

Mineraloške i geokemijske značajke kvartarnih pelitnih sedimenata napuštenog glinokopa Grmošćica (Zagreb)

Radić, Sara

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:268844>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-05**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK



MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE
KVARTARNIH PELITNIH SEDIMENATA NAPUŠTENOG
GLINOKOPA GRMOŠČICA (ZAGREB)

Sara Radić

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

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE KVARTARNIH PELITNIH SEDIMENATA NAPUŠTENOG GLINOKOPA GRMOŠČICA (ZAGREB)

Sara Radić

Diplomski rad je izrađen Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta, pod vodstvom dr.sc. Anite Grizelj i prof.dr.sc. Darka Tibljša, u sklopu Diplomskog studija geologije na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Sažetak:

Cilj ovog rada bio je istraživanje pet uzoraka sedimentnih stijena s litostratigrafskih stupova Grmoščica-I i Grmoščica-II, pribavljenih iz arhive Hrvatskog geološkog instituta, primjenom granulometrijske analize frakcije $<63\mu\text{m}$ pomoću laserskog difraktometra, kalcimetrije po Scheibleru, mineraloških ispitivanjima metodom difrakcije na prahu, geokemijske analize, te analizom provenijencije.

Glavni zaključci su:

- Granulometrijskom analizom uzorci litostratigrafskog stupa Grmoščica-I određeni su kao glinovito-pjeskoviti silt, a uzorci s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II kao pjeskovito-glinoviti silt. Svi uzorci su loše sortiranosti.
- Scheiblerovom metodom određeno je da tri uzorka s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II sadrže karbonate i to u udjelu od 2.5%, 6.1% i 22.9%
- XRPD analizom utvrđeno je da svi uzorci sadrže kvarc, illit/muskovit, smektit i kaolinit, a razlikuju se po prisutnosti i količini kalcita, klorita i vermikulita.
- Načinjena je semikvantitativna analiza mineralnog sastava cijelostijenskih i orijentiranih uzoraka u $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$ frakcijama primjenom RockJock programa, metode po Schultz (1964) i rezultatima kemijske analize, pri čemu je udio kvarca u cijelostijenskim uzorcima $>30\%$.
- Na temelju ICV, CIA indeksa, geokemijskih omjera, dvokomponentnih Th/Co-La/Sc i A-CN-K, La-Th-Sc, Th-Hf-Co, $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ trokomponentnih dijagrama, načinjena je analiza provenijencije, kojom je utvrđeno da se uzorci sastoje od pretaloženog lokalnog materijala različitih stijena s Medvednice (nastalog prerađivanjem starijih magmatskih, sedimentnih i metamorfnih stijena), a takvi mineraloški zreli i izrazito prerađeni pelitni sedimenti vuku porijeklo iz kiselog (eventualno mješovitog) izvorišta, čiji je sastav sličan sastavu kontinentalne kore i PAAS-a.

Ključne riječi: kvartar, minerali glina, XRPD, kemijski sastav, provenijencija

Rad sadrži: 36 Slika, 11 Tablica, 64 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac, 102a, 10 000 Zagreb

Mentori: prof.dr.sc. Darko Tibljša

dr.sc. Anita Grizelj, viša znanstvena suradnica

Ocjenjivači: prof.dr.sc. Darko Tibljša

prof.dr.sc. Marijan Kovačić

prof.dr.sc. Jasenka Sremac

Datum završnog ispita: 26.02.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master's Thesis

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF QUATERNARY PELITIC SEDIMENTS FROM GRMOŠČICA (ZAGREB) ABANDONED CLAY PIT

Sara Radić

Thesis completed at Croatian Geological Survey under the mentorship of prof.dr.sc. Darko Tibljaš and dr.sc. Anita Grizelj as part of the Graduate Study of Geology at the Geological Department of the Faculty of Science in Zagreb.

Abstract:

The aim of this thesis was to further investigate five samples of sedimentary rocks from the Grmoščica-I and Grmoščica-II outcrops, obtained from the archives of the Croatian Geological Institute using following analyses: granulometry of $<63\mu\text{m}$ fraction using laser diffractometer, Scheibler calcimetry method, XRPD mineralogical tests, semiquantitative determination, geochemical analysis and provenance analysis.

The main conclusions are:

- a) Granulometric analysis of specimens of the Grmoščica-I outcrop was determined as a clay-sand silt, and samples of the Grmoščica-II outcrop as a sand-clay silt. All samples are poorly sorted.
- b) The Scheibler method determines that three samples from the Grmoščica-II outcrop contain carbonates in the proportion of 2.5%, 6.1% and 22.9%
- c) XRPD analysis revealed that all samples contain quartz, illite / muscovite, smectite and kaolinite and differ in the presence and amount of calcite, chlorite and vermiculite.
- d) Semiquantitative analysis of the mineral composition of bulk rock and oriented samples in fractions $<63\mu\text{m}$ and $<2\mu\text{m}$ was made using the RockJock program, the Schultz method (1964) and the results of chemical analysis, and a quartz content in bulk rock samples is $>30\%$.
- e) According to the results of geochemical ratios, ICV, CIA indexes, scatter and ternary plot diagrams (Th/Co-La/Sc, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, La-Th-Sc, Th-Hf-Co, $\text{K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), they are minerally mature, highly processed pelitic sediments (processed older sedimentary and metamorphic rocks) derived from Medvednica Mt., which are of acidic or mixed source origin, and are similar in composition to the continental crust and PAAS.

Key words: Quaternary, clay minerals, X-ray powder diffraction, chemical composition, provenance

Thesis contains: 36 Figures, 11 Tables, 64 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Department of Geology, Department of Science, Horvatovac 102 a, 10 000 Zagreb, Croatia

Supervisors: prof.dr.sc. Darko Tibljaš
dr.sc. Anita Grizelj, senior research associate

Reviewers: prof.dr.sc. Darko Tibljaš
prof.dr.sc. Marijan Kovačić
prof.dr.sc. Jasenka Sremac

Date of the final exam: 26.02.2020.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	2
3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG TERENA.....	3
3.1. GEOLOŠKA OBILJEŽJA MEDVEDNICE.....	4
3.2. GEOLOŠKA OBILJEŽJA GLINOKOPA GRMOŠČICA.....	7
4. MINERALI GLINA.....	8
4.1. Determinacija minerala glina.....	12
4.2. Minerali glina kao indikatori okoliša.....	15
5. MATERIJALI I METODE.....	16
5.1. Analizirani materijali.....	16
5.2. Laboratorijske metode.....	17
5.2.1. Priprema uzoraka.....	17
5.2.1.1. Priprema uzoraka za granulometrijsku analizu laserskim difraktometrom.....	17
5.2.1.2. Priprema uzoraka za XRDP analizu.....	18
5.2.2. Kemijske analize.....	19
5.2.3. Određivanje udjela kalcijevog karbonata pomoću Scheiblerovog kalcimetra.....	22
5.2.4. Analiza mineralnog sastava uzoraka primjenom rendgenske difrakcije na prahu.....	24
5.2.5. Semikvantitativna analiza.....	28
6. REZULTATI.....	29
6.1. Rezultati granulometrijskih analiza.....	29
6.2. Rezultati kemijskih analiza.....	32
6.3. Rezultati analize udjela kalcijevog karbonata pomoću Scheiblerovog kalcimetra.....	34
6.4. Rezultati mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu.....	34
6.5. Rendgenogrami orijentiranih preparata.....	35
7. DISKUSIJA.....	38
8. ZAKLJUČCI.....	54
9. LITERATURA.....	55

1. UVOD

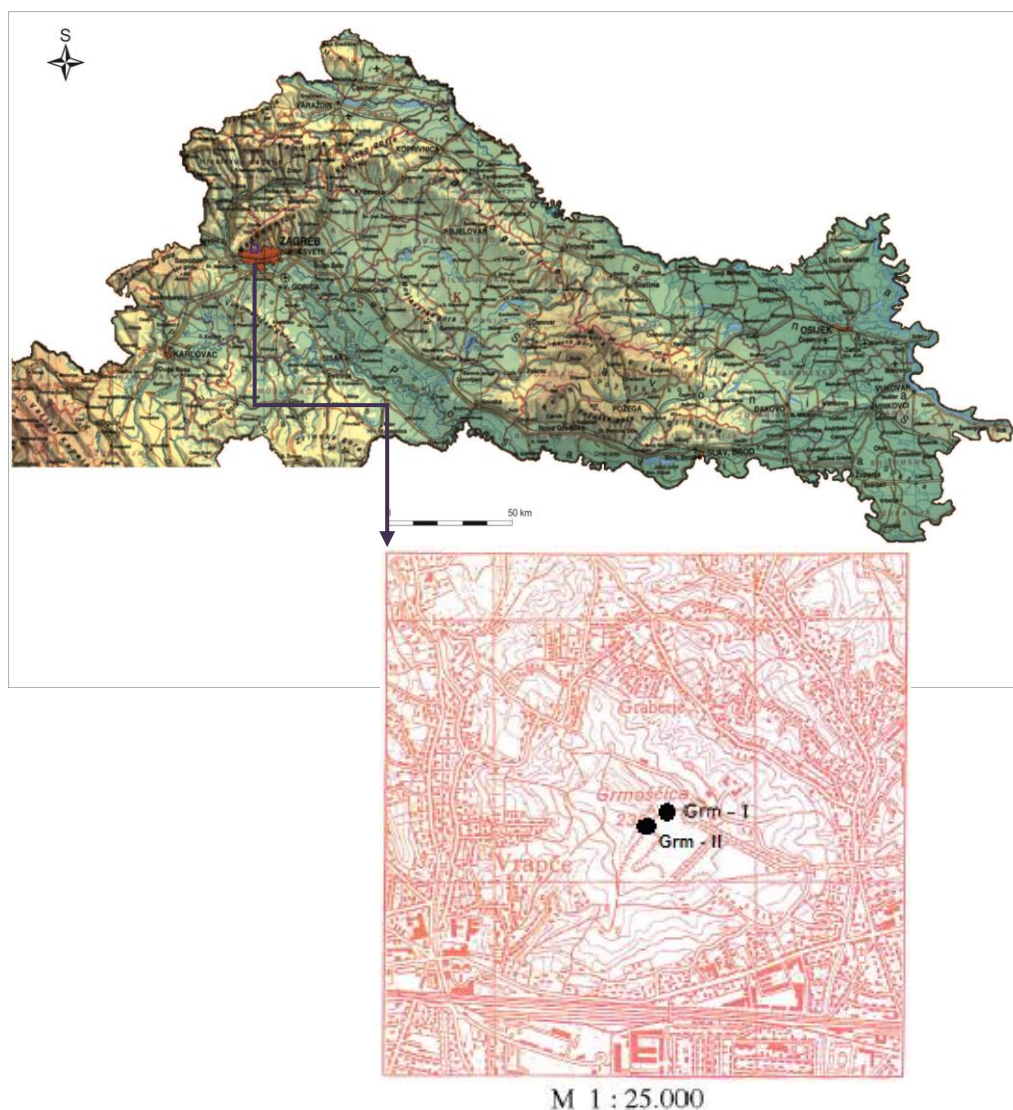
Cilj ovog rada bio je istražiti pet uzoraka sedimentnih stijena, pribavljenih iz arhive Hrvatskog geološkog instituta, (GRM-1-3, GRM-1-5, GRM 2-1, GRM-2-2 i GRM-2-3) primjenom daljnjih analiza: granulometrijskom analizom sitne ($<63\mu\text{m}$) frakcije, kalcimetrijom po Schibleru, te mineraloškim i geokemijskim analizama.

Ovaj rad predstavlja nastavak istraživanja uzoraka s litostratigrafskih stupova Grmoščica-I (17.7m) i Grmoščica-II (10.4m), započetih 1997. godine u sklopu projekta „Geološka karta Republike Hrvatske 1:50 000“. Litostratigrafski stupovi se nalaze na području nekadašnjeg istoimenog glinokopa, smještenog na južnim obroncima Medvednice, na području grada Zagreba. Prema **Avaniću (1997a,b)** i **Kovačiću (1998a,b)** uzorci su sačinjeni od gline, pijeska i šljunka, pliokvartarne su starosti, te pripadaju neformalnim Andraševac (pont) i Bistra formacijama (kvartar). Također, **Kovačić (1998a,b)** je napravio sedimentno-petrografske analize, pri čemu je granulometrijska analiza načinjena metodom sisanja i aerometriranja, a prema **Avaniću (1997a,b)** prisutni su facijesi gline, silta i pijeska, a taloženi su iz suspenzije u aluvijalnom okolišu na području poplavne ravnice.

U ovom radu, granulometrijska analiza vršena je pomoću laserskog difraktometra na frakciji $<63\mu\text{m}$, koja je izvojena metodom mokrog sisanja. Kalcimetrijom po Schibleru kvantitativno je determiniran udio karbonata u uzorcima s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II. Mineraloška ispitivanja rendgenskom difrakcijom na prahu rađena su na neorijentiranim cijelostijenskim preparatima, te orijentiranim preparatima frakcije $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$, čiji su rendgenogrami međusobno uspoređeni. Semikvantitativna XRD analiza je napravljena pomoću kompjuterskog programa RockJock. Iz rezultata geokemijske analize su, uz pomoć CIA (*Chemical Index of Alteration*) i ICV (*Index of Compositional Variability*) indeksa, geokemijskih omjera, Th/Co-La/Co dvokomponentnog dijagrama i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, La-Th-Sc, Th-Hf-Co trokomponentnih dijagrama, dobiveni podatci o stupnju trošenja i zrelosti pelitnih uzoraka, te provenijenciji, a koji su uspoređeni s geokemijskim podacima kloritoidnog škriljavca s Medvednice.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

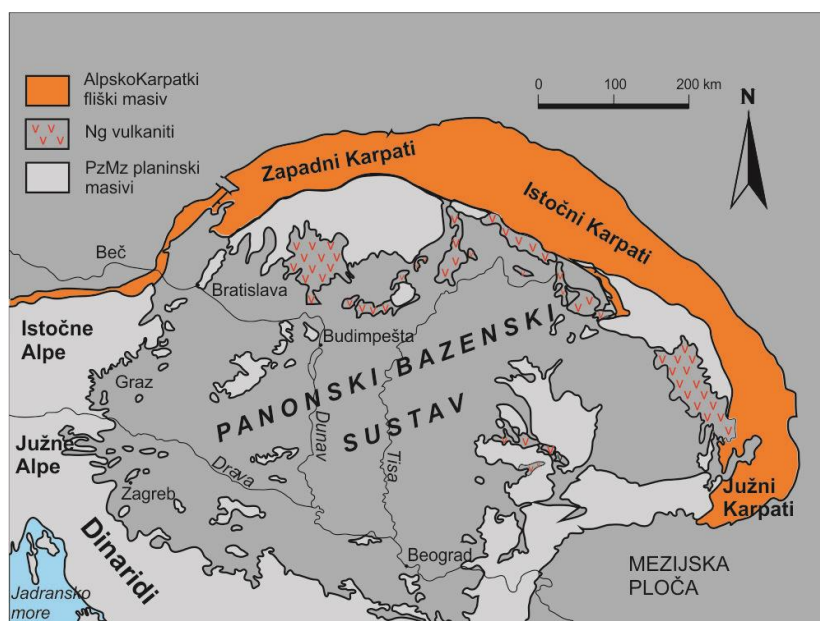
Glinokop Grmoščica nalazio se na južnim obroncima Medvednice, na području grada Zagreba, između kvartova Kustošije i Vrapča na mjestu na kojem se danas nalazi Park šuma Grmoščica. Medvednica je planina sjeverno od Zagreba s najvišim vrhom Sljeme (1033 m). Općenito gledajući, okružena je naplavnim riječnim dolinama Save, Krapine i Lonje. Proteže se od Gornjeg Orešja na sjeveroistoku do Podsuseda na jugozapadu, dužinom od 40km (Šikić, 1995). Medvednica spada u tzv. Hrvatsko-slavonsko otočno gorje Panonskog bazena (Šikić, 1995). Istraživanja su vršena na dva litostratigrafska stupa Grmoščica-I i Grmoščica-II, unutar nekadašnjeg istoimenog glinokopa.



Slika 1. Zemljopisni prikaz Panonske Hrvatske s likalitetom istraživanog područja, te koordinatama (HTRS96) litostratigrafskih stupova (Grm-I: E 454780, N 5075525, Grm-II: E 454647, N 5075458) na karti mjerila 1:25 000 (Avanić, 1997a,b).

3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG TERENA

Panonski bazenski sustav (PBS), predstavlja back-arc (zalučni) bazen koji je smješten u jugoistočnom dijelu srednje Europe, a okružen je orogenskim pojasevima Alpa, Karpata i Dinarida i neogenske je starosti (Slika 2). Sastoji se od većeg broja manjih pod-bazena pa stoga predstavlja bazenski sustav kompleksne geološke građe. Formiranje ovog back-arc bazena započinje u ranom miocenu kontinentalnom kolizijom i subdukcijom Europske pločepod Afričku (Apulijsku) ploču (**Horvath i Royden, 1981; Royden, 1988; Tari i dr., 1992; Horvath, 1995**). Prema **Horvath i Royden, 1981; Royden, i dr., 1983; Royden, 1988** razvoj PBS-a se može podijeliti u dvije faze. Prva, sin-riftna faza, predstavljena je izostatskim stanjivanja kore i spuštanjem bazena uslijed riftovanja. Bila je popraćena vulkanizmom te marinskim transgresijama i regresijama kao posljedicom eustatičkih promjena morske razine. Druga, post-riftna faza, obilježena je spuštanjem bazena uzrokovanim hlađenjem litosfere uz smanjenje vulkanske aktivnosti, te promjenom u kontinentalni režim taloženja. Prema **Paveliću (2001) i Paveliću i Kovačiću (2018)** u jugozapadnom dijelu PBS-a sin-riftna faza trajala je od otanka prema sredini badena, dok se post-riftna faza odvijala od sredine badena do kvartara. Unutar kvartarnih sedimenata, koji su važan su čimbenik strukturnog i tektonskog sklopa Medvednice, izdvojeni su glinovito-siltni sedimenti prapora eolsko-akvatičnog i eolskog podrijetla, te glinovito-siltini kopneni les aluvijalnog i deluvijalno-proluvijalnog podrijetla (**Grizelj i dr., 2017**).



Slika 2. Tektonska skica Panonskog bazenskog sustava i okolnih područja (prema **Royden, 1988**).

3.1. GEOLOŠKA OBILJEŽJA MEDVEDNICE

Planina Medvednica geografski pripada sjeverozapadnom dijelu Hrvatske s pružanjem orografske osi sjeveroistok-jugozapad u dužini od oko 40 km. Medvednica se nalazi unutar Zagorje-Mid-Transdanubijske rasjedne zone, na području sučeljavanja velikih tektonskih jedinica: Alpa na sjeveru, Tisije na istoku i Dinarida na jugozapadu (**Pamić i Tomljenović, 1998, Tomljenović i dr., 2008**). Na temelju publiciranih podataka **Šikić i dr. (1979)**, na planini Medvednici mogu se izdvojiti pet geološko-stratigrafskih cjelina (Slika 3):

1. Paleozojsko-trijaski metamorfno-sedimentni kompleks,
2. Tektonizirani jurski ofiolitni melanž,
3. gornjokredno-paleogenski fliš,
4. trijaski, uglavnom platformni karbonati (trijaska sekvenca izgrađena uglavnom od karbonatnih platformskih facijesa koja je navučena na Medvednicu iz smjera zapada)
5. miocenski sediment Panonskog bazena.

1. Središnji, južni i sjeveroistočni dio Medvednice izgrađuje u većini paleozojskotrijaski metamorfni kompleks nastao pri niskom stupnju metamorfizma u donjoj kredi (**Belak i dr., 1995**). Najvećim dijelom sastoji se od filita, slejtova, mramora, metapsamita, kvarc-muskovitnih škriljavaca, kloritoidnih škriljavaca i zelenih ortoškriljavaca. U sjeveroistočnom dijelu Medvednice nađeni su i glaukofanski škriljavci (**Belak i Tibljaš, 1998**) što ukazuje da je dio protolitnog kompleksa metamorfoziran u uvjetima visokog tlaka za vrijeme subdukcijsko-akrecijskog procesa povezanog s donjokrednim tektonskim procesima.

2. Tektonizirani jurski ofiolitni melanž je kaotična tvorevina magmatsko-sedimentnog kompleksa koji izgrađuje sjeverne padine Medvednice (**Babić i dr., 2002**). Ova jedinica okarakterizirana je progresivno smicanim sitnozrnatim matriksom (šejlom) s fragmentima i blokovima grauivaka, ofiolita, i vapnenca. Ofiolitni članovi nađeni u melanžu su masivni dijabaz i "pillow" bazalt, radiolariti, ultramafiti i masivni gabro.

3. Gornjokredno-paleogenske naslage protežu se duž glavnog grebena Medvednice, te leže na kompleksima metamorfnog i ofiolitnog melanža. Čine ih konglomerati, breče, pješčenjaci, lapori, pelagički mikritni vapnenci i šejlovi.

