijski potpis najmanjeg intenziteta trošenja pokazuje pedološki najrazvijeniji profil Jesenovec. Profili na pliokvartarnim sedimentima se smještaju između gorespomenutih najnižih i najviših vrijednosti. Trendovi unutar profila su također obrnuti za razliku od ostalih geokemijskih indeksa trošenja.

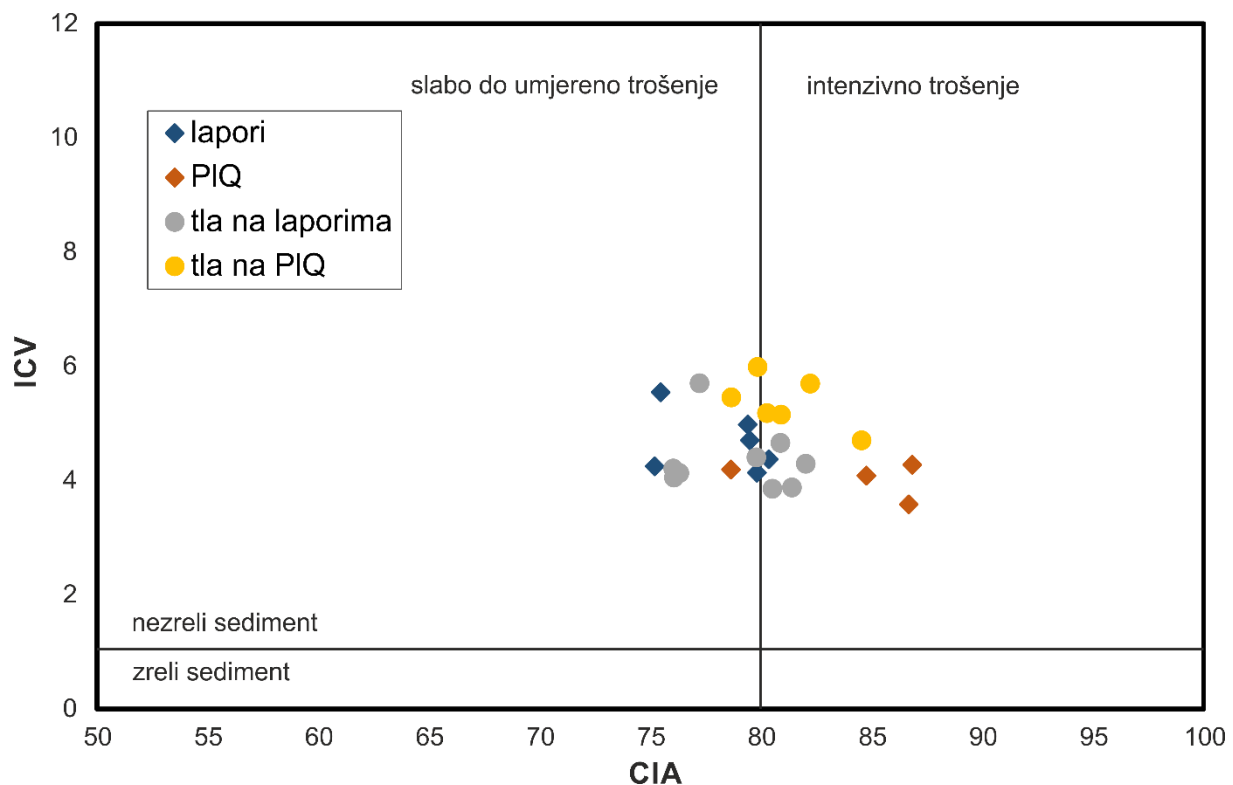


Slika 6.19. Kretanja kemijskih indeksa trošenja kao funkcija dubine u istraživanim profilima : CIA (a); CIW (b); PIA (c); CPA (d); WIP (e)

S obzirom na problem višestruko recikliranog materijala i specifičnost istraživanih sedimenata, kemijski sastav odnosno bilo kakvi izračuni vezani uz njega su problematični i mineralogija glina je u tom kontekstu pouzdaniji pokazatelj. Razlika u geokemijskom potpisu trošenja između sedimenata vezana je uz različite izvore materijala i prijašnje cikluse trošenja i ti potpisi su većinski očuvani u uzorcima tala iz čega se može zaključiti da su okolišni uvjeti tijekom razvoja tala odgovarali umjerenom intenzitetu trošenja. U skladu s tim, trend transformacije minerala glina u uzorcima tala pokazuje manje promjene naslijeđenih minerala glina što je karakteristično za takav intenzitet trošenja i inicijalne faze pedogeneze.

Ukratko, za istraživane uzorke, kao najpogodniji indeks geokemijskog trošenja, čiji su rezultati najviše u skladu s mineralogijom uzoraka, pokazao se CIA. CPA daje preuzak raspon vrijednosti, a istovremeno su se korekcije ili izostavljanje  $K_2O$  u slučaju PIA i CIW, ovdje pokazali kao nepotrebni. WIP s druge strane koristi i vrijednosti za  $MgO$ , što je pogotovo problematično u uzorcima koji sadrže karbonate s obzirom da je magnezij podijeljen između karbonatne i siliciklastične komponente.

*Index of Compositional Variability* (ICV) pokazuje mineralošku nezrelost uzoraka s obzirom da su sve vrijednosti više od 1 (COX i sur., 1995). Prema COX i sur. (1995) uzorci koji sadrže više primarnih silikata i minerala glina kao što su smektiti i sericiti (dioktaedarski tinjci) imaju više vrijednosti ovog indeksa. Niže vrijednosti značile bi dominaciju kaolinskih minerala glina, a to u istraživanim uzorcima nije slučaj. Odnos ICV i CIA također vizualizira već spomenutu diferencijaciju dva seta uzorka, tj. unatoč malim preklapanjima smješta uzorke iz profila na miocenskim laporima unutar CIA vrijednosti koje označavaju umjerene intenzitete trošenja, a uzorke iz profila na pliokvartarnim sedimentima u područje CIA vrijednosti višeg intenziteta kemijskog trošenja, s dodatno jasnim odvajanjem uzoraka samog pliokvartarnog sedimenta od uzoraka tla na njima (Slika 6.20).



Slika 6.20. Dijagram odnosa indeksa varijabilnosti sastava (ICV) i kemijskog indeksa alteracije (CIA) (prema LONG i sur., 2012)

Mjerene vrijednosti oksalat topivog željeza i mangana, tj. slabije kristaliziranih Fe i Mn oksida u profilima na pliokvartarnim sedimentima zapravo su iznenađujuće niske (vidi Tablicu 5.17). Naime, u ovakvim profilima i s obzirom na umjerene klimatske uvjete i najvećim dijelom inicijalno razvijena tla očekivale bi se više vrijednosti slabo kristaliziranih Fe i Mn spojeva nego što se to pokazalo. Ipak, postoji trend povećanja oksalat topivog Fe s obzirom na ukupnu količinu Fe u uzorcima tla u odnosu na uzorke pliokvartarnog sedimenta. Za vrijednosti Mn to nije primijećeno, vjerojatno zbog toga što se Mn spojevi lakše remobiliziraju u tlu. Otapanje Mn oksida također može rezultirati pozitivnom Ce anomalijom (koja je zabilježena u nekima od ovih uzoraka) jer  $Mn^{4+}$  djeluje kao primatelj elektrona pa može oksidirati  $Ce^{3+}$  u  $Ce^{4+}$  (DURN i sur., 2021).

## 7. ZAKLJUČCI

Profili tla razvijeni na miocenskim laporima i glinovitom vapnencu na jugoistočnim padinama Medvednice nastali su uglavnom normalnom (*top-down*) pedogenezom, čiji su procesi usporeni zbog položaja profila na nagibu te posljedичne erozije. Ovi profili tla su inicijalno do slabo razvijeni (Leptosoli, Regosoli i Cambisol prema WRB klasifikacijskom sustavu) te imaju visoki sadržaj karbonata. Profili tla iznad pliokvartarnih sedimenata su litološkim diskontinuitetom odvojeni od samog sedimenta u profilu Dotršćina i bušotini Horvatovac. Osim Dotršćine, na kojoj tlo pokazuje obilježja WRB referentne grupe Stagnosola, na ostalim profilima su horizonti tla također tek inicijalno razvijeni.

Mineralni sastav istraživanih profila na miocenskim sedimentima uključuje karbonatne minerale, pretežno kalcit i ponegdje dolomit, kvarc, feldspate (plagioklase), muskovit i minerale glina. Od minerala glina dominira smektitom bogati illit-smektit, a uzorci sadrže illit i kaolinit te mjestimično klorit. Svi minerali glina su definirani kao dioktaedarski ili pretežno dioktaedarski. Sastav zajednice minerala glina u ovim, pretežno inicijalno razvijenim tlima, te u uvjetima umjerene klime diktiran je prvenstveno utjecajem matičnog supstrata, što se vidi u velikoj količini naslijeđenih mineralnih vrsta u tlu. U obzir treba uzeti i visoki pH (povezan s prisutnošću karbonata u mladim, još neispranim, profilima tla) koji usporava procese trošenja. U ovakvim uvjetima se i minerali glina inače neotporni na kemijsko trošenje (npr. klorit) mogu naći u horizontima tla.

Pliokvartarni sedimenti i tla na njima sadrže kvarc, feldspate (dominantno plagioklase uz nešto kalijskih feldspata), muskovit i minerale glina, a u nekim uzorcima i (oksi)hidrokside željeza i aluminijske (goethit, gibbsit). Od minerala glina najzastupljeniji su bubreći minerali (vermikulit i smektit), a uzorci sadrže i illit i kaolinit. Hidroksi-interstratificirani minerali detektirani su u vršnim uzorcima u profilima Dotršćina i Horvatovac. Svi minerali glina definirani su kao dioktaedarski.

