

# Mineraloške značajke Viviparus naslaga Banovine

---

**Broz, Dominik**

**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:217:099716>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Dominik Broz

**MINERALOŠKE ZNAČAJKE VIVIPARUS  
NASLAGA BANOVINE**

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Dominik Broz

**MINERALOŠKE ZNAČAJKE VIVIPARUS  
NASLAGA BANOVINE**

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

Mentor:  
Marijan Kovačić i Anita Grizelj

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrološkom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i na Hrvatskom geološkom institutu u Zagrebu u sklopu diplomskog studija geologije, smjer mineralogija-petrologija pod vodstvom prof. dr. sc. Marijana Kovačića i dr. sc. Anite Grizelj.



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

### DIPLOMSKI RAD

#### Mineraloške značajke Viviparus naslaga Banovine

Dominik Broz

**Rad je izrađen:** Mineraloško-petrološki zavod, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 95, Zagreb.

**Sažetak:** Viviparus naslage predstavljaju klastične sedimente koji su tijekom pliocena i početkom pleistocena, odnosno regionalnog kata cernikij, taložene u jugozapadnom dijelu Panonskog bazenskog sustava (PBS). Cilj ovog rada bio je analizom granulometrijskog sastava sedimenata, rendgenskom difrakcijskom analizom pelitnih sedimenata te analizom zajednice teških minerala pješčanog materijala utvrditi strukturne značajke, mineralni sastav i porijeklo klastičnog detritusa Viviparus naslaga Banovine. Dobiveni rezultati pokazuju da se radi o loše sortiranom, strukturno nezrelom detritusu. U zajednici teških minerala prevladavaju opaki minerali, a među prozirnim teškim mineralima najzastupljeniji su granati te rezistentni minerali poput cirkona, rutila i turmalina. Strukturne značajke detritusa ukazuju na njegovo lokalno porijeklo, a njegov sastav ukazuje na porijeklo detritusa iz starijih sedimentnih i kiselih magmatskih stijene. Izvorišna područja najvjerojatnije su bila lokalna izdignuta područja unutar JZ dijela PBS-a i rubna područja Dinarida.

**Ključne riječi:** Viviparus naslage, pliocen, Banovina, Panonski bazenski sustav, teški minerali

**Rad sadrži:** 63 stranice, 38 slika, 10 grafova, 6 tablica, 54 literaturna navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentori:** dr.sc. Marijan Kovačić, prof., Prirodoslovno-matematički fakultet

dr.sc. Anita Grizelj, viša znanstvena suradnica, Hrvatski geološki institut

**Ocjenjivači:** prof. dr. sc. Marijan Kovačić

prof. dr. sc. Nenad Tomašić

doc. dr. sc. Borna Lužar–Oberiter

**Datum završnog ispita:** 15.12.2020.

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### **GRADUATED THESIS**

#### **Mineralogical characteristics of Viviparus deposits of Banovina**

Dominik Broz

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

**Abstract:** Viviparus deposits are clastic sediments that were deposited in the southwestern part of the Pannonian Basin system during the Pliocene and the beginning of the Pleistocene, in the regional floor Cernikij. The aim of this study was to determine the structural characteristics, mineral composition and origin of clastic detritus Viviparus deposits of Banovina by analysis of granulometric composition of sediments, X-ray diffraction analysis of pelitic sediments and analysis of the community of heavy sand minerals. The obtained results show that it is a poorly sorted, structurally immature detritus. The heavy minerals community is dominated by opaque minerals, and among the transparent heavy minerals, garnets and resistant minerals such as zircon, rutile and tourmaline are the most common. The structural features of detritus indicate its local origin, and its composition indicates the origin of detritus from older sedimentary and acidic igneous rocks. The source areas were most likely local uplifted areas within the SW part of the PBS and the marginal areas of the Dinarides.

**Keywords:** Viviparus beds, Pliocene, Banovina, Pannonian Basin, heavy minerals

**Thesis contains:** 63 pages, 39 pictures, 10 graphs, 6 tables, 54 references

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Library of Geological Department, Horvatovac 102a, Zagreb

**Supervisor:** dr. sc. Marijan Kovačić, assistant professor, Faculty of science  
dr. sc. Anita Grizelj, senior scientific associate, Croatian Geological Survey

**Reviewers:** prof. dr. sc. Marijan Kovačić  
prof. dr. sc. Nenad Tomašić  
doc. dr. sc. Borna Lužar–Oberiter

**Date of the final exam:** 15.12.2020.

# SADRŽAJ

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. UVOD.....</b>                                              | <b>1</b>  |
| <b>2. GEOGRAFSKI I GEOLOŠKI SMJEŠTAJ .....</b>                   | <b>3</b>  |
| 2.1. GEOGRAFSKI SMJEŠTAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA .....             | 3         |
| 2.2. GEOLOŠKA GRAĐA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA .....                  | 3         |
| 2.2.1. Geološka građa i razvoj Panonskog bazenskog sustava ..... | 3         |
| 2.2.2. Geološka građa Banovine .....                             | 5         |
| 2.2.3. Viviparus naslage .....                                   | 8         |
| <b>3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA.....</b>                  | <b>10</b> |
| 3.1. TERENSKI RAD.....                                           | 10        |
| 3.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA .....                           | 16        |
| 3.2.1. Odvajanje glinovite frakcije .....                        | 16        |
| 3.2.2. Izrada orijentiranih preparata.....                       | 18        |
| 3.2.3. Izrada neorijentiranih preparata.....                     | 18        |
| 3.2.4. Rendgenska difrakcijska analiza .....                     | 19        |
| 3.2.4.1. Minerali glina.....                                     | 21        |
| 3.2.4.2. Determinacija minerala glina .....                      | 23        |
| 3.2.5. Granulometrijske analize .....                            | 25        |
| 3.2.5.1 Laserski difraktometar .....                             | 25        |
| 3.2.5.2 Sijanje .....                                            | 26        |
| 3.2.6. Separacija teške i lake mineralne frakcije .....          | 27        |
| 3.2.7. Izrada mikroskopskog izbruska .....                       | 28        |
| 3.3. KABINETSKA ISTRAŽIVANJA .....                               | 28        |
| 3.3.1. Mikroskopska analiza pješčenjaka .....                    | 28        |
| 3.3.2. Analiza teških minerala .....                             | 29        |
| <b>4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA .....</b>                           | <b>30</b> |
| 4.1. REZULTATI XRD ANALIZA .....                                 | 30        |
| 4.2. GRANULOMETRIJSKI SASTAV .....                               | 34        |
| 4.3. MINERALOŠKO – PETROGRAFSKE ANALIZE.....                     | 42        |
| 4.3.1. Mikroskopska analiza pješčenjaka .....                    | 42        |
| 4.3.2. Analiza teških minerala .....                             | 44        |
| <b>5. RASPRAVA.....</b>                                          | <b>51</b> |
| <b>6. ZAKLJUČAK .....</b>                                        | <b>54</b> |
| <b>7. LITERATURA.....</b>                                        | <b>55</b> |

## 1. UVOD

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada su bile Viviparus naslage s područja Banovine. U dosadašnjim istraživanjima određen je njihov fosilni sadržaj i stratigrafski položaj te definirano njihovo površinsko rasprostiranje (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b). Međutim, mineralni sastav i porijeklo Viviparus naslaga na prostoru Banovine nisu detaljnije istraženi, iako bi rezultati tih istraživanja mogli pridonijeti boljem poznavanju geoloških procesa na području Banovine i evoluciji Panonskog bazenskog sustava (PBS) tijekom pliocena. Banovina je brežuljkasto područje u središnjoj Hrvatskoj s reljefom prosječne visine oko 300 m. To područje je, s geološke strane, vrlo zanimljivo jer se radi o složenom i u prošlosti aktivnom geološkom području. Nalazi se na graničnom, odnosno rubnom području između Dinarida i Panonskog bazenskog sustava, pa je tako tektonski sklop vrlo složen. Najveći dio područja je izgrađen od sedimentnih stijena, ali se mogu naći magmatske i metamorfne stijene. Na području Banovine na površini izdanjuju stijene stratigrafskog raspona od devona do kvartara (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b).



*Slika 1.1. Istraživano područje unutar regije Banovina (crvena točka) i njezin smještaj u Republici Hrvatskoj (preuzeto s web izvora: croatia.eu)*

Pliocen je epoha mlađeg neogenskog perioda, a obuhvaća vremenski period od prije 5,33 do 2,58 milijuna godina (COHEN i sur., 2013). To je razdoblje u najvećem dijelu PBS-a karakterizirano taloženjem aluvijalnih i močvarnih sedimenata (NEUBAUER i sur., 2015). Samo se uz njegov južni rub, na prostoru od Zagreba do Banata u Rumunjskoj nalazilo veliko slatkovodno jezero koje je prvotno nazvano Paludinsko jezero dok je danas poznato pod nazivom jezero Slavonija (PIKIJA, 1987a, MANDIĆ i sur., 2015). Jezero je dobilo ime po slatkovodnom pužu paludina čiji je razvojni niz poslužio za razdiobu naslaga na donje, srednje i gornje Paludinske slojeve (NEUYMAR I PAUL, 1875). Ime Paludina je kasnije zamijenjeno imenom Viviparus, tako da danas govorimo o donjim, srednjim i gornjim Viviparus slojevima (KUREČIĆ, 2017).

Glavni cilj ovog rada je bio istražiti Viviparus (Paludina) naslage s područja Banovine te utvrditi njihove strukturne značajke, mineralni sastav i porijeklo. Terenskom prospekcijom prikupljeni su uzorci kojima su određeni modalni i granulometrijski sastav. Istraživanja su rađena na pješčanom detritusu i pelitnim sedimentima. Sastav pješčenjaka utvrđen je analizom mikroskopskih izbrusaka, a kod pijesaka je posebno istražena zajednica teških minerala. U pelitnim sedimentima granulometrijski sastav utvrđen je laserskim difraktometrom, a mineralni sastav metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD).

Analize mikroskopskih izbrusaka i zajednice teških minerala kod pijesaka rađene su na petrografskom mikroskopu na Mineraloško – petrografskom zavodu Prirodoslovno – matematičkog fakulteta dok su granulometrijske i mineraloške analize pelita načinjene u laboratoriju Hrvatskog geološkog instituta (HGI) u Zagrebu. Istraživanja u sklopu ovog diplomskog rada financirana su od strane Hrvatske zaklade za znanost u sklopu istraživačkog projekta IP-2019-04-7042 „Taložni paleobazeni, vodeni prolazi i migracija biote“

## **2. GEOGRAFSKI I GEOLOŠKI SMJEŠTAJ**

### **2.1. Geografski smještaj istraživanog područja**

Glavno područje istraživanja u ovom diplomskom radu je bio sjeverozapadni dio Banovine. Banovina je kraj u središnjoj Hrvatskoj koji se nalazi na rubnom prostoru Panonske nizine smješten jugozapadno od sisačke Posavine (Sl. 1.1.). Omeđena je rijekom Kupom na sjeveru, Glinom na zapadu, Savom na istoku i rijekom Unom na jugoistoku. Prostire se sve do granice s Bosnom i Hercegovinom, obuhvaća 1803 km<sup>2</sup>, a administrativno u potpunosti pripada Sisačko-moslavačkoj županiji.

### **2.2. Geološka građa istraživanog područja**

#### **2.2.1. Geološka građa i razvoj Panonskog bazenskog sustava**

Panonski bazenski sustav (PBS) smješten je u jugoistočnom dijelu srednje Europe i okružen je planinskim lancima Alpa, Karpata i Dinarida (Sl. 2.1.). Sastoji se od većeg broja manjih bazena koji predstavljaju bazenski sustav kompleksne geološke građe. Panonski bazenski sustav je sustav zalučnih (back-arc) bazena nastalih miocenskom ekstenzijom uslijed kontinentske kolizije Europske i Afričke (Apulijske) ploče. Prema HORVATHU (1993) I ROYDENU (1988) razvoj bazena se odvijao u dvije faze. Prva, rana faza (sin-riftna) razvoja inicijalnog stanjivanja kore karakterizirana je spuštanjem bazena duž rasjeda zbog riftovanja. Druga, kasna faza (post-riftna) karakterizirana je spuštanjem bazena zbog termalnog hlađenja litosfere. Rana faza je trajala od otnanga do sredine badena dok je kasna faza trajala od sredine badena do kvartara (PAVELIĆ I KOVAČIĆ, 2018).

PBS pripada prostoru Paratethysa te obuhvaća njegov središnji dio. Tijekom oligocena i miocena Paratethys je povremeno imao veze s obližnjim morima da bi početkom mlađeg miocena došlo do potpune izolacije PBS-a čime on postaje zasebni sedimentacijski prostor (RÖGL I STEININGER, 1984). Marinska transgresija u donjem miocenu nije dopirala do središnjih dijelova bazena, pa su stijene iz podloge bazena prekrivene miocenskim naslagama istaloženim u različitim marinskim, brakičnim ili slatkovodnim okolišima. S obližnjih planinskih lanaca koji okružuju PBS rijeke su donosile klastični detritus koji je taložen u PBS-u što je dovelo do njegovog postupnog oplicavanja i smanjenja površine, a krajem miocena i do njegova zatrpavanja (MAGYAR i sur., 1999, KOVAČIĆ I GRIZELJ, 2006). U Sjevernohrvatskom bazenu koji obuhvaća najveći dio panonskog dijela Hrvatske, najstarije naslage predstavljaju aluvijalni i slatkovodni jezerski sedimenti čije je

taloženje započelo tijekom starijeg miocena prije oko 18 milijuna godina (MANDIĆ i sur., 2012) (slika 2.2.). U srednjem miocenu, tj. u srednjem badenu (prije oko 15 milijuna godina), čitav jugozapadni dio PBS-a postaje dio marinskog prostora Središnjeg Paratethysa (ĆORIĆ i sur., 2009). Marinski režim taloženja zadržao se do kraja srednjeg miocena kada je prije 11,6 milijuna godina došlo do konačne izolacije bazena (RÖGL, 1996a,b; PILLER I HARZHAUSER, 2005). Nakon toga PBS evoluirao kao zasebni sedimentacijski prostor. To je dovelo do formiranja velikog bočatog jezera Panon i razvoja endemske faune mekušaca (MÜLLER i sur., 1999; HARZHAUSER I MANDIĆ, 2008; NEUBAUER i sur., 2015).

Izoliranost bazena, zajedno s donosom velike količine klastičnog detritusa s obližnjih planinskih lanaca, dovela je prema kraju miocena do postupnog smanjenja površine bočatog jezera. Početkom pliocena najveći dio jezera Panon već je bio ispunjen materijalom kojeg su s prostora Alpa i Karpata donosili progradirajući klastični riječno-deltne sustavi (MAGYAR i sur., 1999; KOVAČIĆ i sur., 2004; KOVAČIĆ I GRIZELJ, 2006). U južnom dijelu PBS-a, jezero Panon nije pretvoreno u aluvijalnu ravnicu, nego je tijekom pliocena zamijenjeno slatkovodnim jezerom koje su NEUMAYR I PAUL (1875) nazvali Paludinsko jezero, a u novije vrijeme uveden je naziv jezero Slavonija (HARZHAUSER I MANDIĆ, 2008; NEUBAUER i sur., 2015). To se jezero tijekom pliocena rasprostiralo od zapadne Rumunjske na istoku do Vukomeričkih gorica na zapadu (NEUBAUER i sur., 2015). Početak razvoja jezera Slavonija karakteriziran je izumiranjem bočatih organizama nakon kojeg je slijedio nagli endemski razvoj puževa roda *Viviparus* (NEUMAYR i PAUL, 1875; STEVANOVIĆ i sur., 1990). Upravo prema spomenutom rodu puža pliocenske naslage taložene u jezeru Slavonija poznate su pod nazivom „Paludinski slojevi“ ili *Viviparus* slojevi.

Već krajem miocena, a intenzivno tijekom pliocena i pleistocena dolazi do obnove tektonskih pokreta koji u potpunosti mijenjaju odnose unutar taložnog prostora PBS-a. Tektonika poprima kompresijski karakter, a kompresijski događaji u jugozapadnom dijelu PBS-a dovode do izdizanja i erozije starijih sedimenata istaloženih u bazenu kao i stijena iz pred-miocenske podloge PBS-a (PAVELIĆ, 2001; TOMLJENOVIĆ I CSONTOS, 2001). Izdignuti reljef je bio podložan snažnoj eroziji, a sedimentacija se odvijala u malim slatkovodnim depresijama i fluvijalnim sistemima (VRSALJKO i sur., 2007). To je u konačnici prije oko 2 milijuna godina dovelo do nestanka jezera Slavonija (GAUDENY i sur., 2015).



Slika 2.1. Smještaj i raširenost Panonskog bazena u srednjem miocenu (preuzeo s internetskog izvora: <http://domovina333.blogspot.com/2018/01/svjedoci-panonskog-mora.html>.)

### 2.2.2. Geološka građa Banovine

Najstarije stijene na području Banovine pripadaju gornjopaleozojskom stijenskom kompleksu, koji se nalazi u jugozapadnom dijelu Banovine gdje izgrađuje najveći dio Trgovske gore (Sl. 2.2). Gornjopaleozojski kompleks Trgovske gore predstavlja sjeverozapadni produžetak (nastavak) takozvanog "Sansko–unskog paleozoika", paleozojskog kompleksa koji se nalazi u susjednoj Bosni i Hercegovini (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b). U donjem devonu imamo seriju različitih klastita (šejlovi, siltiti, pješčenjaci, konglomerati) i karbonata (vapnenci, dolomitizirani vapnenci), koji se nalaze u heterolitičnom (litološki heterogenom), flišolikom slijedu u kojemu su klastiti dominantni, a karbonati izrazito podređeni i nalaze se samo kao proslojsci i/ili leće unutar klastita. Stijene trijaske starosti najvećim se dijelom nalaze neposredno uz gornjopaleozojski kompleks, uvijek u tektonskom kontaktu s istim (Sl. 2.2). Donjotrijaska serija predstavljena je takozvanim "sajskim i kampilskim naslagama", koje, prema staroj kronostratigrafskoj klasifikaciji, pripadaju donjem, odnosno gornjem skitiju. "Sajske naslage" izgrađene su od

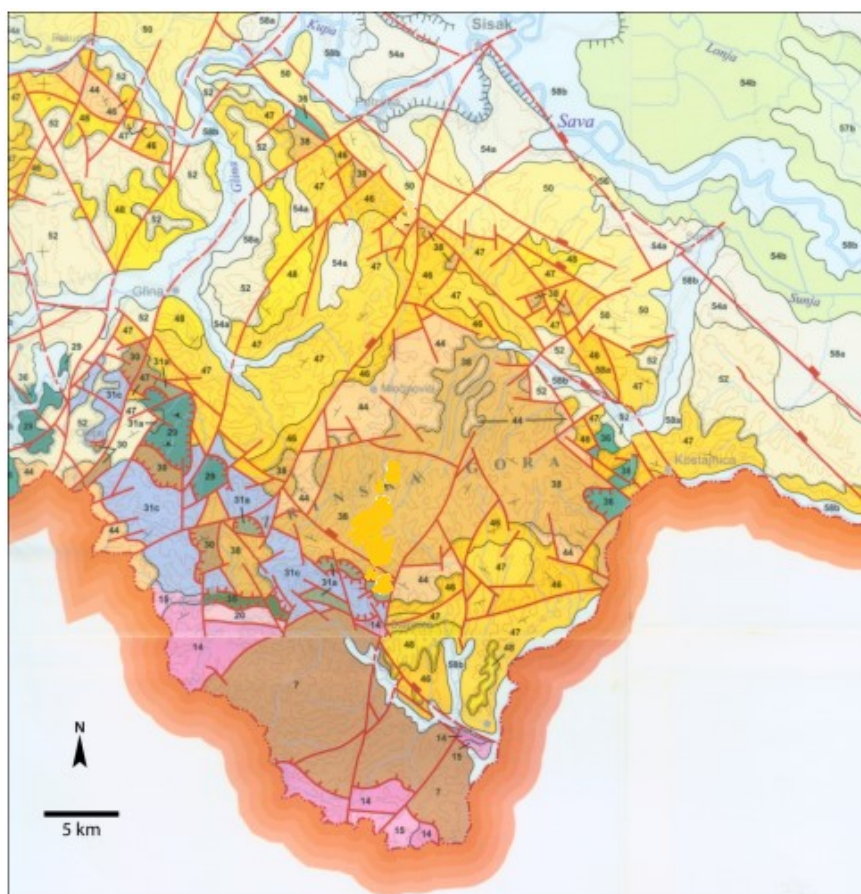


različitih klastita (pješčenjaci, siltiti, šejlovi), karbonata (vapnenci, rjeđe dolomiti) i lapora dok su "kampilske naslage" izgrađene od karbonata (vapnenci, rjeđe dolomiti), lapora i siltita. Jurski je sistem posebno zanimljiv jer je izgrađen od različitih magmatskih, sedimentnih i metamorfnih stijena, a koje su okolišno i genetski povezane. Ovaj, sastavom heterogeni kompleks okolišno i genetski povezanih stijena naziva se ofiolitno–sedimentni kompleks (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b) (Sl. 2.2). Magmaške stijene ofiolitno–sedimentnog kompleksa Banovine u najvećoj su mjeri predstavljene ultrabazičnim, te bazičnim stijenama. Međutim, u asocijaciji s ultrabazitima i bazitima, sasvim podređeno, nalaze se i intermedijalne, te kisele magmaške stijene (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009a). Stijene kredne starosti rasprostranjene su na nekoliko međusobno odvojenih područja, gdje se nalaze na relativno malim površinama, vrlo često i u veoma složenim odnosima s okolnim stijenama (Sl. 2.2).

Veoma važnu ulogu u geološkoj građi Banovine imaju stijene kenozojske starosti. One izgrađuju daleko najveći dio Banovine, a praktički cijelo područje između rijeka Une i Save (Sl. 2.2). Stijene paleogenske starosti najviše su rasprostranjene u središnjem dijelu Banovine. Predstavljene su krupnozrnatim, srednjezrnatim i sitnozrnatim sedimentima različitih marinskih facijesa. Miocenska serija vrlo je kompleksna, a predstavljena je različitim marinskim, brakičnim, te slatkovodnim klastitima, vapnencima i ugljenima, kao i piroklastitima, te vulkanitima (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b) (Sl. 2.2). Pliocenska serija najvećim je dijelom predstavljena različitim jezersko–fluvijalnim klastitima s proslojcima i/ili lećama ugljena, manjim dijelom i fluvijalno–jezerskim klastitima pliocensko–pleistocenske starosti (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b) (Sl. 2.2). Tipične kvartarne naslage predstavljene su pleistocenskim lesom (praporom), te različitim holocenskim klastitima (eolski, barski, deluvijalno–proluvijalni i aluvijalni) (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009a) (Sl. 2.2). Za potrebe ovog istraživanja najviše nas zanimaju geološki događaji tijekom pliocena, a kojem pripadaju svi prikupljeni uzorci.

Izdizanjem tijekom pliocena sedimentacijski prostor je sužen, a klastični materijal je pretaložavan u novonastala jezera. Stalno izdizanje kopna i spuštanje depresija omogućilo je nakupljanje velike količine klastičnog materijala unutar kojeg se mogu naći slojevi lignita debljine do 7 m. (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b). Naslage pliocena na području Banovine i širem prostoru Savske depresije najčešće se nazivaju Paludinske naslage. Novi naziv koji se sve češće koristi je *Viviparus* naslage jer su paludinske naslage dobile ime po fauni slatkovodnog puža roda *Viviparus* koji se prije nazivao *Paludina*. Južno

od toka Save te naslage su otkrivene uz sjeverozapadni rub Karlovačke depresije kod Draganića. Široko su rasprostranjene u području Vukomeričkih gorica, uz tok Kupe preko Petrinje, sve do Sunje (Sl. 2.2). Sjeverno od Save u značajnijoj mjeri otkrivene su uz južni rub Moslavačke Gore, a površinski izdanjuju i u široj okolici Dugog Sela i Kloštar Ivanića, te u Slavoniji na Psunju, Požeškoj Gori i Dilju (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009a).