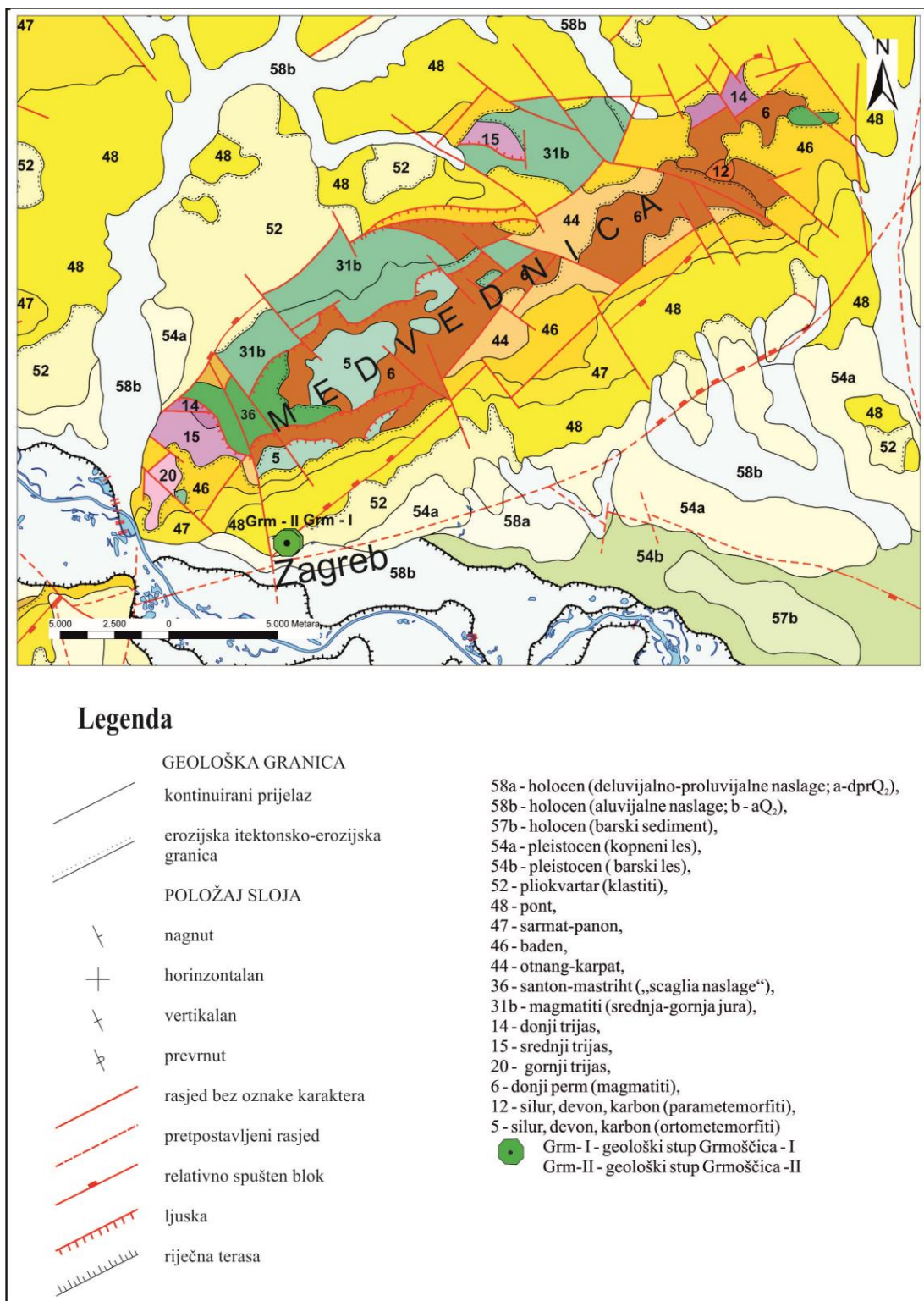
4. Trijaski, uglavnom platformni karbonati, pojavljuju se u najjugozapadnijem dijelu Medvednice, navučeni na jurski ofiolitni melanž, paleozojsko-trijaski metamorfni

kompleks i gornjokredno-paleogenske naslage. Sastoje se uglavnom od plitkomorskih karbonatnih naslaga (dolomita i vapnenaca).

5. Miocenski sedimenti Panonskog bazena koji diskordantno naliježu na predneogenske jedinice. Najbitniji litološki varijetet su: lapori, bioklastični vapnenci, pješčenjaci, siltiti, konglomerati, pijesci i šljunci.

Iako ne ulaze direktno u užu građu Medvednice, pliokvatarni sedimenti kojima prema geološkoj karti (**Šikić, 1995**) pripadaju naslage glinokopa Grmoščica značajni su kao pokazatelj tektonskih procesa pliocena koji su utjecali na današnji geomorfološki izgled Medvednice. Pliokvartarni sedimenti nalaze se u najnižim predjelima obronaka Medvednice, od Grmoščice pa do doline potoka Trnave. Taloženi su diskordantno na već tektonski i erozijski formiranu podlogu, te se nalaze na pontskim sedimentima. Pliokvartarne naslage postankom pripadaju tipu kontinentalnih, molasno-predgornih, slatkovodnih sedimenata. Uglavnom se sastoje od nepravilne izmjene slabo sortiranih do nesortiranih šljunaka, pijesaka, siltova i glina, proluvijalnog, proluvijalno-fluvijalnog, fluvijalnog i fluvijalno-jezerskog podrijetla. Rijetki su ulošci konglomerata i pješčenjaka. U baznom dijelu naslaga često se uočava limonitizacija, popraćena pojavom konkrecija. Valutice i ostali klasti iz navedenih litoloških članova su lokalnog podrijetla, odnosno potječu s obronaka Medvednice. Starost ovih naslaga u okviru Medvednice nije direktno dokazana, već je pretpostavljena na temelju gornjopliocenskih fosila i palinoloških istraživanja iz sličnih sedimenata na području Stupnika. Pretpostavljeno je da su navedeni sedimenti Medvednice lateralni ekvivalent gornjopaludinskih (pliocenskih, slatkovodnih) naslaga Slavonije, odnosno da su taloženi u romaniju s mogućim prijelazom u pleistocen (**Šikić, 1995**).

Kvartarni sedimenti također ne ulaze u užu građu Medvednice, ali važan su čimbenik njezinog strukturnog i tektonskog sklopa. Izdvojeni su glinovito-siltni sedimenti prapora eolsko-akvatičnog i eolskog podrijetla (pleistocenski močvarni prapor i kopneni beskarbonatni prapor) te glinovito-siltni kopneni les aluvijalnog i deluvijalno-proluvijalnog podrijetla (holocenski sedimenti) (**Grizelj i dr., 2017**). Reljef Medvednice u konačnici je oblikovan tektonskim procesima na rubovima trupa Medvednice krajem pleistocena i tijekom holocena (**Šikić, 1995**).



Slika 3. Isječak geološke karte mjerila 1:300 000 s prikazom lokacija litostratigrafskih stupova (HGI, 2009).

3.2. GEOLOŠKA OBILJEŽJA GLINOKOPA GRMOŠČICA

Prema **Markoviću (2002)**, prvi opisi geološke građe glinokopa Grmoščice datiraju iz 1952., prema kojima se ležište sastojalo od pijeskovitih i glinovitih ilovača ispod kojih dolaze šljunci, a naniže i lapori. Deset godina poslije (1962) utvrđeno je da je glinište pleistocenske starosti, te da je izgrađeno od glina, ilovina i šljunaka. Godine 1976. glinište je znanstveno istraženo te su prema sedimentološkim analizama unutar pleistocenskog stupa izdvojene naslage eolskog, deluvijalnog, proluvijalnog, fluvijalno-proluvijalnog i fluvijalnog podrijetla. Prema najnovijim istraživanjima, vršni dijelovi profila izgrađeni su od glina i kršja stijena, dok su u nižim dijelovima zastupljene pjeskovite žutosmeđe i sive gline unutar kojih se pojavljuju šljunci u vidu proslojaka ili leća. Debljina glinovitog materijala koji se eksploatirao je ~20m, dok se u podini nalazi siltozno-pjeskoviti materijal sive i žutosmeđe boje.

Središnji dio gliništa, prema **Bognar i dr., (1995)**, sastoji se od naslaga gornjeg pontaa, pliokvartara i kvartara, što se vidi i na Slici 3.

Prema **Kovačiću (1998a)**, donji i gornji dio stupa Grmoščica-I se prema sedimentnim i petrografskim karakteristikama znatno razlikuju. Donji dio izgrađen je od srednje do vrlo loše sortiranog kalcitičnog ili glinovito kalcitičnog silta s malim udjelom pijeska. Sedimenti iz donjeg dijela stupa pripadaju sedimentima Andraševac člana. Ove naslage su taložene na području prodelte (**Kovačić, 1998a, Avanić, 1997a**). Gornji dio stupa čini krupnozrnat pijesak do sitni šljunak nastao vučnim kretanjem. Ovi sediment, s erozijskom donjom plohom i kanalskih karakteristika upućuju na forme taložene duž dna kanala i predstavljaju kanalske forme, a obilježavaju Bistra član (kvartar), nastalih u aluvijalnom okolišu (GRM-1-5 i GRM-1-3) (**Kovačić, 1998a, Avanić, 1997a**).

Uzorci s drugog litostratigrafskog stupa Grmoščica-II, GRM-2-1, GRM-2-2 i GRM-2-3 masivnog su izgleda, šareno obojeni i vrlo loše sortiranosti.

Duž cijelog stupa proteže se facijes glinovito pijeskovitih siltova (**Avanić, 1997b**). Podina nije poznata, no prema odnosima na terenu vršni metar istog facijesa na susjednom stupu Grmoščica - I mogao bi se nalaziti u donjem metru stupa Grmoščice-II. Na taj način ukupna debljina glinovito pjeskovitih siltova iznosi 13.5m. Siltovi se razlikuju se po količini pijeska i gline. U donjem dijelu su više pjeskoviti, a u gornjem ih karakterizira veća količina glinovite komponente. Svi su loše sortiranosti. Prema **Avaniću (1997b)** i **Kovačiću (1998b)**, veličina zrna sedimenta i masivni izgled upućuju da su glinovito pjeskoviti siltovi taloženi iz suspenzije. Sedimenti na stupu Grmoščica-II čine facijes glinovito pjeskovitih siltova, Bistra

člana (kvartar). Glinovito pjeskoviti siltovi predstavljaju poplavnu ravnicu aluvijalnog okoliša, a leće šljunaka i pijesaka unutar njih nastale su na mjestu probojnih naplavina ili probojnih kanala (**Avanić, 1997b**).

4. MINERALI GLINA

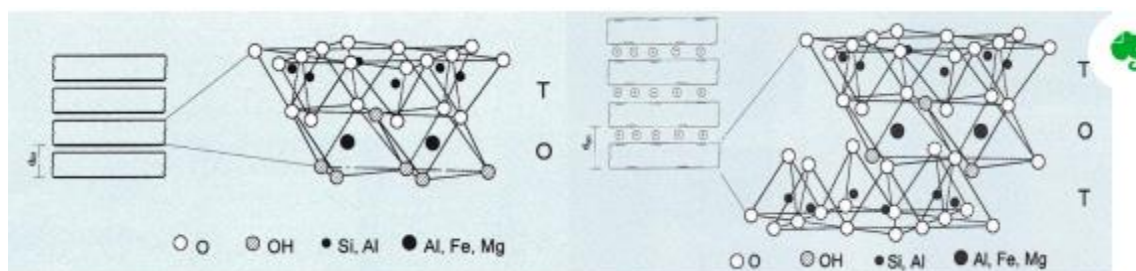
Minerali glina uglavnom pripadaju filosilikatima i definiraju se kao oni minerali koji uzrokuju plastičnost gline, a nakon sušenja ili žarenja postaju kruti. Gline su prirodni mineralni agregati vrlo sitnih čestica, obično manjih od $2\mu\text{m}$, koji postaju plastični kad su dovoljno vlažni, a otvrdnu kad se žare. Minerali glina su hidratizirani alumosilikati, a unutar grupe postoje značajne varijacije u kemijskim i fizičkim svojstvima (**Moore i Reynolds, 1997**).

Većina njih ima pločastu morfologiju i savršenu (001) kalavost, kao posljedicu slojevite strukture. Karakterizira ih velika specifična površina, negativno nabijena površina, veliki kapacitet kationske izmjene, sposobnost bubrenja i stiskanja, te kapacitet absorbacije vode (**Moore i Reynolds, 1997**). Minerali glina imaju strukturu naslaganih slojeva, u kojima su SiO_4 tetraedri međusobno povezani preko tri zajednička vrha u jednu beskonačnu ravninu koja je sastavljena od heksagonskih prstenova i čini tetraedrijsku mrežu (**Barton i Karathanasis, 2002**). Tetraedrijske mreže imaju jednu neaktivnu stranu uz baze tetraedara i aktivnu uz vrhove tetraedara, na koje su vezani oktaedri u čijem središtu se nalazi kation, najčešće Mg^{2+} ili Al^{3+} . Oktaedri su međusobno povezani preko zajedničkih bridova u jednu oktaedrijsku mrežu. Kationi (Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ili Mg^{2+}) u oktaedarskoj mreži su okruženi sa po šest atoma kisika O^{2-} ili OH^- supina, tri u ravnini iznad i tri u ravnini ispod. Ovisno o tome koji je kation dominantan na oktaedrijskim položajima, oktaedrijske mreže mogu biti gibbsitnog (Al^{3+}) ili brucitnog (Mg^{2+}) tipa i prema tome se razlikuju dioktaedrijski i trioktaedrijski filosilikati. U slučaju dioktaedrijskih minerala dominantni kationi su trovalentni i zauzimaju $2/3$ oktaedrijskih šupljina, dok su kod trioktaedrijskih dominantni dvovalentni kationi koji ispunjavaju sve šupljine (**Slovenec i Bermanec, 2006**). U strukturi minerala česte su izomorfne zamjene kationa unutar tetraedra i oktaedra s nekim drugim ionima sličnog ionskog radijusa.

Minerali glina s jednom tetraedarskom i jednom oktaedarskom mrežom zovu se 1:1 minerali glina (TO sloj). Tetraedarska mreža povezana je s oktaedarskom preko apikalnih kisika u slobodnim vrhovima tetraedra, između kojih se nalazi jedna hidroksilna skupina.

Sljedeći TO sloj povezan je preko hidroksilnih grupa oktaedarske mreže s kisikovim atomima tetraedarske mreže tvoreći vodikove veze.

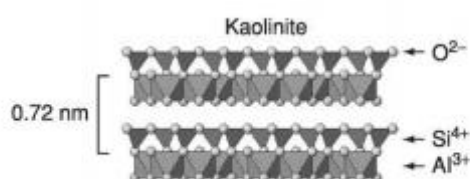
Minerali glina s dvije tetraedarske mreže i jednom oktaedarskom nazivaju se 2:1 minerali glina i slažu se na način da se između dvije tetraedarske nalazi jedna oktaedarska mreža (TOT sloj), pa više TOT slojeva čine 2:1 minerale glina (Slika 4).



Slika 4. Struktura 1:1 i 2:1 minerala glina, izgrađenih od tetraedarskih i oktaedarskih mreža međusobno povezanih u TO slojeve (1:1 minerali) i TOT slojeve između kojih se nalaze međuslojni hidratizirani kationi, oktaedarska mreža ili kationski hidroksilni kompleksi (2:1 minerali) (Preuzeto iz **Ilijanić 2004.**)

TOT slojevi povezani su preko tetraedarskih mreža slabim van der Waalsovim silama. Zbog različitih kationa unutar tetraedarske (zamjene Si^{4+} s Al^{3+}) i oktaedarske mreže (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) slojevi minerala glina su u prirodi često negativno nabijeni, pa se taj naboj kompenzira međuslojnim kationima. Kation može ući u međuslojni prostor između dvije tetraedarske mreže.

Dvoslojni 1:1 minerali glina - bez ili s vrlo malim nabojem paketa, predstavljaju grupom kaolina-serpentina. Struktura dvoslojnih minerala prikazana je na Slici 5.

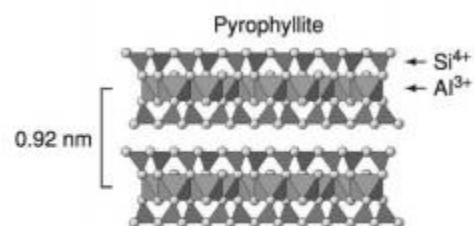


Slika 5. Prikaz strukture dvoslojnih 1:1 minerala glina na primjeru kaolinita (preuzeto iz: **Schulze, 2002**)

Dioktaedrijski minerali su **kaolinit**, **dickit** i **nakrit**, formule $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, koji se međusobno razlikuju po načinu slaganja slojeva. Debljina jediničnog paketa iznosi oko 7 Å. Uz spomenute politipove, predstavnik grupe je i halloysit, 7 Å ili, ukoliko sadrži sloj vode od 2,9 Å među paketima, 10 Å. Kaolinski minerali nalaze se u hidrotermalnim i sedimentnim ležištima. Nastaju alteracijom kiselih magmatskih stijena (pr. granit i riolit) pri niskim temperaturama i tlakovima djelovanjem hidrotermi ili trošenjem. Ishodišni minerali su feldspati i muskovit.

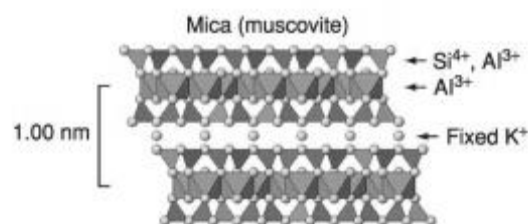
Trioktaedrijski su **serpentinski minerali** su antigorit, krizotil, lizardit i amesit, formule $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$, te berthierin i odinit. Individui su obično većih dimenzija od drugih minerala glina. Kako su tetraedrijski i oktaedrijski slojevi različitih veličina, dolazi do njihova povijanja i stvaranja valovitih slojeva (antigorit) ili cilindričnih svitaka (krizotil), što je uzrok njegovog finovlaknastog habitusa (azbest). Lizardit i amesit su listićavi s ravnim 1:1 slojevima.

Troslojni 2:1 minerali - bez naboja paketa, primjerice talk i pirofilit (Slika 6) ili s nabojem <1 illit, glaukonit, smektit, vermikulit i HIV (uzrok čemu su ionske zamjene Si^{4+} i Al^{3+} na tetraedrijskim ili oktaedrijskim položajima). Kod tinjaca, slojevi su međusobno povezani ionskim vezama, što je uzrok njihove savršene kalavosti i niske tvrdoće. U većini tinjaca (muskovit i biotit) 2:1 slojevi su međusobno povezani tako da je međumrežni razmak $d(001)=10 \text{ \AA}$. Negativni naboj kompenzira se međuslojnim kationom K^+ .



Slika 6. Prikaz strukture troslojnih 2:1 minerala glina bez naboja paketa na primjeru pirofilita (preuzeto iz: Schulze, 2002).

Negativni naboj paketa u strukturama **pravih tinjaca** iznosi približno -1 i kompenziran je međuslojnim nehidratiziranim jednovalentnim kationima, najčešće K^+ i rijede Na^+ (Slika 7).

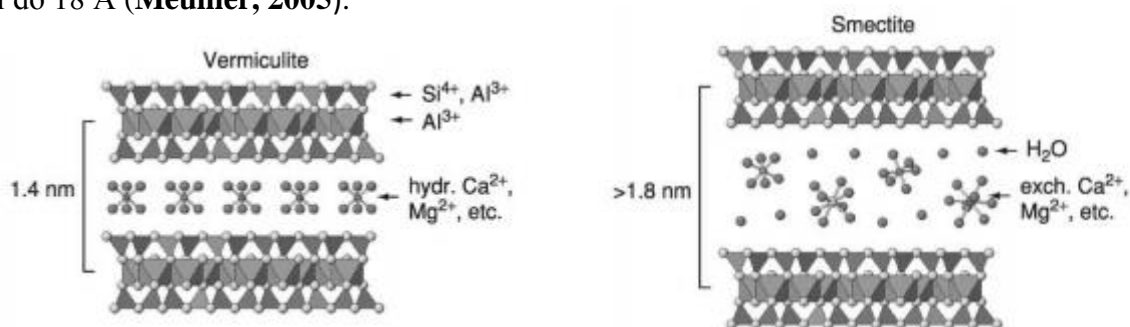


Slika 7. Prikaz strukture troslojnih 2:1 minerala glina s negativnim nabojem paketa na primjeru muskovita (preuzeto iz: Schulze, 2002)

Ukoliko je pozitivni međuslojni naboj <0.85 i ≥ 0.6 , tada govorimo o **tinjcima s manjkom međuslojnih kationa**. Primjeri su dioktaedrijski illit i glaukonit. Po kemijskom sastavu illit predstavlja prijelazni oblik između muskovita i smektita. Debljina jediničnog paketa iznosi oko 10 \AA . Illit često sadrži interstratificirane slojeve drugih minerala glina kao

smektita, vermikulita ili klorita. Dominantno nastaje iz smektita pri višim temperaturama (preko 50 °C) uz prisutne kalijem bogate minerale, koji su izvor K^+ iona nužnih za formiranje illita. Illiti se smatraju tinjcima veličine glina, u kojima može biti dio K^+ zamijenjen s drugim kationima (npr. Ca^{2+}). Razlike između tinjaca i illita nema, oba minerala imaju difrakcijski maksimum na 10 Å.

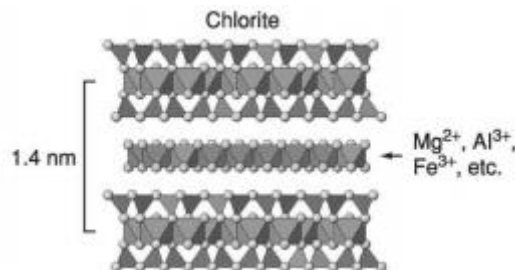
Vermikuliti su troslojni minerali slični tinjcima iz kojih nastaju uslijed zamjene međuslojnih K^+ iona hidratiziranim kationima, a Fe^{2+} je oksidirao u Fe^{3+} čime se snizio naboj (Slika 8a). Uglavnom su trioktaedrijski, no mogu se naći i dioktaedrijski vermikuliti. Naboj im je između 0.6-0.9. Karakterizira ih svojstvo adsorpcije vode i u vlažnim uvjetima sadrže dva sloja molekula vode u međuslojnom prostoru pri čemu se period ponavljanja povećava s 9.1 Å na 14.3 Å. Dominantno nastaju iz biotita i klorita u hidrotermalnim uvjetima ili uvjetima površinskog trošenja. Dio je serija postanka biotit - trioktaedrijski vermikulit - tri-smektit, muskovit - dioktaedrijski vermikulit - di-smektit i klorit - vermikulit. Osim vermikulita, sposobnost bubrenja imaju i **smektiti** (Slika 8b). Naboj u rasponu od 0.2-0.6 je, kao i kod vermikulita, kompenziran hidratiziranim međuslojnim kationima (uglavnom Na^+ i Ca^{2+}) koji su zamjenjivi. Strukture bubrećih glina prikazane su na slici 8b. Hidratacija takvih kationa odvija se u koracima i odgovara dodavanju jednog, dva ili tri sloja molekula vode. Bubrenje mogu uzrokovati i organske molekule kao etilen glikol. Smektiti mogu biti dioktaedrijski (montmorillonit, beidellit, nontronit) i trioktaedrijski (saponit, hectorit). Period ponavljanja dehidratiziranog smektita iznosi oko 9.6 Å, a hidratacijom se vrijednost povećava i do 18 Å (Meunier, 2005).



Slika 8. Struktura bubrećih glina vermikulita i smektita s 2:1 paketima i hidratiziranim međuslojnim kationima (Schulze, 2002).

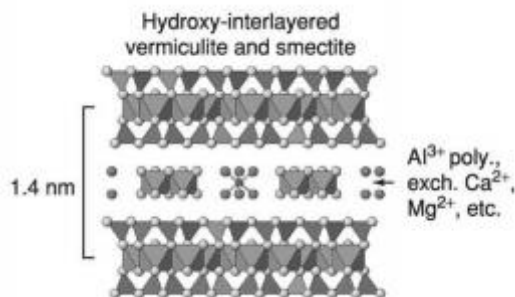
Grupu klorita karakterizira 2:1:1 struktura (Slika 9) s negativno nabijenim 2:1 paketima između kojih se nalazi jedan pozitivno nabijeni hidroksidni oktaedrijski sloj s mogućim kationima Mg^{2+} , $Fe^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ili Al^{3+} . Debljina jediničnog paketa iznosi oko 14 Å. Kloriti su prisutni u stijenama niskog do srednjeg stupnja metamorfizma,

niskotemperaturnim hidrotermalnim okolišima i u sedimentnim stijinama, najčešće u porama pješčenjaka ili šejlovima. Nastaju hidrotermalnom alteracijom tinjaca i primarnih Fe-Mg minerala bazičnih i ultrabazičnih stijena (**Velde i Meunier, 2008**).