Djelovanjem procesa trošenja i pedogeneze na profile razvijene na miocenskim laporima i glinovitom vapnencu, sastav zajednice minerala glina mijenja se pojavom miješanoslojnih klorit-vermikulita kao prijelaznih faza trošenja klorita u bubreće minerale glina. Također se, u većini ovih profila, povećava udio bubreće komponente u miješanoslojnim illit-smektitima, gubitkom kalijevih kationa iz ilitnih slojeva. Nedefinirana ostaje pojava minerala s termalno stabilizirajućim međuslojem koji je ili hidroksilnog ili organskog karaktera.

Pliokvartarni sedimenti, kao produkti ranijeg trošenja i tla na njima kao reprezentativna za recentnije procese trošenja i pedogeneze razlikuju se u zajednici minerala glina prvenstveno

u pojavi hidroksi-interstratificiranih minerala u vršnim uzorcima tla. Također se razlikuju dominantne vrste bubrećih minerala glina: dok u pliokvartarnom sedimentu češće dominiraju bubreći minerali nižeg naboja (smektiti), u uzorcima tla češće dominiraju bubreći minerali višeg naboja (vermikuliti), što uključuje i karakter bubrećih slojeva u hidroksi-interstratificiranim mineralima u tlu.

Razlike u kemijskom sastavu uzoraka iz profila na miocenskim laporima i profila na pliokvartarnim sedimentima odražavaju razlike u mineralnom sastavu i porijeklu materijala u sedimentima. Nedostatak korelacije među glavnim kemijskim elementima i široki raspon cerijeve anomalije u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima, u skladu je s bujičnom sedimentacijom starijeg materijala iz viših predjela Medvednice koji potječe iz različitih izvora.

Geokemijski pokazatelji trošenja su u skladu sa zaključcima dobivenima iz mineralogije glina i generalno pokazuju manje intenzitete trošenja u uzorcima miocenskih lapora (što je moguće inhibirano visokim pH), a imaju potpis viših intenziteta trošenja u uzorcima pliokvartarnog sedimenta (koji predstavlja pretaloženi materijal). Ovakvi geokemijski potpisi prenose se i u uzorke tla nad miocenskim laporima, dok su nešto različitiji u tlima na pliokvartarnim sedimentima i uglavnom pokazuju niže intenzitete trošenja tijekom recentne pedogeneze.

Neke od promjena u zajednicama minerala glina također su vidljive u geokemiji uzoraka, prvenstveno u gubitku alkalijskih elemenata. Primjerice, gubitak kalija može se povezati sa smanjivanjem količine illitnih slojeva u vršnim horizontima tla u profilima na miocenskim laporima.

Općenito, mineraloški i geokemijski pokazatelji u istraživanim miocenskim sedimentima, u skladu su s prethodno ustanovljenim uvjetima tople i humidne klime, dok pedogenetski procesi uzrokuju suptilne transformacije minerala glina u skladu s umjerenom recentnom klimom i prisutnom erozijom tla. Kod pliokvartarnih sedimenata prisustvo minerala tipičnih za toplu i humidnu klimu ukazuje na potpis nešto višeg intenziteta trošenja, dok je mineralogija i geokemija tla koje nastaje recentnijim pedogenetskim procesima karakteristična za umjereno trošenje u kojem su moguće pojave manje stabilnih vrsta minerala glina kao što su hidroksi-interstratificirani minerali.

## POPIS LITERATURE

- ALLEN, B. L. i HAJEK, B. F. (1989). Mineral Occurrence in Soil Environments. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 199-278.
- ALMOND, P. C. i TONKIN, P. J. (1999). Pedogenesis by upbuilding in an extreme leaching and weathering environment, and slow loess accretion, south Westland, New Zealand. *Geoderma*, 92(1-2), 1-36. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00016-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00016-6)
- AMMANN, L., BERGAYA, F. i LAGALY, G. (2005). Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, 40(4), 441-453. <https://doi.org/10.1180/0009855054040182>
- AOUDJIT, H., ELSASS, F., RIGHI, D. i ROBERT, M. (1996). Mica weathering in acidic soils by analytical electron microscopy. *Clay Minerals*, 31(3), 319-332. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.3.03>
- AUSTIN, J. J. C., PERRY, A. A., RICHTER, D. D. D. i SCHROEDER, P. P. A. (2018). Modifications of 2:1 clay minerals in a kaolinite-dominated Ultisol under changing land-use regimes. *Clays and Clay Minerals*. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064085>
- AVANIĆ, R., BAKRAČ, K., GRIZELJ, A., WACHA, L., ŠIMIĆ-STANKOVIĆ, M., HEĆIMOVIĆ, L., TIBLJAŠ, D. i KRUK, B. (2006). Ivošević Gaj ceramic clay deposit in the vicinity of Vojnić. U: I. Vlahović, D. Tibljaš i G. Durn (Ur.), *3rd Mid-European Clay Conference, Opatija, Field Trip Guidebook*. Prirodoslovno-matematički fakultet i Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 39-47.
- BADÍA, D., ORÚS, D., DOZ, J. R., CASANOVA, J., POCH, R. M. i GARCÍA-GONZÁLEZ, M. T. (2015). Vertic features in a soil catena developed on Eocene marls in the Inner Depression of the Central Spanish Pyrenees. *Catena*, 129 (June), 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.03.006>
- BAIN, D. C. (1977). The weathering of ferruginous chlorite in a podzol from argyllshire, Scotland. *Geoderma*, 17(3), 193-208. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(77\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0016-7061(77)90050-7)
- BAKRAČ, K. i KOCH, G. (1999). A palynological contribution to the Quaternary deposits in the wider area of Zagreb (Croatia). *Acta Palaeobotanica, Suppl. 2*, 467-469.
- BANWART, S., MENON, M., BERNASCONI, S. M., BLOEM, J., BLUM, W. E. H., SOUZA, D. M. de, i sur. (2012). Soil processes and functions across an international network of Critical Zone Observatories: Introduction to experimental methods and initial results. *Comptes Rendus - Geoscience*, 344(11-12), 758-772. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.007>
- BARNHISEL, R. I. i BERTSCH, P. M. (1989). Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 729-788.
- BASCH, O. (1981). *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, list Ivanić Grad L 38-81*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- BASCH, O. (1983). *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, Tumač za list Ivanić Grad*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 66 str.

- BAU, M., SCHMIDT, K., PACK, A., BENDEL, V. i KRAEMER, D. (2018). The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry*, 90, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>
- BERGAYA, F. i LAGALY, G. (2006). Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science (pp. 1–18). U: F. Bergaya, B.K.G. Theng i G. Lagaly (Ur.), *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Vol. 1*. Elsevier, 1-18. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
- BERGAYA, F. i VAYER, M. (1997). CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12(3), 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00012-4)
- BERGAYA, F., LAGALY, G. i VAYER, M. (2006). Cation and Anion Exchange. U: F. Bergaya, B.K.G. Theng i G. Lagaly (Ur.), *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Vol. 1*. Elsevier, 979–1001. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01036-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01036-6)
- BHATIA, M. R. i CROOK, K. A. W. (1986). Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92(2), 181–193. <https://doi.org/10.1007/BF00375292>
- BŁAŻEJOWSKI, B., PSZCZÓŁKOWSKI, A., GRABOWSKI, J., WIERZBOWSKI, H., DECONINCK, J.-F., OLEMPKA, E., TEODORSKI, A. i NAWROCKI, J. (2023). Integrated stratigraphy and clay mineralogy of the Owadów–Brzezinki section (Lower–Upper Tithonian transition, central Poland): implications for correlations between the Boreal and the Tethyan domains and palaeoclimate. *Journal of the Geological Society*, 180(2). <https://doi.org/10.1144/jgs2022-073>
- BOGUNOVIĆ, M., VIDAČEK, Ž., RACZ, Z., HUSNJAK, S. i SRAKA, M. (1996). *Namjenska pedološka karta RH, mjerilo 1:300 000*. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za pedologiju.
- BORCHARDT, G. (1989). Smectites. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 675-727.
- BRINDLEY, G. W. i BROWN, G. (Ur.). (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. London: Mineralogical Society, 495 str.
- BRLEK, M., ŠPIŠIĆ, M., BRČIĆ, V., MIŠUR, I., KUREČIĆ, T., MIKNIĆ, M., AVANIĆ, R., VRSALJKO, D. i SLOVENEK, D. (2016). Mid-Miocene (Badenian) transgression on Mesozoic basement rocks in the Mt. Medvednica area of northern Croatia. *Facies*, 62(3), 18. <https://doi.org/10.1007/s10347-016-0470-z>
- BUGGLE, B., GLASER, B., HAMBACH, U., GERASIMENKO, N. i MARKOVIĆ, S. (2011). An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. *Quaternary International*, 240(1–2), 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.07.019>
- BÜHMANN, C. (1994). Parent material and pedogenic processes in South America. *Clay Minerals*, 29(2), 239–246. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.2.09>
- CANER, L., JOUSSEIN, E., SALVADOR-BLANES, S., HUBERT, F., SCHLICHT, J. F. i DUIGOU, N. (2010). Short-time clay-mineral evolution in a soil chronosequence in Oléron Island (France). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 173(4), 591–600. <https://doi.org/10.1002/jpln.200800351>
- CONDIE, K.C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1–37.