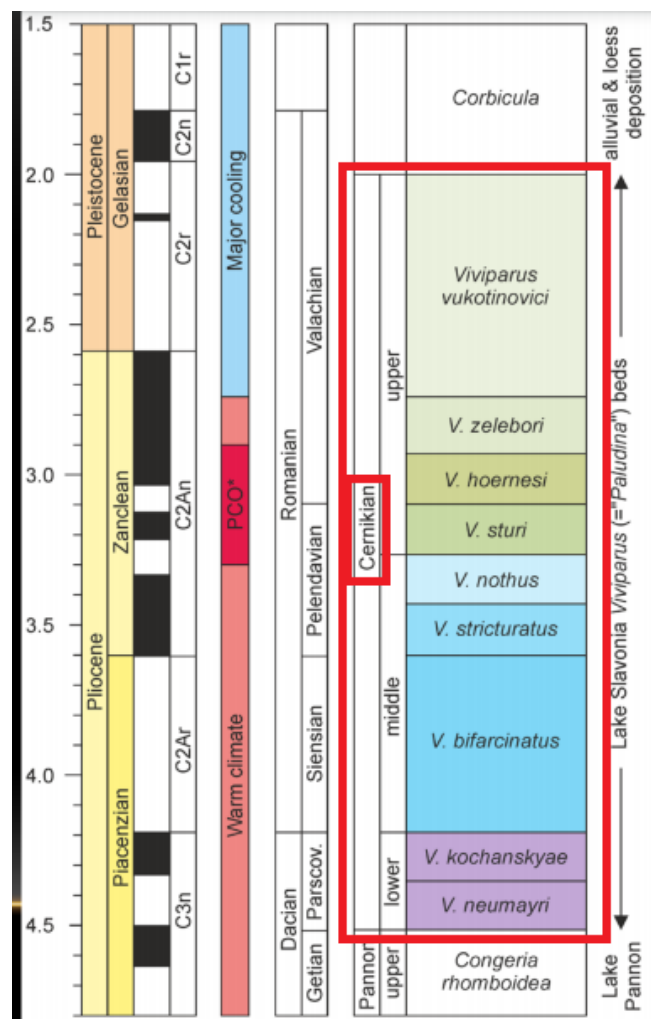


Slika 2.2. Geološka karta područja Banovine. LEGENDA: 7 – (meta)klastiti i (meta)karbonati (D, C, P1?); 14 – klastiti i karbonati ("sajske i kampilske naslage") (T1); 15 – karbonati (T2); 20 – dolomiti (T3); 29–31 – ofiolitno–sedimentni kompleks; 29 – ortometamorfiti (J2–3); 30 – parametamorfiti (J2–3); 31a – ultrabaziti (J2–3); 31c – klastiti, siliciti, vapnenci, bazični intruzivi i efuzivi, te piroklastiti (J2 2 – J3 3 / J1 4 – K1 1 ?); 35 – klastiti, vapnenci i rošnjaci (K1); 36 – klastiti, vapnenci, piroklastiti i vulkaniti (K2); 38 – klastiti i vapnenci (Pc, E); 44 – klastiti, piroklastiti, vapnenci i ugljeni (M2,3); 46 – klastiti, vapnenci i vulkaniti (M4); 47 – klastiti i vapnenci (M5,6); 48 – klastiti, vapnenci i ugljeni (M7); 50 – klastiti i ugljeni ("Paludinske naslage") (P1); 52 – klastiti (P1, Q); 54a – kopneni les (Q1); 54b – barski les (Q1); 56 – eolski pijesci (Q2); 57b – barski klastiti (Q2); 58a – deluvijalno–proluvijalni klastiti (Q2); 58b – aluvijalni klastiti (Q2) (po HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009a, 2009b).

### 2.2.3. Viviparus naslage

Pliocenske naslage taložene tijekom cernikija u jezeru formiranom nakon djelomičnog povlačenja miocenskih oligohalinskih voda prema istoku razvijene su u facijesu viviparus naslaga te su uglavnom taložene konkordantno na naslage gornjeg miocena. Stariji dio slijeda izgrađen je pretežito od raznobojnih glina s proslojcima i lećama pijeska i ugljena. Mlađi dio naslaga je taložen pod utjecajem fluvijalnih okoliša što je rezultiralo prisutnošću većih količina pijeska s proslojcima šljunaka i nešto glina. Debljina paludinskih naslaga uglavnom iznosi 200 – 400 m dok u bušotinama u Savskoj potolini iznose i do 1000 m (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b).

Viviparus naslage vrlo su bogate fosilnim ljušturama slatkovodnih mekušaca, školjkaša i puževa od kojih su najzastupljeniji oblici roda *Viviparus* (ex *Paludina*). Vrlo su česti nalazi vrsta *V. neumayri*, *V. fuchsi*, *V. sadleri*, *V. bifarcinatus*, *V. dezmanianus*, *V. sturi*, *V. hoernesi* i dr., prema kojima su na temelju ukrašenosti kućica NEUYNMAR I PAUL (1875) uspostavili razvojni niz i podijelili Viviparus naslage u tri superponirana horizonta (HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2009b). Za kasni miocen i pliocen danas se koriste dva kata: panon za naslage Panonskog jezera i cernikij za naslage Slavenskog jezera (MANDIĆ i sur., 2015). Donedavno su se za korelaciju naslaga centralnog Paratetisa koristili još i katovi pont, dacij i romanij no istraživanja su pokazala da ti katovi imaju bitno drugačije stratigrafske odlike i ne mogu se koristiti za regionalnu korelaciju središnjeg Paratetisa (MANDIĆ i sur., 2015). Ime kata cernikij potječe od imena sela Cernik u Brodsko – posavskoj županiji, a stratigrafski sadržaj nove regionalne faze odgovara Viviparus naslagama kako su definirali NEUMAYR I PAUL (1875). Vremensko trajanje cernikija odgovara trajanju jezera Slavonija, a sam kat je prema fosilnom sadržaju podijeljen na donji, srednji i gornji cernikij. Tako donji cernikij odgovara donjim Viviparus naslagama, a uključuju zone taloženja faune *V. neumayri* i *V. kochanskyae*; naslage srednjeg cernikija ili srednje Viviparus naslage obuhvaćaju zone *V. bifarcinatus*, *V. stricturatus* i *V. nothus*, a gornji cernikij ili gornje Viviparus naslage obuhvaćaju zone taloženja *V. sturi*, *V. hoernesi*, *V. zelebori* i *V. vukotinovici* (MANDIĆ i sur., 2015) (Sl. 2.3.).



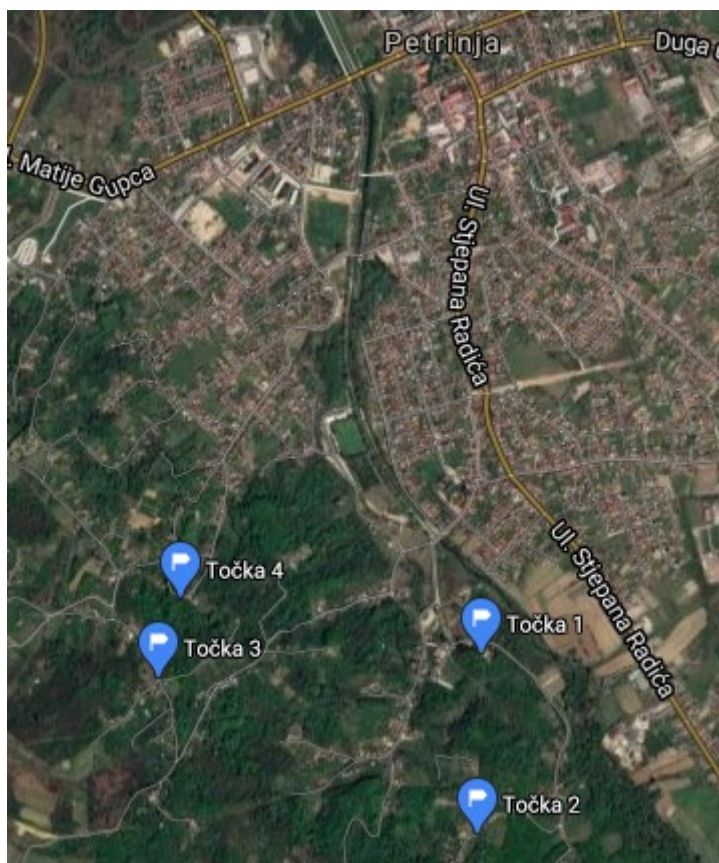
Slika 2.3. Stratigrafska korelacija stratigrafskih jedinica jezera Slavonija s kronostratigrafskim jedinicama Dacijskog bazena (Iz Mandić i sur., 2015).

### 3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

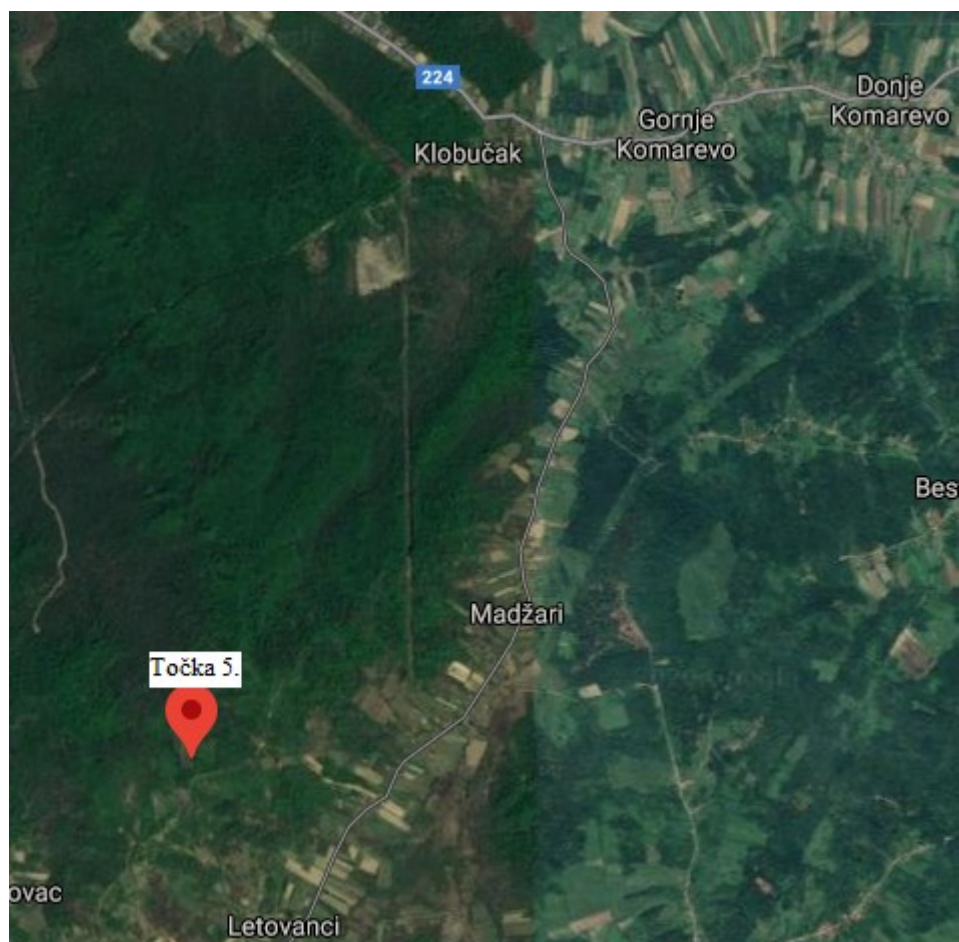
#### 3.1. Terenski rad

Tijekom terenskog istraživanja načinjena je prospekcija terena u sjeverozapadnom i sjevernom dijelu Banovine na području Petrinje i južno od Siska gdje se prema OGK list Sisak (PIKIJA, 1987) na površini nalaze Paludinske naslage (Sl. 2.2). S pet odabranih lokaliteta uzeto je šest uzoraka za daljnja laboratorijska istraživanja. Uzorci Pet 2/1, Pet 3/1 i Pet 4/1 terenski su određeni kao glina, uzorci Pet 1/1 i Kom 1 kao pijesak, a uzorak Pet-1/2 kao pješčenjak.

Četiri od pet uzorkovanih lokaliteta se nalazi na obroncima jugozapadno od grada Petrinje na cesti prema Križu Hrastovačkom (Sl. 3.1.) dok se jedan lokalitet nalazi južno od Siska u blizini sela Komerevo (Sl. 3.2.)



Slika 3.1. Geografski položaj lokaliteta 1, 2, 3 i 4 pomoću internetskog preglednika Google karte.



*Slika 3.2. Geografski položaj lokaliteta broj 5 pomoću internetskog preglednika Google karte.*



Prvi lokalitet se nalazi u gradu Petrinji na početku ulice Zeleni brijeg (Sl. 3.1). Uzorkovanje je napravljeno na izdanku u zasjeku duljine približno 15 m i visine oko 1 m. Zasjek je građen od sivih do smeđih srednjezrnatih pijeska s nepravilnim ulošcima pješčenjaka bez vidljivih sedimentnih tekstura (Sl. 3.3.). Uzorak Pet 1/1 je uzet iz pijeska dok je uzorak Pet 1/2 uzet iz pješčenjaka.



*Slika 3.3. Dio izdanka pijeska s proslojcima pješčenjaka na lokalitetu broj 1.*



Na drugom lokalitetu uzeti je uzorak sive do smeđe siltozne gline i silta (Pet 2/1). Izdanak se nalazi u ulici Zeleni brijeg desetak metara prije križanja puteva na vrhu brda (Sl. 3.1.). Uzorkovanje je izvršeno na zasjeku uz cestu duljine tridesetak metara i visine do 1 m (Sl. 3.4.).



*Slika 3.4. Dio izdanka na lokalitetu broj 2. Smeđa siltozna glina.*



Treći lokalitet se nalazi u Križu Hrastovačkom u ulici Vinogradi kod Poklonca Sv. Ilije (Sl. 3.1). U zasjeku na križanju puteva na površini su otkrivene sive ili smeđe siltozne gline i silt (Sl. 3.5) iz kojih je uzet uzorak Pet 3/1.



*Slika 3.5. Dio izdanka na lokalitetu broj 3. Siva ili smeđa siltozna glina.*



Lokalitet četiri se nalazi u Petrinji u ulici 6. kolovoza (Sl. 3.1.) gdje je također uzet uzorak sive ili smeđe siltozne gline i silta ( Pet 4/1). Zasjeak s kojeg je uzet uzorak duljine je oko 5 m i visine oko pola metra te se nalazi uz cestu kraj izvora Petrinjskog vodovoda. Područje je obraslo raslinjem (Sl. 3.6.).



*Slika 3.6. Dio izdanka na lokalitetu broj 4. Iz zasjeaka obraslog grmljem iskapaju se sive ili smeđe siltozne gline i glinoviti silt.*

Peti lokalitet se nalazi u mjestu Stražbenica blizu Komareva (Sl. 3.2.). Teren je pokriven raslinjem, a manji izdanak se nalazi u zasjeku puta (Sl. 3.7.). Uzeti je jedan uzorak zaglinjenog pjeskovitog šljunka (Kom 1).



*Slika 3.7. Dio izdanka na lokalitetu broj 5. Zasjek uz put u zaglinjenom pjeskovitom šljunku.*

## **3.2. Laboratorijska istraživanja**

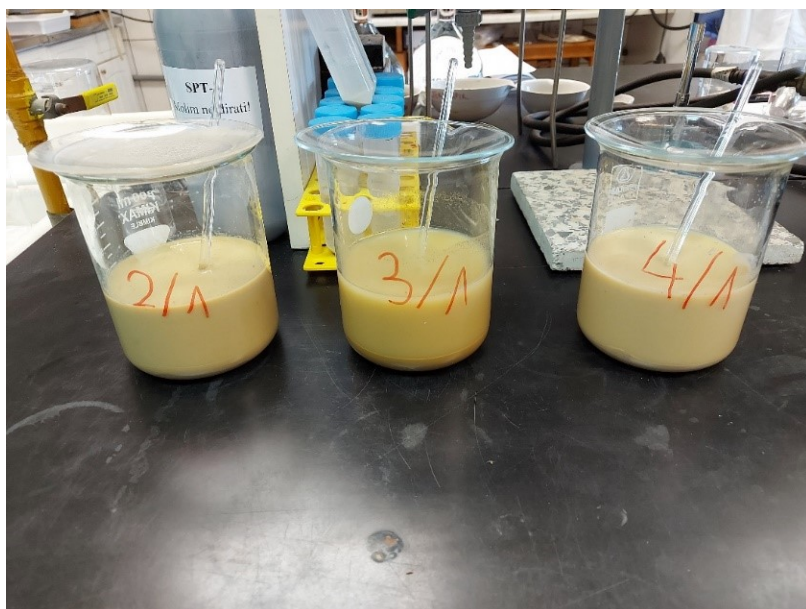
### **3.2.1. Odvajanje glinovite frakcije**

Kod odvajanja glinovite frakcije uzorci se prvo dobro posuše da se ukloni vlaga iz njih. Potrebno je dobiti čim čišću glinovitu frakciju sa što manje drugih mineralnih primjesa. Pomoću 5 % octene kiseline prvo je iz uzoraka uklonjena karbonatna komponenta, pa je dodan 15 % vodikov peroksid pomoću kojeg je uklonjena organska tvar. Uzorci su povremeno miješani staklenim štapićem i tako su ostavljeni preko noći da se otopi sva organska tvar. Nakon toga uzorci su destiliranom vodom isprani od vodikovog peroksida pomoću centrifuge.

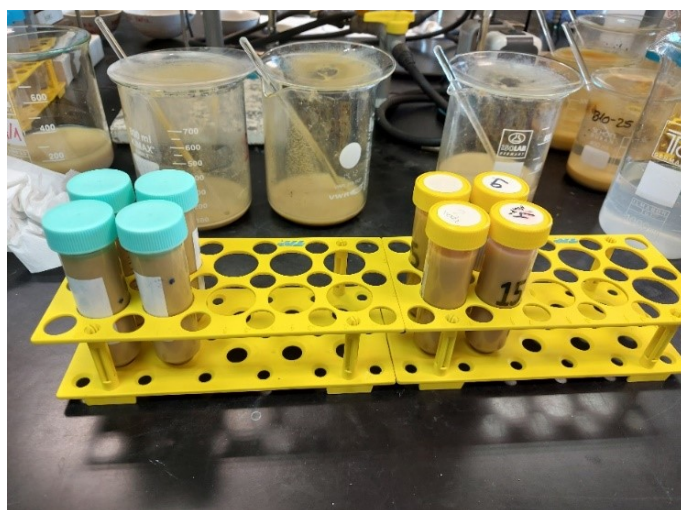
Za i izdvajanje frakcije  $< 2\mu\text{m}$  uzima se otprilike 30 g uzorka koji se stavlja u čašu od 600 ml gdje do pola stavljamo destiliranu vodu (Sl. 3.8.). Staklenim štapićem se uzorak dobro promiješa dok se po potrebi koristi i magnetna miješalica. Na dvije plastične kivete za



centrifugu označi se visina na 6 i 10 cm od dna. U kivete se do polovine prve oznake stavlja uzorak i do druge oznake se nadopunjuje destiliranom vodom. Kivete se zatvaraju čepom i dobro se promiješaju da se postigne homogenost (Sl. 3.9.). Kivete se zatim stavljaju u centrifugu na vrijeme od 2 minute i 45 sekundi na 1000 rpm (rounds per minute/ okretaja u minuti). Ti uvjeti su određeni na temelju Stokesovog zakona po kojem u stupcu od 4 cm, između dvije oznake, ostaje frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$ . Nakon centrifugiranja pipetom treba što prije izvaditi suspenziju iz tog stupca i prenjeti je u novu laboratorijsku čašu. Zatim se u kivete nadodaje destilirana voda do gornje oznake i postupak se ponavlja četiri puta. Laboratorijska čaša sa suspenzijom se ostavlja nekoliko dana da se glinovita frakcija istaloži. Bistra tekućina se dekantira, a iz taloga se pripravljaju orijentirani preparati glina.



*Slika 3.8. Priprema za odvajanje glinovite frakcije. Čaše s uzorcima dispergiranimi u destiliranoj vodi.*



*Slika 3.9. Uzorci u kivetama spremni za centrifugu.*

### 3.2.2. Izrada orijentiranih preparata

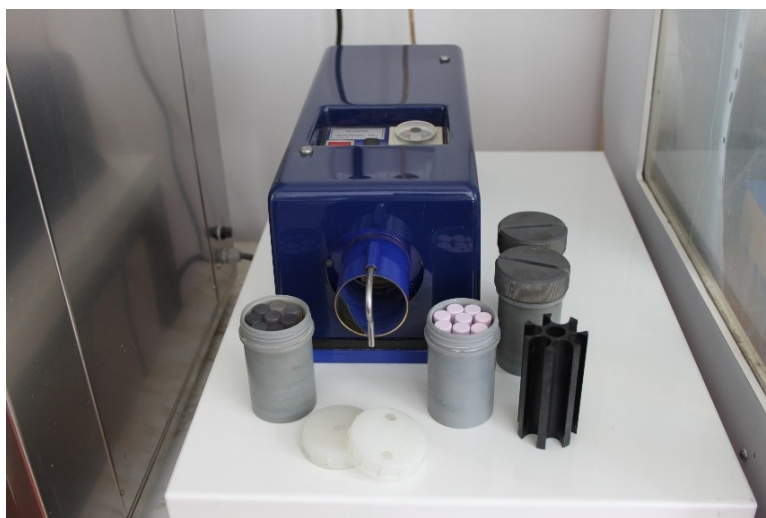
Orijentirani preparati se koriste za analizu minerala glina. Oni sadrže čestice preferirane orijentacije, tj. čestice su orijentirane tako da su njihove bazalne plohe paralelne s predmetnim stakalcem. To olakšava međusobno razlikovanje minerala glina rendgenskom difrakcijom na osnovi 00l refleksa.

Talog iz čaše s glinovitom frakcijom treba dobro promiješati da bi suspenzija bila homogena. Svaki uzorak se kapaljkom nakapava na dva predmetna stakalca koji se zatim suše. Postupak nakapavanja treba ponoviti nekoliko puta po potrebi da se dobije sloj gline približne gustoće 3,5 mg/cm<sup>2</sup>. Predmetna stakalca se prethodno matiraju pomoću praha finoće 500 s jedne strane, a prilikom nakapavanja stakalca se trebaju zagrijati pod infracrvenom lampom.

Za potrebe ovog rada izrađeni su orijentirani preparati za tri uzorka: Pet 2/1, Pet 3/1 i Pet 4/1 koji su dalje podvrgnuti rendgenskoj difrakciji i kvantitativnom određivanju mineralnih faza.

### 3.2.3. Izrada neorijentiranih preparata

Neorijentirani preparati se koriste za određivanje cjelovitog mineralnog sastava uzorka. t Komadić uzorka najprije je djelomično usitnjen u ahatnom tarioniku. Zatim se na analitičkoj vagi izvaže 1 g uzorka koji se potom usitnjava u McCroneovom mlinu (Sl. 3.10.). Uzorak u mlinu je usitnjen pomoću ahatnih valjčića uz dodatak 10 mL etanola (96%).