Slika 9. Prikaz strukture klorita tipa 2:1:1 s TOT paketima i jednim oktaedrijskim slojem u međuprostoru (preuzeto iz: **Schulze, 2002**)

Osim neizmjenjivih kationa (tinjci), izmjenjivih hidratiziranih kationa (smektiti) i cijelog oktaedrijskog sloja (kloriti), u međuslojnom prostoru minerala glina mogu se nalaziti kationsko-hidroksilni kompleksi koji nisu razvijeni u potpune mreže već predstavljaju Al-polimere ("otok" gibbsitnog tipa), a takvi minerali su hidroksil interstratificirani minerali (HIM), koji mogu biti expandirajući (bubreći) ili ne, ovisno o stupnju polimerizacije. Razlikuju se hidroksil interstratificirani smektiti (HIS) i hidroksil interstratificirani vermikuliti (HIV), koji se zovu i sekundarni kloriti jer im je struktura slična kloritima (Slika 10) (**Velde i Meunier, 2008**).



Slika 10. Prikaz strukture hidroksil interstratificiranih minerala (preuzeto iz: **Schulze, 2002**).

4.1. Determinacija minerala glina

Kriteriji na temelju kojih se mogu razlikovati navedeni minerali glina prikazani su u Tablici 1. Opisani testovi omogućavaju određivanje minerala glina na osnovu različitih d-vrijednosti 001 bazalnih difrakcijskih maksimuma (**Mileusnić, 2007**).

Tablica 1. Kriteriji za identifikaciju minerala glina na temelju međumrežnog razmaka d(001) refleksa (Å) (preuzeto iz Mileusnić, 2007)

MINERAL	prirodni	Mg	K	Mg_EG	K_EG	K_DMSO	K_300°C Mg_300°C	K_550°C Mg_550°C
Serpentin	7	7	7	7	7	7	nema promjene	nestaje
Kaolinit	7	7	7	7	7	7+; ~11**	nema promjene	nestaje
Haloazit	10	10	10	10	10	10	7	nestaje
Illit	10	10	10	10	10	10	10	10
Kloriti («primarni»)	14	14	14	14	14	14	14	14↑
Kloriti («sekundarni»)	14	14	14	14	14	14	14	nestaje
Vermikuliti	14	14	10	14	10	10	10+	10
Vermikuliti («ekspandibilni»)	10-15	14	10	17	10	10	10+	10
Smektit	10-15	14	10-14	17	17	19	10	10

Zbog svoje specifične „slojevite“ građe, minerali glina imaju izražene bazalne ravnine Millerovih indeksa 001, te se XRPD metodom najjači difrakcijski maksimumi nalaze na niskim 2θ kutovima. Ostali (hkl) refleksi su im najčešće preklapljeni bilo međusobno bilo s drugim mineralnim fazama. S toga, da bi se utvrdilo kojem se mineralu glina pripada pojedini difrakcijski maksimum, potrebno je napraviti orijentirane uzorke u svrhu naglašavanja bazalnih maksimuma preferiranom orijentacijom. Također, potrebno je napraviti i dodatne testove prema kojim se pojedini minerali glina razlikuju (Moore i Reynolds, 1997).

- Determinacija illita

Naziv illit prvi su uveli **Grim i dr. (1937)** i koristili su ga za minerale slične tinjcima, čije su čestice veličine čestica glina, a nalaze se u glinovitim sedimentima. Razlikovali su ga od muskovita po većem udjelu silicija, magnezija i vode, a manjem udjelu međuslojnog kalija. Difrakcijska slika čistog illita ostaje nepromijenjena nakon tretiranja uzoraka s etilen glikolom ili žarenjem, odnosno zadržava se isti međumrežni razmak $d(001)=10 \text{ \AA}$, $d(002)=5 \text{ \AA}$ (Meunier i Velde, 2010).

- Determinacija smektita

Smektit se mogu determinirati usporedbom netretiranog uzorka sušenog na zraku (AD) i uzorka zasićenog etilen glikolom. Smektit je mineral koji apsorbira polialkohole i polarne molekule, stoga će u kontaktu s etilen glikolom bubriti, što se vidi iz promjene na difrakcijskoj slici gdje se uočava kao pomak 001 refleksa sa $\sim 14 \text{ \AA}$ na $\sim 17 \text{ \AA}$. Također će bubriti pri saturaciji s glicerolom. Svojstvo bubrenja posljedica je niskog naboja paketa, koji se kreće od 0.6-0.3. Smektitu koji je saturiran kalijem, smanjuje se međumrežni razmak na $\sim 12-13 \text{ \AA}$, dok se žarenjem dodatno stisne do 10 \AA (Meunier, 2005).

- Determinacija vermikulita

Vermikuliti i smektiti nakon saturacije magnezijem imaju difrakcijski maksimum na otprilike 14 Å. Nakon saturacije s kalijem manje ili više kontrahiraju, vermikuliti kontrahiraju potpuno, na 10Å, a smektit nepotpuno, između 14 Å i 10 Å. Prilikom bubrenja uzoraka zasićenih s K⁺ kationima s etilen glikolom ili glicerolom, vermikuliti ne bubre za razliku od smektita. Vermikulitu zasićenom s kalijem se nakon žarenja na 550°C smanjuje međumrežni razmak na 10 Å.

Općenito, smektiti i vermikuliti nazivaju se bubrećim mineralima jer njihovi međuslojni kationi imaju sposobnost zadržavanja polarnih molekula u međuslojnom prostoru. To svojstvo nemaju minerali čiji je naboj visok (tinjci) ili jednak nuli (talk, pirofilit). Broj polarnih molekula u međuslojnom prostoru varira ovisno o naboju, čim je veći naboj manji je broj polarnih molekula. Npr. vermikuliti imaju naboj između 0.8-0.6 i imat će jedan sloj polarne molekule, smektit ima manji naboj, 0.6-0.3, i imat će dva do tri sloja polarnih molekula (**Meunier, 2005**).

- Determinacija kaolinita i klorita/međusobno razlikovanje

Difrakcijski maksimum 001 kaolinita pojavljuje se na gotovo identičnoj poziciji kao 002 maksimum klorita na 7.15 Å. Također, 002 difrakcijski maksimum kaolinita sličan je 004 difrakcijskom maksimumu klorita ($d=3.55$ Å).

Klorit se od kaolinita može razlikovati prema postojanju 001 difrakcijskog maksimuma na 14 Å i 003 maksimuma na 4.7 Å. Nadalje, intenzitet 001 difrakcijskog maksimuma primarnog klorita raste zagrijavanjem na 550°C, dok se taj isti maksimum neće uočavati ako se radi o sekundarnom kloritu (nastalog trošenjem) (**Calvert, 1984**). Kod kaolinita se na toj temperaturi ruši kristalna struktura, a time i njegovi difrakcijski maksimumi. Ako uzorak sadrži veliku količinu klorita u odnosu na kaolinit, tada će se kaolinit teško moći odrediti.

Treći korak je saturacija uzorka zasićenog K⁺ s DMSO, pri čemu 001 difrakcijski maksimum kaolinita ekspandira sa 7.15 Å na 11.2 Å, dok 002 difrakcijski maksimum klorita ostaje nepromijenjen.

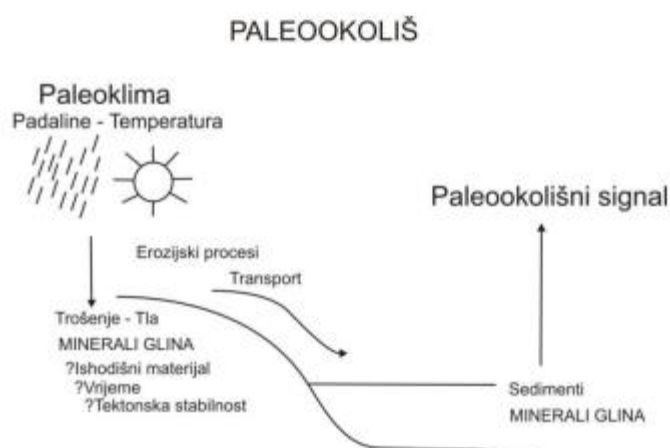
Sekundarni kloriti (pedogenetski ili Al-kloriti) su kloriti u kojima je više od 60 % brucitnog sloja zamijenjeno s gibsitnim slojem (aluminijskim polimerom u međuslojnom prostoru). U njima je intenzitet maksimuma na 7 Å veći od onog na 14 Å, te se žarenjem K⁺ saturiranog uzorka maksimum na 14 Å pomiče na 10 Å (**Meunier i Velde, 2010**).

- Miješanoslojni minerali glina

Ovi minerali sastoje se od dvije vrste minerala glina, gdje su npr. slojevi od 10 Å i 14 Å duž z* naslagani u jedan mineral. Razlikuju se prema načinu slaganja slojeva. Mogu biti pravilno interstratificirani, pri čemu su difrakcijski maksimumi rezultat zbroja međumrežnih razmaka koji ih tvore. Ako su nepravilno interstratificirani, prepoznaju se po maksimumima između 10-15 Å primjenom standardnih testova za determinaciju minerala glina prema **Starkey et al. (1984)**.

4.2. Minerali glina kao indikatori okoliša

Minerali glina nastaju procesima trošenja i pedogeneze na Zemljinoj površini. Premda je određivanje porijekla minerala glina prisutnih u nekoj stijeni vrlo zahtijevan zadatak, ono uvelike pomaže pri interpretaciji okoliša nastanka. Porijeklo različitih minerala glina može biti različito, a da oni svejedno postoje u istom okolišu (**Meunier, 2005**). Minerali glina sadrže informacije o svom izvornom mjestu nastanka, okolišu taloženja i klimi. Glavni faktori koji određuju sastav minerala glina su klimatski uvjeti i mineralni sastav ishodišne stijene. Minerali glina prema tome izražavaju vrstu i intenzitet trošenja, koji je kontroliran litologijom, morfologijom i klimatskim faktorima (Slika 11).



Slika 11. Proces i faktori koji se moraju uzeti u obzir pri interpretaciji paleookolišnih informacija na temelju minerala glina (modificirano prema **Meunier i Velde, 2010**).

Tako se, naprimjer, velik dio paleookolišnih informacija može se dobiti proučavanjem mineralnog sastava jezerskih sedimenata. Detritični minerali odraz su interakcije nekoliko faktora: tektonike bazena, izvora sedimenata, intenziteta trošenja u slivu i procesa koji

transportiraju sediment u jezero. Općenito, klimatska ovisnost nastanka pojedinih minerala glina služi kao indikator klime u prošlosti. Primjerice, u interglacijalnim periodima tople i vlažne klime prevladavaju procesi hidrolize i kemijskog trošenja u kojima nastaju kaolinit i smektit, dok se za vrijeme hladnih i suhih perioda formiraju illit i klorit (**Chamley, 1989**).

Upotreba minerala glina za rekonstrukciju prijašnjih klima jest dodatak drugim indikatorima, kao što su palinološke i geokemijske analize. Paleoklimatske rekonstrukcije temelje se na promjenama relativne zastupljenosti pojedinih minerala glina, a ne proučavanjem apsolutnih vrijednosti. Pri upotrebi minerala glina za klimatsku rekonstrukciju, potrebno je pretpostaviti da su tla težila ravnotežnom stanju s meteorskim uvjetima, tako da erodirani i taloženi minerali unutar bazena izražavaju uvjete trošenja. Takvu ravnotežu moguće je uspostaviti ako postoji slaba tektonska aktivnost i stabilna kontinentska morfologija. Rekonstrukcija klime moguća je na različitim kvartarnim sedimentima, kao na primjer jezerskim sedimentima, fluiviolglacijalnim sedimentima, spiljskim i sl. (**Ilijanić, 2004**).

5. MATERIJALI I METODE

5.1. Analizirani materijali

Litostratigrafski stupovi na tadašnjem glinokopu ciglane Grmoščica snimljeni su i interpretirani prije 20 godina. U svrhu interpretacije litostratigrafskih stupova napravljene su mineraloške, sedimentološke i paleontološke analize, ali njima nisu bile obuhvaćene i analize minerala glina. Za izradu ovog diplomskog rada ispitivanja su vršena na ukupno pet uzoraka, od čega su dva uzorka s litostratigrafskog stupa Grmoščica-I (GRM-I) i tri uzorka sa litostratigrafskog stupa Grmoščica-II (GRM-II). Radi se o uzorcima glina i kalcitčnih glina koji su masivnog izgleda, sivkaste ili žutosmeđe boje. Donji dio litostratigrafskog stupa GRM-I pripada Andraševac članu (gornji pont-sada panon), a gornji dio stupa Bistra članu (kvartar). Ukupna debljina snimljenih naslaga iznosi 17.5m. Uzorak GRM-1-3 nalazi se na 9.5m visine stupa, a GRM-1-5 14.5m (**Avanić, 1997a**). Prema položaju u stupu, uzorci se nalaze na sredini i u gornjem dijelu stupa, te pripadaju facijesu glinovito pjeskovitih siltova, čija debljina iznosi 7m (**Avanić, 1997**)a. Sedimenti gornjeg dijela stupa izgrađeni su od vrlo loše sortiranih siltovanih pijesaka i pjeskovitih siltova uz značajnu količinu gline. U sastavu dominira kvarc, zatim feldspati i rijeđe litične čestice, uz $<5\%$ CaCO_3 . Pijesak je vrlo loše

sortiranosti, zrna su slabe zaobljenosti, a mineralni sastav odgovara glinovito pijeskovitim siltovima. Zajednicu facijesa karakterizira ciklus positnjavanja zrna prema gore, kojega odozdo prema vrhu, obilježavaju šljunci, pijesci i siltovi.

Litostratigrafski stup GRM-II nalazi se pedesetak metara zapadnije od stupa GRM-I. Naslage pripadaju Bistra članu, čija je ukupna debljina 10.4m. Uzorak Grm-2-1 uzet je s 0.2m visine stupa, Grm-2-2 sa 6.5m, a GRM-2-3 s 9m visine. Uzorci pripadaju facijesu glinovito pjeskovitih siltova koji se proteže cijelom dužinom stupa, a u vršnim dijelovima uočava se prisutnost karbonatnih konkreција (Avanić, 1997b).

5.2. Laboratorijske metode

Laboratorijske metode korištene su pri istraživanju pet uzoraka, a provedene su u laboratoriju Hrvatskog Geološkog instituta u Zagrebu. Mineraloška i granulometrijska ispitivanja, te kalcimetrija su vršeni na svih pet uzoraka. Kemijska analiza provedena je ranije, na tri uzorka, u Bureau Veritas laboratoriju, Kanada, a podatci su korišteni u ovom radu.

5.2.1. Priprema uzoraka

Uzorci su najprije usitnjeni čekićem, a zatim dodatno usitnjeni i homogenizirani u Retschovom mlinu čekićaru u trajanju od 15 minuta. Zatim se oko 50g, prethodno usitnjenog i homogeniziranog uzorka, razmulji u destiliranoj vodi, kako bi se metodom mokrog sijanja izdvojila frakcija $<63\mu\text{m}$. Pomoću centrifuge je izdvojena frakcija $<2\mu\text{m}$, za mineralošku analizu na rendgenskom difraktometru i kalcimetriju. Za rendgensku analizu minerala glina izdvojene su frakcija $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$. Dio prosijeva sa frakcijom $<63\mu\text{m}$ koristio se za granulometrijsku analizu laserskim difraktometrom, a dio prosijeva se upotrijebio za izdvajanje frakcije $<2\mu\text{m}$, odnosno za ispitivanja drugim metodama.

5.2.1.1. Priprema uzoraka za granulometrijsku analizu laserskim difraktometrom

Granulometrijska analiza vršena je laserskim difraktometrom Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300, koji služi za mjerenje veličine čestica u suspenziji. Pri mjerenju instrument koristi laser valne duljine 680 nm. Kada se zraka svjetlosti sudari s česticom, svjetlost se djelomično apsorbira, a djelomično difraktira pri čemu nastaje niz refleksa uvjetovanih sastavom mjenjenog uzorka i tekućini u kojoj je uzorak raspršen. Raspršena zraka detektira se na 78 koncentričnih detektorskih elemenata senzora Wing Sensor II, te još pet detektora koji mjere povratno raspršenje, i jedan detektor bočno. Uređaj ima

raspon mjerenja od 0.017 do 2500 μm . Pomoću ćelije za male uzorke (batch cell) može se mjeriti i čestice manjih dimenzija.

Za ovu analizu bilo je potrebno izdvojiti frakciju <63 μm , tj. separirati čestice silta od čestica pijeska navedenim postupkom mokrog sijanja. Uzorci GRM 2-3 i GRM 3-2 nisu se u potpunosti razmuljili, što upućuje na moguću prisutnost karbonata, pa su stavljeni u ultrazvučnu kadu na program od 5 minuta. Na situ s promjerom rupica >63 μm zaostao je netopivi kruti ostatak nakon mokrog sijanja uzorka GRM-2-3, čija se masa nije odredila vaganjem, ali je taj ostatak usitnjen, homogeniziran i sniman rendgenskim difraktometrom. Priprema uzoraka za granulometrijsku analizu laserskim difraktometrom, sastojala se od vaganja 0.1g uzorka, kojem se doda 5ml 4%-tnog pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), te se u čaši od 25ml do oznake nadolije deionizirane vode. Uzorci se suspendiraju na tresilici najmanje 6 sati. Prije analize uzoraka potrebno je očistiti ćeliju laserskog difraktometra destiliranom vodom. Potrebno je izmjeriti slijepu vrijednost tako da se u posudu doda otopina bez uzorka. Zatim se analizira otopina s uzorkom koja se tijekom procesa snimanja dodatno razrijedi destiliranom vodom po potrebi. Prilikom mjerenja se uključi sonikator (ultrazvučna tresilica) s frekvencijom od 32kHz i snagom od 40W, a primjenjuje se za raspršivanje aglomeriranih čestica u suspenziji. Nakon dispergiranja čestica, ponavlja se mjerenje uzorka tri ili više puta te se za izračun uzima srednja vrijednost od dva najsličnija rezultata za pojedini uzorak. Rezultati se zatim prebace u Excel program radi lakšeg statističkog izračuna. Po potrebi je moguće razrijediti uzorak dok intenzitet svijetla na grafu ne bude između 40% i 70%. Mjerenja su provedena po 5 puta za svaki uzorak.

Na kumulativnim krivuljama veličina zrna prikazana je u Φ jedinicama na osi x i raste s lijeva na desno, a masa je prikazana na osi y u postocima. Očitavanjem vrijednosti veličine zrna u Φ jedinicama iz kumulativne krivulje kod kumulativnih postotaka: 5, 16, 15, 25, 50, 75, 84, 95 izračunati su sljedeći granulometrijski parametri (**Folk i Ward, 1957**): Srednja veličina zrna, prosječna veličina čestica i koeficijent sortiranosti.

5.2.1.2. Priprema uzoraka za XRDP analizu

- Cijelostijenska analiza – izrada neorijentiranih preparata

Za određivanje cijelostijenskog mineralnog sastava potrebno je izraditi neorijentirane preparate, u kojima su čestice nasumično raspoređene. Uzorci za kvalitativnu XRD analizu su pripremljeni grubim mljevenjem u Fritschovom ahatnom mlinu, te dodatno usitnjeni

(homogenizirani) u ahatnom tarioniku, nakon čega se stavljaju u kružne nosače i snimaju .

- Analiza frakcije <63µm i <2µm – izrada orijentiranih preparata

XRPD analiza vršena je na frakciji uzoraka <63 µm i <2 µm. Prethodno je opisano izdvajanje frakcije <63 µm postupkom mokrog sisanja, iz čijeg je prosijeva izdvojena frakcija čestica <2 µm pomoću centrifuge. Centrifugom se separiraju čestica na temelju veličine zrna po Stokesovom zakonu sedimentacije za koji vrijedi da čestice promjera d i gustoće ρ u vodenom stupcu tonu stalnom brzinom v pod utjecajem gravitacije g , dok im otpor pruža viskoznost tekućine η gustoće δ , u kojoj i dolazi do sedimentacije. S t se označava vrijeme potrebno je da čestice promjera d potonu kroz stupac visine h . Stokesov zakon prikazan je formulama:

$$v = \frac{g(\rho - \delta)d^2}{18\eta} \quad t = \frac{18\eta h}{g(\rho - \delta)d^2}$$

Menzure, po 4 za svaki uzorak, su napunjene do oznake suspenzijom prosijeva (frakcija <63µm), te su stavljene u centrifugu. Zatim se u posebnu čašu odpipetira određeni volumen suspenzije koji sadržava čestice manje <2µm. Svi uzorci sadržavali su dovoljnu količinu čestica <2µm. pa se postupak radio jednom za svaki uzorak.

5.2.2. Kemijske analize

Analize su napravljene u Bureau Veritas Mineral Laboratories, Vancouver, Kanada, te su dobiveni podatci o glavnim elementima, elementima u tragovima, te elementima rijetkih zemalja (REE).

Kemijske analize glavnih elemenata provedena su pomoću metode induktivno spregnutom plazmom - emisijske spektroskopije (ICP-ES) s granicom detekcije od 0.1%-1ppm. Analize elemenata u tragovima provedene su pomoću ICP-MS metode s granicom detekcije od 1ppm-0.5ppb.

5.2.2.1. Analiza sadržaja glavnih elemenata

Glavnim elementima smatraju se oni elementi čija je zastupljenost u stijeni >0.1% (**Rollinson, 1993**). Pod glavne elemente podrazumijeva se i volatilna komponenta, odnosno strukturna voda (H_2O^+) koja se nalazi unutar kristalne rešetke, te vlaga (H_2O^-). Ukupni sadržaj volatila u stijeni utvrđuje se žarenjem na temperaturi >1000°C u trajanju od 4h, a izražava se kao gubitak žarenjem (*LOI-loss on ignition*). Kemijska analiza glavnih elemenata provedena je metodom induktivno spregnute plazme - emisijske spektroskopije (ICP-ES), čemu je

prethodilo taljenje 0.2g uzorka pomiješanog s litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanje taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Rezultati se izražavaju u obliku oksida (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3).

Metoda induktivno spregnute plazme - emisijske spektroskopije (ICP-ES)

ICP-ES temelji se na činjenici da pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje emitiraju elektromagnetno zračenje točno određene valne duljine. Emitirano zračenje karakteristično je za svaki pojedini element. Intenzitet emitiranog zračenja proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku, čime se određuje kvantitativni udio elemenata u uzorku. ICP-ES tehnika zahtijeva da se uzorak prevede u otopinu, npr. otapanjem u kiselini ili taljenjem litij-metaboratom. Razlikuju se simultani spektrometar, koji omogućava istovremenu determinaciju i kvantifikaciju većeg broja elemenata, te sekvencijski spektrometar koji analizira element po element, što ga čini sporijim, a s druge strane je precizniji. Instrument se sastoji od: plazme (izvor energije za atomizaciju, ionizaciju i pobuđivanja uzoraka), sustava za dovođenje uzoraka u plazmu i pretvaranja u aerosol, optike, detektora i elektronike (za registriranje analitičkog signala), te računala za obradu podataka. ICP-ES najčešće se koristi za određivanje glavnih elemenata, te za određivanje ugljika i sumpora (Slovenec, 2014).