- CORENTIN, P., PUCÉAT, E., PELLENARD, P., GUIRAUD, M., BLONDET, J., BAYON, G. i ADATTE, T. (2023). Late Cretaceous evolution of chemical weathering at the northeastern South American margin inferred from mineralogy and Hf-Nd isotopes. *Marine Geology*, 455, 106968. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2022.106968>
- COX, R., LOWE, D. R. i CULLERS, R. L. (1995). The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14), 2919–2940. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00185-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00185-9)
- CULLERS, R. L. (1994). The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, 113(3–4), 327–343. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90074-4)
- CULLERS, R. L. (2000). The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: Implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51(3), 181–203. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00063-8)
- CULLERS, R. L. (2002). Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4), 305–327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X)
- DIETEL, J., DOHRMANN, R., GUGGENBERGER, G., MEYER-STÜVE, S., TURNER, S., SCHIPPERS, A., KAUFHOLD, S., BUTZ-BRAUN, R., CONDRON, L.M. i MIKUTTA, R. (2017). Complexity of clay mineral formation during 120,000 years of soil development along the Franz Josef chronosequence, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 60(1), 23–35. <https://doi.org/10.1080/00288306.2016.1245668>
- DINIS, P. A., GARZANTI, E., HAHN, A., VERMEESCH, P. i CABRAL-PINTO, M. (2020). Weathering indices as climate proxies. A step forward based on Congo and SW African river muds. *Earth-Science Reviews*, 201. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103039>
- DIXON, J. B. i WEED, S. B. (Ur.). (1989). *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1244 str. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed>
- DONER, H. E. i GROSSL, P. R. (2002). Carbonates and Evaporites. U: J.B. Dixon i D.G. Schultze (Ur.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 199-228
- DOUGLAS, L. A. (1989). Vermiculites. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 635–674.
- DREWNIK, M., SKIBA, M., SZYMAŃSKI, W. i ZYŁA, M. (2014). Mineral composition vs. soil forming processes in loess soils - A case study from Kraków (Southern Poland). *Catena*, 119, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.02.012>
- DU, P., YUAN, P., LIU, J. i YE, B. (2023). Clay minerals on Mars: An up-to-date review with future perspectives. *Earth-Science Reviews*, 243, 104491. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104491>
- DURN, G., PERKOVIĆ, I., STUMMEYER, J., OTTNER, F. i MILEUSNIĆ, M. (2021). Differences in the behaviour of trace and rare-earth elements in oxidizing and reducing soil environments: Case study of Terra Rossa soils and Cretaceous palaeosols from the Istrian peninsula, Croatia. *Chemosphere*, 283(June). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131286>

- EGLI, M., MIRABELLA, A., SARTORI, G., GIACCAI, D., ZANELLI, R. i PLÖTZE, M. (2007). Effect of slope aspect on transformation of clay minerals in Alpine soils. *Clay Minerals*, 42(3), 373–398. <https://doi.org/10.1180/claymin.2007.042.3.09>
- EGLI, Markus, MERKLI, C., SARTORI, G., MIRABELLA, A. i PLÖTZE, M. (2008). Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials. *Geomorphology*, 97(3–4), 675–696. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.09.011>
- EGLI, Markus, PLÖTZE, M., TIKHOMIROV, D., KRAUT, T., WIESENBERG, G. L. B., LAURIA, G. i RAIMONDI, S. (2020). Soil development on sediments and evaporites of the Messinian crisis. *Catena*, 187(November), 104368. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104368>
- EMMERICH, K., WOLTERS, F., KAHR, G. i LAGALY, G. (2009). Clay profiling: The classification of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 57(1), 104–114. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570110>
- FANNING, D. S., KERAMIDAS, V. Z. i EL-DESOKY, M. A. (1989). Micas. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 551–634.
- FAO (2006). *Guidelines for Soil Description*. 4. izdanje, Rim, 109 str. <http://www.fao.org/3/a0541e/a0541e.pdf>
- FAURE, G. (1998). *Principles and Applications of Geochemistry* (2nd Edition). Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 600 str.
- FEDO, C. M., NESBITT, W. H. i YOUNG, G. M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10), 921. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2)
- FISHER, G. B. i RYAN, P. C. (2006). The smectite-to-disordered kaolinite transition in a tropical soil chronosequence, Pacific Coast, Costa Rica. *Clays and Clay Minerals*, 54(5), 571–586. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540504>
- FRIPIAT, J. J. i Van OLPHEN, H. (Ur.). (1979). *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Pergamon Press, 346 str.
- GALÁN, E. (2006). Genesis of Clay Minerals. U: F. Bergaya, B.K.G. Theng i G. Lagaly (Ur.), *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Vol. 1*. Elsevier, 1129–1162. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01042-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01042-1)
- GALOVIĆ, L. i PEH, Z. (2014). Eolian contribution to geochemical and mineralogical characteristics of some soil types in Medvednica Mountain, Croatia. *Catena*, 117, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.12.016>
- Van GELDER, I. E., MATENCO, L., WILLINGSHOFER, E., TOMLJENović, B., ANDRIESEN, P. A. M., DUCEA, M. N., BENIEST, A. i GRUIĆ, A. (2015). The tectonic evolution of a critical segment of the Dinarides-Alps connection: Kinematic and geochronological inferences from the Medvednica Mountains, NE Croatia. *Tectonics*, 34(9), 1952–1978. <https://doi.org/10.1002/2015TC003937>
- GEORGIADIS, A., DIETEL, J., DOHRMANN, R. i RENNERT, T. (2020). Review Article. What are the nature and formation conditions of hydroxy-interlayered minerals (HIMs) in soil? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 183(1), 12–26. <https://doi.org/10.1002/jpln.201900283>

- GILLOT, F., RIGHI, D. i RÄISÄNEN, M. L. (2001). Layer-charge evaluation of expandable clays from a chronosequence of podzols in Finland using an alkylammonium method. *Clay Minerals*, 36(4), 571–584. <https://doi.org/10.1180/0009855013640010>
- GODOY, L. H., SARDINHA, D. de S. i MORENO, M. M. T. (2017). Major and trace elements redistribution in weathered claystones from the Corumbataí Formation, Paraná Sedimentary Basin, São Paulo, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, 47(4), 615–632. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201720170086>
- GONZÁLEZ, C., VALVERDE, I. i LAFUENTE, A. L. (2007). Mineralogical and geo-chemical characterization of a diapiric formation in the North of Spain. *Catena*, 70(3), 375–387. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2006.11.005>
- GRIZELJ, A., TIBLJAŠ, D. i KOVAČIĆ, M. (2007). Mineralogy and geochemistry of Upper Miocene pelitic sediments of the Zagorje Basin (Croatia): Implication for evolution of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica*, 58(3), 263–276.
- GRIZELJ, A., PEH, Z., TIBLJAŠ, D., KOVAČIĆ, M. i KUREČIĆ, T. (2017a). Mineralogical and geochemical characteristics of Miocene pelitic sedimentary rocks from the south-western part of the Pannonian Basin System (Croatia): Implications for provenance studies. *Geoscience Frontiers*, 8(1), 65–80. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.009>
- GRIZELJ, A., BAKRAČ, K., HORVAT, M., AVANIĆ, R. i HEĆIMOVIĆ, I. (2017b). Occurrence of vivianite in alluvial Quaternary sediments in the area of Sesvete ( Zagreb , Croatia ), 41–52. <https://doi.org/10.4154/gc.2017.01>
- GUGGENHEIM, S. i MARTIN, R. T. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 255–256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>
- GVERIĆ, Z., RUBINIĆ, V., KAMPIĆ, Š., VRBANEC, P., PARADŽIK, A. i TOMAŠIĆ, N. (2022). Clay mineralogy of soils developed from Miocene marls of Medvednica Mt., NW Croatia: Origin and transformation in temperate climate. *Catena*, 216(February). <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106439>
- GVERIĆ, Z., TOMAŠIĆ, N., KISIEL, M., MAJ-SZELIGA, K., SKIBA, M. i RUBINIĆ, V. (2023). The effect of weathering on clay mineralogy of Plio-Quaternary sediments and the overlying material on SE slopes of Medvednica Mt., Croatia. *Environmental Earth Sciences*, 82, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-023-11042-7>
- HARNOIS, L. (1988). The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55(3–4), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(88\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0037-0738(88)90137-6)
- HARRISON, R., SWIFT, R. S., CAMPBELL, A. S. i TONKIN, P. J. (1990). A study of two soil development sequences located in a montane area of Canterbury, New Zealand, I. Clay mineralogy and cation exchange properties. *Geoderma*, 47(3–4), 261–282. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(90\)90033-6](https://doi.org/10.1016/0016-7061(90)90033-6)
- HARZHAUSER, M., LATAL, C. i PILLER, W. E. (2007). The stable isotope archive of Lake Pannon as a mirror of Late Miocene climate change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 249(3–4), 335–350. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.02.006>
- HARZHAUSER, M., PERESSON, M., BENOLD, C., MANDIĆ, O., ČORIĆ, S. i De LANGE, G. J. (2023). Environmental shifts in and around Lake Pannon during the Tortonian Thermal Maximum based on a multi-proxy record from the Vienna Basin (Austria, Late Miocene, Tortonian). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 610(October 2022). <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111332>