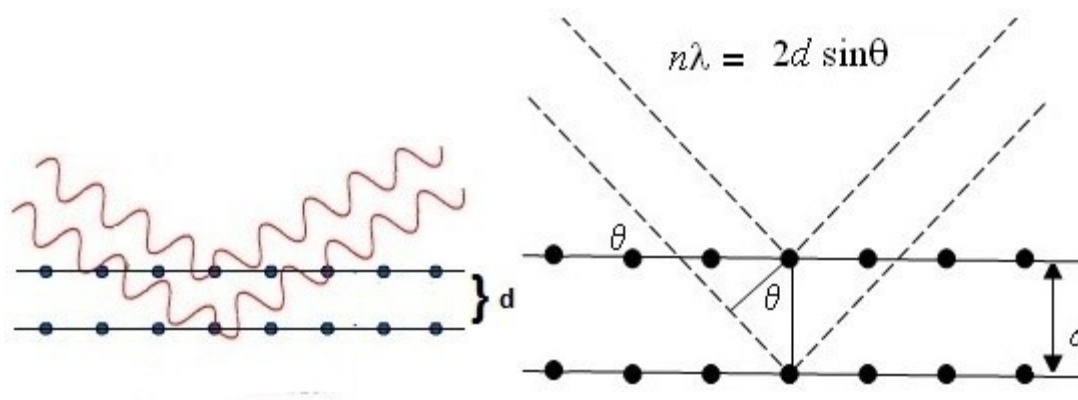
Slika 3.10. McCroneov mlin (<https://www.hgi-cgs.hr/zavod-za-geologiju-mineralosko-petrografski-laboratorij>).

Usitnjeni uzorak prebacili smo u petrijev u zdjelicu u kojoj se uzorak suši sve dok ne ispari sav etanol, te se potom izrađuje preparat u posebnom nosaču za analize rendgenskom difrakcijom.

### 3.2.4. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je nedestruktivna analitička metoda za identifikaciju i kvantifikaciju različitih kristalnih faza. Identifikacija se postiže uspoređivanjem rendgenograma nepoznatog uzorka s postojećom bazom podataka s više od 70000 faza. Danas je to vrlo brz proces jer napredni računalni softveri u nekoliko sekundi usporede čitavu bazu podataka i predlože moguću mineralnu asocijaciju.

Kristalna rešetka je raspored atoma nekog materijala u prostoru, pa oni tvore skup paralelnih ravnina razmaknutih jedne od druge za duljinu  $d$ . Svaki mineral ima različit raspored ravnina u raznim orijentacijama, pa tako i specifičan  $d$ . Difrakcija se događa na temelju Braggova zakona (Sl. 3.11.) koji nam opisuje ogib rendgenskog zračenja na kristalu kao refleksiju na usporednim ravninama postavljenima kroz čvorišta kristalne rešetke:



Slika 3.11. Braggov zakon i njegova formula gdje je:  $\lambda$  – valna duljina zračenja,  $d$  – međumrežni razmak,  $n$  – cijeli broj i  $\theta$  – kut refleksije.

Difrakcija rendgenskim zrakama je napravljena na rendgenskom difraktometru PANalytical Xpert Powder, PRO MPD s PW 3018/00 PIXcel detektorom (Sl. 3.12.) s pratećim računalnim programom Xpert Highscore Plus (2016) i bazom podataka ICDD PDF-4/Minerals 4.5 (2020). Uvjeti snimanja bili su: bakreno zračenje, napon od 45 kV i jakost struje od 40 mA, divergencija primarnog snopa  $1/4^\circ$ , kontinuirano snimanje u koraku  $(0,02^\circ 2\theta)$ . Analize su napravljene na neorijentiranim cjelovitim uzorcima i orijentiranim uzorcima.



Orijentirani uzorci snimljeni su nakon sljedećih tretmana:

- prirodni uzorak sušen na zraku,
- prirodni uzorak tretiran etilen glikolom (EG), - žareni na 400 °C
- žareni na 550 °C
- uzorak zasićen kalijevim ionima ( $K^+$ )
- uzorak zasićen magnezijevim ionima ( $Mg^{2+}$ )
- uzorak zasićen s  $K^+$  i tretiran s EG
- uzorak zasićen s  $Mg^{2+}$  i tretiran s EG (>4 sata na 60 °C)
- uzorak zasićen s  $Mg^{2+}$  i tretiran glicerolom (GL)
- uzorak zasićen s  $K^+$  i tretiran dimetil sulfoksidom (DMSO)



Slika 3.12. Rendgenski difraktometar PANalytical Xpert Powder, PW 3040/60. (<https://www.hgi-cgs.hr/zavod-za-geologiju-mineralosko-petrografski-laboratorij>)

Minerali glina kvalitativno se određuju analizom orijentiranih preparata. Orijentirani preparati su prvo snimani bez tretiranja, zatim se isti uzorak tretirana u eksikatoru najmanje 4 sata na 60 °C s EG-om. Nakon snimanja uzorci su žareni najmanje pola sata na 400 °C i zatim na 550 °C te je nakon svakog tretiranja obavljeno snimanje. Priprema uzoraka za saturiranje s kationim odvijala se udvije kivete u koje je stavljeno po 40 ml suspenzije svakog uzorka. U jednu kivetu dodajemo 10 ml otopine kalijevog klorida ( $KCl$ , 4N) , a u

drugu 10 mL magnezijevog klorida ( $\text{MgCl}_2$ , 4N) . Kivete se zatim stavljaju u tresilicu 24 sata tako da dođe do zasićenja suspenzije s kalijevim, odnosno magnezijevim ionima. Suspenziju zatim pomoću centrifuge odvojimo od taloga, isperemo destiliranom vodom i dobro homogenizirani uzorci se nakapavaju na stakalca. Nakon snimanja tako dobivenih preparata, preferirano orijentirani uzorci su preko noći ostavljeni u sušioniku na 60 °C i to u eksikatoru u atmosferi etilenglikola (MILEUSNIĆ, 2007). Nakon snimanja uzoraka tretiranih etilenglikolom, etilenglikol je trebalo istjerati pomoću malo povišene temperature. Uzorci saturirani kalijem tada su stavljeni u petrijevu zdjelicu na filter papir natopljen dimetil-sulfoksidom (DMSO), dobro zatvoreni folijom i grijani na 60 °C. Uzorci zasićeni magnezijevim ionima tretiraju se još i glicerolom u petrijevoj zdjelici, gdje se polažu na filter papir natopljen glicerolom i tako stoje najmanje 24 h , te se snimanja ponavljaju.

Snimanjem neorijentiranog uzorka dobiven je cjelovitimineralni kvantitativni sastav uzorka, metodoprema SCHULTZU (1964). Ova analiza sastojala se od izračunavanja ukupnog sadržaja minerala glina, plagioklasa, K-feldspata, kvarca, opala, pirita, dolomita i ankerita dobivenih na osnovi intenziteta difrakcijskog maksimuma na dobivenim difraktogramima. Pošto su istraživani uzorci sadržavali samo kvarc, plagioklase i gline, difrakcijski maksimum kvarca je dijeljen s koeficijentom 2000, plagioklasa s 1000, a postotak minerala glina je dobiven tako da je od 100% oduzet zbrojen postotak kvarca i plagioklasa.

#### ***3.2.4.1. Minerali glina***

U geologiji postoje dva termina koja se često miješaju: gline i minerali glina. Naziv glina se odnosi na sediment izgrađen od čestica dimenzija manjih od 0,004 mm bez obzira na sastav dok su minerali glina uglavnom hidratizirani alumosilikati slojevite strukture dimenzija ispod 0,004 mm. U praksi, gline su općenito prirodni, sitnozrnati materijal koji se u kontaktu s određenom količinom vode ponaša plastično. Laboratorijska ispitivanja i kemijske analize pokazale su da su minerali glina uglavnom građeni od silicija, aluminijske i vode s određenom količinom metala.

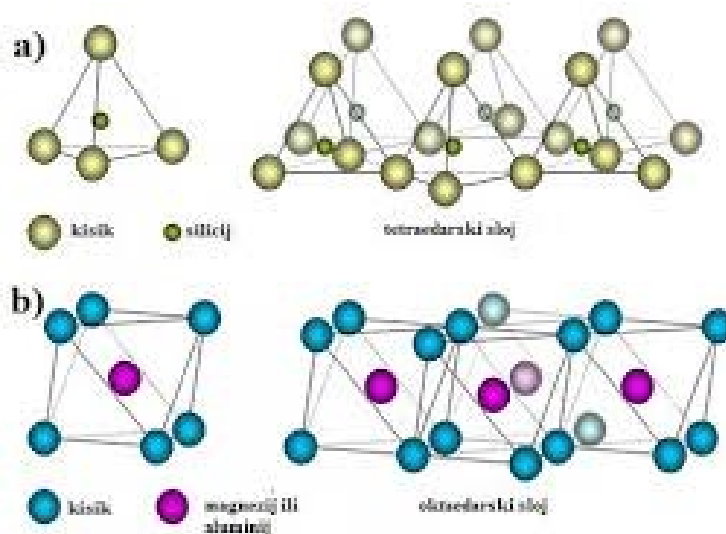
Najveći dio minerala glina u sedimentima je detritičnog podrijetla koje nam mogu dati podatke o provenijenciji taloga i klimi. Također mogu nastati in situ precipitacijom iz otopine ili iz amornog silikatnog materijala ili modifikacijom detritičnih glina izmjenom te reorganizacijom kationa (KOVAČIĆ I GRIZELJ, 2006).

Minerali glina se na temelju strukture i kemijskog sastava dijele na dvije velike grupe: amorfne i kristalizirane gline (GRIM I GUVEN, 1978). Grupa kristaliziranih glina, ovisno o

tome kako su paketi povezani, dijeli se na četiri skupine:

- Grupa kaolin-serpentina
- Grupa tinjaca
- Grupa smektita
- Grupa klorita.

Osnovne gradbene jedinice mineral glina su paketi tetraedarskih i oktaedarskih slojeva. Tetraedarski slojevi su građeni od  $\text{SiO}_4$  tetraedara (Sl 3.13. a) od kojih svaki atom silicija dijeli tri kisikova atoma sa susjednim tetraedrom. U oktaedarskom sloju imamo aluminij ili magnezij koji je okružen sa šest kisikovih atoma (Sl 3.13. b).



Slika 3.13. a) Prikaz tetraedra i tetraedarskog sloja; b) Prikaz oktaedra i oktaedarskog sloja.

Grupa kaolina – serpentina čini filosilikate u čijim je strukturama jedna tetraedrijska mreža povezana s jednom oktaedrijskom mrežom u sloj 1:1. Paketi su međusobno povezani slabim vodikovim vezama zbog čega ti minerali imaju savršenu kalavost. Period ponavljanja ove grupe je 7 Å. Ova grupa je podijeljena u dvije podgrupe: kaolinski minerali koji su dioktaedrijski i serpentinski minerali koji su trioktaedrijski.

U kaolinske minerale spadaju kaolinit, dickit i nakrit koji imaju istu formulu  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , sastoje se od identičnih slojeva, ali su ti slojevi drugačije raspoređeni u kristalnoj rešetki.

Grupa tinjaca je vrlo rasprostranjena i gotovo ne postoji stijena koja ne sadrži neki mineral iz te grupe. Tinjci su ovisno o vrsti međuslojnih kationa podijeljeni na: prave tinjce, krte tinjce i tinjce s manjkom međuslojnih kationa. Ipak, većina minerala ove grupe su krupnozrnati, pa ih u glinama nema puno već se većinom nalazi illit koji spada u tinjce s

manjkom međuslojnih kationa što dovodi i do manjih naboja (SLOVENEĆ I BERMANEĆ, 2006.).

Naziv smektita potječe od grč. smektos što znači sapun. Grupa smektita ima troslojnu strukturu gdje česte zamjene u sloju rezultiraju negativnim nabojem koji je kompenziran međuslojnim kationom. Smektiti imaju veliku sposobnost bubrenja i hidratacijskog mijenjanja. Zbog tog svojstva adsorpcije vode, smektiti se nazivaju bubreće gline. S obzirom na niži naboj sloja od vermikulita smektiti u pravilu imaju manji kapacitet kationske zamjene (SLOVENEĆ I BERMANEĆ, 2006.). Hidratacija međuslojnog kationa zbiva se u koracima, što odgovara interkalaciji jednog, dvaju ili triju slojeva molekula vode. Stupanj hidratacije prvenstveno ovisi o relativnoj vlazi, tj. povećava se s relativnom vlagom. Smektitima je svojstvena i sorpcija raznih organskih tekućina (poput etilenglikola) što rezultira bubrenjem i u odnosu na hidratizirani smektiti. Smektiti kristaliziraju monoklinski no ti listići su vrlo sitni i vidljivi su samo pomoću elektronskog mikroskopa. Za međusobno razlikovanje minerala smektita nužna i kemijska analiza gdje se danas sve više primjenjuje elektronska mikrosonda (EPMA). Najvažniji mineral iz ove skupine je montmorillonit (SLOVENEĆ I BERMANEĆ, 2006.).

Grupa klorita je dobila naziv od grč. kloros što znači zelen. Sukladno nazivu većina klorita je zelene boje. Debljina jediničnog paketa klorita iznosi približno 14 Å, a izgrađen je od dvije oktaedrijske mreže. Jedna se nalazi u silikatnom sloju dok je druga između takva dva sloja. Te oktaedrijske mreže mogu biti dioktaedrijske i trioktaedrijske prema čemu su kloriti podijeljeni u tri podgrupe: dioktaedrijski kloriti (obje mreže su dioktaedrijske), di, trioktaedrijski kloriti (mreža u sloju je dioktaedrijska, a između slojeva trioktaedrijska), trioktaedrijski kloriti (obje mreže su trioktaedrijske). Po kemijskom sastavu kloriti su hidrosilikati koji od oktaedrijskih kationa sadrže uglavnom  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ . (SLOVENEĆ I BERMANEĆ, 2006.) Kloriti su uglavnom triklinske, rjeđe rompske i monoklinske simetrije i imaju savršenu kalavost.

#### **3.2.4.2. Determinacija minerala glina**

Minerali glina se međusobno mogu razlikovati tek odrađenim gore navedenim tretiranjima, a ti testovi omogućuju razlikovanje na osnovu različitih međumrežnih razmaka bazalnih difrakcijskih maksimuma (tablica 3.1.)



Tablica 3.1. Kriteriji za identifikaciju minerala glina na temelju međumrežnog razmaka  $d(001)$  refleksa (Å) (prema Starkey i sur. 1984; Moor i Reynolds, 1997). EG – etilen glikol, DMSO – dimetil sulfoksid, GL – glicerol.

| Mineral              | prirodni | EG | 400 °C | 550 °C | DMSO | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | K+EG  | Mg+EG | Mg+GL |
|----------------------|----------|----|--------|--------|------|----------------|------------------|-------|-------|-------|
| Kaolinit - uređen    | 7        | 7  | 7      | -      | 11,2 | 7              | 7                | 7     | 7     | 7     |
| Kaolinit - neuređen  | 7        | 7  | 7      | -      | 7    | 7              | 7                | 7     | 7     | 7     |
| Illit                | 10       | 10 | 10     | 10     | 10   | 10             | 10               | 10    | 10    | 10    |
| Klorit - primaran    | 14       | 14 | 14     | 14     | 14   | 14             | 14               | 14    | 14    | 14    |
| Klorit - sekundaran  | 14       | 14 | 14     | -      | 14   | 14             | 14               | 14    | 14    | 14    |
| Vermikulit           | 14       | 14 | 13     | 12     | 14   | 10-11          | 14               | 10-11 | 14    | 14,5  |
| Vermikulit - bubreći | 10-15    | 17 | 13     | 12     | 18   | 10             | 14               | 10    | 17    | -     |
| smektit              | 14       | 17 | 10     | 10     | 19   | 10-14          | 14               | 17    | 17    | 18    |

Klorit i kaolinit se međusobno teško razlikuju jer se difrakcijski maksimumi 001 kaolinita i 002 klorita pojavljuju na gotovo identičnim pozicijama na 7 Å. Klorit se može razlikovati prema postojanju difrakcijskog maksimuma 001 na 14 Å čiji intenzitet raste zagrijavanjem na 550 °C. Međutim ako uzorak sadrži puno više klorita, tada je kaolinit vrlo teško odrediti. Također difrakcijski maksimumi drugih minerala mogu prekriti difrakcijske maksimume klorita i kaolinita i učiniti ih teško odredivim. Najbolji način za utvrđivanje kaolinita je tretiranje uzorka s DMSO pri čemu dolazi do pomaka 001 difrakcijskog maksimuma sa 7 Å na 11 Å.

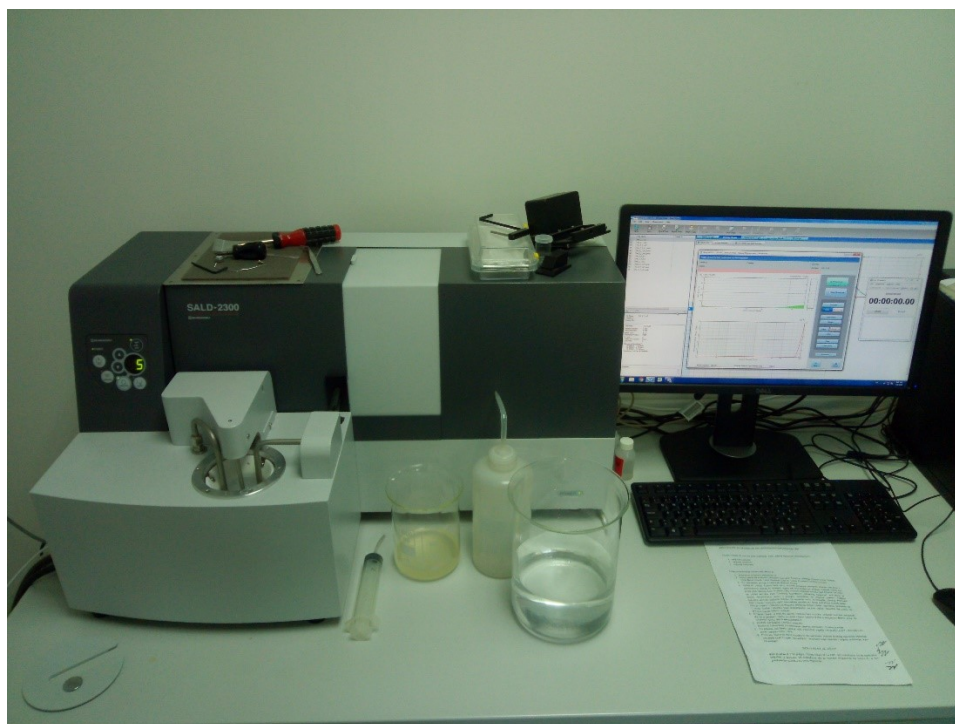
Difrakcijska slika čistog illita ostaje nepromijenjena nakon raznih tretiranja opisana u tablici i po 001 se zadržava isti međusobni razmak od 10 Å. Smektit se mogu determinirati usporedbom difrakcijske slike uzorka sušenog na zraku i uzorka tretiranog s EG gdje dolazi do bubrenja i povećanja 001 difrakcijskog maksimuma s 14 na 17 Å. Za razliku od smektita, čisti vermikulit tretiranjem s EG ne bubri te njegov difrakcijski maksimum ostaje na 14 Å. Međutim postoji bubreći vermikulit koji pokazuje slične karakteristike kao smektit. Da bismo sigurno razlikovali vermikulit od smektita, uzorke moramo zasititi kalijevim ionima te tretirati u EG. Vermikulit će tada po 001 imati međumrežni razmak od otprilike 10 Å dok će smektit nabubriti i pokazivati međumrežni razmak od 17 Å.

### 3.2.5. Granulometrijske analize

Granulometrijske analize načinjene su kombinacijom metoda laserskog difraktometra i metode mokrog sijanja.

#### 3.2.5.1 Laserski difraktometar

U ovom istraživanju veličina čestica mjerena je na laserskom difraktometru *Shimadzu SALD-2300 Laser Diffraction Particle Size Analyzer* (Sl. 3.14.) s pratećim računalnim programom *WingSALD II* (verzija 3), pomoću kojeg se upravlja uređajem te prikupljaju i analiziraju izmjereni podaci. Za granulometrijsku analizu pomoću laserskog difraktometra potrebno je izdvojiti cca 0,1 g reprezentativnog praškastog uzorka iz kojega se prethodno ukloni organska tvar (ukoliko je prisutna). Točnu količinu uzorka treba eksperimentalno odrediti ovisno o tipu sedimenta gdje se najčešće testiraju uzorci mase 0,1 g, 0,2 g i 0,3 g. Nakon vaganja uzorci se prebacuju u staklene čaše te im se dodaje 5 cm<sup>3</sup> Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> i deionizirana voda do volumena od 25 cm<sup>3</sup>. Uzorak se potom suspendira na tresilici. Dobra dispergiranoost postiže se ako se uzorak na tresilici ostavi preko noći ili minimalno šest sati (vrijedi za tresilicu Zavoda za geologiju HGI).



Slika 3.14. Laserski difraktometar *Shimadzu SALD-2300 Laser Diffraction Particle Size Analyzer* s pratećim računalnim programom *WingSALD II* (verzija 3).

Princip rada instrumenta se temelji na raspršivanju svjetlosti na česticama u suspenziji. Laserska zraka emitirana iz izvora se provodi kroz kolimator i pretvara u tanku

zraku koja je usmjerena na grupu čestica u suspenziji. Potom uređaj mjeri intenzitet raspršenog svjetla u raznim smjerovima, što je funkcija veličine čestica. Metoda je pogodna za glinovite i siltozne sedimente dok se kod pjeskovitih pojavljuju problemi s postizanjem homogene suspenzije, a posljedično i problemi s dobivanjem stabilne tj. reprezentativne granulometrijske krivulje. Svako mjerenje se ponavlja minimalno 3 puta iz čega se izračunava prosječna krivulja. Svaki uzorak se tretira sonikatorom, najčešće 2 puta, kako bi se razdvojile čestice koje su ostale slijepljene. Uzorak se razrjeđuje destiliranom vodom tako da se intenzitet prolazne svjetlosti održava na razini između 40 i 60 %. Brzina pumpe se stavlja na brzinu 5-8 što ovisi o veličini samih čestica (viša brzina se stavlja za veće čestice). Rezultati granulometrijskih analiza su prikazani tablično i grafički.

### **3.2.5.2 Sijanje**

Metoda mokrog sijanja je stara, ali vrlo učinkovita metoda za granulometrijsku analizu uzoraka, posebno za pijeske. Najprije se uzima određena količina uzorka kojeg prvo dobro promiješamo u destiliranoj vodi te se takav izlijeva u sita koja su poredana po veličini promjera otvora jedna na drugo. Sva sita se stavljaju na tresilicu koja pomaže da uzorci što prije prođu kroz sito te se redom slažu sita promjera otvora: 4 mm, 2 mm, 1 mm, 500 µm, 250 µm, 125 µm i 63 µm. Svako sito se ispiri destiliranom vodom tako dugo dok na situ ne ostanu samo čestice uzorka veće od promjera otvora sita. Tijekom ispiranja ispod sita se ne smiju vidjeti čestice uzorka već mora prolaziti samo bistra destilirana voda da bi prešli na sljedeće sito. Svaka frakcija se prebaci u posebnu staklenu posudicu i sve zajedno se stavlja na sušenje. Kad su sve frakcije potpuno suhe, svaku posebno važemo na analitičkoj vagi i zapisujemo rezultate. Razlika svih zbrojenih masa frakcija i početne mase uzorka pokazuje koliko je frakcije manje od 63 µm. Ako je taj postotak velik, uzorak mora na daljnju analizu koja nam može pokazati raspodjelu siltoznih i glinovitih frakcija što metodom sijanja više nije moguće.