5.2.2.2. Analiza sadržaja elemenata u tragovima

Elementi čija je zastupljenost u stijeni $<0,1\%$ nazivaju se elementi u tragovima i njihova koncentracija izražava se u ppm (part per milion). Iako se javljaju u vrlo niskim koncentracijama, oni nose vrlo značajne informacije o izvorištu i uvjetima nastanka stijena. Neki od tih elemenata ponašaju se ponekad kao glavni elementi i mogu tvoriti svoje vlastite minerale, ali najčešće zamjenjuju glavne elemente u kristalnoj strukturi minerala.

Refraktorni elementi Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y i Zr određeni su metodom induktivno spregnute plazme – masene spektrometrije (ICP-MS), također nakon taljenja 0.2g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Elementi Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl i Zn su određeni metodom induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS) u ekstraktu 0.5g uzorka otapanog zlatotopkom (Grizelj, 2004).

5.2.2.3. Analiza sadržaja elemenata rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja (REE - *rare earth elements*) su određeni na sličan način kao i glavni elementi, induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS), nakon taljenja 0,2 g uzorka litijevim metaboratom/tetraboratom i otapanja taline razrijeđenom dušičnom kiselinom. Analizom su dobivene koncentracije (izražene u ppm) za sljedeće elemente La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu.

Metoda induktivno spregnute plazme - masene spektrometrije (ICP-MS)

ICP-MS tehnika je pogodna za multielementnu i izotopnu analizu, kojom se može analizirati ~90% elemenata. Štoviše, mogu se analizirati otopine uzoraka ali i čvrsti uzorci, koji onda zahtijevaju da instrument posjeduje laser za razbijanje uzoraka.

Instrument se sastoji od: izvora plazme, sustava za uvođenje uzoraka u plazmu, kvadripolnog spektrometra, detektora, signalnog procesora i pisača. Cijeli se instrument, osim signalnog procesora i pisača, nalazi u vakuumu (**Grizelj, 2004**). ICP-MS primjenjuje se prilikom određivanja brojnih elemenata u tragovima i vrlo lakih elemenata, te elemenata rijetkih zemalja.

Za određivanje sastava izvorišnih stijena analiziranih uzoraka na temelju kemijskog sastava izračunati su omjeri udjela pojedinih glavnih elemenata i elemenata u tragovima (geokemijski omjeri K_2O/Al_2O_3 , Na_2O/K_2O , SiO_2/Al_2O_3 , Cr/Th, La/Co, La/Sc, Th/Cr, Th/Co, Th/Sc, LREE/HREE). Pored toga, korišteni su dijagrami za razlikovanje vrsta izvornih stijena bazirani na odnosima mikroelemenata Th/Co-La/Sc (**Cullers, 2002**). Za određivanje geotektonskog okoliša nastanka istraživanih sedimentnih stijena na temelju makroelemenata korištena je metoda prema **Rosera i Korscha (1986)**, dok su za određivanje geotektonskog okoliša na temelju mikroelemenata korišteni trokomponentni dijagrami La-Th-Sc (prema **Bhatia i Crook, 1986**), Th-Hf-Co (prema **Taylor i McLennan, 1985**).

5.2.2.4. Točnost i preciznost analitike

Točnost i preciznost analitike određuju pouzdanost rezultata kemijske analize (**Rose i dr., 1979**). Točnost se može definirati kao mjera odstupanja izmjerene vrijednosti od prave vrijednosti. Za provjeru točnosti koriste se međunarodni standardi geoloških materijala. Što je omjer srednje vrijednosti rezultata i preporučene vrijednosti bliže jedinici to je analitika točnija. Odnosno, točnost je dobra ako se ispuni kriterij:

$$0.70 < x / RV < 1.3 ,$$

gdje je \bar{x} srednja analizirana vrijednost, a R_V preporučena vrijednost. Točnost određivanja sadržaja glavnih elemenata i elemenata u tragovima procijenjena je pomoću standarda za glavne elemente i elemente u tragovima STD SO-19 i STD SO11-4, te pomoću standarda za ukupan ugljik i sumpor STD GS311-1, STD GS311-4.

Preciznost se definira kao ponovljivost mjerenja. Za provjeru preciznosti mogu koristiti vlastiti uzorci, pazeći pri tome da se analiza vrši na isti način (**Rose i dr, 1979**). Kao mjera preciznosti najčešće se koristi koeficijent varijacije (CV) definiran kao:

$$CV = 100 s / \bar{x} (\%) ,$$

gdje je s standardna devijacija, a \bar{x} srednja vrijednost ponovljenih analiza.

5.2.3. Određivanje udjela kalcijevog karbonata pomoću Scheiblerovog kalcimetra

„Brzim (preliminarnim) testom“ na karbonate (kvalitativno određivanje), a već i tokom samog mokrog sijanja, pretpostavljeno je prisustvo karbonata u uzorcima Grm-2-2, Grm-2-3, Grm-2-1 u relativno malom udjelu. Ovim testom će se otprilike procijeniti koliko ima karbonata u uzorku tla, ovisno o intenzitetu i brzini kojom se „zapjeni“ uzorak, te se na osnovu toga može procijeniti masa uzorka potrebna za kvantitativno određivanje (**ISO 10693, 1995**). Za određivanje „brzim testom“, 0.3g uzorka se stavi na stakalce, a zatim se u digestoru nakapa nekoliko kapi 10%-tne otopine HCl (4M p.a.). Sva tri gore navedena uzorka su reagirala tako da su se pjenili i šumili dodatkom otopine HCl-a, pri čemu je najburnija i najbrža reakcija bila na uzorku Grm-2-3, što indicira na veći udio karbonata, zatim ne tako burna i brza reakcija na uzorku Grm-2-2, i slaba na uzorku Grm-2-1. Kalcimetrijom po Scheibleru određuje se udio kalcijeva karbonata u uzorcima na temelju volumena oslobođenog CO₂ u bireti. Kalcimetrija je brza i jednostavna metoda kojom se kvantitativno određuje udio karbonatnih minerala odnosno, kalcijevog karbonata (CaCO₃) u uzorku. Važno je istaknuti da se kalcimetrijom dobiva samo udio kalcita, ne i dolomita, zato što se dolomit otapa vrlo sporo, pa ova metoda nije dobra za takvu analizu (**Jurković, 2016**). Metoda kalcimetrije se temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida (CO₂) koji nastaje pri reakciji otapanja karbonata u 4M klorovodičnoj kiselini (HCl), pri čemu je pritisak koji se stvori tom reakcijom proporcionalan udjelu kalcijevog karbonata u uzorku. Aparatura koja se koristi za metodu volumetrijskog određivanja CaCO₃ je Scheiblerov kalcimetar (**Behr Labor-Technik GmbH**). Kemijska reakcija i matematički izraz za računanje postotka CaCO₃ su sljedeći:

Kemijska reakcija: $CaCO_3 + 2HCl \Rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

Matematički izraz:

$$\omega(CaCO_3) = 1000 * \frac{m_2 * (V_1 - V_3)}{m_1 * (V_2 - V_3)} * \frac{100 + \omega(H_2O)}{100}$$

Gdje je m_1 - masa uzorka, m_2 -masa čistog $CaCO_3$ (standarda), (V_1-V_3) -volumen istisnutog CO_2 iz birete ispitivanog uzorka, (V_2-V_3) -volumen istisnutog CO_2 iz birete čistog kalcijevog karbonata, član 3- slijepa proba (blank).

Određivanje sadržaja kalcijeva karbonata kalcimetrom sastoji se od tri mjerenja: slijepa proba (blank), kalibracije i kalcimetrije. Sadržaj karbonata u uzorku izračunat je iz rezultata naznačenih mjerenja prema gore navedenom izračunu. Prije početka svakog mjerenja potrebno je eudiometar kalcimetra staviti na nulu tako da je donji meniskus tekućine na nuli. Cijev je graduirana i nalik je bireti, a u njoj se nalazi destilirana voda.

Postupak određivanja udjela karbonata metodom kalcimetrije sastoji se od tri dijela : mjerenja slijepa proba, mjerenja standarda (kalibracije) i mjerenja samog uzorka.

1) Slijepa proba (V_3) je postupak mjerenja koji slijedi sve korake analize, ali u odsutnosti uzorka (**ISO 10693, 1995**). Koristi se za detekciju i kompenzaciju sustavnih pogrešaka u analizi. Jako je važno odrediti slijepu vrijednost posebno kada je riječ o analizi tragova i analizama koje zahtijevaju iznimnu točnost i preciznost. U menzuri izmjeri se 20 mL destilirane vode te ulije u Erlenmeyerovu tikvicu pripremljenu za određivanje slijepa proba. Erlenmeyerova tikvica se zajedno sa magnetičem stavi na magnetnu miješalicu, a u tikvicu se oprezno pincetom doda epruvetice s otopinom 4M HCl p.a (7mL) Tikvica se zatvori čepom kao i ventil na eudiometru kalcimetra te uključiti miješalicu. Do reakcije dolazi u trenutku kada otopina HCl-a dođe u doticaj s vodom što se kao posljedica vidi istiskivanje vode u eudiometru. Da bi se očitala vrijednost eudiometra, potrebno je pomaknuti ekspanzijsku posudu tako da je razina eudiometra jednaka razini ekspanzijske posude. Tada je plin u eudiometru pod atmosferskim pritiskom. Očitani volumen predstavlja volumen slijepa proba. Kod mjerenja slijepa proba, ovaj volumen bi trebao biti gotovo nula, no zbog plinova koji mogu nastati dolazi do vrlo malog istiskivanja. Volumen kalibracije i mjerenja uzorka korigiraju se za istisnuti volumen slijepa proba.

2) Kalibracija (V_2): U Erlenmeyerovu tikvicu se izvaže 0.3g kalcijeva karbonata ($CaCO_3$), doda se 20 mL destilirane vode, magnetič te se oprezno pincetom doda epruvetice s 7 mL otopine 4M HCl p.a. Tikvica se zatvori čepom. Ventil na eudiometru se, također,

zatvori. Do reakcije dolazi u trenutku kada otopina HCl-a dođe u doticaj s kalcijevim karbonatom (CaCO_3). Nastaje pjena te dolazi do istiskivanja vode u eudiometru. Da bi se očitala vrijednost istoga, potrebno je pomaknuti ekspanzijsku posudu tako da je razina eudiometra jednaka razini ekspanzijske posude. Tada je plin u eudiometru pod atmosferskim pritiskom. Očitani volumen predstavlja volumen oslobođenog CO_2 iz kalcijeva karbonata (CaCO_3).

3) Mjerenje uzoraka se provodi kao i gore opisana kalibracija, a odvagana masa uzorka na tehničkoj vazi je oko 0.4g uzorka (m_1). Uzorak za analizu je usitnjen u fini prah. Količina uzorka za analizu varirala je ovisno o količini karbonata u uzorku (<1g – 10g). U pravilu, što ima manje karbonata u uzorku to je potrebno veću količinu uzorka izvagati kako bi se dobio točan rezultat (preliminarni test). U Erlenmeyerovu tikvicu se izvaže oko 0.3 – 2g ispitivanog uzorka, doda se 20 mL destilirane vode, magnetič te se oprezno pincetom doda epruvetice s 7 ml otopine 4M HCl p.a. Tikvica se zatvori čepom. Ventil na eudiometru se, također, zatvori. Do reakcije dolazi u trenutku kada otopina HCl-a dođe u doticaj s uzorkom. Nastaju mjehurići te dolazi do istiskivanja vode u eudiometru. Da bi se očitala vrijednost istoga, potrebno je pomaknuti ekspanzijsku posudu tako da je razina eudiometra jednaka razini ekspanzijske posude. Tada je plin u eudiometru pod atmosferskim pritiskom. Očitani volumen (V_1) predstavlja volumen oslobođenog CO_2 iz uzorka. Navedeni rezultati provedeni su na AD uzorcima, ali oni sadržavaju određeni postotak vlage. Da bi se dobio točan udio karbonata, treba odrediti i uračunati postotak gubitka vlage u uzorcima metodom žarenja. Oko 2g svakog uzorka se stavi u posudicu, te se uzorke stavlja žariti na 105°C oko 2h. Iz razlike masa, prije i poslije žarenja, odredi se postotak izgubljene vlage u uzorcima, te se pridodaju u gore navedenu formulu, čime se dobije stvaran udio karbonata u uzorcima.

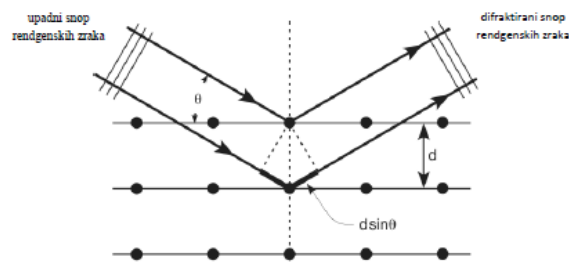
5.2.4. Analiza mineralnog sastava uzoraka primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Kvalitativna i kvantitativna analiza mineralnog sastava uzoraka izvršena je metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRPD- *X-Ray Powder Diffraction*) koja predstavlja jednu od osnovnih metoda u mineraloškim istraživanjima, a pogotovo u analizi minerala glina. Od istraživanih uzoraka napravljeni su neorijentirani preparati za određivanje cjelostijenskog sastava uzoraka, te orijentirani preparati za determinaciju prisutnih minerala glina.

Rendgenska cijev emitira rendgenske zrake koje nastaju pri udaru elektrona u metu. Prilikom udara u metu, oslobađa se rendgensko zračenje i to kontinuirano i karakteristično. Elektroni, raspoređeni u orbitalama (luskama) vezani su energijama karakteristične za svaki

pojedini element. Ako se atomu nekim procesom ukloni elektron iz unutrašnje ljuske, na njegovom mjestu nastaje vakancija. Takvi atomi su nestabilni, te na upražnjeno mjesto dolazi elektron iz neke od vanjskih ljuski. Zbog više energije elektrona iz vanjske ljuske pri prijelazu se oslobađa energija u vidu karakterističnog rendgenskog zračenja. Kontinuirano zračenje nastaje usporavanjem brzih elektrona.

Difrakcijske metode dijele se s obzirom na registriranje zračenja na filmske i brojačke tehnike, te na metodu praha i metodu monokristala ovisno o tome kakav je uzorak. Kod metode praha snop zraka pada na površinu praškastog uzorka koji se sastoji od bezbroj čestica, veličine par do nekoliko desetaka μm , koje su u prostoru orijentirane na sve moguće načine. Za vrijeme snimanja mijenja se kut pod kojim zrake padaju na uzorak, a detektor registrira promjene intenziteta difraktiranog zračenja. Do difrakcije rendgenskih zraka dolazi kada je zadovoljen Braggov zakon zakon $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, gdje je n cijeli broj koji označava red difrakcije, λ valna duljina rendgenskog zračenja, d međumrežni razmak određenog tipa mrežnih ravnina, a θ kut difrakcije. Prema Braggovom zakonu do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka difraktiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina (Slika 12):



Slika 12. Braggov zakon
 $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka što omogućava pojavu difrakcije. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala, pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta i kao takvi, mogu se detektirati. Raspored maksimuma ovisi o unutarnjoj simetriji kristala, a intenziteti maksimuma ovise o sadržaju jedinične ćelije, odnosno o vrsti i rasporedu atoma u strukturi (Slovenec, 2011). Difraktirano zračenje, prije nego što dođe do detektora, prolazi kroz monokromator radi dobivanja monokromatiziranog zračenja određene valne duljine, čime se postižu jednostavnije difrakcijske slike. Rezultat snimanja difraktometrom je rendgenogram (difraktogram) koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ . Kako je

karakterističan za svaku kristaliziranu tvar, služi za identificiranje ispitivanih tvari i određivanje njenih strukturnih parametara. Determinacija nepoznate tvari vrši se uspoređivanjem dobivenih rendgenograma s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

XRPD analiza vršena je pomoću difraktometra X'Pert PRO, tvrtke PANanalytical. Izvor rendgenskog zračenja je ceramic X'Pert Tube, a goniometar koristi Theta-Theta geometriju za mjerenje kutova. Sustav je kontroliran pomoću računala koji sakuplja i evaluira podatke te koristi software X'Pert HighScore i X'Pert Quantify. Podaci se interpretiraju pomoću baze podataka ICDD PDF-4/Minerals koja sadrži približno 130 000 eksperimentalnih i izračunatih uzoraka praha.

5.2.5. Postupci/testovi na uzorcima za identifikaciju i analizu minerala glina primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Osnovna determinacija minerala glina rađena je na orijentiranim uzorcima, na frakciji $<2\mu\text{m}$ i $<63\mu\text{m}$. U skladu s postupcima koje su opisali **Starkey i dr. (1984)** snimljeni su orijentirani preparati uzoraka i to:

- preparati žareni na 400°C i 550°C
- preparati zasićeni K^+
- preparati zasićeni Mg^{2+}
- preparati tretirani etilen glikolom ($\text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$)
- preparati tretirani glicerolom (Mg^{2+})
- preparati tretirani s DMSO (K^+)

Postupci/testovi prema kojima se različiti minerali glina mogu identificirati i međusobno razlikovati su saturacija različitim kationima (K^+ , Mg^{2+}), interkalacija s polialkoholima (**etilen glikol EG** i **glicerol**), polarnim molekulama (**dimetilsulfoksid-DMSO**), te **žarenjem** na 400°C i 550°C . Postupci se temelje na varijabilnim međumrežnim razmacima $d(001)$, koji su rezultat različitih svojstava odnosno struktura pojedinih minerala glina (**Moore i Reynolds, 1997**).

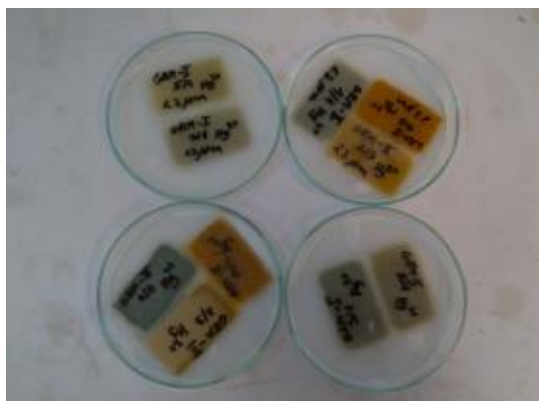
Istaknuti testovi provedeni su na uzorcima frakcije $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$. Suspenzija uzoraka s frakcijom $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$ nakapava se na stakalca. Preparati se suše na zraku (AD) i potom snimaju na difraktometru pri uvjetima snimanja:

- napon od 45kV i jakost struje od 40mA, PW 3018/00 PIXcel detektor, divergencija primarnog snopa $1/4^\circ$, kontinuirano snimanje ($0.02^\circ 2\theta /s$),
- snimljeno područje: $4-30^\circ 2\theta$.

Nakon toga, se suspenzije uzoraka zasite otopinom kalijevog klorida (KCl) i magnezijevog klorida ($MgCl_2$). U kivete sa suspenzijom uzoraka volumena 40mL (4 kivete za svaki), dodaje se 10mL otopine KCl/ $MgCl_2$ (4N). Kivete se zatim stave na tresilicu najmanje 24 sata, tako da dođe do izmjene kationa. Potom je potrebno destiliranom vodom isprati kloridne ione iz suspenzije pomoću centrifuge. Nakon centrifugiranja na programu 1500 okretaja/min u trajanju od 5 minuta, dekantira se suspenzija iznad taloga. Postupak se ponovi dva puta. Dobro homogenizirane suspenzije uzoraka se nakapavaju na stakalca, a nakon što se osuše na zraku snimaju se XRD-om. Nakon toga, uzorci zasićeni s K^+ i Mg^{2+} tretiraju se etilen glikolom (EG) u eksikatoru, barem 12 sati (Slika 13). Uzorci zasićeni Mg^{2+} kationima tretiraju se glicerolom u petrijevoj zdjelici oko 24 sata (Slika 14), dok se uzorci zasićeni s K^+ kationima tretiraju DMSO-om 12 sati u eksikatoru, pri sobnoj temperaturi (Slika 13). Naposljetku, uzorci se žare na $400^\circ C$ i $550^\circ C$ i ponovno snimaju.



Slika 13. Tretiranje uzoraka etilen glikolom (EG) i dimetilsulfoksidom (DMSO)



Slika 14. Tretiranje uzoraka glicerolom

5.2.5. Semikvantitativna analiza

Semikvantitativna XRD analiza je napravljena kombinacijom kompjuterskog programa RockJock (**Eberl, 2003**), metode po **Schultzu (1964)**, te prema rezultatima kemijske analize zbog dobivanja što točnijih rezultata, budući da se rezultati svake pojedinačne metode nisu u potpunosti podudarali.

Princip kvantitativnog određivanja mineralnog sastava putem RockJock kompjuterskog programa se temelji na usporedbi intenziteta pojedinih mineralnih faza u smjesi s intenzitetom standarda (pri čemu standard može biti ZnO, ili kvarc (SiO_2)). U ovom radu standard je bio kvarc. Uzorci izdvojeni za kvantitativnu analizu su pripremljeni korištenjem McCroneovog mlina. Kvantitativna analiza se temelji na činjenici da intenzitet difrakcijskog maksimuma faze u smjesi ovisi o udjelu te faze u smjesi. Drugim riječima, mjerenjem intenziteta difrakcijskih maksimuma moguće je dobiti podatke o udjelu pojedinih faza u smjesi. Intenziteti i koncentracije pojedinih faza u smjesi u pravilu nisu proporcionalni, jer efekt apsorpcije onemogućava direktno određivanje koncentracija na temelju mjerenih intenziteta, koji ovise o masenom apsorpcijskom koeficijentu uzorka (μ_m). Maseni apsorpcijski koeficijent ovisi o masenim udjelima svih prisutnih faza u uzorku, stoga intenziteti difrakcijskih maksimuma pojedine faze ovise o koncentraciji te faze i o koncentraciji ostalih faza u uzorku. Postoje različite metode kojima se može ukloniti problem utjecaja masenog koeficijenta apsorpcije smjese, a jedna od njih je i metoda internog (unutarnjeg) standarda, koja je korištena u ovom radu. Kod ove metode promatra se omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma pojedine faze i intenziteta maksimuma internog standarda, koji se dodaje u poznatoj količini.

Metoda po **Schultzu (1964)** sastoji se od izračunavanja ukupnog sadržaja pojedinih minerala mjerenjem visina pojedinih difrakcijskih maksimuma na difraktogramu neorijentiranih uzoraka. Visina difrakcijskog maksimuma zatim se dijeli s koeficijentom za taj mineral. Difrakcijski maksimum kvarca na 26.6 koji je koristio **Schultz (1964)**, korišten je za kvantitativno određivanje. Da bi odredili faktor kojim treba dijeliti intenzitete korištena je gore opisana metoda poznatog dodatka.