- HE, Y., LI, D. C., VELDE, B., YANG, Y. F., HUANG, C. M., GONG, Z. T. i ZHANG, G. L. (2008). Clay minerals in a soil chronosequence derived from basalt on Hainan Island, China and its implication for pedogenesis. *Geoderma*, 148(2), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.10.007>
- HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2009). *Geološka karta Republike Hrvatske M 1:300 000*. Zagreb: Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju.
- HSEU, Z. Y., TSAI, H., HSI, H. C. i CHEN, Y. C. (2007). Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinitic toposequence. *Clays and Clay Minerals*, 55(4), 389–401. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550407>
- HSU, P. H. (1989). Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 331–378.
- HUANG, C. Q., WANG, M. N., TAN, W. F., WANG, M. K. i KOOPAL, L. K. (2018). Hydroxy-interlayered minerals in the Holocene paleosol on the southernmost Loess Plateau, China. *Applied Clay Science*, 153(March 2017), 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.007>
- HUANG, P. M. (1989). Feldspars, Olivines, Pyroxenes and Amphibols. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 975–1050.
- HUSNJAK, S. (2010). *Pedologija*. Zavod za pedologiju Agronomskog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu.
- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD) (2004). Powder Diffraction File (2004) Database sets 1-54. Newton Square, PA.
- IUSS WORKING GROUP WRB (2014). *World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106*, FAO, Rim, 191 str.
- IUSS WORKING GROUP WRB (2022). *World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. Beč, 234 str.
- JACKSON, M. L. (1958). *Soil Chemical Analysis*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc., 521 str.
- JEANROY, E., RAJOT, J. L., PILLOT, P. i HERBILLON, A. J. (1991). Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, 50(1–2), 79–94. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(91\)90027-Q](https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90027-Q)
- JENNY, H. (1941). *Factors of soil formation: A system of quantitative pedology. Soils: Basic Concepts and Future Challenges* (Vol. 9780521851). New York: CAB International.
- JIMÉNEZ-MORENO, G., RODRÍGUEZ-TOVAR, F. J., PARDO-IGÚZQUIZA, E., FAUQUETTE, S., SUC, J. P. i MÜLLER, P. (2005). High-resolution palynological analysis in late early-middle Miocene core from the Pannonian Basin, Hungary: Climatic changes, astronomical forcing and eustatic fluctuations in the Central Paratethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 216(1–2), 73–97. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.007>
- KARATHANASIS, A. D. (1988). Compositional and Solubility Relationships Between Aluminum-hydroxyinterlayered Soil-Smectites and Vermiculites. *Soil Science Society of America Journal*, 52(5), 1500–1508. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200050055x>

- KOHUT, C. K. i WARREN, C. J. (2002). Chlorites. U: J.B. Dixon i D.G. Schultze (Ur.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 531–553.
- KOVAČIĆ, M. (1999). *Sedimentology of Pontian sediments of the northern part of Mt. Medvednica*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 203 str.
- KOVAČIĆ, M., i GRIZELJ, A. (2006). Provenance of the Upper Miocene clastic material in the southwestern part of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica*, 57(6), 495–510.
- KOVAČIĆ, M., ZUPANIĆ, J., BABIĆ, L., VRSALJKO, D., MIKNIĆ, M., BAKRAČ, K., HEĆIMOVIĆ, I., AVANIĆ, R. i BRKIĆ, M. (2004). Lacustrine basin to delta evolution in the Zagorje Basin, a Pannonian sub-basin (Late Miocene: Pontian, NW Croatia). *Facies*, 50(1), 19–33. <https://doi.org/10.1007/s10347-003-0001-6>
- KOVAČIĆ, M., HORVAT, M., PIKIJA, M. i SLOVENEK, D. (2011). Composition and provenance of neogene sedimentary rocks of Dilj gora mt. (south Pannonian Basin, Croatia). *Geologia Croatica*, 64(2), 121–132. <https://doi.org/10.4154/gc.2011.10>
- KOWALSKA, J. B., SKIBA, M., MAJ-SZELIGA, K., MAZUREK, R. i ZALESKI, T. (2021). Does calcium carbonate influence clay mineral transformation in soils developed from slope deposits in Southern Poland? *Journal of Soils and Sediments*, 21(1), 257–280. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02764-3>
- KULIGIEWICZ, A., DERKOWSKI, A., SZCZERBA, M., GIONIS, V. i CHRYSSIKOS, G. D. (2015a). Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface. *Clays and Clay Minerals*, 63(1), 15–29. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630102>
- KULIGIEWICZ, A., DERKOWSKI, A., EMMERICH, K., CHRISTIDIS, G. E., TSIANTOS, C., GIONIS, V. i CHRYSSIKOS, G. D. (2015b). Measuring the layer charge of dioctahedral smectite by O-D vibrational spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 63(6), 443–456. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630603>
- KULIGIEWICZ, A., DERKOWSKI, A., ŚRODOŃ, J., GIONIS, V. i CHRYSSIKOS, G. D. (2018). The charge of wetttable illite-smectite surfaces measured with the O-D method. *Applied Clay Science*, 161, 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.003>
- KUREČIĆ, T., KOVAČIĆ, M. i GRIZELJ, A. (2021). Mineral assemblage and provenance of the Pliocene Viviparus beds from the area of Vukomeričke gorice, central Croatia. *Geologia Croatica*, 74(3), 253–271. <https://doi.org/10.4154/gc.2021.16>
- LATAL, C., PILLER, W. E. i HARZHAUSER, M. (2004). Palaeoenvironmental reconstructions by stable isotopes of Middle Miocene gastropods of the Central Paratethys. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 211(1–2), 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.05.003>
- LESSOVAIA, S. N. i POLEKHOVSKY, Y. S. (2009). Mineralogical composition of shallow soils on basic and ultrabasic rocks of East Fennoscandia and of the Ural Mountains, Russia. *Clays and Clay Minerals*, 57(4), 476–485. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570408>
- LESSOVAIA, S.N., DULTZ, S., POLEKHOVSKY, Y., KRUPSKAYA, V., VIGASINA, M. i MELCHAKOVA, L. (2012). Rock control of pedogenic clay mineral formation in a shallow soil from serpentinitic dunite in the Polar Urals Russia. *Applied Clay Science*, 64, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.002>

- LONG, X., YUAN, C., SUN, M., XIAO, W., WANG, Y., CAI, K. i JIANG, Y. (2012). Geochemistry and Nd isotopic composition of the Early Paleozoic flysch sequence in the Chinese Altai, Central Asia: Evidence for a northward-derived mafic source and insight into Nd model ages in accretionary orogen. *Gondwana Research*, 22(2), 554–566. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.04.009>
- LOZIĆ, S. (2001). Multivariate Approach to Relief Classification and Typology - the example of North-Western Croatia. *Acta Geographica Croatica*, 35, 19–42.
- MacKENZIE, F. T., BISCHOFF, W. D., BISHOP, F. C., LOIJENS, M., SCHOONMAKER, J. i WOLLAST, R. (1983). Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. U: R. J. Reeder (Ur.), *Carbonates: mineralogy and chemistry*. De Gruyter, 97–144. <https://doi.org/10.1515/9781501508134-008>
- MacLEAN, W. H., BONAVIA, F. F. i SANNA, G. (1997). Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: Evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita*, 32(6), 607–616. <https://doi.org/10.1007/s001260050126>
- MADEJOVÁ, J. i KOMADEL, P. (2001). Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods, *Clays and Clay Minerals* 49(5), 410–432.
- MALVERN PANALYTICAL (2004). X'Pert HighScore Plus. Almelo.
- MANDIĆ, O., HAJEK-TADESSE, V., BAKRAČ, K., REICHENBACHER, B., GRIZELJ, A. i MIKNIĆ, M. (2019). Multiproxy reconstruction of the middle Miocene Požega palaeolake in the Southern Pannonian Basin (NE Croatia) prior to the Badenian transgression of the Central Paratethys Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 516, 203–219. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.12.003>
- MARKOVIĆ, F., KUIPER, K., ČORIĆ, S., HAJEK-TADESSE, V., HERNITZ KUČENJAK, M., BAKRAČ, K., PEZELJ, Đ. i KOVAČIĆ, M. (2021). Middle Miocene marine flooding: New <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar age constraints with integrated biostratigraphy on tuffs from the north Croatian basin. *Geologia Croatica*, 74(3), 237–252. <https://doi.org/10.4154/gc.2021.18>
- MARTINČEVIĆ LAZAR, J. (2021). *Utjecaj minerala glina na fizička svojstva sitnozrastih tala podsljemenske zone grada Zagreba*. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, 188 str. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:010712>
- MARTINUŠ, M., FIO, K., PIKELJ, K. & 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(3), 481–504. <https://doi.org/10.1007/s10347-012-0327-z>
- McDONOUGH, W. F. i SUN, S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McLENNAN, S. M. (1993). Weathering and Global Denudation. *Journal of Geology*, 101, 295–303.
- MEHRA, O. P. i JACKSON, M. L. (1958). Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7(1), 317–327. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1958.0070122>
- MENCIN GALE, E., JAMŠEK RUPNIK, P., TRAJANOVA, M., GALE, L., BAVEC, M., ANSELMETTI, F. S. & ŠMUC, A. (2019). Provenance and morphostratigraphy of the Pliocene-Quaternary sediments in the Celje and Drava-Ptuj Basins (eastern Slovenia). *Geologija*, 62(2), 189–218. <https://doi.org/10.5474/geologija.2019.009>

- MEUNIER, A. (2005). *Clays*. Springer, 472 str.
- MEUNIER, A. (2007). Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals*, 55(4), 380–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550406>
- MILLOT, G. (1964). *Géologie des argiles*. Masson, Pariz, 499 str.
- MILLOT, G. (1970). *Geology of Clays*. Springer-Verlag, New York, 429 str.
- MIRABELLA, A. i EGLI, M. (2003). Structural transformations of clay minerals in soils of a climosequence in an Italian Alpine environment. *Clays and Clay Minerals*, 51(3), 264–278. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510303>
- MIŠUR, I., BALEN, D., KLÖTZLI, U., BELAK, M., MASSONNE, H. J., BRLEK, M. i BRČIĆ, V. (2023). Petrochronological study of chloritoid schist from Medvednica Mountain (Zagorje Mid-Transdanubian zone, Croatia). *Geologia Croatica*, 76(1), 13–36. <https://doi.org/10.4154/gc.2023.02>
- MOORE, D. M. i REYNOLDS, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, New York: Oxford University Press.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994). New Windsor, New York, USA: Macbeth Division of Kollmorgen Instruments.
- MUNZ, I. A., BRANDVOLL, Ø., HAUG, T. A., IDEN, K., SMEETS, R., KIHLE, J. i JOHANSEN, H. (2012). Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 27–51. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.036>
- MUTIĆ, R. (1981). Heavy minerals occurring in Miocene beds of Hrvatsko zagorje - Northwestern part. *Geološki Vjesnik*, 33, 145–167.
- NAGY, E. (1990). Climatic changes in the Hungarian Miocene. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 65(1–4), 71–74. [https://doi.org/10.1016/0034-6667\(90\)90057-P](https://doi.org/10.1016/0034-6667(90)90057-P)
- NESBITT, H. W., MARKOVICS, G. i PRICE, R. C. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1659–1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)
- NESBITT, H. W. i YOUNG, G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- NESBITT, H. W. i MARKOVICS, G. (1997). Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), 1653–1670. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00031-8](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00031-8)
- OELKERS, E. H., GISLASON, S. R. i MATTER, J. (2008). Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>. *Elements*, 4(5), 333–337. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.333>
- ÖNORM L 1084. (1989). *Chemische Bodenuntersuchungen, Bestimmung von Carbonat*. Wien.
- PAI, C. W., WANG, M. K., KING, H. B. i HWONG, J.-L. (2006). Layer charges of vermiculites in two forest Inceptisols in northern Taiwan. *Clay Minerals*, 41(2), 587–596. <https://doi.org/10.1180/0009855064120207>