Na temeljudobivenih rezultata izračunati su granulometrijski parametri prema Trasku (1932.) i Krumbeinu (1938.):

- Prosječna veličina čestica (mean):

$$M = \frac{P_{25} + P_{75}}{2}$$

- Srednja veličina čestica (medijan) predstavlja vrijednost od koje je 50% čestica veće, a 50% čestica manje:

$$Md = P_{50}$$

- Koeficijent sortiranosti je pokazatelj distribucije veličine čestica:

$$So = \sqrt{\frac{P_{75}}{P_{25}}}$$

- Koeficijent asimetrije je pokazatelj simetričnosti distribucije čestica:

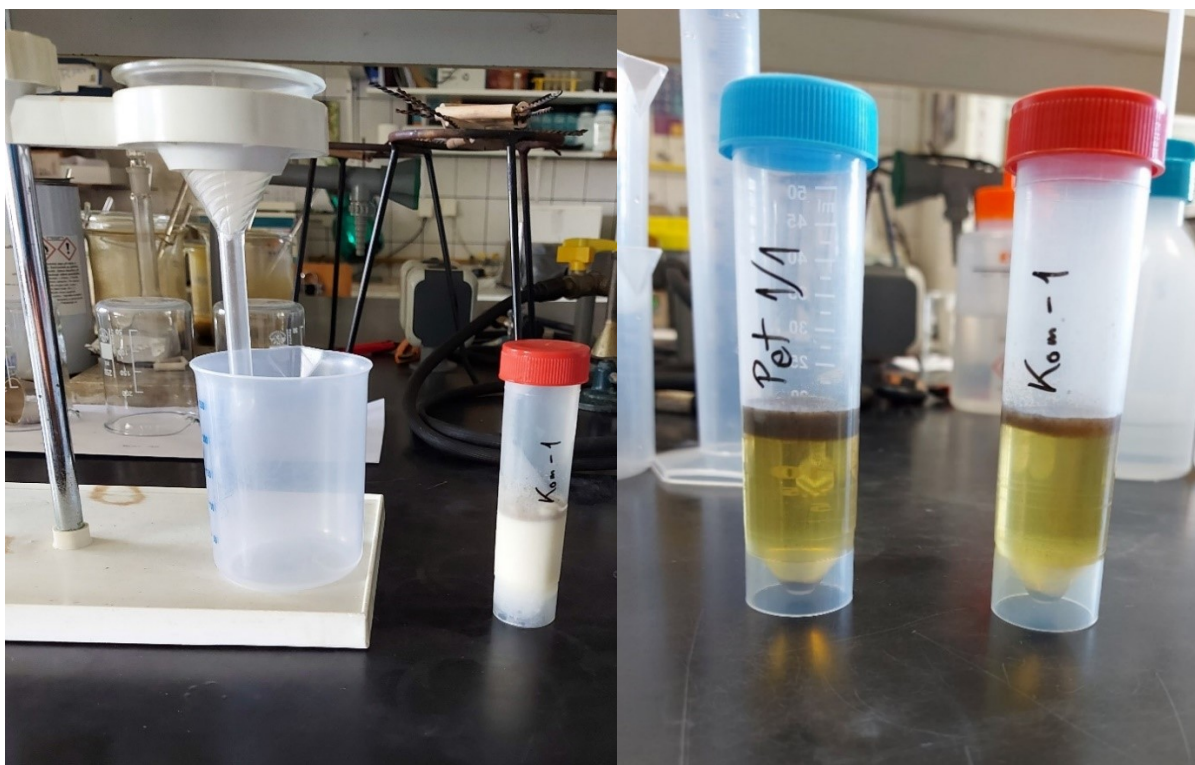
$$Sk = \frac{P_{25} \times P_{75}}{Md^2}$$

### 3.2.6. Separacija teške i lake mineralne frakcije

Nakon što su uzorci podvrgnuti mokrom sijanju, za istraživanje teške mineralne frakcije se uzima frakcija klastičnog materijala dimenzija 63 – 125 µm. Istraživanja su pokazala da će ta frakcija i uski raspon dimenzija zrna dati najreprezentativniju zajednicu teških minerala i time pružiti najviše informacija o porijeklu materijala. Veliki nedostatak te metode je da su ponekad vrlo važni teški minerali izvan te frakcije i tada se neće registrirati jer se nalaze samo u većim ili manjim frakcijama od promatrane (MANGE I MAURER, 1992).

Za separaciju teške mineralne frakcije korištena je standardna metoda separacije pomoću lijevka dok je pritom korištena teška tekućina natrijev polivolframat specifične gustoće 2,96 g/cm<sup>3</sup> razrijeđena destiliranom vodom na 2,90 g/cm<sup>3</sup>. Stavljanjem uzorka u tu tekućinu kivete idu u centrifugu na 10 min gdje nakon centrifugiranja na vrhu zaostane laka frakcija dok na dno potone teška frakcija (Sl. 3.15. b). Kivete tako stavljamo u zamrzivač i ostavljamo nekoliko sati da se zalede (Sl. 3.15. a). Laku frakciju na vrhu kivete otopimo pomoću destilirane vode i što prije prebacujemo u lijevak s filter papirom (Sl. 3.15. a). Teška tekućina prođe kao filtrat dok na filter papiru zaostane laka frakcija. Zatim otopimo sadržaj s teškom mineralnom frakcijom te ponovimo postupak filtracije s novim filter papirima. Nakon završetka separacije teška i laka mineralna frakcija se stavljaju u posudicu te se još par puta dobro isperu destiliranom vodom kako bi se odstranila sva teška tekućina sa zrna.

Teška mineralna frakcija je ostavljena da se posuši, pa se pristupilo izradi rasutih mineralnih preparata gdje je kao imerzijsko sredstvo korišten Kanada balzam (n = 1,538). Zatim je stavljeno pokrovno stakalce, preparati su zagrijani te je došlo do solidifikacije Kanada balzama kako bi se dobili trajni preparati.



. Slika 3.15. a) Aparatura za odvajanje teške i lake mineralne frakcije te zamrznut uzorak u zamrzivaču. b) Odvojena teška (na dnu) i laka frakcija (na vrhu) u teškoj tekućini tetrabrommetan.

### 3.2.7. Izrada mikroskopskog izbruska

Za promatranje stijene, u ovom slučaju pješčenjaka, potrebno je izraditi mikroskopski izbrusak debljine oko 0,03 mm. Prvo se pilom za kamen izreže tanka pločica dimenzija koje stanu na podložno stakalce. Pločica se zatim nekim imerzijskim sredstvom, u ovom radu korišten je kanada balzam, lijepi za stakalce tako da između ne zaostanu mjehurići zraka. Pločica se prvo brusi na rotacijskoj brusilici, zatim na prahu finoće 500 i na kraju kad je preparat već gotovo prihvatljive debljine na prahu finoće 300. Preparat se provjerava pod mikroskopom i ako je debljina cijelog preparata zadovoljavajuća isti je spreman za mikroskopsku analizu. U ovom radu napravljen je i istraživani jedan mikroskopski izbrusak iz uzorka pješčenjaka Pet 1/2.

## 3.3. Kabinetska istraživanja

### 3.3.1. Mikroskopska analiza pješčenjaka

Analiza pješčenjaka na prethodno izrađenim izbruscima se radi na petrografskom mikroskopu te je to početna analiza mnogih geoloških istraživanja. Tom analizom se mogu dobiti kvalitativni i kvantitativni analitički podaci koji se kasnije koriste u interpretaciji cjelokupnog



istraživanja (VRKLJAN, 2006). Glavni cilj analize je odrediti mineralni sastav uzorka te druga mikrofiziografska svojstva stijene i pripadajućih minerala.

Analiza se obavlja pomoću polarizacijskog mikroskopa u linearno polariziranoj svjetlosti. Polarizacijski mikroskop je instrument za optičko istraživanje minerala i stijena (VRKLJAN, 2006). Sastoji se od mehaničkih i optičkih dijelova gdje su glavni mehanički dijelovi: stativ, stolić i tubus, a glavni optički dijelovi: polarizator, analizator, objektiv i okular. Polarizator i analizator su dva nikola po kojima se petrografski mikroskop razlikuje od ostalih. Pomoću polarizatora se linearno polarizira svjetlost, a pomoću analizatora se dva međusobno okomita titrajna pravca izašla iz dvolomnog minerala svode na jedan čime je omogućena njihova interferencija (TOMAŠIĆ, 2017). Objektiv je leća za povećanje, a najčešće mikroskop sadrži objektivne povećanja između 2,5x i 40x.

### **3.3.2. Analiza teških minerala**

Analiza teških minerala se radi na prethodno pripremljenom preparatu koristeći pritom polarizacijski mikroskop. Analiza se radi u svrhu određivanja i brojanja zrna u preparatima kako bi se dobili što bolji kvalitativni i kvantitativni rezultati. Prilikom mikroskopiranja korištena je i priručna literatura: MANGE I MAURER, 1992: „*Heavy Minerals in Colour*“.

Za određivanje zrna korištena je metoda vrpce kod koje se preparat pomoću vodilica na mehaničkom stoliću pomiče duž ranije definiranih uskih područja (vrpca). Vrpce moraju biti određene na dovoljnoj udaljenosti da ne bih došlo do preklapanja i brojanja istih zrna dva puta. Pošto su u preparatu uglavnom zrna uskog raspona veličine (63-125  $\mu\text{m}$ ), sva zrna se mogu smjestiti u posebnu vrpcu te ne bi trebalo biti distorzije u rezultatima. Prvo se izbroji najmanje 200 zrna sadržanih u preparatu od kojih se ukupan broj preračuna na 100 % gdje se razlikuju opaki minerali, prozirni teški minerali i listićavi minerali. Prozirni teški minerali se nastavljaju brojiti dok ne dođemo do njih ukupno 300 detritičnih zrna koja su dodatno podijeljena na pojedine skupine prozirnih teških minerala izražene također u postocima. Tako najbolje dobivamo reprezentativne podatke, ali i detektiraju se rijetke vrste teških minerala koje su najčešće „dijagnostičke“ vrste.

## 4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

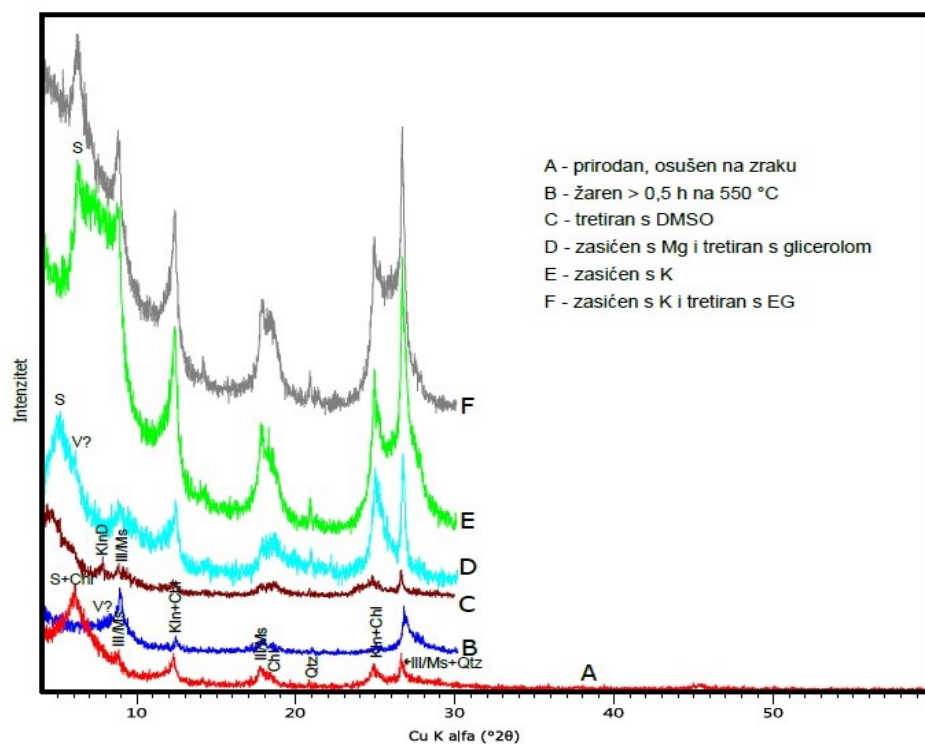
### 4.1. Rezultati XRD analiza

Rezultati rendgenskih difrakcija prikazani su pomoću tablice i slika rendgenograma. U tablici 4.1. vidimo mineralne sastave određene na rendgenogramima cijelostijenskih uzoraka i kvalitativan sastav minerala glina određen očitavanjem pikova na rendgenogramima snimljenih orijentiranih preparata. Rendgenskom difrakcijom analizirani su uzorci Pet 2/1 (Sl. 4.1. i 4.2.), Pet 3/1 (Sl. 4.3. i 4.4.) i Pet 4/1 (Sl. 4.5 i 4.6.). Na rendgenogramima cjelovitih uzoraka vidimo da svi uzorci uglavnom sadrže kvarc i minerale glina dok je u uzorku Pet 3/1 zastupljena i mala količina plagioklasa. Kod svih uzoraka su zastupljeni pikovi na 14 i 7 Å dok na 10 Å možemo potvrditi pik samo kod uzorka Pet 3/1. Rendgenogrami orijentiranih uzoraka pokazuju nam da svi uzorci od minerala glina sadrže smektit, illit/muskovit, dobro kristalizirani kaolinit i kvarc. Loše kristalizirani kaolinit je prisutan kod uzoraka Pet 2/1 i Pet 4/1, klorit je prisutan u uzorku Pet 2/1 dok ga u uzorku Pet 3/1 ne možemo sa sigurnošću potvrditi. Vermikulit je prisutan u uzorku Pet 3/1 a u uzorku Pet 2/1 ga ima u vrlo maloj količini.

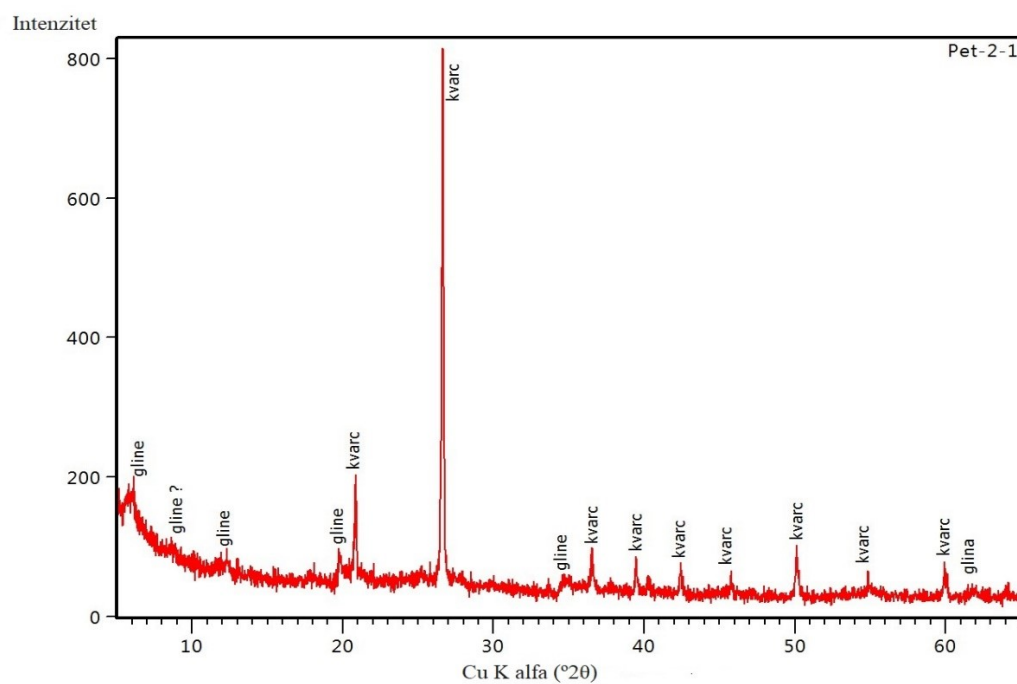
U prikazu rezultata na grafovima korištene su internacionalne oznake pojedinih minerala gdje je: kvarc (Qtz), smektit (S), vermikulit (V), illit (Ill), muskovit (Ms), dobro kristalizirani kaolinit (KlnD), loše kristalizirani kaolinit (Kln) i klorit (Chl).

Tablica 4.1. Rezultati XRD analiza na neorijentiranim cijelostijenskim uzorcima i orijentiranim uzorcima.

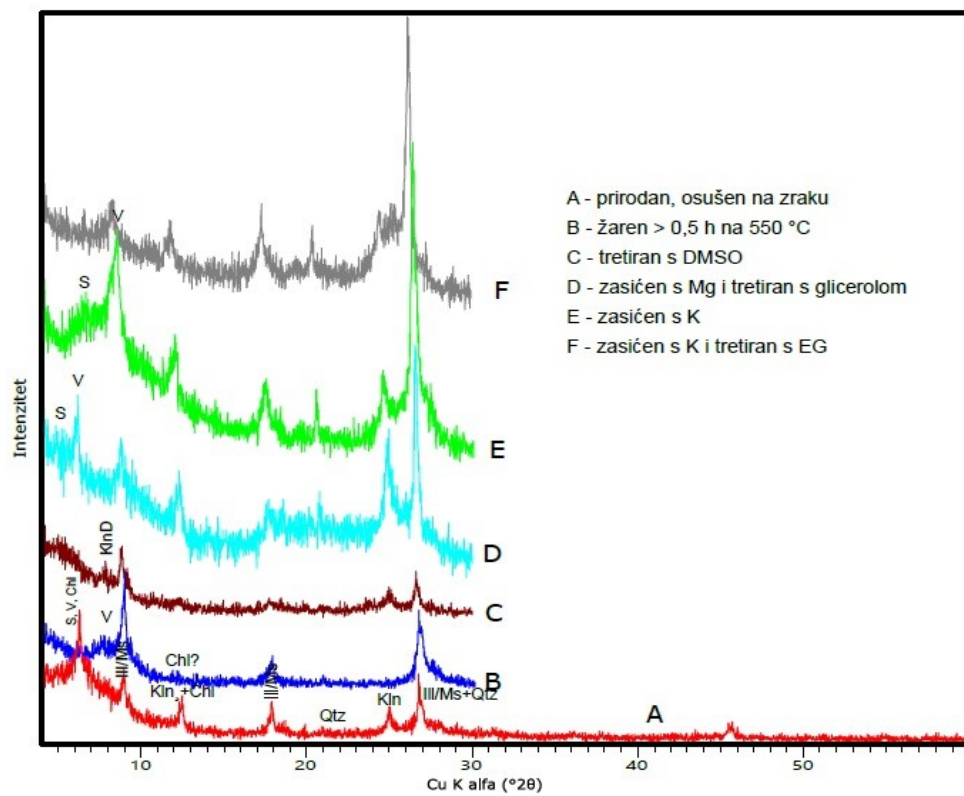
| Uzorak  | Cjeloviti uzorci |            |     |     |    |       | Orijentirani uzorci |            |                    |                        |                      |        |       |
|---------|------------------|------------|-----|-----|----|-------|---------------------|------------|--------------------|------------------------|----------------------|--------|-------|
|         | Kvarc            | Plagioklas | 14Å | 10Å | 7Å | Gline | Smektit             | Vermikulit | Illit/<br>muskovit | Kaolinit-<br>neuređeni | Kaolinit-<br>uređeni | Klorit | Kvarc |
| Pet 2-1 | 37%              |            | +   | ?   | +  | 63%   | +                   | ?          | +                  | +                      | +                    | +      | +     |
| Pet 3-1 | 35%              | 6%         | +   | +   | +  | 59%   | +                   | +          | +                  |                        | +                    | ?      | +     |
| Pet 4-1 | 66%              |            | +   | ?   |    | 34%   | +                   |            | +                  | +                      | +                    |        | +     |



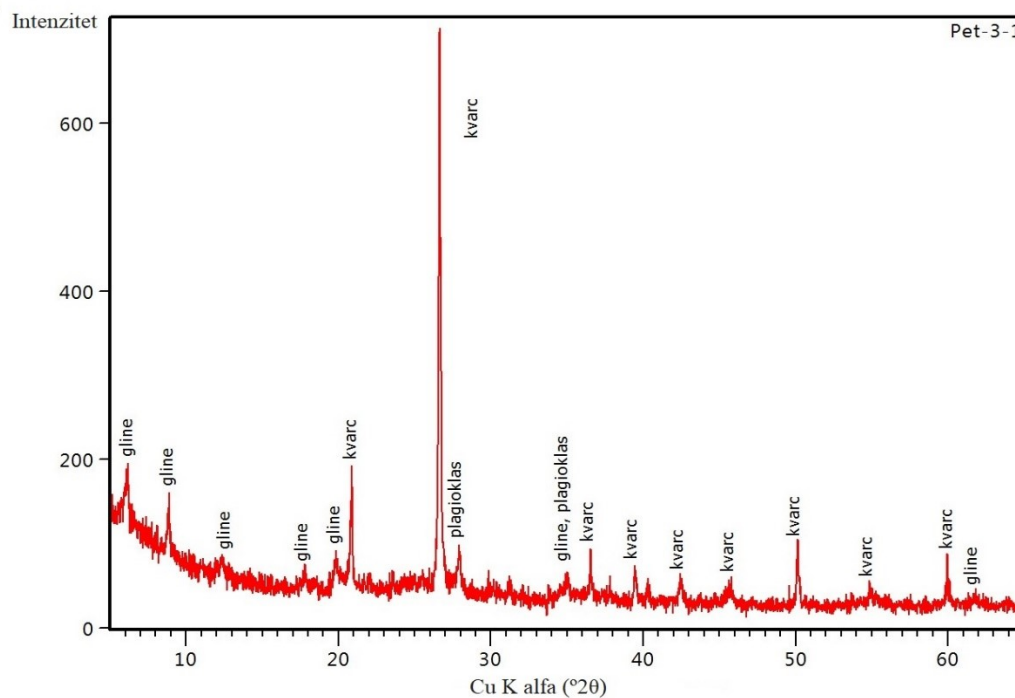
*Slika 4.1. Usporedni rendgenogrami različitih tretiranja orijentiranog preparata za uzorak Pet 2/1.*



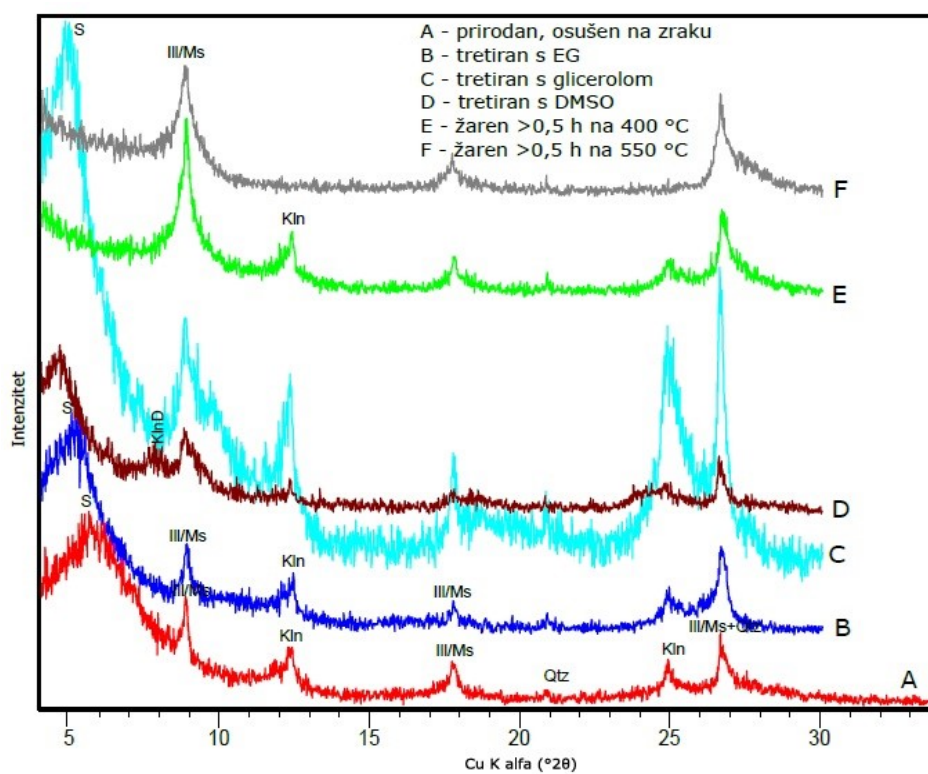
*Slika 4.2. Rendgenogram neorijentiranog cjelovitog preparata za uzorak Pet 2/1.*



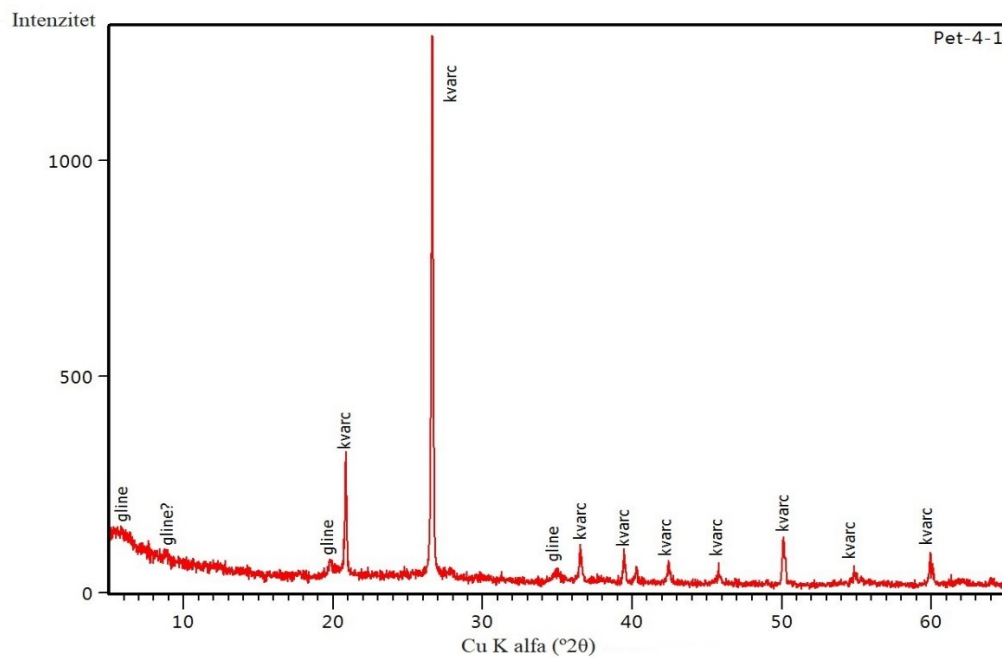
Slika 4.3. Usporedni rendgenogrami različitih tretiranja orijentiranog preparata za uzorak Pet 3/1.