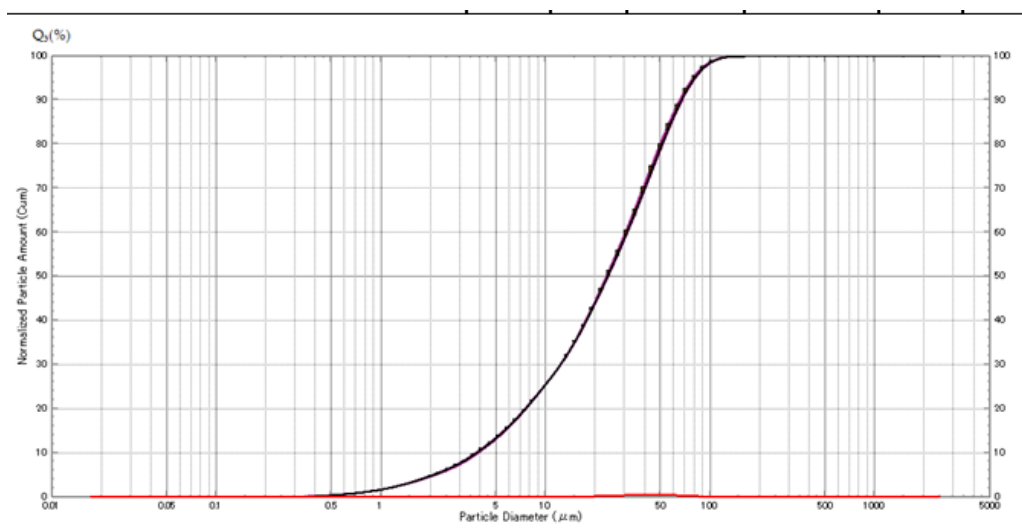
Rezultati su određeni semikvantitativno u kojima je: # = <1%, * = 1%-10%, ** = 10%-30%, ***=30%-60%, ****=60%-100%.

6. REZULTATI

6.1. Rezultati granulometrijskih analiza

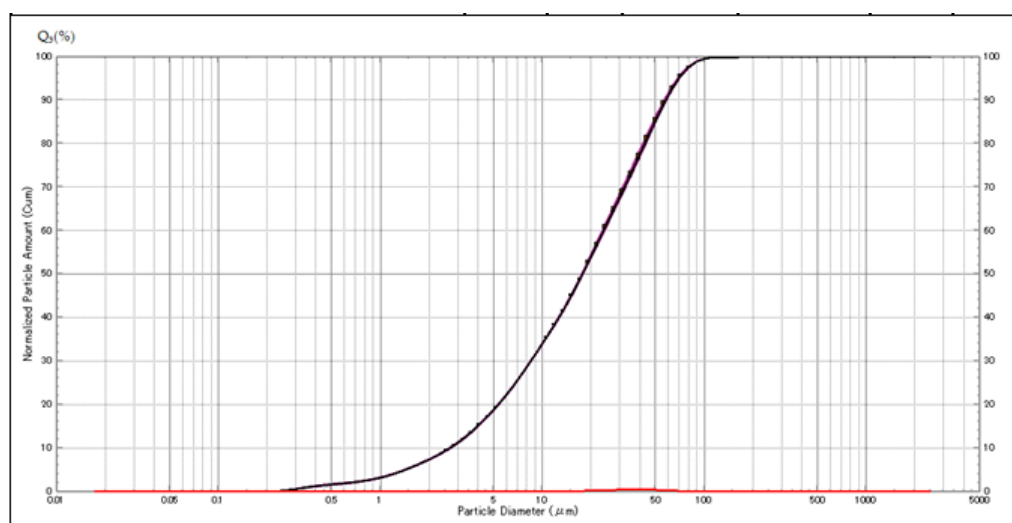
Rezultati granulometrijske analize pojedinačnih uzoraka, dobiveni laserskim difraktometrom, prikazani su kumulativnim krivuljama. Klasifikacija se vrši po **ISO 11277 (2009)** normi koja definira veličinu čestica za pijesak 2000 – 63 μm , silt 63 – 2mm i glinu <2 μm , a sortiranost je određena prema **Trasku i Krumbeinu (1932, 1935)**. Rezultati svih uzoraka prikazani su u Tablici 2.

GRM-1-3



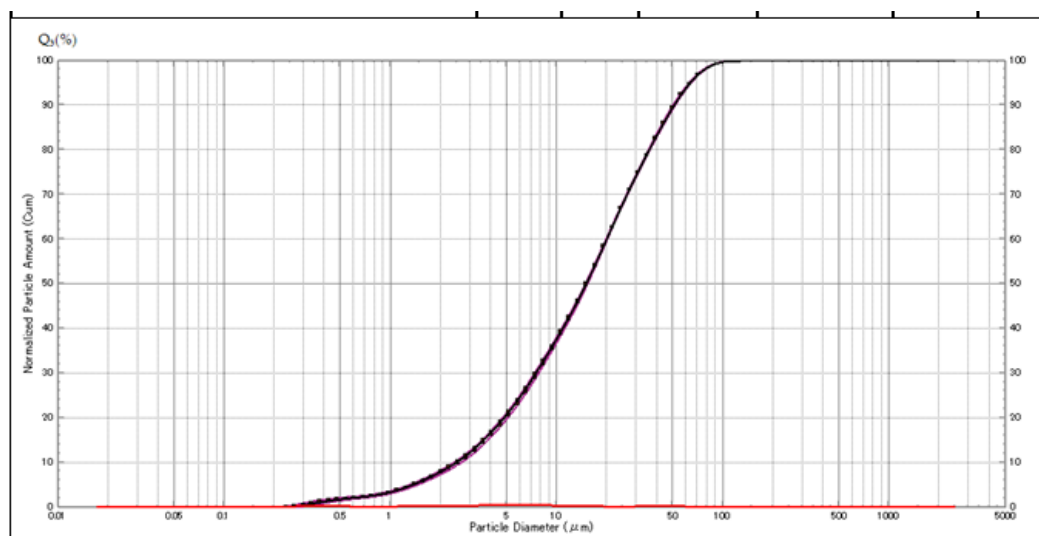
Slika 15. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak Grm-1-3.

GRM-1-5



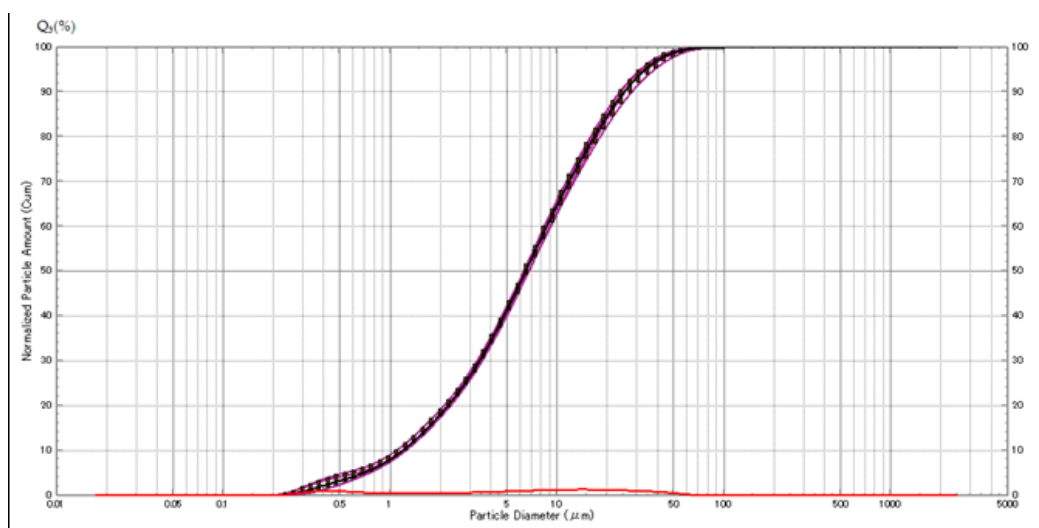
Slika 16. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak Grm-1-5.

GRM-2-1



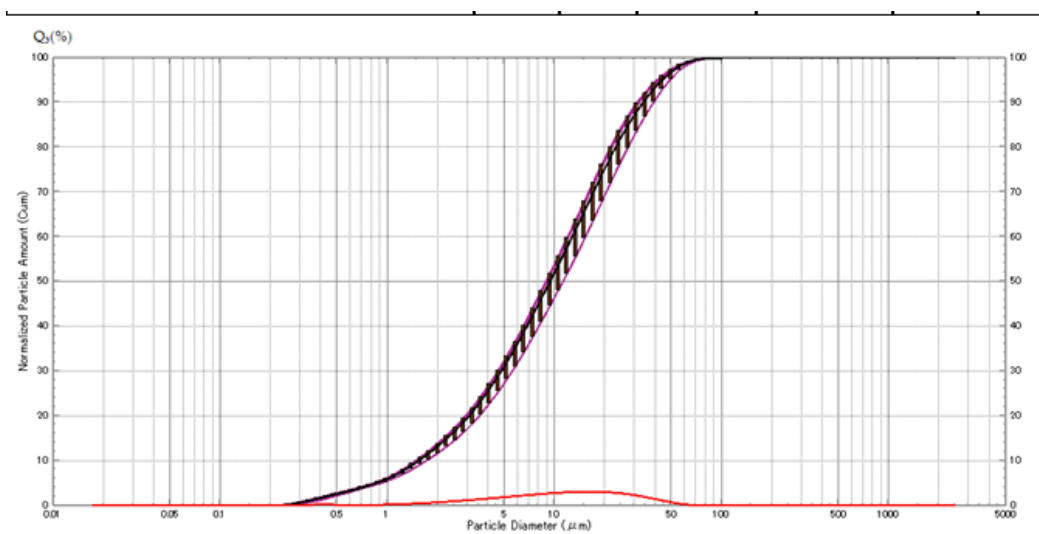
Slika 17. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak Grm-2-1.

GRM-2-2



Slika 18. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak Grm-2-2

GRM-2-3



Slika 19. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak Grm-2-3.

Tablica 2. objedinjuje rezultate granulometrijske analize, dobivene laserskim difraktometrom, frakcije manje od $<63\mu\text{m}$ analiziranih uzoraka , gdje se vidi postotni udio pojedine komponente (pijesak, silt i glina) u svakom od uzoraka te granulometrijski parametri dobiveni na temelju kumulativnih krivulja .

Tablica 2. Rezultati granulometrijske analize uzoraka dobiveni laserskim difraktometrom iz frakcije $<63\mu\text{m}$ izraženi u težinskim postotcima

UZORAK	Pijesak	Silt	Glina	Prosječna veličina čestiva	Srednja veličina čestica	Sortiranost	Određba
GRM-1-3	12.4	82.7	4.9	18.9	23.8	Vrlo loša	Glinovito-pjeskoviti silt
GRM-1-5	7.5	85	7.5	14	17.7	Vrlo loša	Glinovito-pjeskoviti silt
GRM-2-1	5.4	86.6	8	12.5	15	Vrlo loša	Pjeskovito-glinoviti silt
GRM-2-2	0.5	80.3	19.2	6.2	6.7	Vrlo loša	Pjeskovito-glinoviti silt
GRM-2-3	0.8	85.7	13.5	7.7	8.8	Vrlo loša	Pjeskovito-glinoviti silt

6.2. Rezultati kemijskih analiza

U tablicama 3 do 5 prikazani su rezultati kemijske analize, i to posebno udio glavnih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja.

Tablica 3. Sadržaj glavnih elemenata u uzorcima GRM-1-3, GRM-1-5 i GRM-2-3 izražen u težinskim postotcima . LOI-gubitak žarenjem, TOT/C-ukupni ugljik, TOT/S-ukupni sumpor, MDL-*minimum detection limit*

		Grm-1-3	Grm-1-5	Grm-2-3
ANALIT	MDL			
SiO₂	0.01	67.03	68.05	52.66
Al₂O₃	0.01	16.28	13.82	13.21
Fe₂O₃	0.04	3.83	5.48	6.51
MgO	0.01	0.92	0.67	0.86
CaO	0.01	0.67	0.99	9.61
Na₂O	0.01	0.62	0.49	0.37
K₂O	0.01	2.22	1.83	1.58
TiO₂	0.01	1.11	0.96	0.84
P₂O₅	0.01	0.06	0.14	0.09
MnO	0.01	0.09	0.05	0.11
Cr₂O₃	0.002	0.016	0.014	0.013
LOI	-5.1	6.9	7.3	14.0
Suma	0.01	99.85	99.85	99.87
TOT/C	0.02	0.20	0.47	2.05
TOT/S	0.02	<0.02	<0.02	<0.02

Tablica 4. Sadržaj elemenata u tragovima u uzorcima GRM-1-3, GRM-1-5, i GRM-2-3 izražen u ppm određen ICP-MS metodom.

		Grm-1-3	Grm-1-5	Grm-2-3
ANALIT	MDL			
Sc	1	16	14	13
V	8	141	119	120
Ba	1	524	586	303
Ni	20	55	43	56
Sc	1	16	14	13
Be	1	1	1	3
Co	0.2	15.0	14.8	21.3
Cs	0.1	6.5	5.3	5.2
Ga	0.5	18.1	16.1	15.4

Hf	0.1	6.9	6.8	5.2
Nb	0.1	15.7	14.3	12.5
Rb	0.1	109.5	89.8	84.7
Sn	1	3	3	3
Sr	0.5	119.8	188.8	108.9
Zr	0.1	252.9	255.1	196.9
Th	0.2	11.0	10.1	8.8
Y	0.1	31.6	26.7	25.5

Tablica 5. Sadržaj elemenata rijetkih zemalja u uzorcima GRM-1-3, GRM-1-5 i GRM-2-3 izraženi u ppm.

		Grm-1-3	Grm-1-5	Grm 2-3
ANALIT	MDL			
La	0.1	42.7	33.2	28.2
Ce	0.1	82.3	70.4	64.4
Pr	0.02	9.69	7.76	6.55
Nd	0.3	36.75	29.5	24.2
Sm	0.05	6.77	6.11	5.19
Eu	0.02	1.51	1.31	1.05
Gd	0.05	6.41	5.49	4.99
Tb	0.01	1.13	0.93	0.75
Dy	0.05	1.50	5.42	4.66
Ho	0.02	1.51	1.07	1.01
Er	0.03	1.52	3.31	2.88
Tm	0.01	0.51	0.49	0.43
Yb	0.05	3.37	3.10	2.80
Lu	0.01	0.48	0.46	0.43

6.3. Rezultati analize udjela kalcijevog karbonata pomoću Sheiblerovog kalcimetra

Udio kalcijevog karbonata u analiziranim uzorcima dobiven kalcimetrijom prikazan je u Tablici 6. Kemijskom analizom u uzorku GRM-2-3 određen je udio kalcijevog oksida od 9.61%, što bi na temelju stehiometrijskih odnosa odgovaralo udjelu CaCO₃ od 22.9%, dok je kalcimetrijom dobiveno 20.2% CaCO₃.

Tablica 6 . Udio karbonata u analiziranim uzorcima iz glinokopa Grmošćica (prikazane su i veličine izmjerene tijekom analize). $\omega(\text{CaCO}_3)$ – udio kalcijevog karbonata dobiven kalcimetrijom, Vlaga - gubitak mase nakon sušenja na 105°C (%), m_1 - masa uzorka, CaO-udio kalcijevog oksida na temelju kemijske analize, $\omega(\text{CaCO}_3)c$ - izračunati udio kalcijevog karbonata preračunavanjem iz kemijske analize.

UZORAK	M.J.	GRM-1-3	GRM-1-5	GRM-2-3	GRM-2-2	GRM-2-1
$\omega(\text{CaCO}_3)$	%			20.2	6.1	2.5
Vlaga	%	1.51	1.67	1.21	1.88	1.31
m_1 (uzorak)	g			0.3	0.4	2.18
CaO	%			9.61		
$\omega(\text{CaCO}_3)c$				22.9		

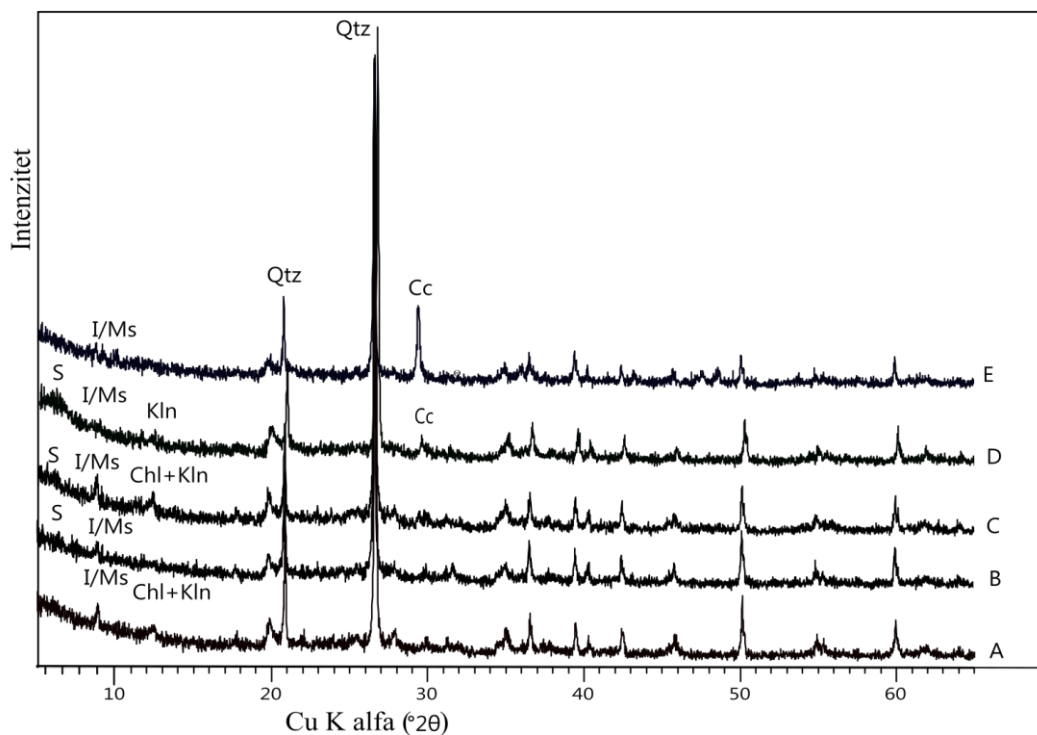
6.4. Rezultati mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

U Tablici 7 prikazan je mineralni sastav cijelostijenskih uzoraka dobiven semikvantitativnom analizom. Prema podacima modalne analize (Kovačić, 1998a,b) feldspati (plagioklasi) su zastupljeni u uzorcima Grm-1-3 (~10%), te Grm-1-5 (30%), dok su uzorcima stupa Grm-II vrlo rijetki (~4%), što se vidi na usrednim cijelostijenskim rendgenogramima uzoraka (Slika 20). Uspoređen je i sastav njegovih frakcija <63 μm i <2 μm , dobiven snimanjem orijentiranih uzoraka.

Tablica 7. Rezultati semikvantitativne fazne analize cjelostijenskih uzoraka, (+ = <1%, * = 1%-10%, ** = 10%-30%, ***=30%-60%, ****=60%-100%), te usporedba mineralnog sastava frakcija <63 μm i <2 μm (> više, >> puno više, < manje, << puno manje) Qtz – kvarc, Ill/Ms – Illit/muskovit, Cc – kalcit, S – smektit, V – vermikulit, Chl – klorit, Kln* - neuređeni kaolinit, Kln – uređeni kaolinit.

UZORAK	Qtz	Ill/Ms	Cc	S	V	Chl	Kln*	Kln	Feldspati
GRM-1-3	***	***				**		*	*
GRM-1-3 < 63 μm	>>	>		+	<+?	>	+	+	
GRM-1-3 < 2 μm	+	+		>>		+	>>	>	
GRM-1-5	***	**		+		+		*	**
GRM-1-5 < 63 μm	>>	>		+		+	+	+	
GRM-1-5 < 2 μm	+	+		>>		+	>	>	
GRM-2-1	***	***	*	*		**		**	*

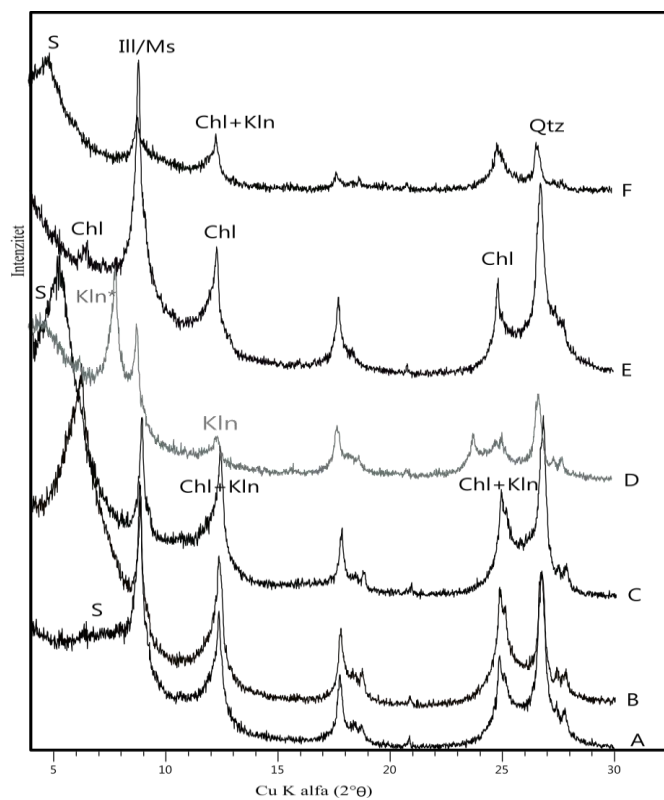
GRM-2-1 < 63 μm	>>	+	+	+		+	+	+	
GRM-2-1 < 2 μm	+	+		>>	?	+	>	>>	
GRM-2-2	***	+	*	**				+	+
GRM-2-2 < 63 μm	>>	+		+	?		+		
GRM-2-2 < 2 μm	+	+		>>	?		>>	>>	
GRM-2-3	***	*	**	+					+
GRM-2-3 < 63 μm	>>	>	+	+	?		+		
GRM-2-3 < 2 μm	+	+		>>	+	+		>>	