- PAL, D. K., BHATTACHARYYA, T., CHANDRAN, P., RAY, S. K., SATYAVATHI, P. L.A., DURGE, S. L., RAJA, P. i MAURYA, U.K. (2009). Vertisols (cracking clay soils) in a climosequence of Peninsular India: Evidence for Holocene climate changes. *Quaternary International*, 209(1–2), 6–21. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2008.12.013>
- PARFITT, R. L., GILTRAP, D. J. i WHITTON, J. S. (1995). Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(9–10), 1343–1355. <https://doi.org/10.1080/00103629509369376>
- PARKER, A. (1970). An Index of Weathering for Silicate Rocks. *Geological Magazine*, 107(6), 501–504. <https://doi.org/10.1017/S0016756800058581>
- PAVELIĆ, D. i 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(November 2017), 455–469. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.01.026>
- 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. *Bulletin of the Geological Society of America*, 128(1–2), 110–121. <https://doi.org/10.1130/B31280.1>
- PERKOVIĆ, I., PERNAR, N., BAKŠIĆ, D., GLAMOČLIJA, N. i ROJE, V. (2017). The effect of parent material on physical and mineral soil properties on Medvednica nature park. *Sumarski List*, 141(5–6), 237–245. <https://doi.org/10.31298/sl.141.5-6.2>
- PEURANIEMI, V. i PULKKINEN, P. (1993). Preglacial weathering crust in Ostrobothnia, western Finland, with special reference to the Raudaskylä occurrence. *Chemical Geology*, 107(3–4), 313–316. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90198-R](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90198-R)
- PRISTA, G. A., AGOSTINHO, R. J. i CACHÃO, M.A. (2015). Observing the past to better understand the future : a synthesis of the Neogene climate in Europe and its perspectives on present climate change. *Open Geosci.*, 65–83. <https://doi.org/10.1515/geo-2015-0007>
- RICH, C. I. (1968). Hydroxy Interlayers in Expansive Layer Silicates. *Clays and Clay Minerals*, 16, 15–30.
- RIGHI, D., VELDE, B. i MEUNIER, A. (1995). Clay stability in clay-dominated soil systems. *Clay Minerals*, 30(1), 45–54. <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.1.05>
- ROLLINSON, H. i PEASE, V. (2021). *Using Geochemical Data. Using Geochemical Data*. Cambridge University Press, 346 str. <https://doi.org/10.1017/9781108777834>
- ROSER, B. P. i KORSCH, R. J. (1986). Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. *Journal of Geology*, 94(5), 635–650. <https://doi.org/10.1086/629071>
- ROSER, B. P. i KORSCH, R. J. (1988). Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology*, 67(1–2), 119–139. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90010-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90010-1)
- ROYDEN, L., HORVÁTH, F., NAGYMAROSY, A. i STEGENA, L. (1983). Evolution of the Pannonian Basin System 2. Subsidence and Thermal History. *Tectonics*, 2(1), 91–137.
- RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S. i TADEJ, N. (2014). Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia. *Catena*, 113, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.10.003>



- RUBINIĆ, V., GALOVIĆ, L., HUSNJAK, S. i DURN, G. (2015). Climate vs. parent material — Which is the key of Stagnosol diversity in Croatia? *Geoderma*, 241–242, 250–261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.029>
- RUBINIĆ, V., GALOVIĆ, L., LAZAREVIĆ, B., HUSNJAK, S. i DURN, G. (2018). Pseudogleyed loess derivatives – The most common soil parent materials in the Pannonian region of Croatia. *Quaternary International*, 494, 248–262. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.06.044>
- RUDNICK, R. L. i GAO, S. (2014). Composition of the Continental Crust. U: H. D. Holland i K. Turekian (Ur.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- RUSSEL, J. D. i FRASER, A. R. (1994). Infrared methods. U: M.J. Wilson (Ur.) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Springer, 11–67.
- SCHAETZL, R. i ANDERSON, S. (2005). *Soils: Genesis and geomorphology*. Cambridge University Press, 817 str.
- SCHALLER, G. (1987). pH changes in the rhizosphere in relation to the pH-buffering of soils. *Plant and Soil*, 97(3), 439–444. <https://doi.org/10.1007/BF02383234>
- SCHROEDER, P.A. (2018). *Clays in the Critical Zone*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781316480083>
- SCHROEDER, P.A. i WEST, L. T. (2005). Weathering Profiles Developed on Granitic, Mafic, and Ultramafic Terrains in the Area of Elberton, Georgia. *Georgia Geological Society Guidebook*, 25(October), 55–80.
- SCHWERTMANN, U. (1964). Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift Für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, 105(3), 194–202. <https://doi.org/10.1002/jpln.3591050303>
- SCHWERTMANN, U. i TAYLOR, R. M. (1989). Iron Oxides. U: J. B. Dixon i S. B. Weed (Ur.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 379–438.
- SEBE, K., SELMECZI, I., SZUROMI-KORECZ, A., HABLY, L., KOVÁCS, Á. i BENKÓ, Z. (2019). Miocene syn-rift lacustrine sediments in the Mecsek Mts. (SW Hungary). *Swiss Journal of Geosciences*, 112(1), 83–100. <https://doi.org/10.1007/s00015-018-0336-1>
- SHELDON, N. D. i TABOR, N. J. (2009). Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews*, 95(1–2), 1–52. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.004>
- SKIBA, M. (2007). Clay mineral formation during podzolization in an Alpine environment of the Tatra Mountains, Poland. *Clays and Clay Minerals*, 55(6), 618–634. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550609>
- SKIBA, M., SZCZERBA, M., SKIBA, S., BISH, D. L. i GRYBOS, M. (2011). The nature of interlayering in clays from a podzol (Spodosol) from the Tatra Mountains, Poland. *Geoderma*, 160(3–4), 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.013>
- SLOVENEK, D. i BERMANEC, V. (2004). *Sistematska mineralogija - mineralogija silikata*. Denona, Zagreb, 359 str.
- SOIL SURVEY STAFF (1999): *Soil Taxonomy – A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Drugo izdanje, USDA, Washington, 869 str.

- SREMAC, J., TRIPALO, K., REPAC, M., BOŠNJAK, M., VRSALJKO, D., MARJANAC, T., MORO A., LUŽAR-OBERITER, B., FIO FIRI, K. i AŠČIĆ, Š. (2018). Middle Miocene drowned ramp in the vicinity of Marija Bistrica (Northern Croatia). *Rudarsko-Geološko-Naftni Zbornik*, 33(4), 23–43. <https://doi.org/10.17794/rgn.2018.4.3>
- STATSOFT (2020). STATISTICA for Windows, Statsoft Inc, Tulsa.
- SZABÓ, P., KOVÁCS, J., KOCSIS, L., VENNEMANN, T., DOMINGO, L., ÚJVÁRI, G., HALMAI, Á., PIRKHOFFER, E. i CODREA, V. (2022). Pliocene - Early Pleistocene continental climate and vegetation in Europe based on stable isotope compositions of mammal tooth enamel. *Quaternary Science Reviews*, 288, 107572. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2022.107572>
- SZYMAŃSKI, W., DREWNIK, M., STOLARCZYK, M., MUSIEKLOK, Ł., GUS-STOLARCZYK, M. i SKIBA, M. (2022). Occurrence and stability of organic intercalation in clay minerals from permafrost-affected soils in the High Arctic – A case study from Spitsbergen (Svalbard). *Geoderma*, 408(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115591>
- ŠČAVNIČAR, B. (1979). Sandstones of the Miocene and Pliocene age in the Sava Depression. Scientific Committee for Petroleum of the Yugoslavian Academy of Science and Art (JAZU). U: *3rd scientific Congress of Section for Applied Geology, Geophysics and Geochemistry, Novi Sad (1977)*, 351–383.
- ŠIKIĆ, K. (1995). *Geološki vodič Medvednice*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 199 str.
- ŠIMUNIĆ, An. i ŠIMUNIĆ, Al. (1987). The reconstruction of neotectonic occurrence in north-western Croatia based on analyses of Potnian sediments. *Rad Jugosl. Akad. Znan. Umjetn.*, 431, 155–177.
- ŠKORIĆ, A., FILIPOVSKI, G. i ĆIRIĆ, M. (1985). *Klasifikacija zemljišta Jugoslavije*. Sarajevo: Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine.
- ŠRODOŃ, J. (2006). Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. U: F. Bergaya, B.K.G. Theng i G. Lagaly (Ur.), *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Vol. 1*. Elsevier, 765–787. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01028-7](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01028-7)
- TANDARICH, J. P., DARMODY, R. G., FOLLMER, L. R. i JOHNSON, D. L. (1994). The Pedo-Weathering Profile: A Paradigm for Whole-Regolith Pedology from the Glaciated Midcontinental United States of America. *Soil Science Society of America Journal*, 34, 97–117.
- TANDARICH, J. P., DARMODY, R. G., FOLLMER, L. R. i JOHNSON, D. L. (2002). Response to “Comments on ‘Historical Development of Soil and Weathering Profile Concepts from Europe to the United States of America.’” *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 335–346.
- TOMLJENOVIĆ, B. (2002). *Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja*. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 208 str.
- TOMLJENOVIĆ, B. i CSONTOS, L. (2001). Neogene-quaternary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko zgorje and Karlovac basins, Croatia). *International Journal of Earth Sciences*, 90(3), 560–578. <https://doi.org/10.1007/s005310000176>