Slika 4.4. Rendgenogram neorijentiranog cjelovitog preparata za uzorak Pet 3/1.



Slika 4.5. Usporedni rendgenogrami različitih tretiranja orijentiranog preparata za uzorak Pet 4/1.



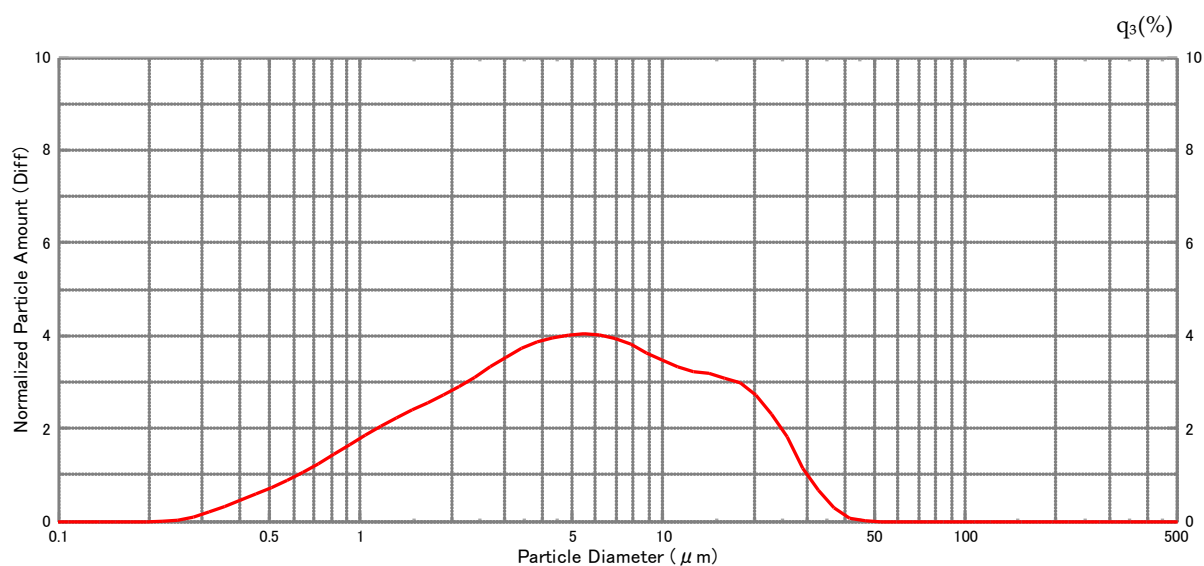
Slika 4.6. Rendgenogram neorijentiranog cjelovitog preparata za uzorak Pet 4/1.



## 4.2. Granulometrijski sastav

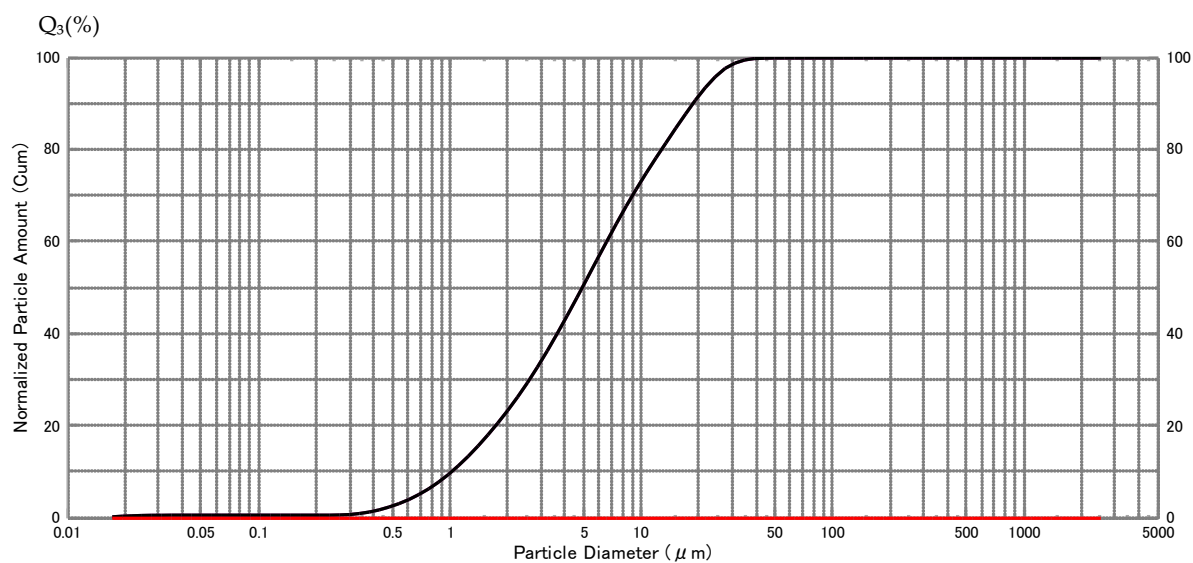
Granulometrijski sastav svih prikupljenih uzoraka određen je prethodno opisanim metodama, a prikazan je pomoću tablica i grafova. Pjeskovitim sedimentima je određen metodom sijanja dok su zaostale frakcije  $< 63 \mu\text{m}$  i uzorci pelitnih sedimentata podvrgnuti metodi laserskog difraktometra. Na grafovima su prikazani prosječni rezultati svih napravljenih mjerenja.

Pet 2/1



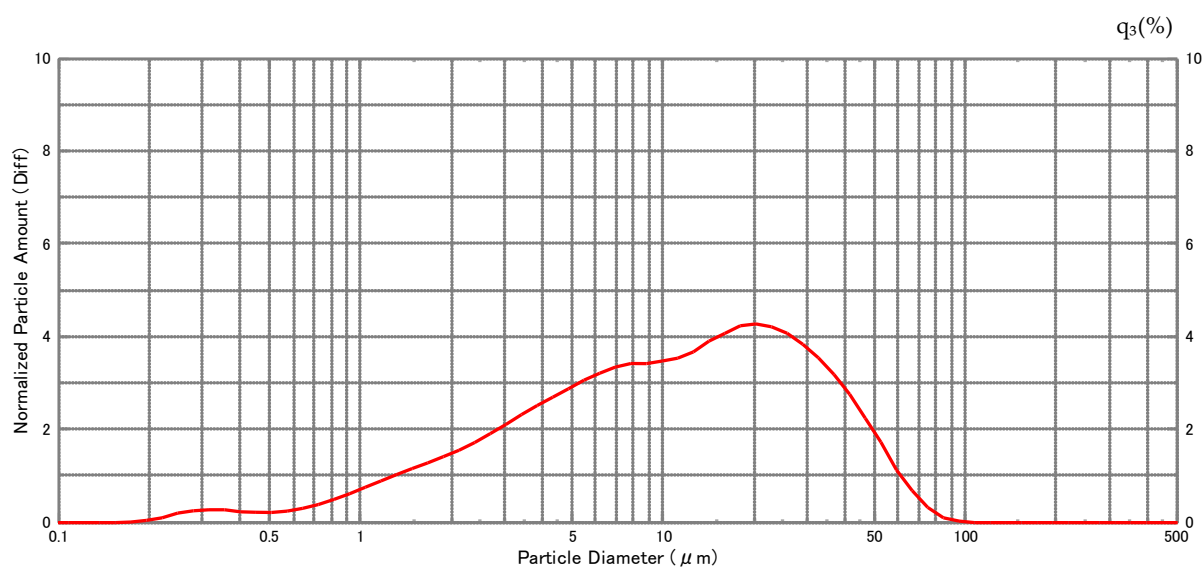
Graf 4.1. Krivulja učestalosti veličine čestica dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 2/1.

Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

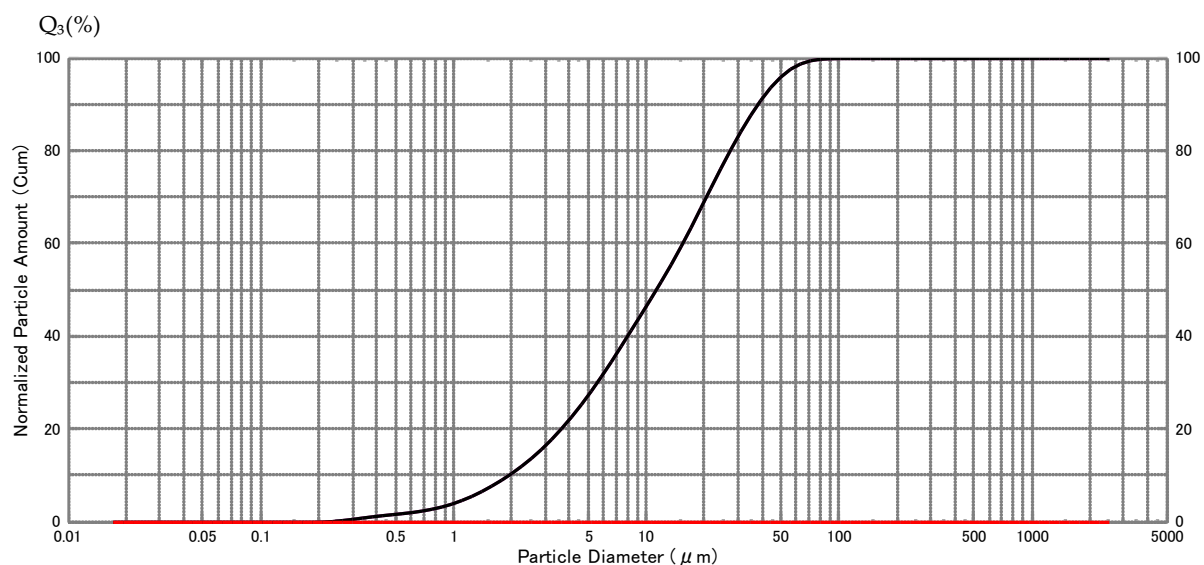


Graf 4.2. Granulometrijska krivulja dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 2/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

### Pet 3/1

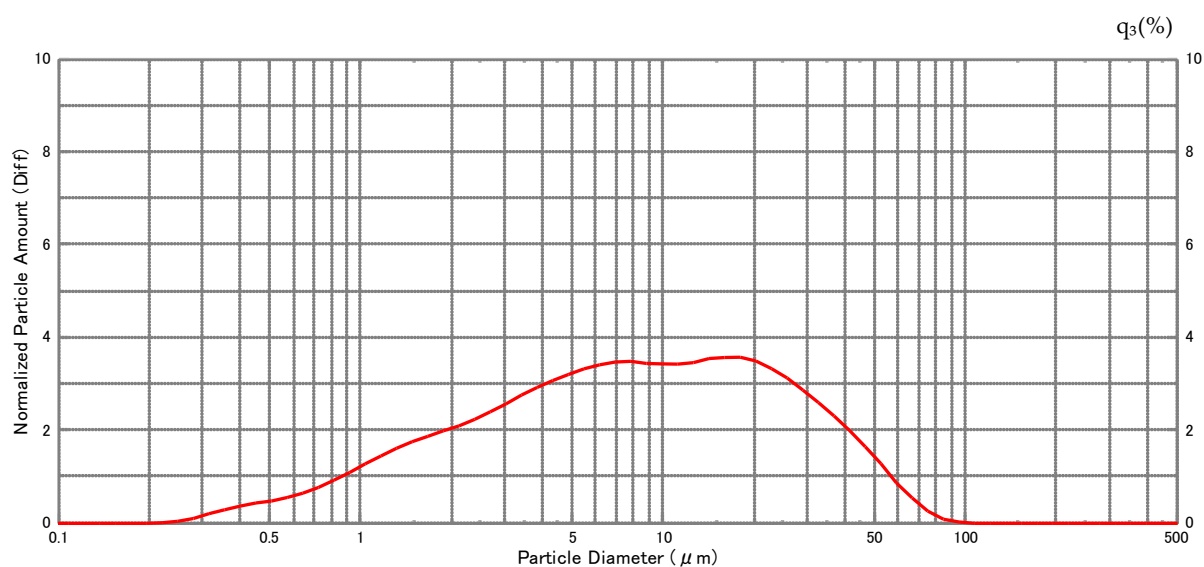


Graf 4.3. Krivulja učestalosti veličine čestica dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 3/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

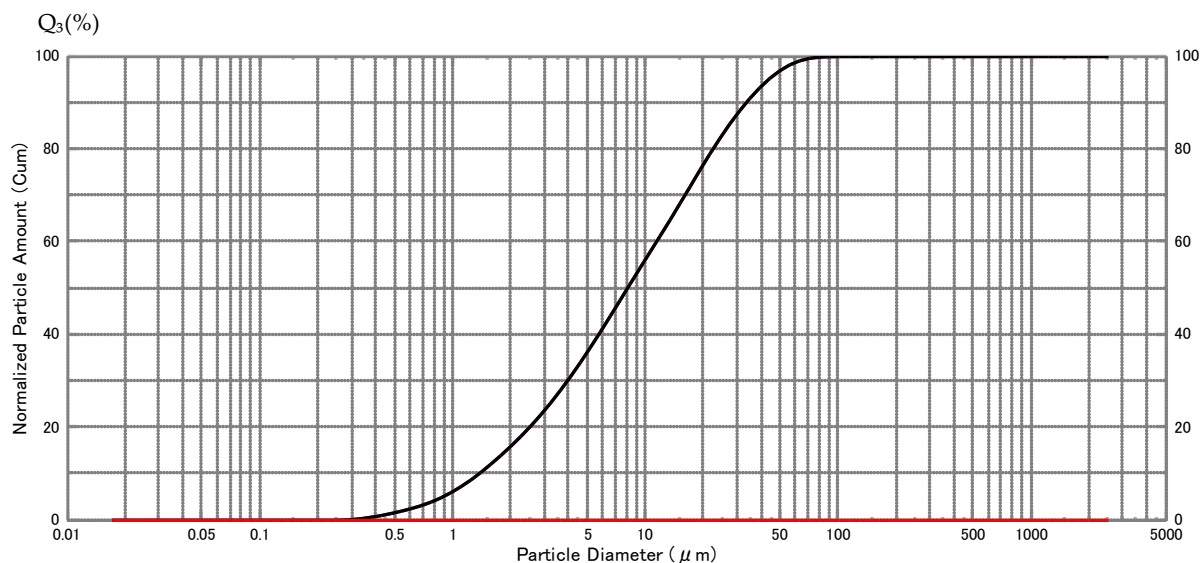


Graf 4.4. Granulometrijska krivulja dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 3/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

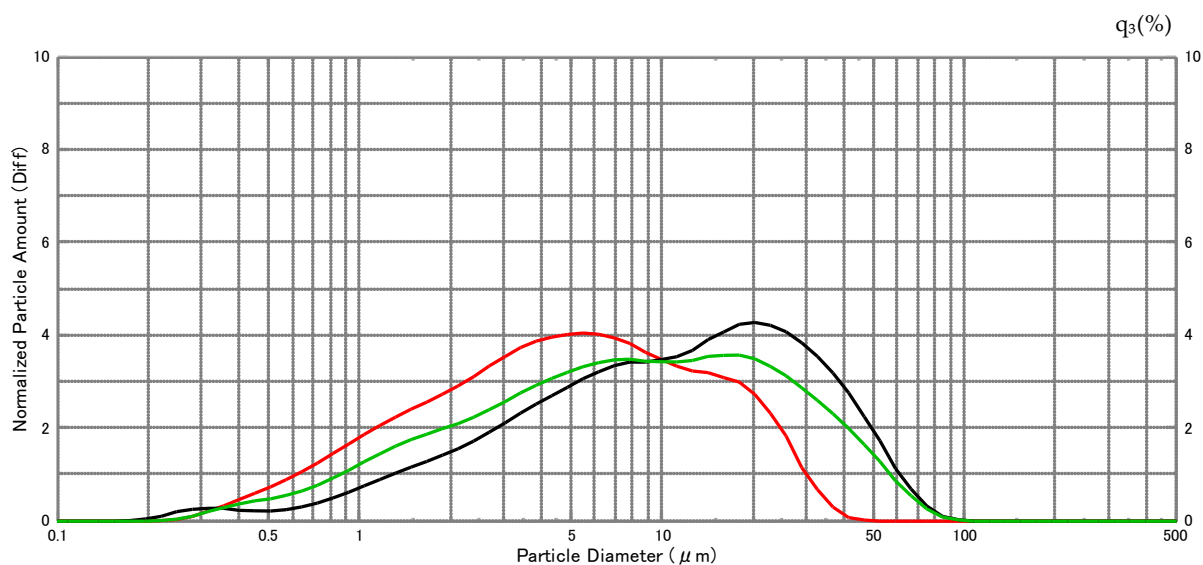
Pet 4/1



Graf 4.5. Krivulja učestalosti veličine čestica dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 4/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).



Graf 4.6. Granulometrijska krivulja dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 4/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).



Graf 4.7. Usporedba krivulja učestalosti veličine čestica dobivenih metodom laserskog difraktometra za uzorke Pet 2/1, Pet 3/1 i Pet 4/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

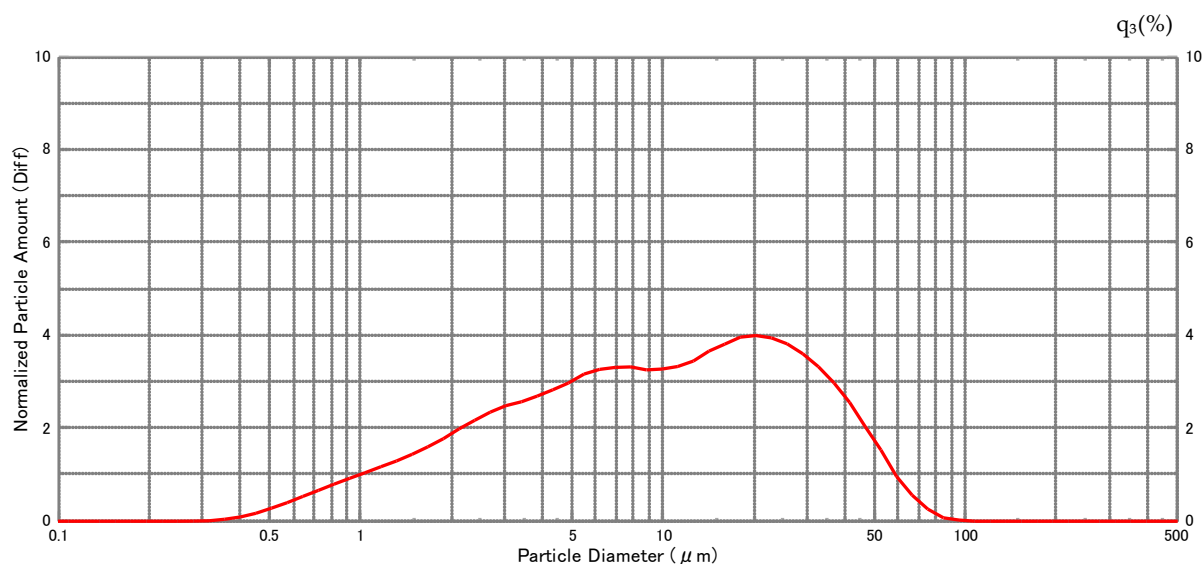
Tablica 4.2. Prikazani su izračunati medijan, aritmetička sredina i standardna devijacija za uzorke Pet 2/1, Pet 3/1 i Pet 4/1.

|         | Medijan ( $\mu\text{m}$ ) | Aritmetička sredina ( $\mu\text{m}$ ) | Standardna devijacija |
|---------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Pet 2/1 | 4,846                     | 4,432                                 | 0,502                 |
| Pet 3/1 | 11,100                    | 9,461                                 | 0,505                 |
| Pet 4/1 | 7,996                     | 7,285                                 | 0,521                 |

## Kom 1 i Pet 1/1

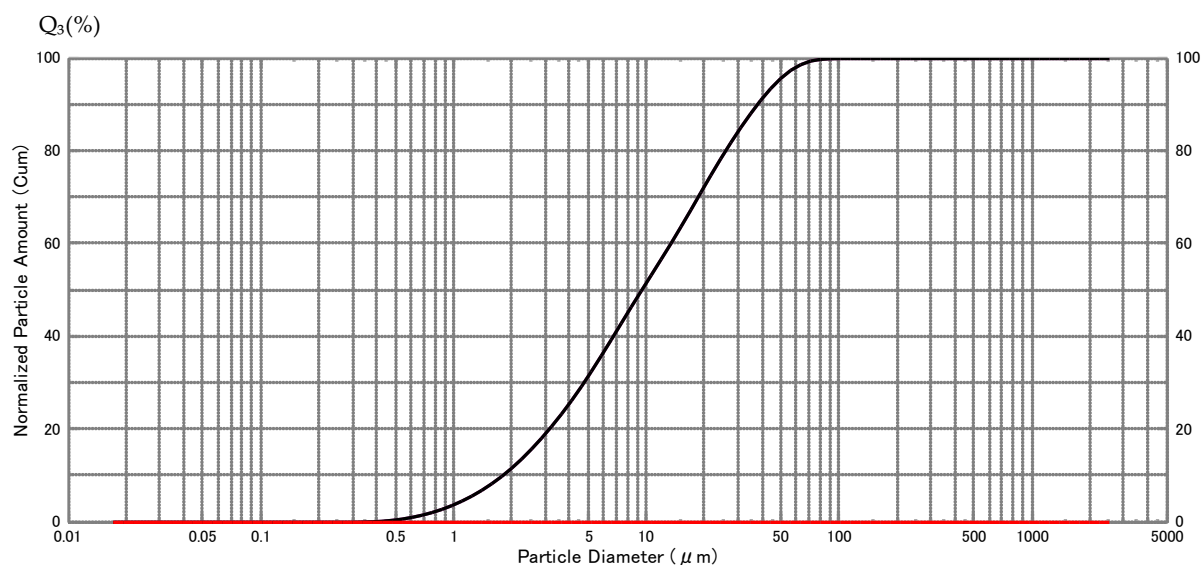
Tablica 4.3. Rezultati analize granulometrijskog sastava metodom mokrog sijanja za uzorke Kom 1 i Pet 1/1. U tablici možemo vidjeti masu, udio i kumulativni udio svake frakcije.