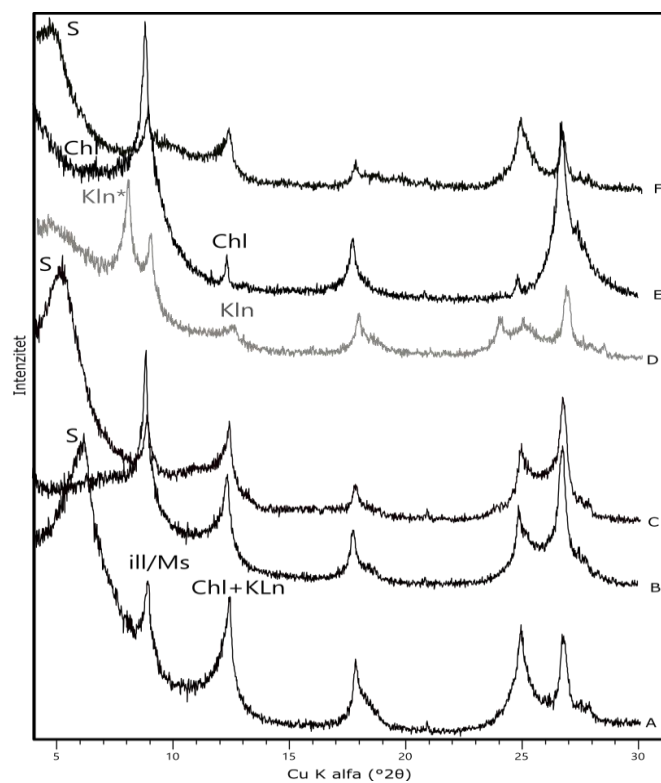
Slika 20. Usporedni rendgenogrami cijelostijenskih uzoraka, gdje je A:Grm-1-3, B:Grm-1-5, C:Grm-2-1, D:Grm-2-2, E:Grm-2-3. S – smektit, I/Ms – illit/muskovit, Kln – neuređeni kaolinit, Kln* - uređeni kaolinit, Chl – klorit, Qtz – kvarc, Cc - kalcit

6.5. Rendgenogrami orijentiranih preparata

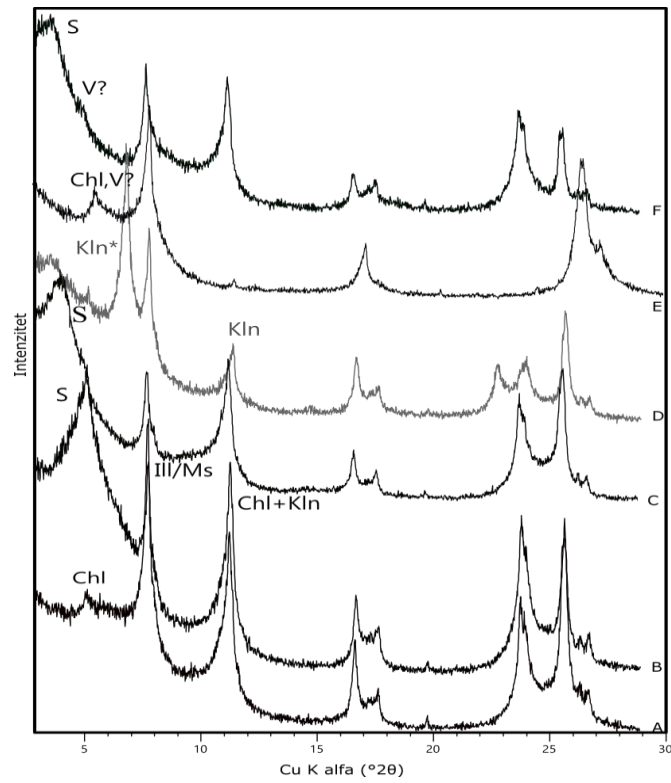
U svrhu identifikacije minerala glina, prikazani su usporedni rendgenogrami pojedinačnih uzoraka frakcije <2μm. Slike 21-25 redom prikazuju rendgenograme uzoraka Grm-1-3, Grm-1-5, Grm-2-1, Grm-2-2, Grm-2-3, pri različitim tretmanima, gdje su ORK – uzorci zasićeni K⁺ kationima, Omg – uzorci zasićeni Mg²⁺ kationima, MgEG- uzorci zasićeni Mg²⁺ kationim i bubreni etilen glikolom, KDMSO – uzorci zasićeni K⁺ kationima i bubreni DMSO-om, 550°C – uzorci žareni na 550°C, MgGl – uzorci zasićeni Mg²⁺ kationima i tretirani glicerolom).



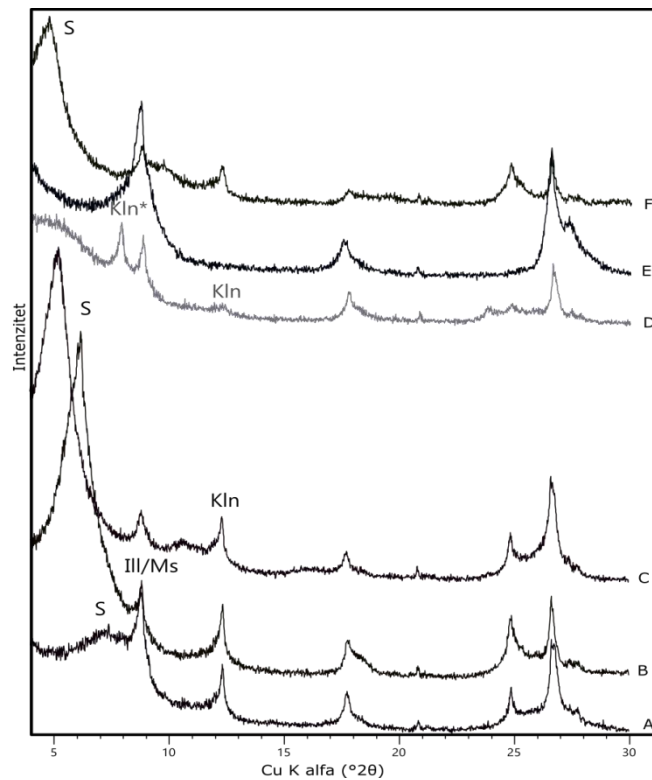
Slika 21. Usporedni rendgenogrami orijentiranih $<2\mu\text{m}$ uzoraka GRM-1-3 pri različitim tretmanima. A:ORk, B:OMg, C:MgEG, D:KDMSO, E:550°C, F: MgGI



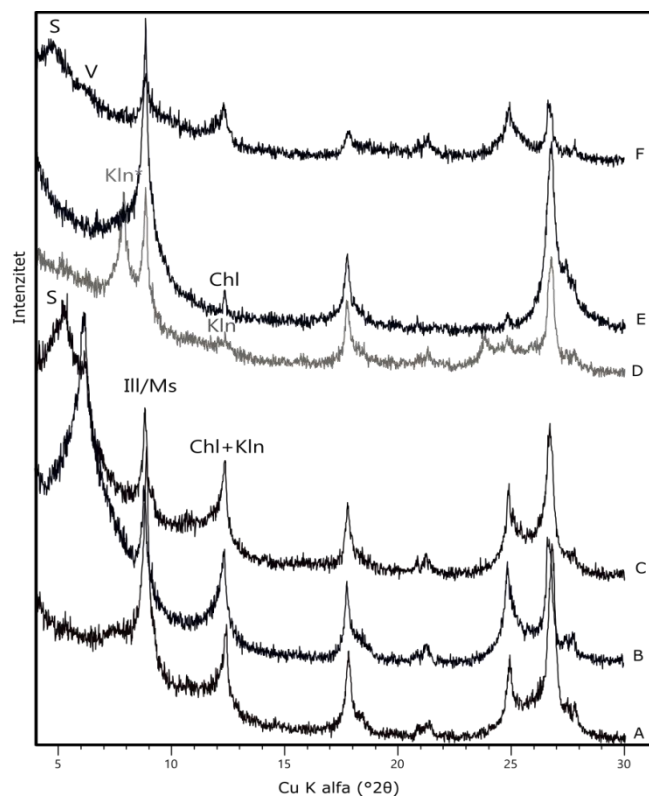
Slika 22. Usporedni rendgenogrami orijentiranih $<2\mu\text{m}$ uzoraka GRM-1-5 pri različitim tretmanima. A:OMg, B:OK, C:MgEG, D:KDMSO, E:550°C, F: MgGI



Slika 23. Usporedni rendgenogrami orijentiranih $<2\mu\text{m}$ uzoraka GRM-2-1 pri različitim tretmanima. A:OK, B:OMg, C:MgEG, D:KDMSO, E:550°C, F: MgGl



Slika 24. Usporedni rendgenogrami orijentiranih $<2\mu\text{m}$ uzoraka GRM-2-2 pri različitim tretmanima. A:OK, B:OMg, C:MgEG, D:KDMSO, E:550°C, F: MgGl



Slika 25. Usporedni rendgenogrami orijentiranih $<2\mu\text{m}$ uzoraka GRM-2-3 pri različitim tretmanima. A:OK, B:OMg, C:MgEG, D:KDMSO, E:550°C, F: MgGl

7. DISKUSIJA

Iz rezultata granulometrijskih analiza dobivenih laserskim difraktometrom na frakciji $<63\mu\text{m}$ uočava se da u uzorcima prevladava frakcija silta s udjelom 80-87%. Među uzorcima s litostratigrafskog stupa Grmoščica-I, GRM-1-3 sadrži veći udio pijeska nego gline, dok su u uzorku GRM 1-5 pijesak i glina podjednako zastupljeni i sukladno tome manju prosječnu veličinu čestica. Generalno, uzorci s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II sadrže više gline nego pijeska. Svi uzorci su loše sortirani. Uzorak GRM-2-1 granulometrijskim sastavom je dosta sličan sastavu uzoraka s prvog stupa, što se uočava po udjelu pijeska ~5% i gline 8% (Tablica 2). Gubitak vlage ovisi o veličini čestica u uzorcima Grm-1-3 i Grm-1-5, dok za uzorak Grm-2-3 to nije slučaj, što je vjerojatno posljedica prisutnosti veće količine karbonatne komponente.

Prema **Kovačiću (1998a)** uzorci s prvog litostratigrafskog stupa Grmoščica-I, GRM-1-3 i GRM-1-5, također su vrlo loše sortirani, masivni su i limonitizirani. Granulometrijskim

analizama, sijanjem i aerometriranjem, **Kovačić (1998a)** je odredio uzorak GRM-1-3 kao pjeskovito glinoviti silt, a uzorak GRM-1-5 kao glinovito pjeskoviti silt. U lakoj mineralnoj frakciji uočio je relativno veliki udio kvarca (45-62%), litične čestice zastupljene su s 27-35%, a feldspati 10% (uzorak GRM-1-5 sadrži 31%). Među mineralima iz teške mineralne frakcije opaki čine 16-20%, a prozirni teški 74-81%, gdje dominira epidot, a staurolit, turmalin, rutil i kijanit su znatno slabije zastupljeni.

U lakoj mineralnoj frakciji uzoraka litostratigrafskog stupa Grmoščica-II, prema Kovačiću (1998) dominira kvarc (63-76%), zatim litične čestice (22-28%), a feldspati, muskovit i vulkansko staklo su rijetki. Udio teške mineralne frakcije je 0.75-2.89%, gdje se postotak opakih minerala (limonita i magnetita) kreće 20-35%, a od prozirnih teških dominira epidot (72-82%), te u manjoj mjeri staurolit, turmalin, rutil i kijanit.

Vrlo loša sortiranost ukazuje na kratak transport materijala, te sastav siltova, pijesaka i šljunaka definiranih od strane **Kovačića (1998a,b)**, ukazuju na kvarcne i zelene škriljavce i starije sedimente kao matične stijene. Primarni izdanci navedenih stijena postoje danas na Medvednici, pa je ona vjerojatno i ishodišno područje materijala.

7.1. Interpretacija rezultata dobivenih kemijskim analizama

U Tablici 3. se mogu vidjeti sadržaji glavnih elemenata u analiziranim uzorcima prikazani u obliku oksida. Udjeli oksida ovisе, osim o udjelu prisutnih minerala glina, i o količini kvarca i kalcita. Uzorci glinovitih sedimenata imaju >50% SiO₂ i ~20% Al₂O₃. Analizirani uzorci s litostratigrafskog stupa GRM-II sadrže veći udio SiO₂ od uzorka koji pripadaju litostratigrafskom stupu GRM-I. Također, kod uzoraka koji ne sadrže kalcit (GRM-1-3, GRM-1-5), a što je potvrđeno XRPD analizom, udio CaO može se pripisati međuslojnim kationima u smektitu. Po udjelu CaO se ističe uzorak GRM-2-3 koji sadrži oko 10% CaO, odnosno >20% kalcijevog karbonata što je potvrđeno i kalcimetrijom.

Budući da u samim uzorcima nije uočena prisutnost minerala koji sadrže željezo (npr. pirit, hematit i sl.), željezo (Fe₂O₃) se vjerojatno nalazi unutar oktaedrijske mreže illita, smektita ili klorita ili se javlja kao posljedica limonizacije unutar stupa. Uzorci ne sadrže značajnu količinu Mg²⁺. Iako je K⁺ mobilan, njegov udio ovisi o udjelu K-feldspata, odnosno illita unutar glinovitih sedimenata. Također, udio Al₂O₃ je vjerojatno najvećim dijelom vezan uz minerale glina, a iako količina vlage u uzorcima ovisi o veličini zrna, udio Al₂O₃ nije u skladu s tim za uzorke Grm-1-3 i Grm-1-5. Jedan od glavnih kationa u oktaedrijskom sloju koji čini strukturu filosilikata je Al³⁺, a u tetraedrijskom sloju može zamjenjivati dio Si⁴⁺.

Težinski udjeli oksida Al_2O_3 , K_2O i Na_2O se smanjuju za uzorke Grm-1-3, Grm-1-5, Grm-2-3 u tom redoslijedu, dok se udjeli Fe_2O_3 , CaO povećavaju. Elementi u tragovima ponekad mogu formirati vlastite minerale, ali najčešće zamjenjuju glavne elemente u petrogenim mineralima. Najzastupljeniji element u tragovima je Ba, a zatim Zr, Sr, V i Rb. Najveća koncentracija Ba, Zr i Sr utvrđene su u uzorku GRM-1-5, a iznose redom 586ppm, 255ppm i 188ppm, a zatim se prema položaju uzoraka u stupu koncentracije s visinom smanjuju. Glinovita frakcija, glavni je nositelj elemenata rijetkih zemalja, čiji sadržaj može biti posljedica donosa detritičnih glina ili sastava primarne stijene (**Grizelj, 2008**). Elementi rijetkih zemalja u mineralima glina mogu se nalaziti na mjestu međuslojnih kationa ili u oktaedrijskom sloju.

Potrebno je spomenuti kako je mobilnost elemenata važan faktor kod razmatranja raspodjele kemijskih elemenata, a kontrolirana je s tri faktora: 1) stabilnošću i strukturom minerala u nealteriranoj stijeni, 2) stabilnošću i strukturom minerala koji su nastali kao produkt alteracije i 3) karakteristikama fluidne faze (**Rollinson, 1993**). U inkompatibilne elemente ubrajaju se LILE/LFS elementi (*Large Ion Lithophile Elements/Low Field Strength*) i HFS (*High Field Strength*) elementi. LILE/LFS elementi, K, Ba, Rb, Cs, su mobilni i mogu im se pridodati i Sr, Mn, Zn i Cu. HFS elementi, Sc, Y, Th, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta i P, su nemobilni a mogu im se pridodati i Al, Ga, Co, Ni, V i Cr.

7.2. Analiza provenijencije i geokemijski omjeri

Na temelju dobivenih rezultata kemijskih analiza napravljena je analiza provenijencije pomoću glavnih elemenata i elemenata u tragovima uključujući i elemente rijetkih zemalja. Obzirom da je analiza provenijencije rađena pomoću rezultata kemijskih analiza cjelovitih uzoraka korišteni su trokomponentni dijagrami i dijagrami temeljeni na odnosima (omjerima) određenih elemenata.

Prije računanja geokemijskih omjera potrebno je glavne elemente i elemente u tragovima izraziti u molarnim postotcima tako da se maseni postotak oksida određenog elementa (odnosno maseni postotak elementa) podijeli s odgovarajućom molarnom masom oksida (odnosno atomskom masom tog elementa). U svrhu kvantificiranja procesa trošenja koriste se dva geokemijska indeksa, čije su vrijednosti prikazane u Tablici 8. Kemijski astav uzoraka uspoređen je s kemijskim sastavom kloritoidnog škriljavca s Medvednice, u svrhu determinacije izvorišnog materijala.

1) CIA (engl. *Chemical Index of Alteration*) koji predstavlja mjeru trošenja feldspata, odnosno njegove hidratacije prilikom koje dolazi do formiranja minerala glina (**Nesbitt i Young,**

1982). Omjer CIA može se prikazati formulom:

$$CIA=100xAl/(Al+Na+Ca+K)$$

$$CIA=100x(Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O))$$

2) *ICV* (engl. *Index of Compositional Variability*) koristi se kao mjera zrelosti sastava pelitnih sedimenata kojeg su predložili **Cox i dr. (1995)**, te prema **Cullersu (2002)** taj indeks predstavlja odnos aluminija prema ostalim glavnim kationima, a računa se prema sljedećem izrazu:

$$ICV = (Fe_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO+MgO+TiO_2)/Al_2O_3$$

Promjene u sastavu uzoraka prikazane pomoću omjera danih u Tablici 8, te je izračunat indeks trošenja, pri čemu izrazito trošene stijene imaju visok CIA indeks, dok je za iste ICV indeks <1. U ovom slučaju, ICV indeks je >1 za uzorak Grm-2-3 koji sadrži puno više kalcita u odnosu na ostala dva uzorka.

Tablica 8. Omjeri oksida SiO₂/Al₂O₃, K₂O/Al₂O₃ i Na₂O/K₂O, te CIA i ICV

UZORAK	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	Na ₂ O/K ₂ O	CIA	ICV
Grm-1-3	4.01	0.14	0.28	82.23	0.57
Grm-1-5	4.92	0.13	0.27	83.10	0.75
Grm-2-3	3.98	0.12	0.23	85.06	1.49
Kloritoidni škrljavac	9.67	0.17	0.05	84.17	0.66

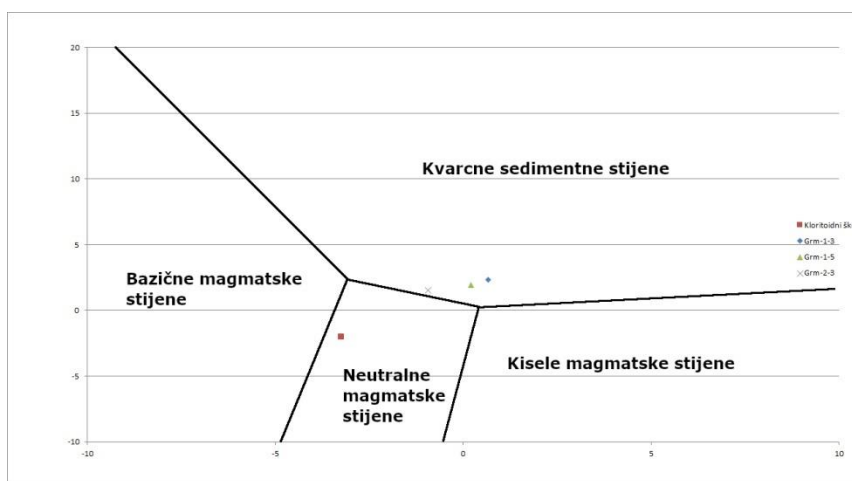
Za stijene koje sadrže veću količinu minerala glina ICV je <1, budući da minerali glina sadrže viši udio Al₂O₃ u odnosu na ostale silikatne minerale. Tako je ICV indeks najmanji u grupi kaolinita (~0.03–0.05), pa vrijednost raste preko montmorillonita (~0.15–0.3), illit/muskovita (~0.3), plagioklasa (~0.6), kalijskog feldspata (~0.8–1), biotita (~8), i amfibola–piroksena (~10–100) (**Cullers i Podkovyrov, 2000**). Zreli pelitni sedimenti s visokim udjelom minerala glina, a niskim udjelom ostalih silikatnih minerala imaju ICV indeks niži od jedan. ICV i CIV indeksi uzoraka slični su indeksima izračunatim za kloritoidni škrljavac.

Analizom provenijencije dobiva se informacija o porijeklu tj. vrsti izvorišnih stijena analiziranih uzoraka i geotektonskom okolišu. Sastav klastičnog detritusa u nekom taložnom prostoru ponajprije ovisi o sastavu izvorišnih stijena, čiji je sastav ovisan o geotektonskom smještaju izvorišnih područja. Rekonstrukcija provenijencije klastičnog detritusa obično nije lagan zadatak, jer modalni sastav detritusa gotovo nikad ne predstavlja direktni odraz sastava stijena iz kojeg je taj detritus nastao. Razlog tome su brojni čimbenici koji u većoj ili manjoj

mjeri modificiraju sastav detritusa bilo na mjestu njegovog nastanka, bilo za vrijeme transporta, taloženja i dijageneze (**Kurečić, 2017**). Intenzitet modifikacije sastava ovisi prvenstveno o načinu trošenja starijih stijena, reljefu, klimatskim čimbenicima, duljini i načinu transporta, hidrodinamskim osobinama pojedinih detritičnih čestica, te o dijagenetskim procesima. Na primjer, topla i vlažna klima i zaravnjen reljef pogoduju kemijskom trošenju nestabilnih mineralnih sastojaka, dok strmi reljef i aridna klima pogoduju njihovom mehaničkom trošenju. Štoviše, do modifikacije modalnog sastava sedimenta dolazi i uslijed mehaničke separacije detritičnih čestica ovisno o njihovoj veličini, gustoći i obliku. Važan faktor modifikacije sastava predstavljaju i dijagenetski procesi, kao i sam mineralni i petrološki sastav izvorne stijene. S obzirom na navedene čimbenike, jasno je da sastav detritičnih čestica nije nužno pokazatelj sastava stijena izvorišnog područja, već je rezultat skupnog djelovanja brojnih modificirajućih čimbenika.

Roser i Korsch (1988) su predložili model geokemijskog razlikovanja provenijencije, tj. razlikovanja vrsta izvornih stijena pomoću diskriminantnih funkcija koje su bazirane na sadržaju oksida određenih glavnih elemenata (makroelemenata). U ovom istraživanju su iskorištene njihove funkcije DF1 i DF2 definirane na sljedeći način:
DF1 = $30,638\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,541\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + 7,329\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 12,031\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 35,402\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,382$
DF2 = $56,500\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,879\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + 30,875\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,404\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 11,112\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,89$

Dijagram na Slici 26 prikazuje rezultate na temelju geokemijskih podataka triju uzoraka i kemijskih analiza kloritoidnog škriljavca preuzetih iz **Mišur (2017)**. Dijagram upućuje na to da su izvorišne neutralne i kvarcne sedimentne stijene.