- TOMLJENOVIĆ, B., CSONTOS, L., MÁRTON, E. i MÁRTON, P. (2008). Tectonic evolution of the northwestern internal Dinarides as constrained by structures and rotation of Medvednica Mountains, North Croatia. *Geological Society Special Publication*, 298, 145–167. <https://doi.org/10.1144/SP298.8>
- VELDE, B. (2001). Clay minerals in the agricultural surface soils in the Central United States. *Clay Minerals*, 36(3), 277–294. <https://doi.org/10.1180/000985501750539391>
- VELDE, B. i MEUNIER, A. (2008). *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 406 str. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-75634-7>
- VINGIANI, S., RIGHI, D., PETIT, S. i TERRIBILE, F. (2004). Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, 52(4), 473–483. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520408>
- VRBEK, B. (2009). *Istraživanje tipova tala područja J. U. „Park prirode Medvednica— s izradom karte karte tala mjerila 1:25000*. Jastrebarsko, 58 str.
- WEI, G., LI, X. H., LIU, Y., SHAO, L. i LIANG, X. (2006). Geochemical record of chemical weathering and monsoon climate change since the early Miocene in the South China Sea. *Paleoceanography*, 21(4), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2006PA001300>
- WHITE, G. N. i DIXON, J. B. (2002). Kaolin-Serpentine Minerals. U: J.B. Dixon i D.G. Schultz (Ur.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 389–414.
- WILSON, M. J. (1987). Soil smectites and related interstratified minerals: recent developments. U: *Proceedings of the International Clay Conference Denver, 1985*. Clay Minerals Society, 167–173. <https://doi.org/10.1346/CMS-ICC-1.22>
- WILSON, M. J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34(1), 7–25. <https://doi.org/10.1180/000985599545957>
- YE, B. i MICHALSKI, J. R. (2021). Precipitation-Driven Pedogenic Weathering of Volcaniclastics on Early Mars. *Geophysical Research Letters*, 48(5). <https://doi.org/10.1029/2020GL091551>
- ZACHOS, J., PAGANI, H., SLOAN, L., THOMAS, E. i BILLUPS, K. (2001). Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*, 292(5517), 686–693. <https://doi.org/10.1126/science.1059412>
- ZANELLI, R., EGLI, M., MIRABELLA, A., GIACCAI, D. i ABDELMOULA, M. (2007). Vegetation effects on pedogenetic forms of Fe, Al and Si and on clay minerals in soils in southern Switzerland and northern Italy. *Geoderma*, 141(1–2), 119–129. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.05.008>
- ZANINOVIĆ, K., GAJIĆ-ČAPKA, M., PERČEC TADIĆ, M., VUČETIĆ, M., MILKOVIĆ, J., BAJIĆ, A. i sur. (2008). *Klimatski atlas Hrvatske / Climate atlas of Croatia 1961-1990., 1971-2000*. (K. Zaninović, Ur.). Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb. [http://klima.hr/razno/publikacije/klimatski\\_atlas\\_hrvatske.pdf](http://klima.hr/razno/publikacije/klimatski_atlas_hrvatske.pdf)
- ZHANG, F., XU, H., KONISHI, H. i RODEN, E. E. (2010). A relationship between d<sub>104</sub> value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series. *American Mineralogist*, 95(11–12), 1650–1656. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3414>

- ZOLLINGER, B., ALEWELL, C., KNEISEL, C., BRANDOVÁ, D., PETRILLO, M., PLÖTZE, M., CHRISTL, M. i EGLI, M. (2017). Soil formation and weathering in a permafrost environment of the Swiss Alps: a multi-parameter and non-steady-state approach. *Earth Surface Processes and Landforms*, 42(5), 814–835. <https://doi.org/10.1002/esp.4040>
- ZYRIN, N. G., GAVVA, L. I., SOKOLOVA, T. A. i GUSEVA, M. I. (1974). Clay minerals in yellow-podzolic soils of western georgia. *Geoderma*, 12(1–2), 83–89. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(74\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0016-7061(74)90040-8)

## POPIS SLIKA I TABLICA

**POPIS SLIKA U TEKSTU**

	<b>str.</b>
<b>Slika 1.1.</b> Primarna (a) i sekundarna plazma (b); na primjeru trošenja amfibolita (prema VELDE i MEUNIER, 2008)	5
<b>Slika 1.2.</b> Primjer različitih mikrosustava trošenja muskovita u granitu na kontaktu s kalijским feldspatom (a), plagioklasom (b) i biotitom (c) (verm.: vermikulit; kaol.: kaolinit; prema MEUNIER, 2005)	6
<b>Slika 1.3.</b> Mehanizam trošenja primarnih minerala (prema MEUNIER, 2005)	7
<b>Slika 1.4.</b> Procesi nastanka minerala glina u uvjetima trošenja s obzirom na izvorišni materijal (* illit može biti i naslijeđen i produkt transformacije tinjaca; ** klorit može biti i naslijeđen i produkt transformacije biotita; podebljano su označeni najčešći produkti, a u zagradama minerali koji rjeđe nastaju naznačenim putem transformacije; Ca-Plag: kalcijški plagioklas; Amp: amfibol; Py: piroksen; I-V: illit-vermikulit; I-S: illit smektit; V-S: vermikulit-smektit; B-V: biotit-vermikulit; B-S: biotit-smektit; Ch-V: klorit-vermikulit; Ch-S: klorit-smektit; prema GALÁN, 2006)	8
<b>Slika 1.5.</b> Primjer neogeneze illita kristalizacijom iz amorfne supstance (gela) na mjestu trošenja ortoklasa (prema MEUNIER, 2005)	9
<b>Slika 1.6.</b> Primjer topotaksijskog rasta talka na piroksenu i očuvanje tetraedarskog sloja (prema MEUNIER, 2005)	10
<b>Slika 1.7.</b> Shematski prikaz alteracije biotita u vermikulit preko uređene biotit-vermikulit miješanoslojne faze (prema MEUNIER, 2005)	11
<b>Slika 1.8.</b> Pojednostavljeni prikaz diferencijacije horizonata u tlu (prema VELDE i MEUNIER, 2008)	15
<b>Slika 1.9.</b> Shematski prikaz vrsta minerala glina u odnosu na klimu i trajanje trošenja (preuzeto iz VELDE i MEUNIER, 2008)	18
<b>Slika 3.1.</b> Geografski položaj Medvednice	25
<b>Slika 3.2.</b> Geologija Medvednice, preuzeti isječak Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000 (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009)	27
<b>Slika 4.1.</b> Lokacije uzorkovanih profila. Kratice oznaka navedene su u Tablici 4.1; žute oznake: profili na miocenskim laporima, plave oznake: profili na pliokvartarnim sedimentima (karta izrađena pomoću Google Maps™)	33
<b>Slika 4.2.</b> Lokacije istraživanih profila na litostratigrafskoj karti (prilagođeno prema TOMLJENVIĆ, 2002)	35
<b>Slika 4.3.</b> Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Laz Bistrički	36
<b>Slika 4.4.</b> Profil na lokaciji Čučerje (drška čekića je duga 30 cm)	37
<b>Slika 4.5.</b> Okolica (a) i profil (b) na lokaciji Markuševečka Trnava	38
<b>Slika 4.6.</b> Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Furdini	39
<b>Slika 4.7.</b> Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Jesenovec	40
<b>Slika 4.8.</b> Okolica (a) i očišćeni profil (b) na lokaciji Dotrščina	41
<b>Slika 4.9.</b> Iskopani profil na lokaciji Oporovec (visina glave štihače je 30 cm)	42
<b>Slika 4.10.</b> Nabušena jezgra iz bušotine Horvatovac (bušotina H2, svaka sekcija ima duljinu od 1m; označeni su uzorkovani dijelovi)	43
<b>Slika 4.11.</b> Shematski prikaz tretmana korištenih prilikom kvalitativne odredbe minerala glina rendgenskom difrakcijom	47
<b>Slika 5.1.</b> Profil tla na lokaciji Laz Bistrički s određenim horizontima	58
<b>Slika 5.2.</b> Profil tla na lokaciji Čučerje s određenim horizontima	59
<b>Slika 5.3.</b> Profil tla na lokaciji Markuševečka Trnava s određenim horizontima	60
<b>Slika 5.4.</b> Profil tla na lokaciji Furdini s određenim horizontima (C horizont nije prikazan)	61
<b>Slika 5.5.</b> Profil tla na lokaciji Jesenovec s određenim horizontima	62