|                          | Kom 1 (g) | Pet 1/1 (g) | Kom 1 udio (%) | Pet 1/1 udio (%) | Kom 1 kum. (%) | Pet 1/1 kum. (%) |
|--------------------------|-----------|-------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| ukupno                   | 400       | 200         | 100            | 100              |                |                  |
| > 4 mm                   | 113,924   | 0           | 28,481         | 0                | 100            | 100              |
| 2-4 mm                   | 85,705    | 0           | 21,427         | 0                | 71,519         | 100              |
| 1-2 mm                   | 36,633    | 0,400       | 9,158          | 0,2              | 50,092         | 100              |
| 500 $\mu\text{m}$ - 1 mm | 13,741    | 11,118      | 3,436          | 5,559            | 40,934         | 99,800           |
| 250 - 500 $\mu\text{m}$  | 10,866    | 127,772     | 2,716          | 63,886           | 37,498         | 94,241           |
| 125 - 250 $\mu\text{m}$  | 12,985    | 24,690      | 3,246          | 12,345           | 34,782         | 30,355           |
| 63 - 125 $\mu\text{m}$   | 5,368     | 9,570       | 1,342          | 4,785            | 31,536         | 18,010           |
| < 63 $\mu\text{m}$       | 120,778   | 26,450      | 30,194         | 13,225           | 30,194         | 13,225           |

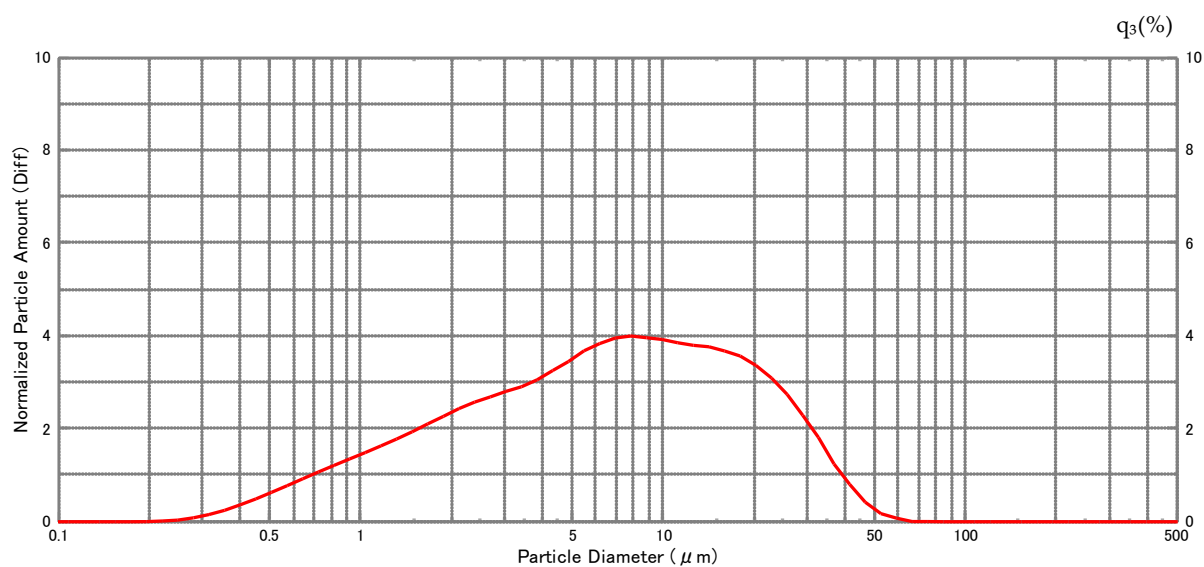


Graf 4.8. Krivulja učestalosti frakcija sitnijih od 63  $\mu\text{m}$  dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 1/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).

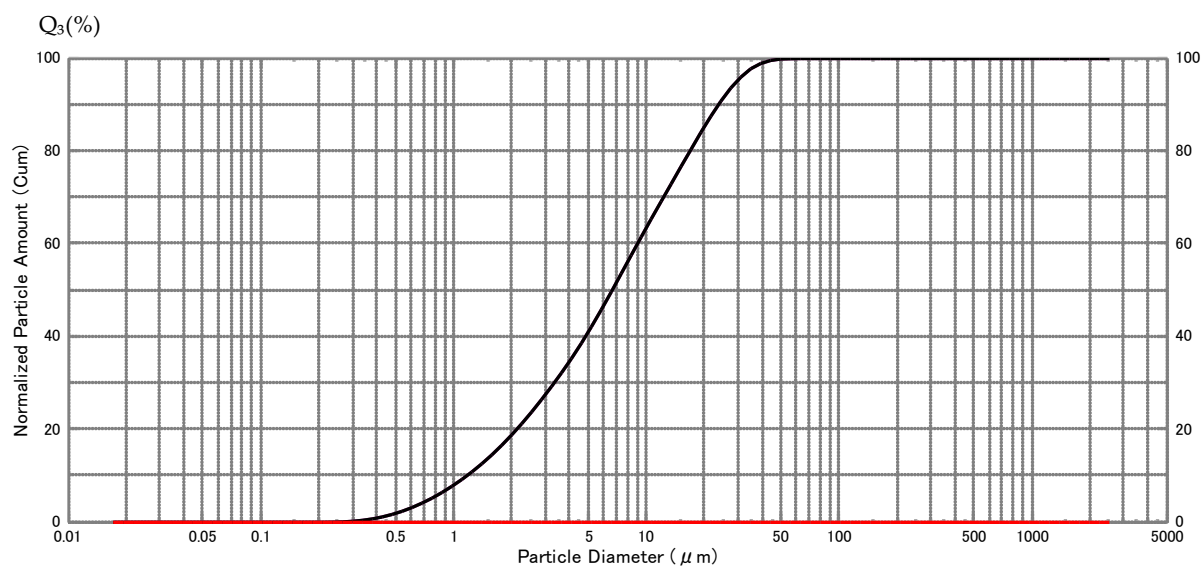




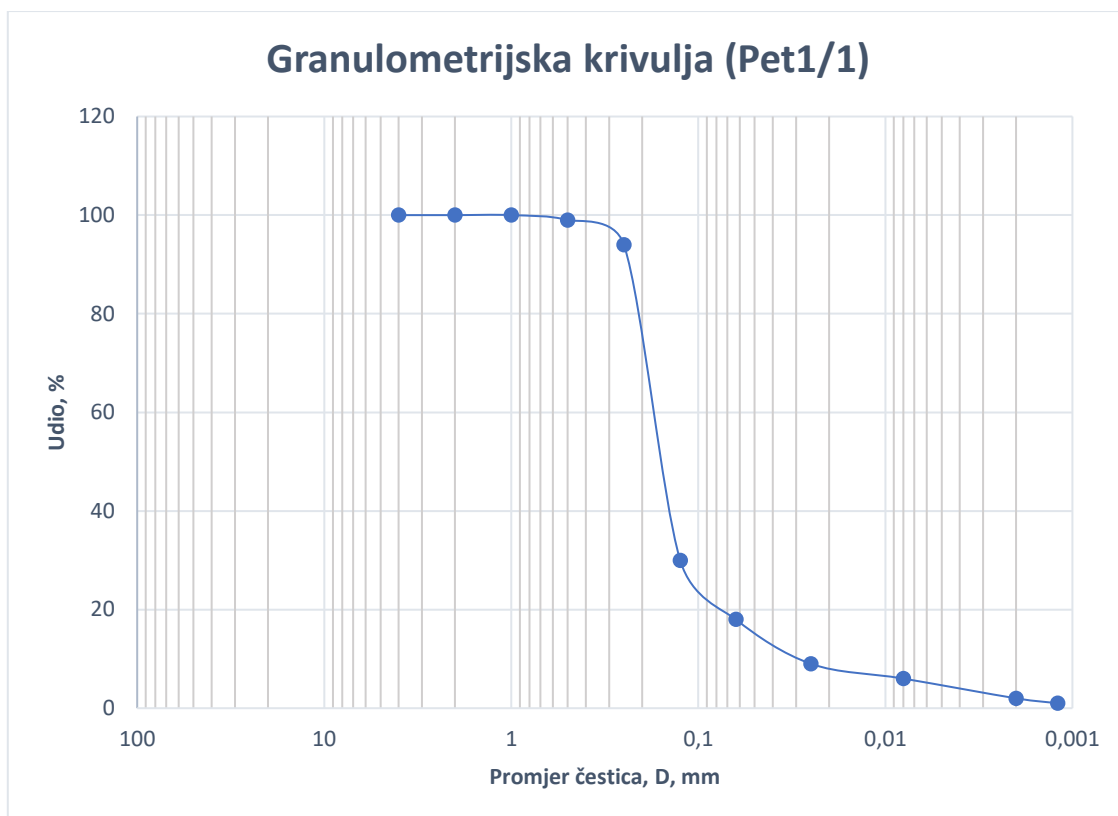
Graf 4.9. Kumulativna granulometrijska krivulja frakcije sitnije od 63 μm dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Pet 1/1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).



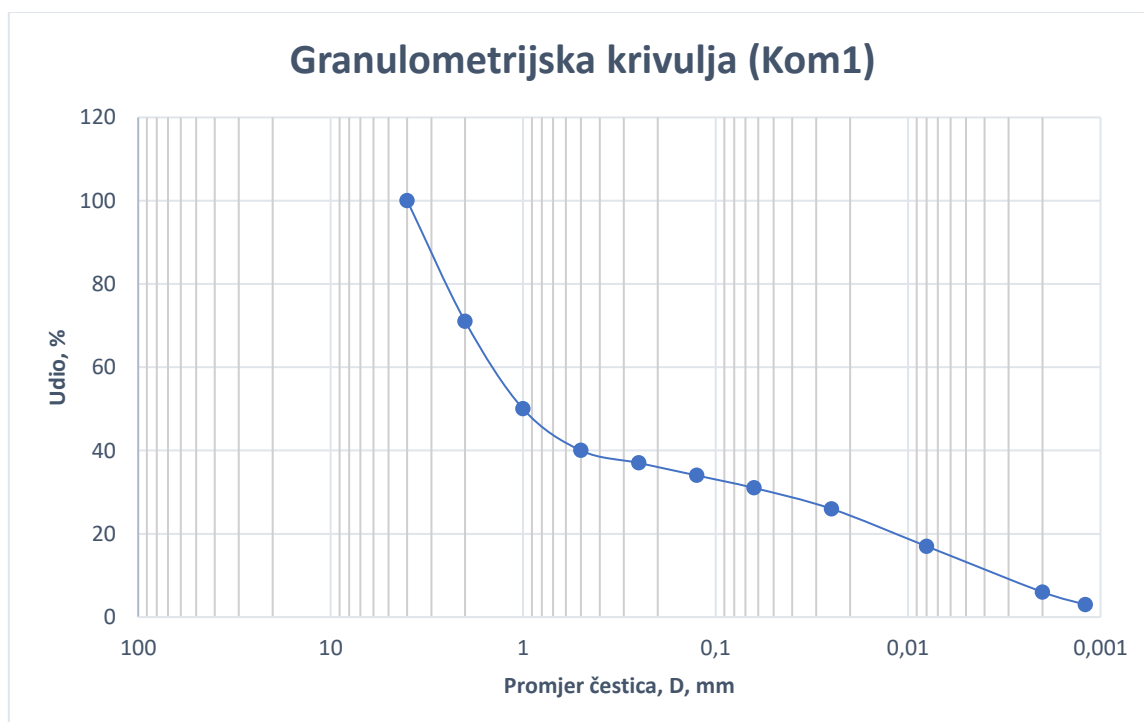
Graf 4.10. Krivulja učestalosti frakcija sitnijih od 63 μm dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Kom 1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).



Graf 4.11. Kumulativna granulometrijska krivulja frakcije sitnije od  $63 \mu\text{m}$  dobivena metodom laserskog difraktometra za uzorak Kom 1. Analiza je napravljena pomoću računalnog programa WingSALD II (verzija 3).



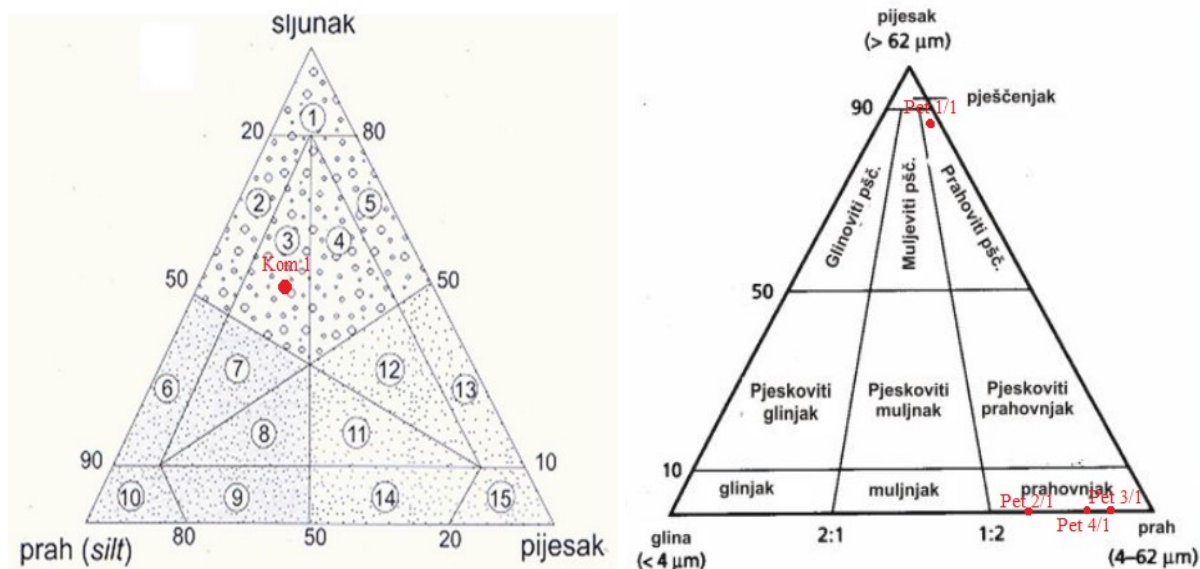
Graf 4.12. Kumulativna krivulja sisanja i metode laserskog difraktometra za uzorak Pet 1/1.



Graf 4.13. Kumulativna krivulja sisanja i metode laserskog difraktometra za uzorak Kom 1.

Tablica 4.4. Rezultati granulometrijskih analiza i granulometrijski parametri po Konti, 1973. i Tuckeru, 2001.

| Granulometrijski sastav (%) |         |         |      |       | Granulometrijski rezultati      |             |
|-----------------------------|---------|---------|------|-------|---------------------------------|-------------|
| UZORAK                      | šljunak | pijesak | prah | glina | opis                            | sortiranost |
| Kom 1                       | 50      | 20      | 27   | 3     | pjeskovito-prahoviti<br>šljunak | loša        |
| Pet 1/1                     | 0       | 87      | 11   | 2     | prahoviti pijesak               | loša        |
| Pet 2/1                     | 0       | 0       | 77   | 23    | prahovnjak                      | loša        |
| Pet 3/1                     | 0       | 0       | 90   | 10    | prahovnjak                      | loša        |
| Pet 4/1                     | 0       | 0       | 83   | 17    | prahovnjak                      | loša        |



Slika 4.7. Prikaz granulometrijskih rezultata istraživanih uzoraka na trokomponentnim dijagramima prema Konti (1973; preuzeto iz Tišljar, 2001) (lijevo) i Tuckeru (2001) (desno).

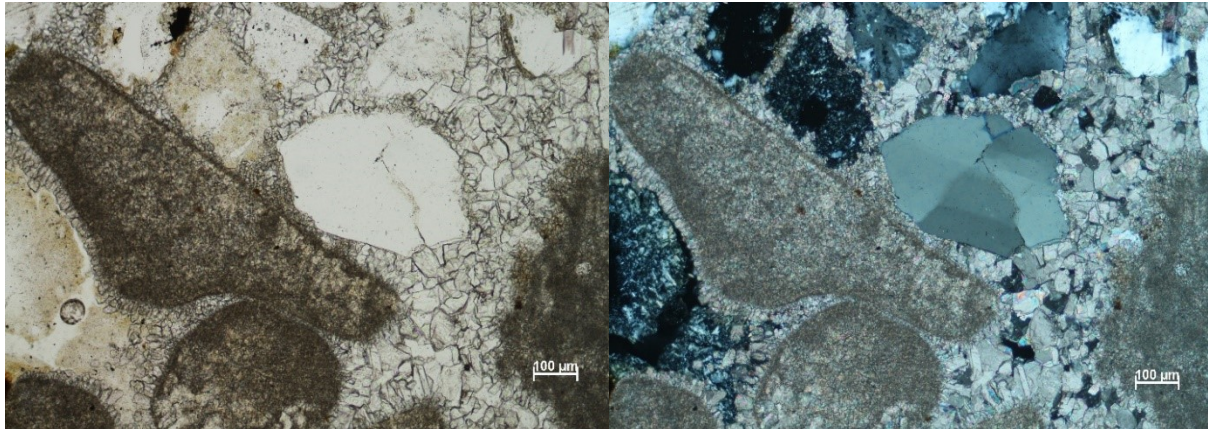
### 4.3. Mineraloško – petrografske analize

#### 4.3.1. Mikroskopska analiza pješčenjaka

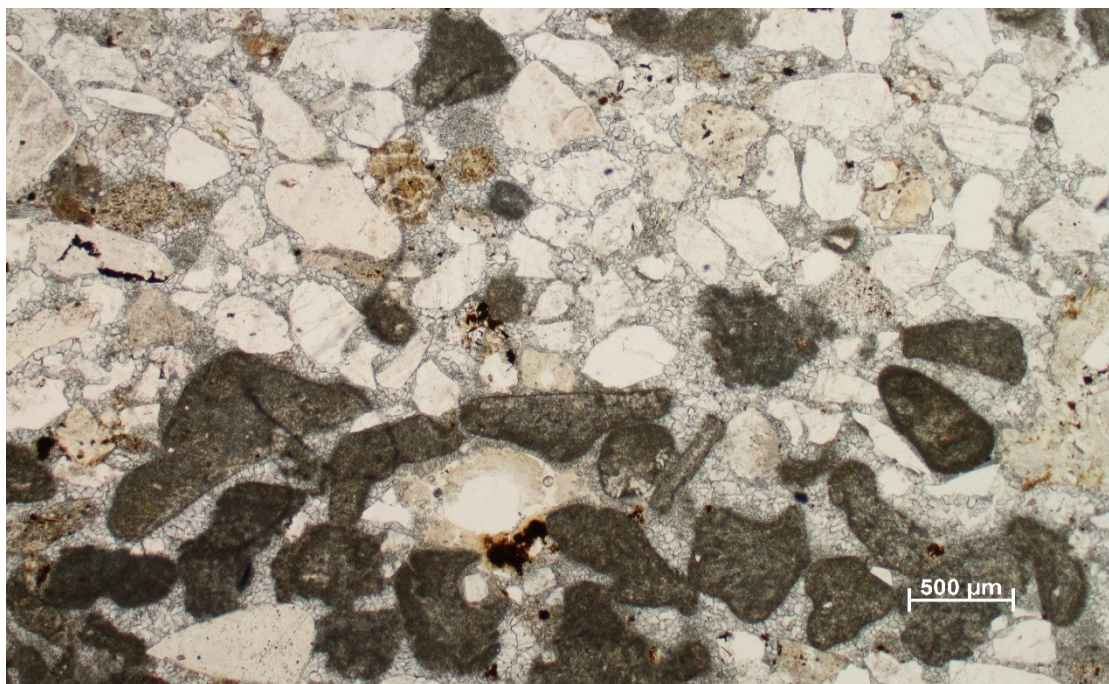
Mikroskopski je analiziran uzorak pješčenjaka Pet 1/2. Uzorak ima klastičnu strukturu, a vezivo je kalcitni mozaični cement (Sl. 4.8.). Čestice u uzorku su slabo zaobljene do uglate, a kontakt među njima je točkast do tangencijalan. Sortiranost čestica prema vizualnoj procjeni je srednje dobra do dobra. Uzorak se sastoji od kvarca, litičnih čestica te minerala grupe feldspata. Monokristalnog kvarca ima 44%, polikristalnog kvarca 20% i litičnih čestica 33%, dok udio feldspata, od kojih su većina plagioklasi, iznosi 3 %. U sastavu litičnih čestica determinirani su rožnjaci i karbonatne čestice (Sl. 4.8.). Prosječna veličina siliciklastičnih



čestica je oko 500  $\mu\text{m}$  dok su karbonatne čestice nešto veće i prosječne su veličine od oko 640  $\mu\text{m}$ . Vidljive su dvije vrste lamina koje se međusobno izmjenjuju. Tamnije lamine su građene od karbonatnih čestica dok su svjetlije građene od siliciklastičnih čestica, uglavnom kvarca (Sl. 4.9.). Prema QFL dijagramu (PETTIJOHN i sur., 1973) ovaj uzorak spada u litoarenite.