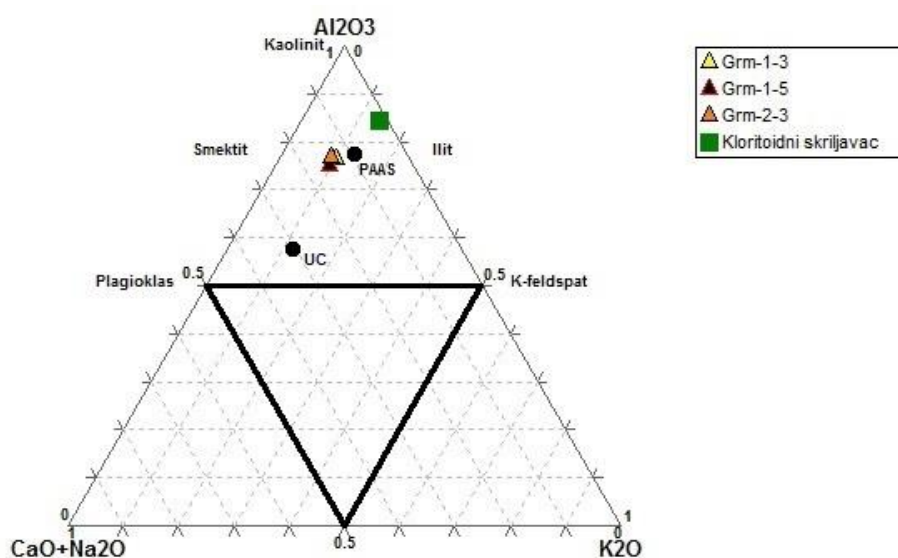


Slika 26. Diskriminantni dijagram za razlikovanje izvornih stijena pelitnih sedimenata prema **Roser i Korsch, 1988**).

Za određivanje geotektonskog smještaja izvornih predjela sedimenata i sedimentnih stijena pomoću elemenata u tragovima koriste se dvokomponentni i trokomponentni dijagrami. U ovom radu korišteni su trokomponentni dijagrami na temelju glavnih elemenata, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (prema **Cullers i Podkovyrov, 2000**), $\text{K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, te mikroelemenata La-Th-Sc, Th-Hf-Co (prema **Bahtia i Crook, 1986**) i dvokomponentni dijagrami na temelju odnosa mikroelemenata Th/Co-La/Sc (prema **Taylor i McLennan, 1985**)

Prema **Cullers i Podkovyrov (2000)**, informacije o provenijenciji mogu se dobiti iz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ trokomponentnog dijagrama (Slika 27). Molarni odnosi prikazani u Tablici 8 se smještaju u trokomponentni dijagram u svrhu određivanja stupnja kemijskog trošenja, metasomatizma i sastava ishodišnog materijala. Za početni stadij trošenja karakterističan je trend paralelan sa $\text{CaO+Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ stranicom dijagrama, a kod uznapređovalog trošenja uočava se pomak prema A vrhu.

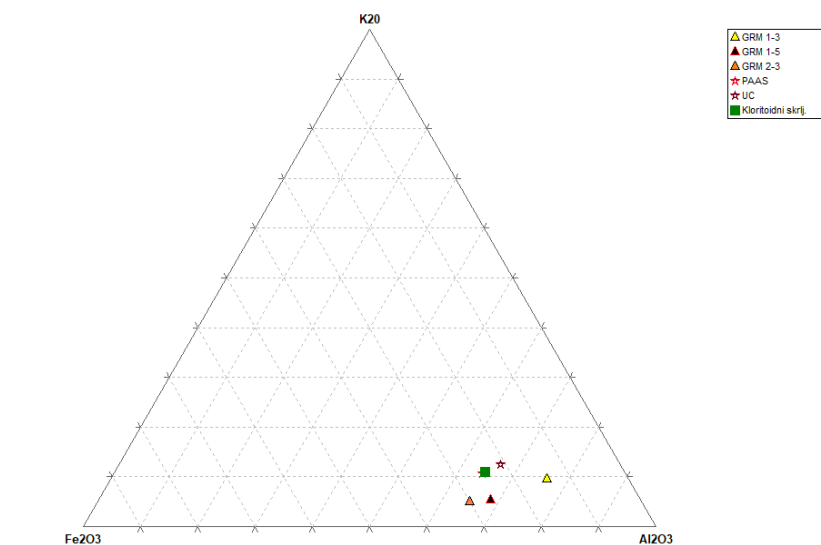
Za usporedbu su u dijagram uneseni i podacini za postarhajski australski prosječni šejl (PAAS), gornju kontinentalnu koru (UC) i kloritoidni škriljavac. Analizirani uzorci grupirani su u blizini PAAS-a, što ukazuje da je riječ o tipičnim sitnozrnatim sedimentima, koji prate trend trošenja granodiorita ukazujući na to da su izvorišne stijene prošle kroz procese intenzivnog trošenja. Uzorci su sastavom bliži PAAS-u nego gornjoj kori.



Slika 27. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO+Na}_2\text{O)-K}_2\text{O}$ trokomponentni dijagram (prema **Nesbitt i Young, 1982; 1984**). Prikazani su idealizirani sastavi plagioklasa, K-feldspata, kaolinita, illita i smektita. Podatci su uspoređeni s postarhajskim australskim šejlom (PAAS) i sastavom gornje kore (UC).

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ dijagram upotpunjuje i CIA vrijednost. CIA vrijednosti za prosječni šejl iznose 70-75, a za illit i montmorillonit 75-85 (Nesbitt i Young, 1982). Vrijednost za uzorke GRM-1-3 i GRM-1-5 (>80%) upućuje na visoki intenzitet kemijskog trošenja izvorišnih stijena. Budući da je ICV indeks <1, takvi sedimenti se generalno vežu uz tektonski mirna područja ili kratone s višestruko recikliranim sedimentima, no mogu nastati i kao produkt intenzivnog kemijskog trošenja materijala unutar prvog ciklusa. Slične rezultate na pelitnim sedimentima gornjeg miocena, koji često grade podlogu pliocena i kvartara, dobili su Grizelj i dr. (2007). Omjer oksida $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ koristi se također kao mjera zrelosti sedimenata (Cullers, 2002). U uzorcima su omjeri uskog raspona, od 3.98 do 4.92 (dok je vrijednost za kloritoidni škrljavac dvostruko veća), te se prema njihovoj vrijednosti može reći da su analizirani uzorci mineraloški zreli. Iz tog omjera može se zaključiti o zastupljenosti kvarca u odnosu na minerale glina i feldspate (Cullers i Podkovyrov, 2000). Prema Cox (1995) odnos $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ može se koristiti kao pokazatelj sastava izvorišnih stijena s obzirom da se značajno razlikuje za minerale glina i feldspate. Vrijednosti odnosa $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ za minerale glina kreću se u rasponu od 0.0-0.3, dok kod feldspata variraju u rasponu od 0.3-0.9. Pelitni sedimenti koji imaju odnos $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.5$ ukazuju na viši sadržaj kalijskih feldspata u odnosu na druge minerale u sastavu stijene, a odnos $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.4$ na prerađene pelitne sedimente. U većini uzoraka taj odnos bio je <0.2 (Tablica 8).

Iz mineralnog sastava analiziranih sedimenata možemo zaključiti da je sadržaj kalija u uzorcima posljedica prisustva illita, na što upućuje i analizirani % K_2O koji se kretao od 1.58 do 2.23%, dok je prosječni odnos $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ u analiziranim pelitnim uzorcima 0.13 (Tablica 9) i ukazuje na prerađene starije sedimente. Niska vrijednost omjera $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ koja varira između 0.23 i 0.28 (Tablica 8) u analiziranim pjeskovito glinovitim uzorcima upućuje na vezanost tih elemenata za minerale glina. Na temelju rezultati dobivenih iz navedenih dijagrama, trokomponentnog dijagrama $\text{K}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prema Tayloru i McLennanu (1985) (Slika 28), te odnosa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (Tablica 8), uzorci su sastavom slični sastavu kontinentalne kore i PAAS, a izvorišni materijal su bile izrazito trošene neutralne magmatske i kvarcne sedimentne stijene, a radi se o mineraloški zrelim sedimentnim stijenama.



Slika 28. Trokomponentni dijagram $K_2O-Fe_2O_3-Al_2O_3$. Vrijednosti K_2O , Fe_2O_3 i Al_2O_3 su u tež. %. TC-ukupna kontinentalna kora, UC-gornja kontinentalna kora, PAAS-postarhajski prosječni australski šejl (vrijednosti prema **Taylor i McLennan, 1985**).

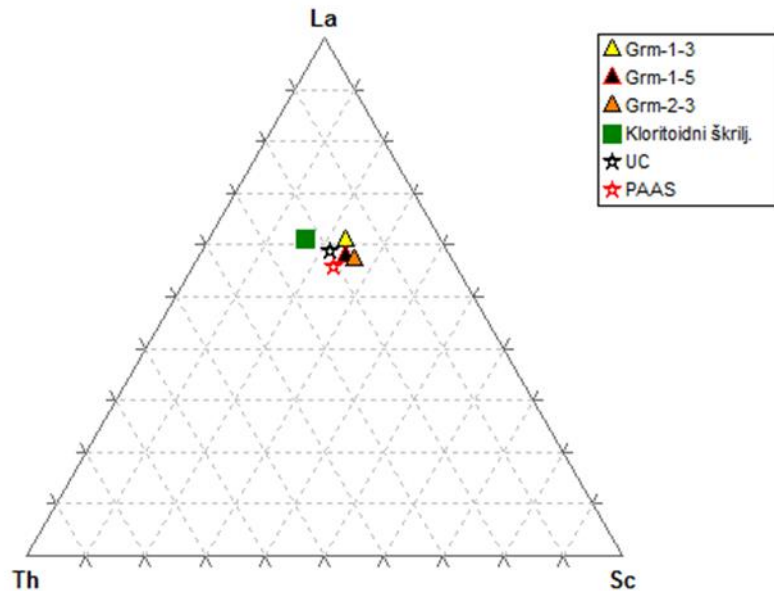
Sastav mikroelemenata može poslužiti za razlikovanje izvorišnih stijena klastičnog detritusa. Tablica 9 prikazuje omjere mikroelemenata (La/Co, Th/Co, Th/Sc, La/Sc, Th/Cr, Eu/Eu*, LREE/HREE) koji služe kao indikatori provenijencije odnosno sastava izvorišnih stijena (**Cullers, 2002**), te se najčešće koristi dijagram Th/Co i La/Sc koji uspoređuje odnose Th/Co i La/Sc.

Tablica 9. Omjeri mikroelemenata La/Co, Th/Co, Th/Sc, La/Sc, Th/Cr, Eu/Eu*, LREE/HREE koji služe kao indikatori provenijencije i sastava izvorišnih stijena.

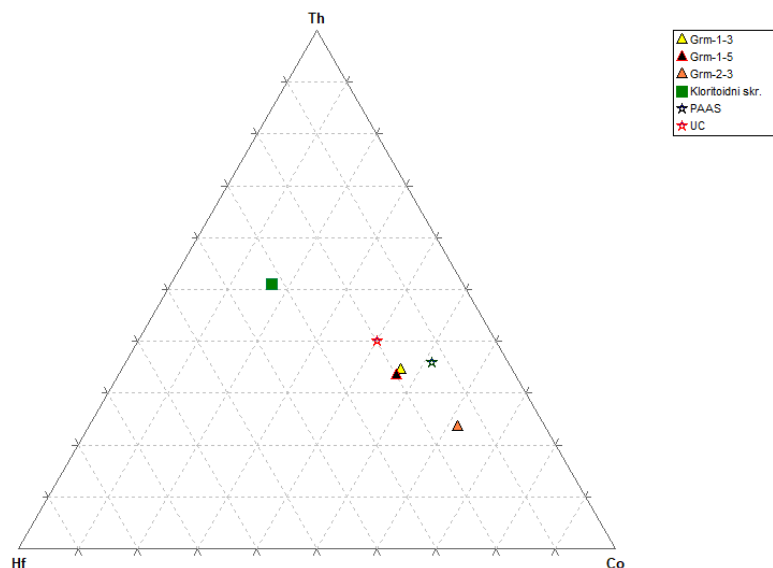
UZORAK	La/Co	Th/Co	Th/Sc	La/Sc	Th/Cr	Eu/Eu*	LHREE/HREE
Grm-1-3	2.85	0.73	0.69	2.68	0.10	0.75	11.65
Grm-1-5	2.24	0.68	0.72	2.37	0.11	0.73	6.81
Grm-2-3	1.32	0.41	0.68	2.17	0.11	0.61	6.77
Kloritoidni škriljavac	7.3	3	1.56	3.8	-		

Na dijagramima Th-Sc-La i Hf-Th-Co, sastav uzoraka uspoređen je sa sastavom gornje kontinentalne kore (UC) i postarhajskim prosječnim australskim šejlom (vrijednosti prema **Taylor i McLennan, 1985**). Prema **Cullers (1994)**, iz dijagrama La-Th-Sc se vidi da uzorci padaju u polje stijena nastalih iz mješovitog izvorišta (trošenjem različitih izvorišnih stijena) (Slika 29). Sastav analiziranih uzoraka sličan je sastavu gornje kontinentalne kore i prosječnog postarhajskom australskom šejlu (granodioritnog sastava). Također, i na Th-Hf-Co

dijagramu, analizirani uzorci su po sastavu slični sastavu gornje kontinentalne kore i postarhajskom prosječnom australskom šejlu (Slika 30), dok vrijednosti kloritoidnog škriljavca odstupaju i ukazuju na gline, siltove, pijeske i šljunke nastale iz mješovitog izvorišta.

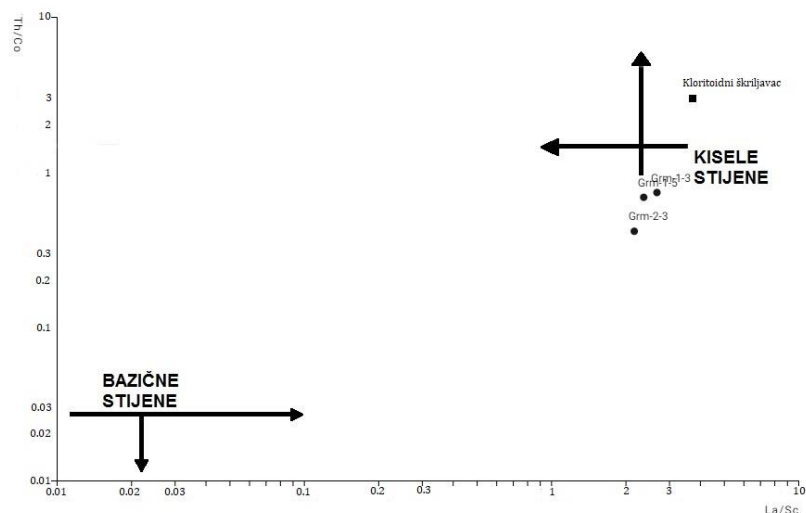


Slika 29. Trokomponentni dijagram La-Th-Sc (Cullers, 1994). Vrijednosti La,Th i Sc prikazane su u ppm. UC-gornja kora, PAAS-postarhajski australski prosječni šejl



Slika 30. Trokomponentni dijagram Th-Hf-Co (kod crtanja korištene su koncentracije u ppm). UC-gornja kora, PAAS-postarhajski australski prosječni šejl (Cullers, 2002)

Na Slici 31 prikazan je dijagram odnosa Th/Co-La/Sc za razlikovanje izvorišnih stijena prema **Cullersu (2002)**. Dijagram je pokazao da svi analizirani uzorci padaju u područje bliže kiselim nego bazičnim stijenama.



Slika 31 . Dijagram Th/Co-La/Sc (prema **Cullers, 2002**).

Viši odnos La i Th u odnosu prema Co, Cr, Sc ili Ni ukazuje da su izvorišne stijene bile „kisele“ (Si-bogate), što se ne odnosi samo na kisele magmatske stijene nego i na metamorfne i sedimentne koje su nastale iz njih (**Cullers, 2002**).

Navedeni elementi su relativno imobilni u procesima trošenja i transporta te im koncentracija odražava sastav izvorišnih stijena. Odnosi elemenata rijetkih zemalja ukazuju na kiselo izvorišno područje, što potvrđuje i negativna Eu anomalija. To nužno ne znači da su izvorišne stijene bile isključivo magmatske kisele stijene, nego može ukazivati na prerađene starije sedimentne i metamorfne stijene koje su imale izvorište u starijim kiselim stijenama (**Cullers, 2002**).

Kisele stijene imaju negativnu Eu anomaliju i visok odnos La/Lu LREE/HREE, dok je kod bazičnih stijena obrnuto (**Cullers, 1994**). U Tablici 10 su prikazani rasponi vrijednosti elemenata za glinovite sedimente „bazičnog“ ili „kiselog“ podrijetla, te vrijednosti za postarhajski prosječni australski šejl (PAAS) i gornju kontinentalnu koru (UC) prema **Tayloru i McLennanu (1985)**.

Tablica 10. Rasponi vrijednosti omjera koncentracija elemenata izraženih u ppm za glinovite sedimente „bazičnog“ ili „kiselog“ podrijetla, te vrijednosti za postarhajski prosječni australski šejl (PAAS) i gornju kontinentalnu koru (UC) (prema **Taylor i McLennan, 1985**).

ODNOSI	BAZIČNE STIJENE	KISELE STIJENE	PAAS	UC
Eu/Eu*	0.70-1.02	0.32-0.83	0.66	0.65
La/Sc	0.40-1.10	0.70-27.7	2.40	2.73
Th/Sc	0.05-0.40	0.64-18.10	0.91	0.97
La/Co	-	1.40-22.40	1.65	3.00
Th/Co	-	0.30-7.50	0.63	1.07
Th/Cr	0.002-0.045	0.067-4.00	0.13	0.30

7.3. Analiza rezultata kalcimetrije, udio kalcijevog karbonata u uzorcima

Brzi test na karbonate ukazao je da su prisutnost karbonata u uzorcima s litostratigrafskog stupa GRMOŠČICA-II: GRM-2-3 i GRM-2-2, što je potvrđeno XRPD analizom provedenom na neorijentiranim preparatima. Na difraktogramu uzorka GRM-2-1 uočen je difrakcijski maksimum na $26.6\ 2^\circ\Theta$ pa je i na njemu napravljena kalcimetrija. Na rendgenogramima preostala dva uzorka GRM-1-3 i GRM-1-5 nije se uočilo prisustvo karbonata. U Tablici 6, koja sadržava informacije dobivene kalcimetrijom, vidljivo je da najveći udio karbonata (20.2%) sadrži uzorak GRM-2-3, što je u skladu s činjenicom da se on najslabije razmuljivao u destiliranoj vodi i najbrnije je reagirao dodatkom otopine HCl-a. Preračunavanjem pomoću postotka CaO (9.61%) iz kemijske analize je dobiveno 22.9% karbonata, a razlika između dobivenog i izračunatog je 2.7%. Na posljetku se može zaključiti da je Ca^{2+} vezan u strukturi minerala glina, a ne isključivo u karbonatima ili je CO_2 vezan uz organsku tvar. Razlika u rezultatima može biti i posljedica analitike (veće točnosti kemijske analize nego kalcimetrije) ili nehomogenosti uzorka. Nadalje, tijekom mokrog sijanja su na situ zaostale kongrecije čiji je sastav određen difraktometrom određen kao čisti kalcijev karbonat.

Uzorak GRM-2-2 sadrži manji udio karbonata (6.1%), što je u skladu sa manje burnom reakcijom dodatkom 10% HCl-a. Uzorak GRM-2-1 jako je sporo i slabo reagirao dodatkom 10% otopine HCl-a, jer je samo 2.5% karbonata prisutno u uzorku. Važno je uočiti da samo uzorci sa litostratigrafskog stupa GRMOŠČICA-II sadržavaju karbonate, čija se udij smanjuje od vrha stupa prema dnu. Što se tiče gubitka vlage, on je veći kod uzoraka s manje karbonatne komponente, a zbog većeg udjela glinovite komponente.

7.4. *Diskusija rezultata dobivenih rendgenskom difrakcijom na prahu*

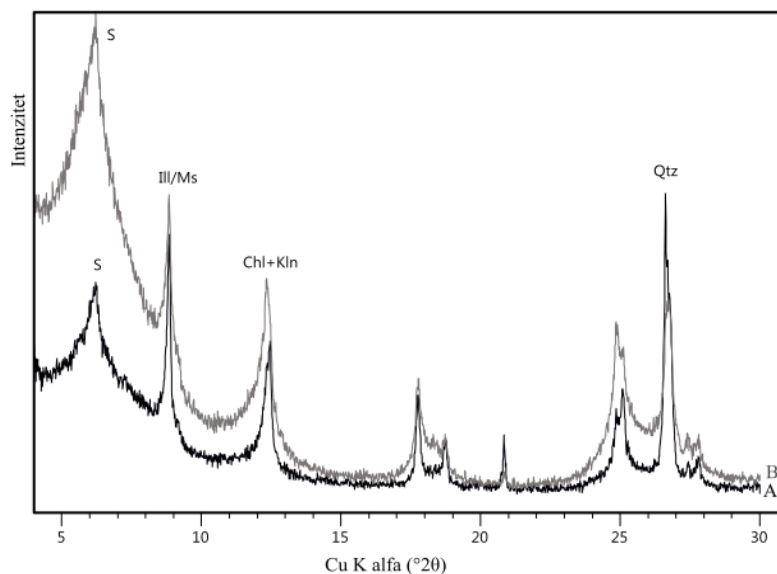
Prema rezultatima iz Tablice 8, vidi se da svi analizirani uzorci sadržavaju kvarc i tinjčaste minerale (illit/muskovit). Uzorak Grm-1-3 još sadrži klorit, te uređeni i neuređeni kaolinit, dok Grm-1-5 sadrži smektit, kaolinit i sporadično klorit. Svi uzorci s litostratigrafskog stupa GRMOŠČICA-II uz kvarc i illit sadrže i kalcit. Grm-2-1 uz nabrojane, sadrži klorit, kaolinit i nešto manje smektita. U uzorku Grm-2-3 smektit je prisutan u maloj količini. Uočljivo je da samo uzorci Grm-2-1, Grm-1-3, te Grm-1-5 sadrže značajnu količinu klorita, zatim kaolinita i smektita. Općenito, na neorijentiranim preparatima teško je odrediti prisutnost minerala glina, a gotovo nemoguće ih je točno odrediti. Stoga se identifikacija minerala glina vršila na orijentiranim preparatima, na osnovu provedenih standardnih testova za njihovo razlikovanje.

7.5. *Rezultati usporednih rendgenograma orijentiranih preparata pojedinih uzoraka frakcija <2 μ m i <63 μ m*

Slike 32-36 prikazuju redngenograme pojedinačnih orijentiranih uzoraka tretiranih s Mg²⁺ kationima, u redosljed: Grm-1-3. Grm-1-5, Grm-2-1, Grm-2-2, Grm-3-2. Međusobnom usporedbom različitih frakcija istog uzorka (<63 μ m i <2 μ m), bolje će se uočiti sličnosti i razlike u mineralnom sastavu, kao i kvantitativni odnos prisutnih minerala.