<b>Slika 5.6.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Markuševečka Trnava (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill/Ms: illit/muskovit; Qz: kvarc; Pl: plagioklas; Cal: kalcit; Dol: dolomit; neki bazalni i hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	64
<b>Slika 5.7.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Furdini (Chl: klorit; Kln: kaolinit; ostale oznake kao na Slici 5.6; hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	65
<b>Slika 5.8.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Laz Bistrički (oznake kao na Slici 5.6; hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani; preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)	65
<b>Slika 5.9.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Čučerje (oznake kao na Slici 5.6; hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	66
<b>Slika 5.10.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Jesenovec (oznake kao na Slikama 5.6 i 5.7; hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani; preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)	66
<b>Slika 5.11.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Dotrščina (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill/Ms: illit/muskovit; Qz: kvarc; Pl: plagioklas; Kfs: kalijski feldspat; ZnO: cinkit (interni standard); Act: mineral iz skupine amfibola; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; neki bazalni i hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	68
<b>Slika 5.12.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Oporovec (oznake kao na Slici 5.11; neki bazalni i hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	68
<b>Slika 5.13.</b> Usporedba difrakcijskih slika cjelokupnih uzoraka iz profila na lokaciji Horvatovac (oznake kao na Slici 5.11; neki bazalni i hk0 difrakcijski maksimumi minerala glina nisu označavani)	69
<b>Slika 5.14.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Markuševečka Trnava (a: MTR 0-20; b: MTR 35-40; c: MTR 150; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit)	71
<b>Slika 5.15.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Furdini (a: FUR 0-20; b: FUR 20-60; c: FUR 70; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)	72
<b>Slika 5.16.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Jesenovec (a: JES 0-20; b: JES 20-40; c: JES 40-90; d: JES 220; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; Ch: klorit; I: illit; K: kaolinit; Ch-V: klorit-vermikulit)	72
<b>Slika 5.17.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Laz Bistrički (a: LZB 0-10; b: LZB 10-30; c: LZB 30-50; I-S: smektitom bogati illit-smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)	73
<b>Slika 5.18.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Čučerje (a: ČUČ 0-20; b: ČUČ 200; I-S: smektitom bogati illit-smektit; I: illit; K: kaolinit)	73
<b>Slika 5.19.</b> Preklopljene difrakcijske slike neorijentiranih preparata frakcije <2 µm uzoraka iz profila na miocenskim laporima s detaljnim prikazom d060 područja (Qz: kvarc; Pl: plagioklas)	74
<b>Slika 5.20.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Oporovec (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc)	77
<b>Slika 5.21.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 µm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Horvatovac (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: gothit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina)	78

<b>Slika 5.22.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <2 μm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka iz profila Dotrščina (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: goethit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina)	79
<b>Slika 5.23.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <0,2 μm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Oporovec (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)	80
<b>Slika 5.24.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <0,2 μm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Horvatovac (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Gth: goethit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)	80
<b>Slika 5.25.</b> Usporedba difrakcijskih slika orijentiranih preparata frakcije <0,2 μm nakon zasićivanja različitim kationima i tretmana uzoraka tla iz profila Dotrščina (S: smektit; V: vermikulit; I: illit; K: kaolinit; Qz: kvarc; HIM: hidroksi-interstratificirani minerali glina; Ch-V/S: miješanoslojni klorit-vermikulit ili klorit-smektit; preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)	81
<b>Slika 5.26.</b> Preklopljene difrakcijske slike neorijentiranih preparata frakcije <2 μm uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima s detaljnim prikazom d <sub>060</sub> područja (Qz: kvarc; Pl: plagioklas)	82
<b>Slika 5.27.</b> FTIR spektri frakcije <2 μm uzoraka zasićenih Ca <sup>2+</sup> vršnih (A) horizonata tla (a) i miocenskih lapora (b) (preuzeto i prilagođeno iz GVERIĆ i sur., 2022)	84
<b>Slika 5.28.</b> FTIR spektri frakcije <2 μm uzoraka zasićenih Mg <sup>2+</sup> iz profila na pliokvartarnim sedimentima	85
<b>Slika 5.29.</b> FTIR-ATR spektri frakcije <0,2 μm uzoraka iz profila Dotrščina zasićenih Mg <sup>2+</sup> izmijenjivim kationima i D <sub>2</sub> O pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit; v: vrpca rastezanja; δ: vrpca savijanja)	87
<b>Slika 5.30.</b> FTIR-ATR spektri frakcije <0,2 μm uzoraka iz profila Oporovec zasićenih Mg <sup>2+</sup> izmijenjivim kationima i D <sub>2</sub> O pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit; v: vrpca rastezanja; δ: vrpca savijanja)	87
<b>Slika 5.31.</b> FTIR-ATR spektri frakcije <0,2 μm uzoraka iz profila Horvatovac zasićenih Mg <sup>2+</sup> izmijenjivim kationima i D <sub>2</sub> O pri 80 % relativne vlažnosti. Umetak prikazuje položaj O-D vrpce određen iz derivirane krivulje (Kln: kaolinit; v: vrpca rastezanja; δ: vrpca savijanja)	88
<b>Slika 5.32.</b> Grafički prikaz i usporedba vrijednosti kapaciteta kationske izmjene (CEC) ukupnih (WR – „whole rock“) uzoraka i uzoraka frakcije <2 μm nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i slobodnih Fe oksida	89
<b>Slika 6.1.</b> Odnos količine organskog ugljika (a) i udjela čestica veličine gline (b) prema kapacitetu kationske izmjene ukupnih uzoraka (CEC WR) iz profila na miocenskim laporima	106
<b>Slika 6.2</b> Odnos naboja sloja i kapaciteta kationske izmjene (CEC) frakcije <2 μm u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2023)	110
<b>Slika 6.3.</b> Shematski prikaz promjena unutar profila Laz Bistrički s naglaskom na mineralogiji glina (Ilt-Sme: illit-smektit; Ilt: illit; Vrm: vermikulit; Kln: kaolinit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; * mineral prisutan u tragovima; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena )	113
<b>Slika 6.4.</b> Difrakcijska slika orijentiranih preparata uzorka ČUČ 0-20 nakon žarenja na 330 i na 550 °C (preuzeto iz GVERIĆ i sur., 2022)	114
<b>Slika 6.5.</b> Shematski prikaz promjena unutar profila Čučerje s naglaskom na mineralogiji glina (Ilt-Sme: illit-smektit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; IM/HIM: bubreća faza s organskim ili hidroksilnim međuslojem)	114
<b>Slika 6.6.</b> Shematski prikaz promjena unutar profila Markuševečka Trnava s naglaskom na mineralogiji glina (Ilt-Sme: illit-smektit; Kln: kaolinit; Ilt: illit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; IM/HIM: bubreća faza s organskim ili hidroksilnim međuslojem; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena )	115
<b>Slika 6.7.</b> Shematski prikaz promjena unutar profila Furdini s naglaskom na mineralogiji glina (Ilt-Sme: illit-smektit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit)	116

<b>Slika 6.8.</b> Shematski prikaz promjena unutar profila Jesenovac s naglaskom na mineralogiji glina (Ill-Sme: illit-smektit; Ill: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Vrm: vermikulit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; * mineral prisutan u tragovima)	117
<b>Slika 6.9.</b> Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Dotrščina (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill: illit; Kln: kaolinit; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; Gth: goethit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena )	119
<b>Slika 6.10.</b> Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Oporovec (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill: illit; Kln: kaolinit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici)	120
<b>Slika 6.11.</b> Shematski prikaz sastava minerala, s naglaskom na mineralogiji glina, po uzorcima iz profila Horvatovac (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ill: illit; Kln: kaolinit; Gbs: gibbsit; Hem: hematit; Gth: goethit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM: hidroksi-interstratificirani mineral; p.f.j.: po formulskoj jedinici; ? prisutnost minerala nije sa sigurnošću potvrđena	121
<b>Slika 6.12.</b> Korelacije SiO <sub>2</sub> (a), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b), Na <sub>2</sub> O (c), K <sub>2</sub> O (d), MgO (e) i CaO (f) s Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123
<b>Slika 6.13.</b> Koncentracije elemenata rijetkih zemalja uzoraka na miocenskim laporima (a) i na pliokvartarnim sedimentima (b) normalizirane na vrijednosti za hondrit (McDONOUGH i SUN, 1995) i koncentracije elemenata rijetkih zemalja uzoraka na miocenskim laporima (c) i na pliokvartarnim sedimentima (d) normalizirane na vrijednosti za UCC (RUDNICK i GAO, 2014). Legenda na dijagramu c ista je kao i za a; legenda na dijagramu d ista je kao i za b; nijanse plave: miocenski lapori; nijanse sive: tla na laporima; nijanse smeđe: pliokvartarni sedimenti; nijanse žute: tla na pliokvartarnim sedimentima)	125
<b>Slika 6.14.</b> Diskriminacijski dijagram tektonskih okoliša izvorišnih stijena prema odnosu omjera K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O i SiO <sub>2</sub> (korištene su vrijednosti korigirane nakon oduzimanja CaO i LOI; prema ROSER i KORSCH, 1986)	127
<b>Slika 6.15.</b> Trokomponentni dijagrami La-Th-Sc i Th-Sc-Zr/10 za određivanje tektonskog okoliša izvorišnih stijena prema BHATIA i CROOK (1986) za uzorke miocenskih lapora i glinovitog vapnenca	127
<b>Slika 6.16.</b> Binarni dijagram odnosa Eu/Eu* i TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) i odnosa Eu/Eu* i Sm/Nd (b) koji pokazuju gekemijski potpis uzoraka s obzirom na referentne vrijednosti za određene tipove stijena (podaci iz CONDIE, 1993)	128
<b>Slika 6.17.</b> Korelacijski dijagram odnosa TiO <sub>2</sub> prema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130
<b>Slika 6.18.</b> Usporedba omjera elemenata osjetljivih na trošenje u sedimentu i tlu: Na/Ti (a); Ca/Ti (b); Al/Na (c); Al/K (d); Al/Ti (e); La/Sm (f). Strelice pokazuju trendove u uvjetima intenzivnijeg trošenja	131
<b>Slika 6.19.</b> Kretanja kemijskih indeksa trošenja kao funkcija dubine u istraživanim profilima : CIA (a); CIW (b); PIA (c); CPA (d); WIP (e)	132
<b>Slika 6.20.</b> Dijagram odnosa indeksa varijabilnosti sastava (ICV) i kemijskog indeksa alteracije (CIA) (prema LONG i sur., 2012)	134