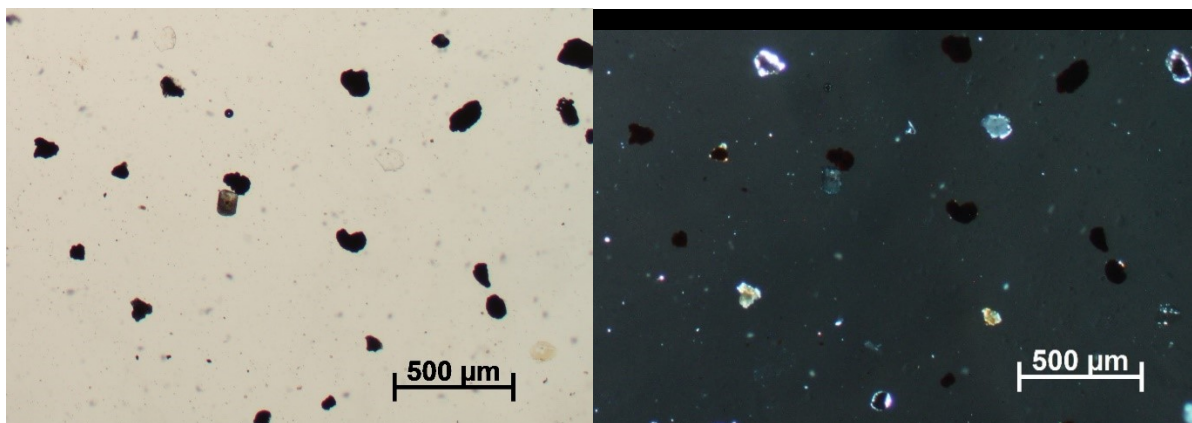
*Slika 4.8. Mikrofotografija uzorka pješčenjaka tipa litoarenita Pet 1/2. Na slici se vide siliciklastične čestice kvarca i rožnjaka te krupnije čestice karbonatnih stijena vezane mozaičnim sparitnim kalcitnim cementom. Slika lijevo snimljena bez analizatora, a slika desno s analizatorom.*



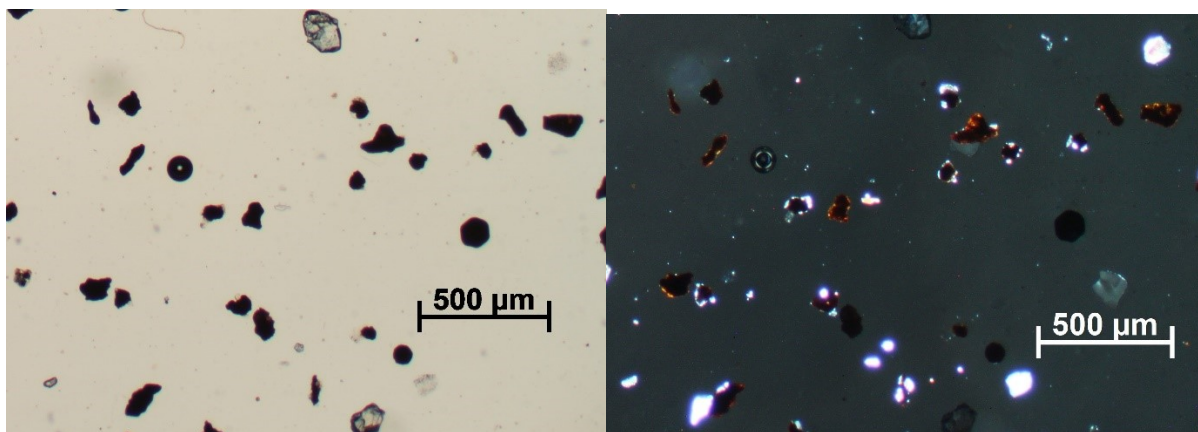
*Slika 4.9. Izmjena svjetlih i tamnih lamina u mikroskopskom izbrusku uzorka Pet 1/2.*

#### 4.3.2. Analiza teških minerala

Analiza zajednice teških minerala napravljena je iz dva uzorka koji su dobiveni procesom separacije iz frakcija veličine 63-125  $\mu\text{m}$ . Dobiveni rezultati za svaki pojedini uzorak prikazani su u tablici 4.5. U uzorcima prevladavaju opaki minerali, značajno su zastupljeni prozirni teški minerali, dok je udio listićavih minerala, klorita i tinjaca, znatno niži (Sl.4.10., 4.11. i 4.12.).

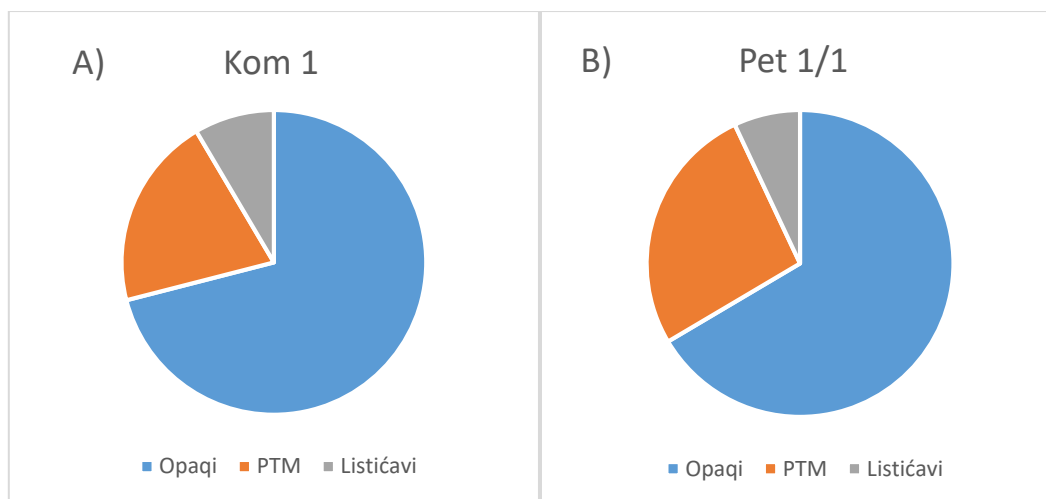


Slika 4.10. Mikrofotografija teške mineralne frakcije uzorka Pet 1/1 na kojoj se vidi dominacija opakih minerala u mineralnoj zajednici. Bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).



Slika 4.11. Mikrofotografija teške mineralne frakcije uzorka Kom 1 na kojoj se vidi dominacija opakih minerala u mineralnoj zajednici. Bez analizatora (lijevo) i s analizatorom (desno).



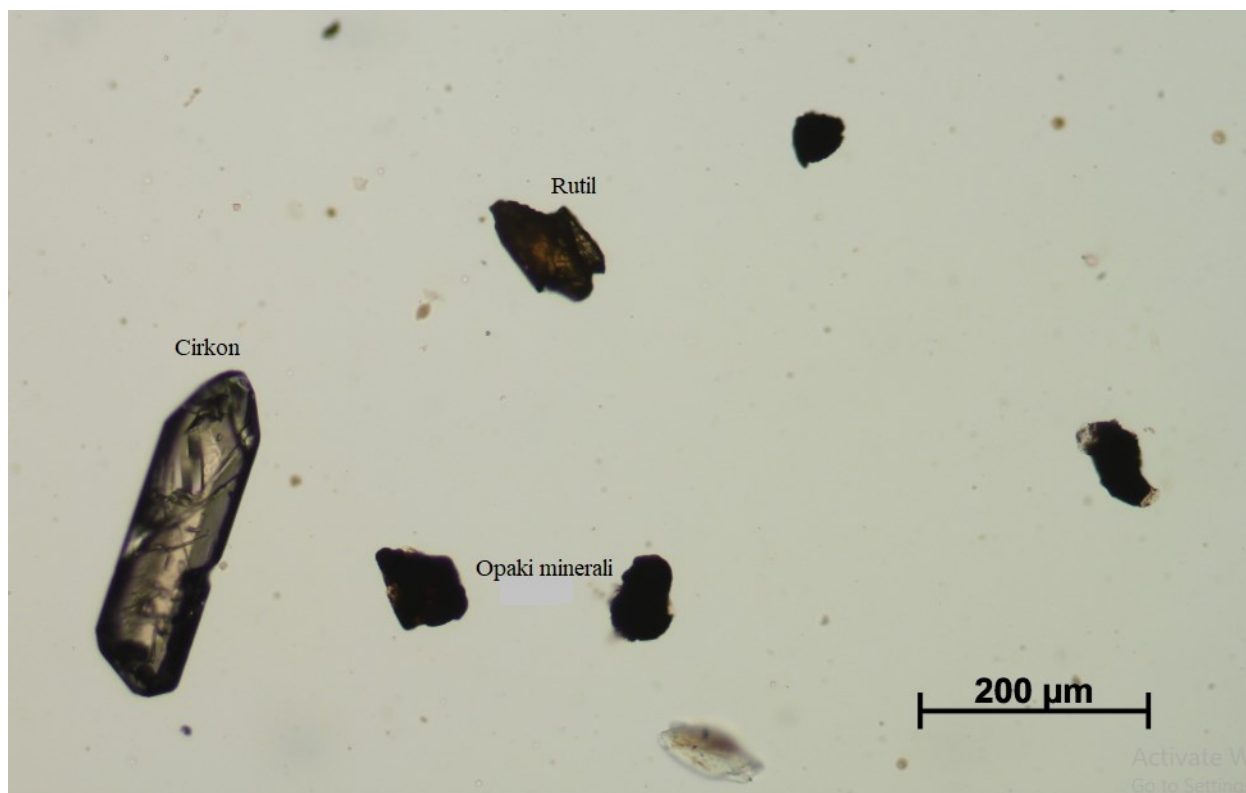


Slika 4.12. Udio opakih minerala, prozirnih teških minerala i listićavih minerala (klorit i tinjci) u uzorcima.

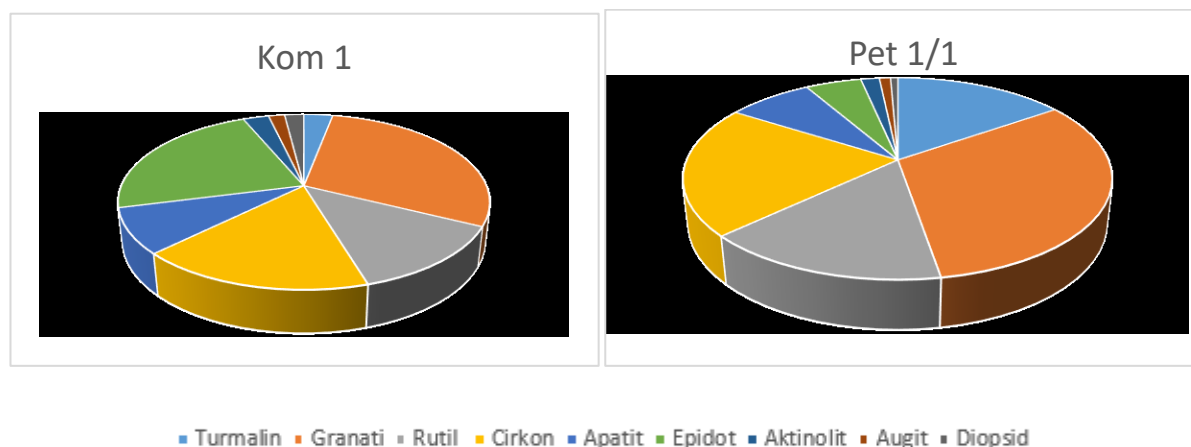
Tablica 4.5. Tablični prikaz analiza zajednice teških minerala. PTM-prozirni teški minerali.

|                               | Kom-1 | Kom-1 (%) | Pet 1/1 | Pet 1/1 (%) |
|-------------------------------|-------|-----------|---------|-------------|
| TEŠKA MINERALNA FRAKCIJA      |       |           |         |             |
| Opaqi                         | 142   | 71        | 133     | 67          |
| PTM                           | 41    | 21        | 53      | 26          |
| Listićavi                     | 17    | 8         | 14      | 7           |
| Ukupno                        | 200   | 100       | 200     | 100         |
| PROZIRNI TEŠKI MINERALI (PTM) |       |           |         |             |
| Turmalin                      | 2     | +         | 46      | 16          |
| Granati                       | 87    | 38        | 96      | 33          |
| Rutil                         | 19    | 8         | 44      | 15          |
| Cirkon                        | 38    | 17        | 60      | 21          |
| Apatit                        | 9     | 4         | 23      | 8           |
| Epidot                        | 70    | 31        | 10      | 3           |
| Aktinolit                     | 1     | +         | 4       | 2           |
| Augit                         | 2     | +         | 2       | +           |
| Diopsid                       | 0     | +         | 2       | +           |
| Ukupno                        | 228   | 100       | 287     | 100         |

U zajednici prozirnih teških minerala (PTM) u oba analizirana uzorka uglavnom se pojavljuju iste skupine prozirnih teških minerala, ali u drugačijim omjerima (Tab. 4.5; Sl. 4.12 i Sl. 4.13). U uzorku Pet 1/1 najzastupljeniji su granati, rutil, cirkon, turmalin i apatit dok se još pojavljuju epidot (zoisit), aktinolit, augit i diopsid. U uzorku Kom 1 najzastupljeniji su granati, epidot (zoisit) i rutil dok se još pojavljuju apatit i augit (Tablica 4.5.).



Slika 4.13. Zajednica najčešćih minerala u promatranim uzorcima: cirkona i rutila.

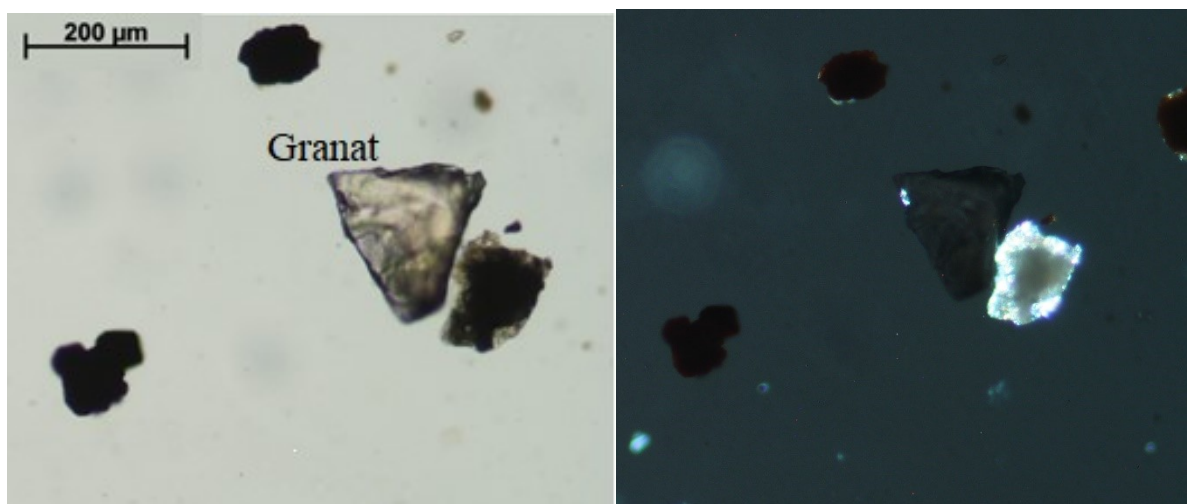


Slika 4.14. Grafički prikaz rezultata analize zajednica prozirnih teških minerala u uzorcima Kom 1 i Pet 1/1..

## Opis važnijih teških minerala

### Granati

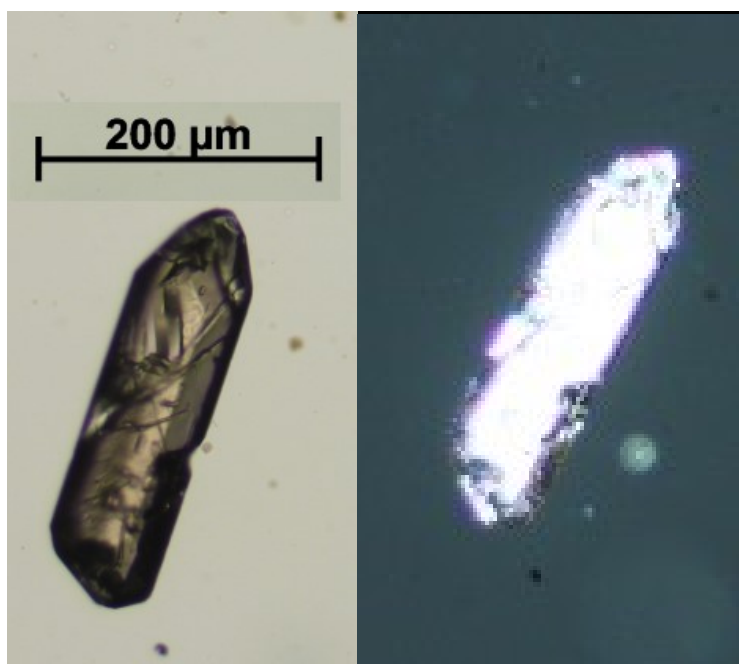
Granati se u oba uzorka pojavljuju u velikim količinama gdje čini 38, odnosno 33 % prozirnih teških minerala (Tab. 4.5.). Visokog su reljefa i pokazuju šagren gdje se najčešće pojavljuju alotriomorfna zrna. Granati su izotropni minerali, pa su s uključenim analizatorom uvijek tamni. Uglavnom se pojavljuju kao bezbojni, rjeđe crvenkasti ili smeđi (Sl.4.15.).



*Slika 4.15. Zrno granata bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Pet 1/1.*

### Cirkon

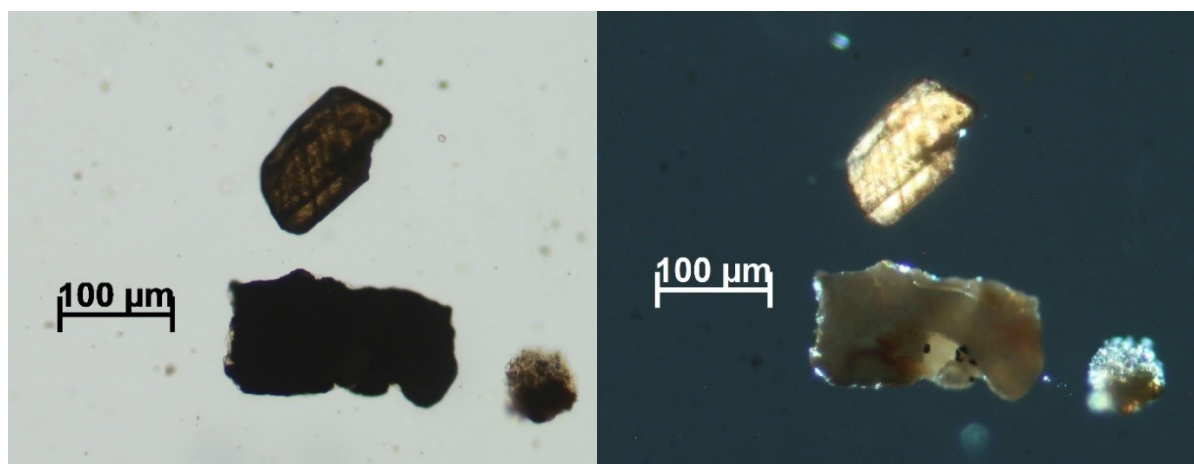
Cirkon se u uzorcima također pojavljuje u velikim količinama gdje u uzorku Kom1 čini 17, a u Pet 1/1 21 % prozirnih teških minerala (Tab 4.5.). U uzorcima se često pojavljuju alotriomorfna zrna dok su vrlo rijetka hipidiomorfna zrna. Prepoznatljiv je po izrazito visokom reljefu i debelom crnom obrubu oko zrna (Sl. 4.16.). Uglavnom je bezbojan ili smeđ, a interferira u bojama višeg reda koje mogu biti prekrivene vlastitom bojom (Sl. 4.16.).



*Slika 4.16. Zrno cirkona bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Kom 1.*

## Rutil

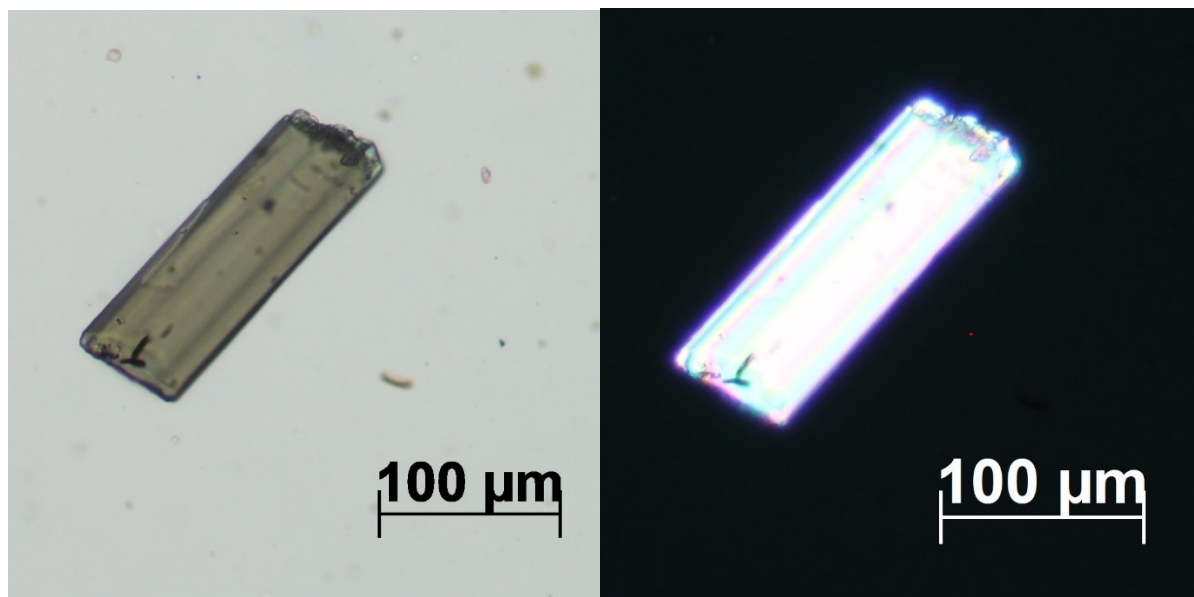
Rutil je zastupljen u oba analizirana uzorka gdje u uzorku Kom 1 čini 8 % prozirnih teških minerala, odnosno 15 % u uzorku Pet 1/1 (Tab 4.5.). Javlja se u izduženim alotriomorfim oblicima. Prepoznatljiv je po karakterističnoj crvenoj boji koja često pokazuje slab pleokroizam (Sl. 4.17.). Interferencijske boje su gotovo uvijek prekrivene vlastitom bojom.



*Slika 4.17. Zrna rutila bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Pet 1/1.*

## Turmalin

Pojavljuje se u uzorku Pet 1/1 gdje čini 15% zajednice prozirnih teških minerala dok se u uzorku Kom 1 pojavljuje u vrlo malim količinama. Većinom su to idiomorfna zrna (Sl. 4.18.), a rjeđe alotriomorfna. Prepoznatljiv je po izraženom pleokroizmu, najčešće je smeđe boje, a interferira u bojama višeg reda koje su često prekrivene vlastitom bojom. Kod izduženih zrna je vidljivo paralelno potamnjenje.

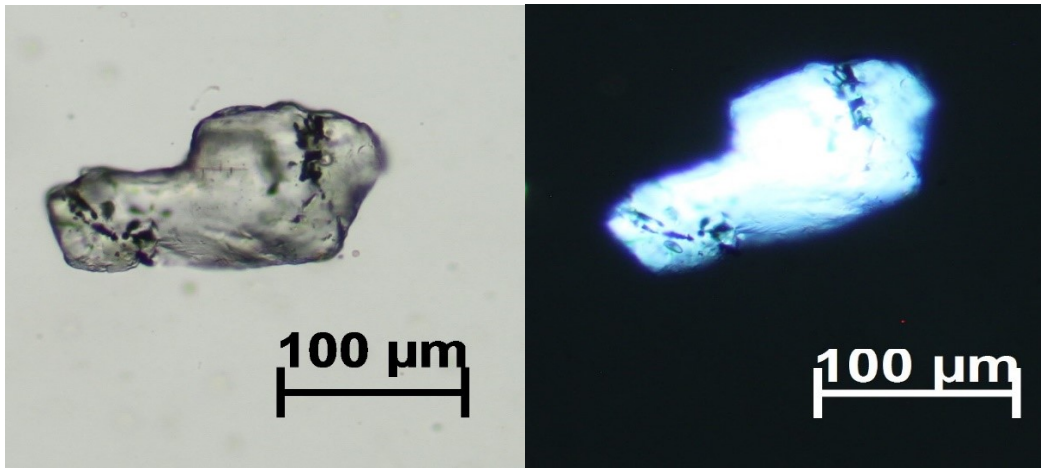


*Slika 4.18. Zrno turmalina bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Pet 1/1.*

## Epidot

U uzorcima su iz grupe epidota utvrđeni epidot, klinozoisit i zoisit. Epidot je prisutan u uzorku Kom 1 gdje ga čini 31 % prozirnih teških minerala dok ga u uzorku Pet 1/1 ima oko 3 % (Tab 4.5.). Zrna epidota su uglavnom alotriomorfna i visokog reljef, obojana su blagim zelenim nijansama koje mogu pokazivati pleokroizam. Interferira u bijeloj boji višeg reda, a može pokazivati i žive boje (Sl. 4.19.).