GRM-1-3

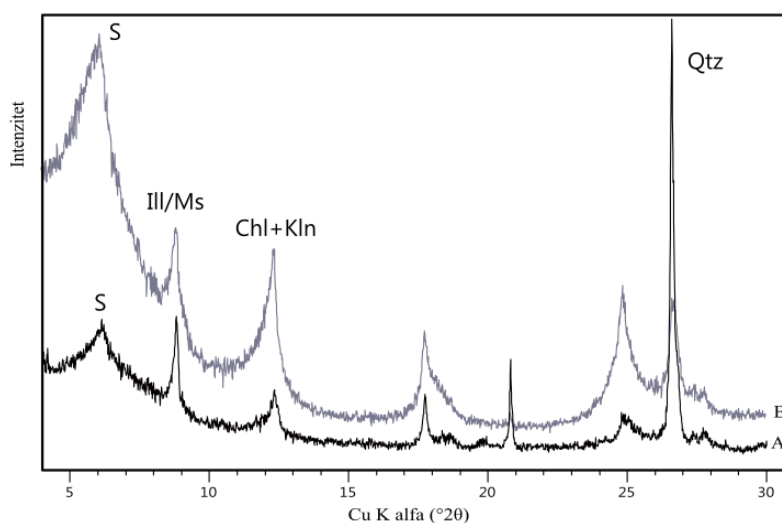
Kod ovog uzorka nema uočljive razlike u mineralnom sastavu između preparata pojedinih frakcija (Slika 32). *Qtz*, *Ill/MS* i *Chl* zastupljeni su u obje frakcije, pri čemu je ona veća u krupnozrnatoj frakcija, dok sitnozrnata frakcija sadrži puno više *S* i *Kln*, te nešto više *Kln**. *V* u <63 μ m frakciji nije sa sigurnošću utvrđen (možda je prisutan u maloj količini).



Slika 32. Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka Grm-1-3 zasićenih Mg^{2+} kationima. Frakcija A: $<63\mu m$ i B: $<2\mu m$.

GRM-1-5

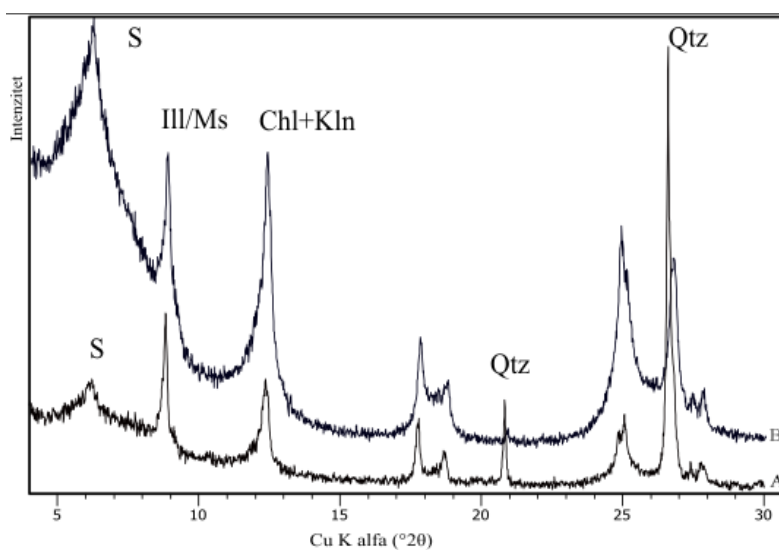
Orijentirani preparati frakcija $<63\mu m$ i $<2\mu m$ nemaju bitnih razlika u mineralnom sastavu. Krupnozrnatiya frakcija sadrži više *Qtz* i *Ill/Ms*, te puno manje *S* u odnosu na sitnozrnatiyu frakciju, u koja sadrži i više *Kln* (uređenog i neuređenog), a zastupljenost *Chl* je podjednaka (Slika 33). Također, vjerojatno se u ovim uzorcima sporadično pojavljuje sekundarni *Chl* (nastao trošenjem), kojega je na temelju slabog maksimuma teško determinirati. Zagrijavanjem na $550^{\circ}C$ 001 difrakcijski maksimum klorita pomaknuo prema većem kutu $2^{\circ}\theta$ kutu.



Slika 33. Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka Grm-1-5 saturiranog Mg^{2+} kationima. Frakcija A: $<63\mu m$ i B: $<2\mu m$.

GRM-2-1

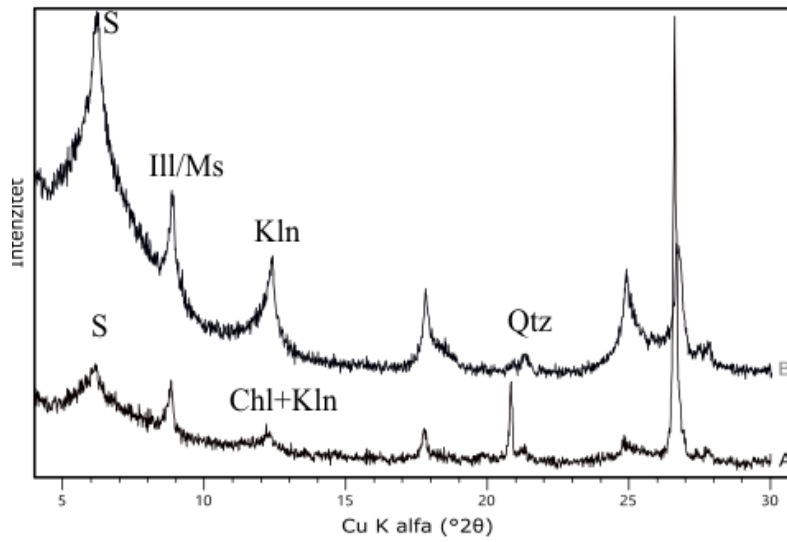
Orijentirani preparati različitih frakcija uzorka GRM-2-1 razlikuju se po prisutnosti *Cc*, čiji se maksimum uočava u <63 μ m frakciji. Sitnija frakcija sadrži puno više *S* i uređenog *Kln**, te nešto veću količinu neuređenog *Kln*, dok *Chl* imaju podjednako (Slika 34). Prilikom žarenja uzoraka na 550°C, zadržava se maksimum na 13.5Å koji pripada *Chl*, a očigledno je pomaknut na lijevo, pa se vjerojatno radi o fizičkoj smjesi klorit-smektita, a koja sadrži puno kloritne komponente ili se eventualno radi o jako maloj količini *V*.



Slika 34. Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka Grm-2-1 saturiranih Mg^{2+} kationima. Frakcija A: <63 μ m i B: <2 μ m.

GRM-2-2

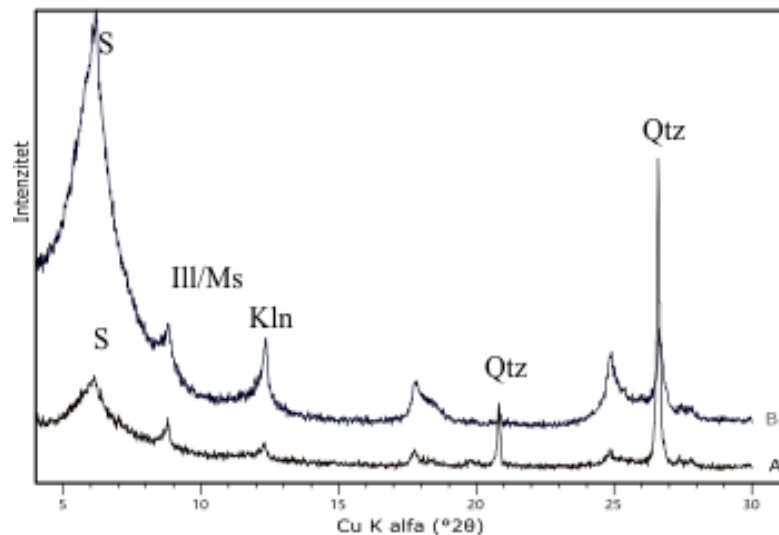
Već na neorijentiranom uzorku GRM-2-2 se uočava prisutnost bubrećih glina na niskim kutovima (Slika 35). Sitnozrnatija <2 μ m frakcija sadrži očekivano veliku koncentraciju *S*, te neuređenog i uređenog *Kln*, dok je unutar <63 μ m frakcije prisutan neuređeni *Knl* u malom postotku. Unutar <63 μ m frakcije postoji mogućnost prisustva male količine *V*, ali postoji mogućnost da se radi o mješanom illit-smektitu.



Slika 35. Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka Grm-2-2 saturiranih sa Mg^{2+} kationima. Frakcija A: $<63\mu m$ i B: $<2\mu m$.

GRM-2-3


Općenito, unutar $<63\mu m$ frakcije nema puno bubrećih glina, u maloj koncentraciji se pojavljuju *S* i neuređeni *Kln*, te moguće *V* u maloj količini. Sitnozrnatija frakcija sadrži puno više *S*, zamjetnu količinu uređenog *Kln**, *Chl* i sigurno *V* (Slika 36).



Slika 36. Usporedni rendgenogram orijentiranih preparata uzorka Grm-2-3 saturiranih Mg^{2+} kationima. Frakcija A: $<63\mu m$ i B: $<2\mu m$.

Cijelostijenska analiza, te analiza sitnozrnate frakcije, prvenstveno minerala glina, može poslužiti za procjenu intenziteta trošenja u pojedinim horizontima litostratigrafskog stupa. Uobičajeno će se najprije izmijeniti „najosjetljiviji“ minerali, poput karbonata i klorita, a zatim, kako napreduje trošenje, tinjci i feldspati. U Tablici 11 (prema **Terhorst i dr., 2012**) su prikazani stupnjevi trošenja i minerali koji ih definiraju.

Tablica 11. Stupnjevi trošenja od najmanjeg (1) do najvećeg (5) u odnosu s indikativnim mineralima trošenja, te položaj uzoraka prema navedenim uvjetima.

Stupanj trošenja		Minerali indokatori trošenja	
1		Prisutnost karbonata	GRM 2-3, GRM 2-2 GRM 2-1
2		Nema karbonata, klorit u tragovima	GRM 1-3
3		Tinjci	GRM 1-5
4		Nema tinjaca	
5		Nema niti tinjaca niti feldspata	

Prema odnosima na terenu, te provedenim analizama na uzorcima (granulometrije, kemijske analize, XRPD analizom mineralnog sastava), uzorci s vršnog metra stupa Grm-I, nalaze se u donjem dijelu stupa Grm-II, čime je njihov raspored u stupu, idući odozdo prema gore: Grm-1-3, Grm-1-5, Grm-2-1, Grm-2-2, te Grm-2-3. Prema takvom rasporedu, u uzorcima s viših dijelova stupa pojavljuje se kalcit, (što bi odgovarala 1. stupnju trošenja). Klorit se pojavljuje u središnjem, pa prema donjem dijelu stupa, a prati ga smanjenje i na poslijetku izostanak karbonatne komponente (2. stupnj trošenja). Na poslijetku, uzorak Grm-1-5 sadrži najviše feldspata (plagioklasa) od svih uzoraka, te manje klorita, kaolinita i smektita. U ovom slučaju promjene u mineralogiji nisu posljedica trošenja istaloženog materijala u stupu, već se radi ranije trošenom materijalu, koji se kao takav istaložio na tom području.

Stratigrafska pripadnost Andraševac člana određena je na temelju fosilnog zapisa, dok je ista za Bistra član određena superpozicijski (budući da ne sadrže fosile, stratigrafska pripadnost određna je na temelju palinomorfa iz susjednih naslaga (Stupnik). Podrijetlo materijala je teško jednoznačno odrediti. Uzimajući u obzir rezultate kemijske analize, raznih dijagrama, geokemijskih omjera i indeksa trošenja, te granulometrije, analizirani uzorci se najvjerojatnije sastoje od pretaloženog lokalnog materijala različitih stijena Medvednice (nastalog trošenjem kiselih do neutralnih magmatskih, metamorfnih i starijih sedimentnih stijena).

8. ZAKLJUČCI

U okviru ovog rada provedena su detaljna laboratorijska istraživanja na pet uzoraka pelitnih sedimentnih stijena, pribavljenih iz arhive Hrvatskog Geološkog Instituta. Uzorci pripadaju litostratigrafskim stupovima Grmoščica-I i Grmoščica-II koji se nalaze na području nekadašnjeg istoimenog glinokopa na području Zagreba.

Cilj rada bila su daljnja istraživanja uzoraka: granulometrijom na frakciji $<63\mu\text{m}$ pomoću laserskog difraktometra, kalcimetrijom po Schibleru kojom je određen udio karbonatne komponente u uzorcima, mineraloškim XRPD ispitivanjima cijelostijenskih uzoraka te njihovih frakcija $<63\mu\text{m}$, $<2\mu\text{m}$ uzoraka (analizom provedenom na orijentiranim preparatima primjenom standardnih testova za determinaciju minerala glina) definiran je njihov mineralni sastav, a semikvantitativna odredba načinjena je kombinacijom RockJock software-a, metode po Schultu (1964) i kemijske analize, zatim geokemijska analiza i analiza provenijencije. Glavni zaključci su:

- a) Granulometrijskom analizom frakcije $<63\mu\text{m}$, uzorci litostratigrafskog stupa Grmoščica-I određeni su kao glinovito-pjeskoviti siltovi, a uzorci s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II kao pjeskovito-glinoviti siltovi. Svi uzorci su loše sortiranosti.
- b) Scheiblerovom metodom određeno je da tri uzorka GRM-2-1, GRM-2-2 i GRM-2-3 s litostratigrafskog stupa Grmoščica-II sadrže karbonate i to redom u udjelu od 2.5%, 6.1% i 22.9%.
- c) XRPD analizom utvrđeno je da svi uzorci sadrže kvarc, illit/muskovit, a glinovitu komponentu svih orijentiranih $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$ preparata sačinjavaju smektit i kaolinit, dok se isti razlikuju po prisutnosti i količini kalcita, klorita i vermikulita.
- d) Semikvantitativnom analizom mineralnog sastava cijelostijenskih i orijentiranih uzoraka u $<63\mu\text{m}$ i $<2\mu\text{m}$ frakcijama primjenom RockJock programa, metode po **Schultzu (1964)** i rezultatima kemijske analize, udio kvarca u cijelostijenskim uzorcima je $>30\%$.
- e) Na temelju ICV, CIA indeksa, geokemijskih omjera, dvokomponentnih Th/Co-La/Sc i A-CN-K, La-Th-Sc, Th-Hf-Co, $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ trokomponentnih dijagrama, načinjena je analiza provenijencije, kojom je utvrđeno da se uzorci sastoje od pretaloženog lokalnog materijala različitih stijena s Medvednice (starijih magmatskih, sedimentnih i metamorfnihi stijena), a takvi mineraloški zreli i izrazito prerađeni pelitni sedimenti vuku porijeklo iz kiselog (eventualno mješovitog) izvorišta, čiji je sastav sličan sastavu kontinentalne kore i PAAS-a.

9. LITERATURA

Avanić, R. (1997a): Litostratigrafski stup Grmoščica-I, Geološka karta Republike Hrvatske 1:50 000, Klastično-karbonatni kompleks neogena Medvednice, Institut za geološka istraživanja zavoda za geologiju, Zagreb.

Avanić, R. (1997b): Litostratigrafski stup Grmoščica-II, Geološka karta Republike Hrvatske 1:50 000, Klastično-karbonatni kompleks neogena Medvednice, Institut za geološka istraživanja zavoda za geologiju, Zagreb.

Babić, Lj., Hochuli, P.A., Zupanić, J. (2002): The Jurassic ophiolitic mélangé in the NE Dinarides: Dating, internal structure and geotectonic implications. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 95, 263–275.

Barton, C.D., Karathanasis, A.D. (2002): Clay Minerals. U: R. Lal, *Encyclopedia of Soil Science*. 187-192.

Behr Labor-Technik GmbH: SCM1 Calcimeter, User's Manual – For Determination of the Carbonate Content of a Soil Sample, 9 str.

Belak, M., Pamić, J., Kolar-Jurkovšek, T., Peckay, Z., Karan, D. (1995): Alpinski regionalnometamorfní kompleks Medvednice (sjeverozapadna Hrvatska), Hrvatski geološki institut, 1. Hrv. Geol. kongres, Zb. Rad. 1, 67–70.

Bhatia, M.R., Crook, K.A.W. (1986): Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 181–193 str.

Bognar, A., Klein, V., Magaš, N., Pikića, M. (1995): Geološki vodič Medvednice, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 199 str.

Calvert, C.S. (1984): Simplified, complete CsSI-hydrazine-dimethylsulfoxide intercalation of kaolinite.– *Clays and Clays Minerals*, 32, 125–130.

Chamley, H. (1989): *Clay sedimentology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 623 str.

Cullers, R.L. (1994): The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4955–4972.

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, 305-327.

Cullers, R.L., Podkovyrov, V.N. (2000): Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling, *Precambrian Research* 104, 77-93, Elsevier

Cullers, R.L., Podkovyrov, V.N. (2002): The source and origin of terrigenous sedimentary rocks in the Mesoproterozoic Uí group, southeastern Russia, *Precambrian research* 117, 157-183.

Cox, R., Dengate, J., 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, 2919-2940.

Eberl, D.D. (2003): User's guide to RockJock - A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data., U.S. Geological Survey Open-File Report 2003-78, 47 str.

Folk, R.L., Ward, W.C. (1957): Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3-26.

Grim, R.E., Bray, R.H., Bradley, W.F. (1937): The mica in argillaceous sediments, *American Mineralogist* 22, 813-829.

Grizelj, A. (2004): Mineraloške i geokemijske karakteristike gornjomiocenskih pelitnih sedimenata jugozapadnog dijela Hrvatskog zagorja, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 118 str.

Grizelj, A. (2008): Mineraloške i geokemijske značajke miocenskih pelitnih sedimenata jugozapadnog dijela Panonskog bazena, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 192 str.

Grizelj, A., Peh, Z. Tibljaš, D., Kovačić, M., kurečić, T. (2017): 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, 66-80.

Hećej, N. (2017): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji, u Istri, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 134 str.

HGI-CGS (2009): Geological Map of the Republic of Croatia, 1:300 000, Croatian Geological Survey, Department of Geology, Zagreb.

Horvath, F., Royden, L. H. (1981): Mechanism for the Formation of the Intra-Carpathian Basins: A Review.– *Earth Science Reviews.*, 3-4, 307-316.

Ilijanić, N. (2014): Minerali glina u jezerskim sedimentima istočno jadranske obale kao pokazatelji promjena okolišta tijekom kasnog pleistocena i holocena, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 382 str.

ISO 10693 (1995): Soil quality - Determination of carbonate content - Volumetric method.

ISO 11277 (2009): Soil quality –Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation.

Jurković, F. (2016): Mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenata na području Velikog jezera otoka Mljeta, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 52 str.

Kovačić, M. (1998a): Litostratigrafski stup Grmoščica-I, Geološka karta Republike Hrvatske 1:50 000, Sedimentno-petrografske analize uzoraka s geološkog profila Grmoščica-I, Institut za geološka istraživanja zavoda za geologiju, Zagreb.

Kovačić, M. (1998b): Litostratigrafski stup Grmoščica-II, Geološka karta Republike Hrvatske 1:50 000, Sedimentno-petrografske analize uzoraka s geološkog profila Grmoščica-II, Institut za geološka istraživanja zavoda za geologiju, Zagreb

Krumbein, W.C. (1935): Thin-section mechanical analysis of indurated sediments, *Journal of Geology* 43, 489-96.

Kurečić, T. (2017): Sedimentologija i paleoekologija pliocenskih *Viviparus* slojeva Vukomeričkih gorica, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 153 str.

Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 544 str.

Meunier, A. (2005): Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 472 str.

Meunier, A., Velde, B. (2010): Illite, Springer, 286 str.

Mileusnić, M. (2007): Podrijetlo, uvjeti nastanka i sastav glinovitih naslaga taloženih tijekom aptsko-albske emerzije u Istri, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 161 str.

Mišur, I. (2017): Geodinamska evolucija metasedimentnih stijena niskog stupnja metamorfizma na Medvednici, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 215 str.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University, 378 str.

Nesbit, H.W., Young, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites, *Nature* 299, 715-717.

Nesbit, H.W., Young, G.M. (1984): Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1523-1534.

Pamić, J., Tomljenović, B. (1998): Basic geological data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian zone, *Acta Geologica Hungarica* 41(4), 389–400.

Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin system, *Basin Research*, 13(3), 359–376.

Pavelić, D., Kovačić, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review. *Marine and petroleum geology*, 91, 455–469.

Rollinson, H. R. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. London (Longman Scientific and Technical), 1993. xxvi + 352 pp.

- Rose, A. W., Hawkes, H. E., Webb, J. S. (1979):** Geochemistry in mineral exploration.– Academic Press, 657 str.
- Roser, B.P., Korsch, R.J. (1986):** Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio, *The Journal of Geology* 94, 635-650.
- Roser, B.P. i Korsch, R.J. (1988):** Provenance signatures in sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data, *Chem. Geol.*, 67, 119-139.
- Royden, L.H., Horvath, F., Nagymarosy, A., Stegena, L. (1983):** Evolution of the Pannonian Basin System. 2. Subsidence and thermal history. – *Tectonics*, 2, 91-137 str.
- Royden, L. H. (1988):** Late Cenozoic Tectonics of the Pannonian Basin System, *The Pannonian Basin, A study in Basin Evolution – AAPG Memoir*, Tulsa 45, 27-48.
- Saftić, B., Velić, J., Sztano, O., Juhasz, G., Ivković, Ž. (2003):** Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (northern Croatia and southwestern Hungary), *Geologia Croatica*, 56(1), 101–122.
- Schultz, L.G. (1964):** Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data of the Pierre shales– *Geol. Surv., Washington*, 391C, 1–31.
- Schulze, D.G. (2002):** Clay and clay minerals, *Soil Mineralogy with Environmental Applications* 51, 354-356.
- Slovenec, D. (2011):** Opća mineralogija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, izdavač Zagreb, 335 str.
- Slovenec, D. (2014):** Opća mineralogija – Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 350 str.
- Slovenec, D., Bermanec, V. (2003):** Sistematska mineralogija-mineralogija silikata, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 359 str.
- Starkey, H.C., Blackmon P.D., Hauff, P.L., (1984):** The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples, *U.S. Geological Survey Bulletin*, Washington, 32 str.
- Šikić, K. (1995):** Geološki vodič Medvednice, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 199 str.
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1979):** Tumač osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000 L 33-80, list Zagreb - Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 75 str.
- Tari, G., Horvath, F., Rumpler, J. (1992):** Styles of extension in the Pannonian Basin– *Tectonophysics*, 208, 203-219.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1995):** The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241–265.

Terhorst, B., Ottner, F., Wriessnig, K. (2012): Weathering intensity and pedostratigraphy of the Middle to Upper Pleistocene loess/palaeosol sequence of Wels-Aschet (Upper Austria), Quaternary International 265, 142-154.

Tomljenović, B., Csontos, L., Márton, E., Márton, P. (2008): Tectonic evolution of the northwestern Internal Dinarides as constrained by structures and rotation of Medvednica Mountains, North Croatia. Geological Society, London, Special Publications, 298, 145–167.

Trask, P.D. (1932): Origin and environment of source sediments of petroleum, Houston: Gulf publication Co., str. 323

Velde, B., Meunier, A. (2008): The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks, Springer, 406 str.

Internet izvori:

URL1: <https://www.egu.eu/sss/home/>