<b><u>POPIS TABLICA U TEKSTU</u></b>	<b>str.</b>
<b>Tablica 4.1.</b> Popis uzoraka i opis profila	34
<b>Tablica 4.2.</b> Korišteni indeksi trošenja (računati korištenjem relativnih udjela oksida glavnih elemenata)	54
<b>Tablica 5.1.</b> Osnovne karakteristike uzoraka iz profila na miocenskim laporima	56
<b>Tablica 5.2.</b> Osnovne karakteristike uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima	57
<b>Tablica 5.3.</b> Semi-kvantitativni mineralni sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima	63
<b>Tablica 5.4.</b> Semi-kvantitativni mineralni sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima	67
<b>Tablica 5.5.</b> Kvalitativni sastav minerala glina u uzorcima iz profila na miocenskim laporima (Ilt-Sme: smektitom bogati illit-smektit; Vrm: vermikulit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; Chl: klorit; Chl-Vrm: klorit-vermikulit; HIM; hidroksi-interstratificirani minerali)	70
<b>Tablica 5.6.</b> Postotak illitnih slojeva u illit-smektitu u uzorcima iz profila na miocenskim laporima određen prema razlici u kutu 2θ između položaja difrakcijskih maksimuma 001/002 i 002/003	70
<b>Tablica 5.7.</b> Kvalitativni sastav minerala glina i Fe/Al minerala određenih u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima (Sme: smektit; Vrm: vermikulit; Ilt: illit; Kln: kaolinit; HIM; hidroksi-interstratificirani minerali; Chl-Vrm/Sme: miješanoslojni klorit-vermikulit ili klorit-smektit; Gth: goethit)	76
<b>Tablica 5.8.</b> Apsolutne vrijednosti mjerenog naboja bubrečić slojeva u uzorcima iz profila na pliokvartarnim sedimentima	86
<b>Tablica 5.9.</b> Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene (CEC) za ukupne uzorke i frakcije uzoraka <2 μm	90
<b>Tablica 5.10.</b> Kemijski sastav oksida glavnih elemenata cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima	91
<b>Tablica 5.11.</b> Kemijski sastav elemenata u tragovima cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima	92
<b>Tablica 5.12.</b> Kemijski sastav elemenata rijetkih zemalja cjelokupnih uzoraka iz profila na miocenskim laporima	93
<b>Tablica 5.13.</b> Kemijski sastav cjelokupnih uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima	95
<b>Tablica 5.14.</b> Izračunate vrijednosti geokemijskih indeksa trošenja	97
<b>Tablica 5.15.</b> Izračunati omjeri elemenata osjetljivih na trošenje	99
<b>Tablica 5.16.</b> Stvarne promjene količine glavnih elemenata (u postocima) u uzorcima zahvaćenim trošenjem i pedogenezom (crveno označene vrijednosti: gubitak veći od 5 %; zeleno označene vrijednosti: obogaćenje u odnosu na sediment veće od 5 %)	100
<b>Tablica 5.17.</b> Mjerene koncentracije oksalat topivog željeza i mangana i omjer njihovih koncentracija u odnosu na ukupne količine željeza i mangana u uzorcima	101
<b>Tablica 6.1.</b> Korelacijske matrice za imobilne kemijske elemente iz uzoraka iz profila na laporima (crveno su označene značajne korelacije p < 0,05)	124
<b>Tablica 6.2.</b> Korelacijske matrice za imobilne kemijske elemente iz uzoraka iz profila na pliokvartarnim sedimentima (crveno su označene značajne korelacije p < 0,05)	124

## ŽIVOTOPIS I POPIS RADOVA

Zvonka Gverić je rođena 1987. u Varaždinu gdje je završila osnovnu i srednju školu. Preddiplomski studij Znanosti o okolišu na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu upisala je 2006. godine, a nakon njegovog završetka, nastavlja studij na diplomskom studiju Geologija zaštite okoliša. Diplomirala je 2012. godine s temom „Mineraloške i kemijske karakteristike bentonita Hrvatske“. Tijekom diplomskog studija jedan semestar je provela na Pannonian University u Mađarskoj gdje je sudjelovala u istraživanju kristalizacije karbonata u jezeru Balaton primjenom mikroskopije atomskih sila (AFM). Nakon diplome, od 2014. je radila kao voditeljica Ureda hrvatskih regija u Bruxellesu, a 2017. se vratila u Zagreb gdje je radila kao asistent doktorand na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka PMF-a. Dio doktorskog istraživanja radila je na Institutu za geološke znanosti na Jagelonskom sveučilištu u Krakovu. U svom istraživanju se bavi mineralima glina i njihovim izmjenama u uvjetima pedogeneze i trošenja, kao i primjenom različitih metoda identifikacije minerala glina u takvim uzorcima. Zanima je mogućnost korištenja minerala glina kao „zapisničara“ prijašnjih okoliša, prvenstveno klimatskih uvjeta.

### IZVORNI ZNANSTVENI RADOVI:

- GVERIĆ, Z., HANŽEL, D., KAMPIĆ, Š., PLEŠA, A. i TIBLJAŠ, D. (2020).** Comprehensive characterisation of bentonites from Croatia and neighbouring countries. *Geologia Croatica*, 73, 29-48. <https://doi.org/10.4154/gc.2020.02>
- GVERIĆ, Z., RUBINIĆ, V., KAMPIĆ, Š., VRBANEK, P., PARADŽIK, A. i TOMAŠIĆ, N. (2022).** Clay mineralogy of soils developed from Miocene marls of Medvednica Mt., NW Croatia: Origin and transformation in temperate climate. *Catena*, 216 (February). <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106439>
- GVERIĆ, Z., TOMAŠIĆ, N., KISIEL, M., MAJ-SZELIGA, K., SKIBA, M. i RUBINIĆ, V. (2023).** The effect of weathering on clay mineralogy of Plio-Quaternary sediments and the overlying material on SE slopes of Medvednica Mt., Croatia. *Environmental Earth Sciences*, 82, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12665-023-11042-7>

SAŽECI U ZBORNICIMA SKUPOVA:

- GVERIĆ, Z.**, TOMAŠIĆ, N., KISIEL, M., MAJ-SZELIGA, K. i RUBINIĆ, V. (2022). Clay mineralogy in soils formed on Miocene marls and Plio-Quaternary sediments in temperate climate. *AIPEA – XVII INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE ICC 2022* / Kadir, S., Schroeder, P. A., Türkmenoğlu, A., Esenli, F. i . (ur.). Istanbul, 91-91.
- GVERIĆ, Z.** i KISIEL, M. (2020). Korištenje nove metode mjerenja naboja sloja bubrećih minerala glina u razlikovanju pojedinih vrsta minerala glina u uzorku. *SIMPOZIJ STUDENATA DOKTORSKIH STUDIJA PMF-a* / Rončević, S. i Barišić, D. (ur.). Zagreb, 56-56.
- TIBLJAŠ, D., HANŽEL, D. i **GVERIĆ, Z.** (2019). Mössbauer study of bentonites from Croatia and neighbouring countries. *Euroclay 2019 Book of abstracts* / Jaber, M., Lanson, B. i Paineau, E.(ur.). Pariz, 598-598.
- GVERIĆ, Z.**, TOMAŠIĆ, N., MAJ-SZELIGA, K., KAMPIĆ, Š., CAREVSKI, F. i SKIBA, M. (2019). Clay mineralogy and properties of soil and underlying plio-quaternary sediments of SE Mt. Medvednica (North Croatia). *6th Croatian Geological Congress with international participation Abstracts Book* / Horvat, M., Matoš, B. i Wacha, L. (ur.). Zagreb, 83-83.
- GOTT, F., **GVERIĆ, Z.**, HANŽEL, D., KAMPIĆ, Š. i TIBLJAŠ, D. (2019). Tetrahedral charge of bentonites from Croatia and neighbouring countries. *6th Croatian Geological Congress with international participation Abstracts Book* / Horvat, M., Matoš, B. i Wacha, L. (ur.). Zagreb, 79-79.
- GVERIĆ, Z.**, PLEŠA, A. i TIBLJAŠ D. (2018). Comprehensive characterisation of bentonites from Croatia and neighbouring countries. *II International Symposium "CLAYS AND CERAMICS". Book of Abstracts* / Dzene, L. i Vircava, I. (ur.). Riga, 20-21.
- GVERIĆ, Z.**, KAMPIĆ, Š., PARADŽIK, A., VRBANEC, P. i TOMAŠIĆ, N. (2018). Clay mineralogy of soils developed on Miocene marl sections of Mt Medvednica, NW Croatia: Origin and transformation in temperate humid climate. *9th Mid-European Clay Conference Conference Book* / Tibljaš, D., Horvat, M., Tomašić, N., Mileusnić, M. i Grizelj, A. (ur.). Zagreb, 51-51.

**GVERIĆ, Z.**, KAMPIĆ, Š., MARKOVIĆ, T., JOZIĆ, D., BIŠEVAC, V. i TIBLJAŠ, D. (2012). Mineralogical and chemical characteristics of Croatian bentonites. *6th Mid-European Clay Conference Conference Book, Informator, 49, Book of Abstracts / Šťastný M. i Žigová A. (ur.)*. Průhonice, 150-150.

(bez recenzije)

**GVERIĆ, Z.**, PLEŠA, A. i TIBLJAŠ, D. (2017). Layer charge of bentonites from Croatia and neighbouring countries. *Clay Minerals Group Research in Progress Meeting 2017*. London.

#### POGLAVLJA U VODIČIMA EKSKURZIJA:

AVANIĆ, R., TIBLJAŠ, D., PAVELIĆ, D. i **GVERIĆ, Z.** (2018). Stop 2: Zeolitized pyroclastics of the Donje Jesenje. *Conference Book 9th Mid-European Clay Conference - MECC2018 / Tibljaš, D., Horvat, M., Tomašić, N., Mileusnić, M. i Grizelj, A. (ur.)*. Zagreb, 137-140.