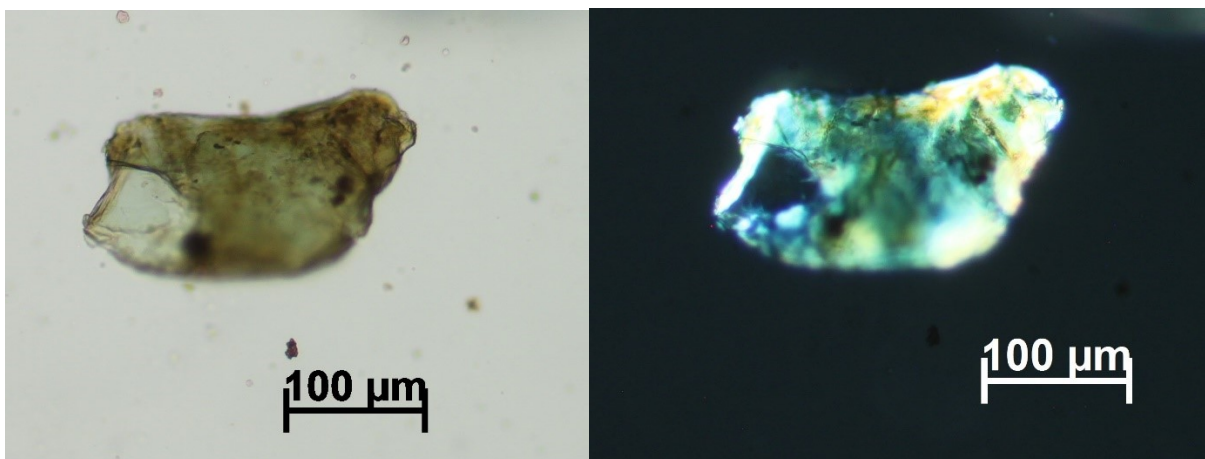




*Slika 4.19. Zrno epidota bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Kom 1.*

### Klorit

Klorit je teški mineral koji pripada u grupu filosilikata. U promatranim uzorcima dolazi u alotriomornim zrnima i čini mali postotak njihovog sadržaja. Najčešće kristalizira u triklinskom sustavu, nešto rjeđe u monoklinskom i rompskom. Uglavnom je zelenkaste boje, rjeđe bezbojan, a interferira u bijeloj do žutoj boji prvog reda (Sl. 4.20.). Može pokazivati slab pleokroizam.



*Slika 4.20. Zrno klorita bez analizatora (lijevo) i s uključenim analizatorom (desno) u uzorku Pet 1/1.*

## 5. RASPRAVA

Rezultati analiza granulometrijskog sastava pokazali su da tri od ukupno pet analiziranih uzoraka pripada skupini pelitnih sedimenata, jedan pripada pijescima i jedan šljuncima (Tab. 4.3). U sastavu uzoraka pelita Pet 2/1, Pet 3/1 i Pet-4/1 s lokaliteta u okolini grada Petrinje dominiraju čestice veličine praha, dok se udio čestica gline kreće između 10% i 23%. Na temelju toga sva tri uzorka imenovana su kao prahovnjak (TUCKER, 2001.). Uzorak Pet 1/1 sadrži više od 80% čestica veličine pijeska pa je određen kao pijesak, dok je uzorak Kom 1 s lokaliteta Komarevo određen kao pjeskovito prahoviti šljunak. Izračunate vrijednosti koeficijenta sortiranoosti pokazuju da su svi analizirani uzorci loše sortirani. Loša sortiranoost obično je pokazatelj kratkog transporta i/ili naglog taloženja klastičnog detritusa.

Kvantitativni mineralni sastav pelitnih sedimenata dobiven XRD analizom cjelovitih neorijetiranih preparata određen prema SCHULTZU (1964) pokazao je da u mineralnom sastavu sva tri uzorka prahovnjaka s lokaliteta u okolini grada Petrinje dominiraju kvarc i minerali glina (Tab. 4.4). Udio kvarca varira u rasponu od 35% u uzorku Pet 3/1 do 66% u uzorku Pet 4/1. Slično tome, udio minerala gline kreće se u rasponu od 34% u uzorku Pet 4/1 do 63% u uzorku Pet 2/1. Osim toga, uzorak Pet 1/3 sadrži i 6% plagioklasa. Analize orijetiranih preparata pokazale su pak da je u svim uzorcima od minerala glina prisutni smektit, illit/muskovit i dobro iskristalizirani kaolinit, dok se vermikulit, loše iskristalizirani kaolinit i klorit javljaju smo u nekim uzorcima (Tab. 4.4).

Utvrđeni mineralni sastav pelitnih sedimenata Viviparus naslaga Banovine ukazuje da je većina pelitnog detritusa najvjerojatnije detritičnog porijekla. Kvarc kao najrezistentniji petrogeni mineral mogao bi biti porijeklom iz različitih kiselih magmatskih stijena i gnajseva ili je porijeklom iz starijih sedimenata što znači da je prešao više ciklusa pretaložavanja. Klorit i illit nepravilne unutrašnje građe mogli su nastati izravno iz slabije trošenih intruziva i metamorfnih stijena, dok se postanak smektita može vezati uz kemijsko trošenje u srednje humidnom klimatskim uvjetima ili uz lokalno povećanje vulkanske aktivnosti (CHAMLEY, 1989.). Kako nije poznato da je tijekom pliocena na širem području Banovine zabilježena vulkanska aktivnost (ŠIKIĆ i sur., 1979), za pretpostaviti je da je postanak smektita povezan s pretaloživanem iz starijih stijena, te je mogao nastati kao produkt trošenja u humidnim klimatskim uvjetima. Upravo takve klimatske uvijete utvrdili su MANDIĆ i sur. (2015) opisujući Viviparus naslage na prostoru Savske depresije. Poznato je da na području JZ dijela Panonskog bazena za vrijeme starijeg i srednjeg miocena bila intenzivna vulkanska aktivnost

(BASCH, 1983; ŠIKIĆ i sur, 1979; ŠIKIĆ, 1995; JAMIČIĆ i sur., 1986) Kaolinit također nastaje kao produkt trošenja u humidnoj klimi te je indikator hidrotermalne aktivnosti (ŠIKIĆ i sur., 1979). Vermikulit se u uzorcima pojavljuje u vrlo malim količinama i mogao je nastati kao produkt trošenja bazičnih stijena. Vermikuliti najčešće nastaju u semiaridnoj klimi na terenima sa smanjenom drenažom. Mogu predstavljati i međuprodukt trošenja feromagnezijskih minerala u kaolinit u ultrabazičnim stijenama. U sastavu pješčanog detritusa s lokaliteta u okolini Petrinje (uzorak Pet1/2) prevladavaju čestice monokristalnog i polikristalnog kvarca te litične čestice među kojima su najzastupljeniji rožnjaci i fragmenti starijih karbonatnih stijena. Ovakav sastav pješčanog detritusa ukazuje da se radi o mineraloški relativno zreloom pješčenjaku čiji detritus potječe iz starijih siliciklatičnih i karbonatnih sedimentnih stijena. Sastav zajednice teških minerala u pješčanom detritusu promatranih Viviparus slojeva također ukazuje na litološku složenost izvorišnih područja. U oba promatrana uzorka prevladavaju opaki minerali koji bi originalno mogli biti porijeklom iz starijih magmatskih stijena. Značajno prisustvo granata i epidota u zajednici prozirnih teških minerala ukazuje da je dio detritusa mogao nastati pretaložavanjem najmlađih miocenskih sedimenata iz podloge Viviparus naslaga. Naime, upravo je ta mineralna zajednica karakteristična za sedimente gornjeg miocena na čitavom prostoru JZ dijela Panonskog bazenskog sustava (ŠIMUNIĆ i ŠIMUNIĆ, 1987; KOVAČIĆ i sur., 2004; KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006). Iz istih stijena najvjerojatnije potječu i zaobljena zrna najrezistentnijih prozirnih teških minerala cirkona i rutila. Turmalin ima vrlo široku rasprostranjenost te se uglavnom pojavljuje u pegmatitima i granitima, a može doći u metamorfnim stijenama kao i u nekim sedimentnim stijenama. Nezaobljena zrna rutila i cirkona najčešće dolaze iz metamorfnih stijena kao što su gnajs i amfibolit dok se nešto rjeđe pojavljuju u kiselim magmatskim stijenama i pegmatitima (MANGE i MAURER, 1992).

Sastav klastičnog detritusa u nekom taložnom prostoru prvenstveno ovisi o sastavu izvorišnih stijena, a taj je sastav ovisan o geotektonskom smještaju izvorišnih područja. Međutim, modalni sastav detritusa gotovo nikad ne predstavlja direktni odraz sastava stijena iz kojeg je detritus nastao. Brojni su čimbenici koji modificiraju sastav, a najčešći su transport, taloženje i dijageneza gdje su još važni reljef i klima područja (BASU, 1985). Topla i vlažna klima te ravan teren pogoduju kemijskim promjenama nestabilnih minerala dok suha klima i strm teren pogoduju fizičkom trošenju stijena i minerala. Istraživani prostor sjeverozapadnog dijela Banovine pripada rubnom prostoru Panonskog bazena pa bi detritus istraživanih Viviparus naslaga mogao potjecati s planinskih lanaca koji okružuju Panonski bazen kao što

su Alpe i Dinaridi, ali isto tako s lokalno izdignutih blokova unutar samog bazena kao što su to primjerice Petrova i Zrinska gora na Banovini, Medvednica, Moslavačka gora, Žumberak i Slavonske planine. Vrlo loša sortiranost promatranih pijesaka nam ukazuje na kratak transport detritusa. Podaci dobiveni prijašnjim istraživanjima pokazali su da je detritus Banovine taložen u pliocenu donosan iz svih smjerova osim s jugoistoka jer se tamo nalazi Savska depresija (KUREČIĆ, 2017).

Prema svim dobivenim rezultatima najvjerojatnije je da je klastični detritus *Viviparus* slojeva nastao u tektonski složenom i litološki heterogenom izvorišnom području. Sama izvorišta nalazila su se relativno blizu istraživanog područja Banovine. Najveći dio detritusa nastao je pretaložavanjem najmlađih miocenskih pijesaka čiji je postanak vezan uz trošenje raznovrsnih stijena u Alpama i Zapadnim Karpatima (KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006) i njihovo taloženje u JZ dijelu Panonskog bazena. Uslijed inverzije bazena krajem miocena (TOMLJENović i CSONTOS, 2001), ti su pijesci bili izdignuti i tijekom pliocena pretaloženi u rubne dijelove jezera Slavonija (TOMLJENović i CSONTOS, 2001; KOVAČIĆ i GRIZELJ, 2006; MANDIĆ i sur., 2015, KUREČIĆ, 2017;). Karbonatni detritus najvjerojatnije je porijeklom iz karbonatnih mezozojskih stijena široko rasprostranjenih na obližnjim planinama kao što su Žumberak i Medvednica (ŠIMUNIĆ i ŠIMUNIĆ, 1987). Manji dio detritusa mogao bi biti porijeklom iz krednih pješčenjaka Banovine, kao i iz metamorfnih i magmatskih stijena iz jezgara okolnih planina kao što su Medvednica i Moslavačka gora ili s Banovine.

## 6. ZAKLJUČAK

Na temelju terenskog istraživanja i svih opisanih laboratorijskih i kabinetskih radova zaključujemo sljedeće:

U mineralnom sastavu prahovnjaka dominiraju kvarc i minerali glina dok u pješčanom detritusu prevladavaju prevladavaju čestice monokristalnog i polikristalnog kvarca te litične čestice među kojima su najzastupljeniji rožnjaci i fragmenti starijih karbonatnih stijena.

Od minerala glina u svim uzorcima se pojavljuju smektit, illit, muskovit, kaolinit dok se samo u nekim pojavljuju vermikulit i klorit.

Od teških minerala u uzorcima prevladavaju granati, rutil, cirkon, turmalin i minerali grupe epidota dok se još pojavljuju apatit, muskovit, aktinolit, augit i diopsid. Opaki minerali i većina teških minerala potječu iz starijih magmatskih stijena.

Strukturna nezrelost i loša sortiranost analiziranih uzoraka ukazuje na relativno kratak transport materijala i/ili naglo taloženje, a njegov modalni sastav pokazatelj je da su najznačajnije izvorišne stijene bili rožnjaci/radiolariti, kvarcit, magmatske stijene, i karbonatne sedimentne stijene.

Klastični detritus Viviparus slojeva je nastao u tektonski složenom i litološki heterogenom izvorišnom području. Sama izvorišta nalazila su se relativno blizu istraživanog područja Banovine. Najveći dio detritusa nastao je pretaložavanjem najmlađih miocenskih pijesaka čiji je postanak vezan uz trošenje raznovrsnih stijena u Alpama i Zapadnim Karpatima, a njihovo taloženje u JZ dijelu Panonskog bazena.

Karbonatni detritus najvjerojatnije je porijeklom iz karbonatnih mezozojskih stijena široko rasprostranjenih na obližnjim planinama kao što su Žumberak i Medvednica. Manji dio detritusa mogao bi biti porijeklom iz krednih pješčenjaka Banovine, kao i iz metamorfnih i magmatskih stijena iz jezgara okolnih planina kao što su Medvednica i Moslavačka gora ili s Banovine.



## 7. LITERATURA

- BASCH, O. (1983a): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Ivanić Grad.- Inst. za geol. istraž., Zagreb, Sav. geol. zavod, 66 str., Beograd.
- BASU, A. (1985): Influence of Climate and Relief on Compositions of Sands released at Source Areas.- In: Provenance of Arenites (Ed. G.G. Zuffa), Reidel Publ. Comp., 1-18, Boston.
- CHAMLEY, H. (1989): Clay sedimentology.- Springer-Verlag. Berlin, 623 str
- COHEN, K.M., FINNEY, S.M., GIBBARD, P.L., FAN, J.-X. (2013): The ICS International Chronostratigraphic Chart.- Episodes, 36(3), 199-204.
- ĆORIĆ, S., PAVELIĆ, D., RÖGL, O., VRABAC, S., AVANIĆ, R., VRANJKOVIĆ, A. (2009): Revised middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin system, Central Paratethys).- Geologia Croatica, 62, 31–43.
- GAUDENYI, T., NENADIĆ, D., STEJIĆ, P., JOVANOVIĆ, M. i BOGIČEVIĆ, K. (2015): The stratigraphy of the Serbian Pleistocene Corbiculabeds.– Quatern. Int., 357, 4–21.
- GRIM, R.E. I GUVEN, N. (1978): Bentonites-geology, Mineralogy, Properties and Uses.- En: Developments of Sedimentology Vol. 24.256 pages. Elsevier Scientific Publishing Company.
- GRIZELJ, A. (2008): Mineraloške i geokemijske značajke miocenskih pelitnih sedimenata jugozapadnog dijela Panonskog bazena.– Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 192 str.
- GRIZELJ, A., TIBLJAŠ, D. i KOVAČIĆ, M. (2007): Mineralogy and geochemistry of Upper Miocene pelitic sediments of Zagorje Basin (Croatia): Implication for evolution of Pannonian Basin.– Geologica Carpathica, 58/3, 263-276.
- HARZHAUSER, M. i MANDIC, O. (2008): Neogene lake systems of Central and South-Eastern Europe: Faunal diversity, gradients and interrelations.– Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 260, 417–434.
- HIGH SCORE PLUS, VERSION 4.5 (4.5.0.22741) (2016): PANalytical B.V.. Almeo, The Netherlands.

- HORVÁTH, F. (1993): Towards a mechanical model for the formation of the Pannonian basin.- *Tectonophysics*, 226, 333-357.
- HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2009a): Geološka karta Republike Hrvatske, M 1:300.000, Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.
- HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT (2009b): Tumač geološke karte Republike Hrvatske, M 1:300.000, Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.
- JAMIČIĆ, D., BRKIĆ, M., CRNKO, J., VRAGOVIĆ, M. (1986): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Orahovica.- *Inst. za geol. istraž.*, Zagreb, *Sav. geol. zavod*, 72 str., Beograd.
- KOVAČIĆ, M., GRIZELJ, A. (2006): Provenance of the Upper Miocene clastic material in the southwestern part of the Pannonian Basin.– *Geologia Carpathica*, 57, 495-510.
- KOVAČIĆ, M., ZUPANIČ, J., BABIĆ, LJ., VRSALJKO, D., MIKNIĆ, M., BAKRAČ, K., HEĆIMOVIĆ, I., AVANIĆ, R., BRKIĆ, M. (2004): Lacustrine basin to delta 142 evolution in the Zagorje Basin, a Pannonian sub-basin (Late Miocene: Pontian, NW Croatia).–*Facies*, 50, 19-33.
- KUREČIĆ, T. (2017): Sedimentologija i paleoekologija pliocenskih *Viviparus* slovjewa Vukomeričkih gorica.– *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, 153 str.
- MAGYAR, I., GEARY, D. H. & MÜLLER, P. (1999): Palaeogeographic evolution of the Late Miocene Lake Pannon in Central Europe.– *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 147, 151-167.
- MANDIĆ, O., DE LEEUW, A., BULIĆ, J., KUIPER, K., KRIJGSMAN, W. i JURIŠIĆ-POLŠAK, Z. (2012): Paleogeographic evolution of the Southern Pannonian Basin: 40Ar/ 39Ar age constraints on the Miocene continental series of Northern Croatia.– *Int. J. Earth Sci.*, 101, 1033–1046.
- MANDIĆ, O., KUREČIĆ, T., NEUBAUER, T.A., HARZHAUSER, M. (2015): Stratigraphic and paleogeographic significance of lacustrine mollusks from the Pliocene *Viviparus* beds in central Croatia.– *Geologia Croatica : journal of the Croatian Geological Survey and the Croatian Geological Society.*, 68, 179-207.

- MANGE, M. A. i MAURER, H. F. W. (1992): Heavy Minerals in Colour.— Chapman i Hall, London, 151 p.
- MILEUSNIĆ, M (2007): Podrijetlo, uvjeti nastanka i sastav glinovitih naslagataloženih tijekom aptsko-albske emerzije u Istri, 161 str.
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R. C. JR. (1997): X-ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University press. Oxford, 105p.
- MÜLLER, P., GEARY, D.H. i MAGYAR, I. (1999): The endemic molluscs of the Late Miocene Lake Pannon: their origin, evolution, and familylevel taxonomy.— *Lethaia*, 32, 47–60.
- NEUBAUER, T.A., HARZHAUSER, M., KROH, A., GEORGOPOULOU, E., MANDIC, O. (2014a): Replacement names and nomenclatural comments for problematic species-group names in Europe's Neogene freshwater Gastropoda.— Part 2. *ZooKeys*, 429, 13–46.
- NEUBAUER, T.A., HARZHAUSER, M., KROH, A., GEORGOPOULOU, E. i MANDIC, O. (2015): A gastropod-based biogeographic scheme for the European Neogene freshwater systems.— *Earth-Sci. Rev.*, 143, 98–116.
- NEUMAYR, M. i PAUL, C.M. (1875): Congerien- und Paludienschichten Slavoniens und deren Faunen. Ein Beitrag zur Descendenz-Theorie.— *Abh. k. k. Geol. R.-A.*, 7, 1–106.
- PAVELIĆ, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System.— *Basin Res.*, 13, 359–376.
- PAVELIĆ, D i KOVAČIĆ, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia) : A review // *Marine and petroleum geology*, 91
- PAVELIĆ, D., AVANIĆ, R., KOVAČIĆ, M., VRSALJKO, D. i MIKNIĆ, M. (2003): An Outline of the Evolution of the Croatian Part of the Pannonian Basin System.— In: Evolution of Depositional Environments from the Paleozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin (Eds. I. Vlahović i J. Tišljär), Field Trip Guidebook, 22, IAS, 155–162.
- PDF-4/Minerals (2020): International Centre for Diffraction Data. SN: MIND 200133-4545.

- PETTIJOHN, F.J., POTTER, P.E. and SIEVER, R. (1973): Sand and Sandstones. Springer Verlag, New York
- PIKIJA, M. (1987b): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Sisak.— Inst. za geol. istraž., Zagreb, Inst. za geol., Sarajevo, Sav. geol. zavod, Beograd.
- PILLER, W.E., HARZHAUSER, M. (2005): The myth of the brackish Sarmatian Sea.— Terra Nova, 17, 450–455.
- ROYDEN, L.H. (1988): Late Cenozoic Tectonics of the Pannonian Basin System.— In: The Pannonian Basin. A study in Basin Evolution (Eds. L.H. Royden & F. Horváth), AAPG Mem., 45, 27-48, Tulsa
- RÖGL, F. i STEININGER, F.F. (1984): Neogene Paratethys, Mediterranean and Indopacific seaways.— In: Fossils and Climate (Ed. P. Brenchley), John Wiley & Sons, 171-200, New York.
- RÖGL, F. (1996a): Migration pathways between Africa and Eurasia—Oligocene— Miocene.— Paleogeography, 10, 23–26.
- RÖGL, F. (1996b): Stratigraphic correlation of the Paratethys Oligocene and Miocene.— Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie-und Bergbaustudenten Österreichs 41, 65–73.
- SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale.— U. S. Geological Survey Professional Paper, 391–C, 31 p.
- SLOVENEČ, D. & BERMANEC, V. (2003) *Sistematska mineralogija - mineralogija silikata*. Zagreb, Denona.
- STARKEY, H. C., BLACKMON, P. D. & HAUFF, P. L. (1984): The Routine Mineralogical Analysis of Clay-Bearing Samples. U. S. Geological Survey Bulletin 1563, 31 p.
- STEVANOVIĆ, P., NEVESSKAYA, L.A., MARINESCU, F., SOKAČ, A. i JÁMBOR, Á. (1990): Chronostratigraphie und Neostatotypen. Neogen der Westlichen (“Zentrale”) Paratethys, Bd. VIII, Pl1. Pontien.— Verlag der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften und Künste und der Serbischen Akademie der Wissenschaften und Künste, Zagreb, Beograd, 952 p.

- ŠIKIĆ, K. (1995): Prikaz geološke građe Medvednice.- U: Geološki vodič Medvednice (Ur. K. Šikić), Institut za geološka istraživanja, INA-Industrija nafte, 31-40, Zagreb.
- ŠIMUNIĆ, AN. i ŠIMUNIĆ, AL. (1987): Rekonstrukcija neotektonskih zbivanja u sjeverozapadnoj Hrvatskoj na temelju analize pontskih sedimenata.- Rad Jugosl. akademije znanosti i umjetnosti, 431, 155-177, Zagreb.
- ŠIKIĆ, K., BASCH, O. i ŠIMUNIĆ, AN. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Zagreb.- Inst. za geol. istraž., Zagreb, Sav. geol. zavod, 81 str., Beograd.
- TIŠLJAR, J. (2001): Sedimentologija karbonata i evaporita. Institut za geološka istraživanja – Zagreb, Zagreb, 375 str.
- TOMLJENović, B. i CSONTOS, L. (2001): Neogene-Quaternary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko zagorje and Karlovac Basin, Croatia).-Geol. Rundschau, 90, 560-578.
- TUCKER, M.E. (2001): Sedimentary Petrology.-Blackwell Sci. Publ, Oxford, 261 str. prijevod
- Medunić, G. (2008): Petrologija sedimenata.-AZP Grafis, Samobor, 261 str.
- VRŠALJKO, D., HEĆIMOVIĆ, I., AVANIĆ, R. (2007): Miocene deposits of Northern Croatia. In: 9th International Symposium on Fossil Algae – Croatia 2007, Field Trip Guidebook, 143-153, Croatian Geological Survey, Zagreb.
- VRKLJAN, M., 2006. Optička mineralogija za studente geološkog inženjerstva (skripta za internu upotrebu). Zagreb: Rudarsko-geološko naftni fakultet.

#### MREŽNI IZVORI:

URL 1: <https://www.google.com/maps>

URL 2: [https://www.hgi-cgs.hr/Katalog\\_opreme.pdf](https://www.hgi-cgs.hr/Katalog_opreme.pdf)

URL 3: <http://domovina333.blogspot.com/2018/01/svjedoci-panonskog-mora.html>.