

Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji, u Istri

Hećej, Nina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:601418>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

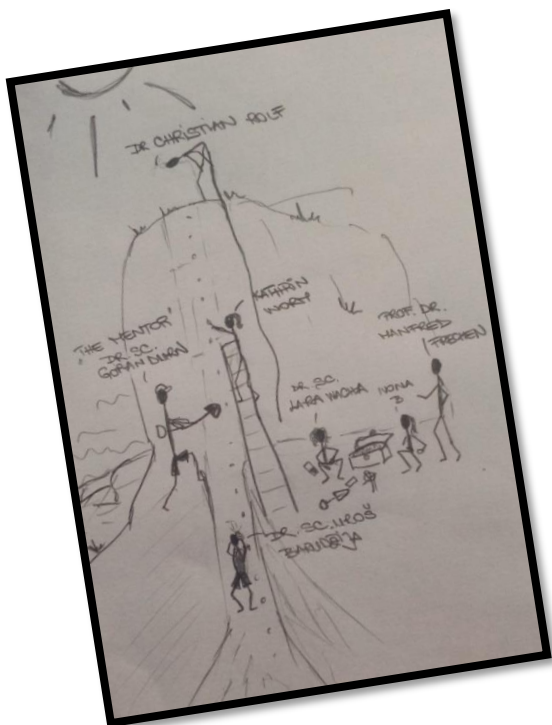
**MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE, PEDOFIZIKALNE I MIKROMORFOLOŠKE
ZNAČAJKE POLIGENETSKOG TLA SMJEŠTENOG U VRŠNOM DIJELU
LES-PALEOTLO SEKVENCIJE NA SAVUDRIJI, U ISTRI**

Diplomski rad

Nina Hećej

G-206

Zagreb, 2017.



Ovom prigodom voljela bih zahvaliti svima koji su mi pomogli prilikom terenskog istraživanja (profesore Durn, profesore Barudžija, Kathrin, Christian, Lara, Ivona i dr. Manfred puno Vam hvala na prenesenom znanju, sjajnoj atmosferi, motivaciji i zanimljivim diskusijama iz kojih sam puno naučila) te svima koji su me vodili kroz laboratorijske analize uzoraka, vjerovali u mene, bodrili me i bili stvarno dobro društvo. Drage Nada i Branka puno Vam hvala, bez Vas, djevojaka, ne bi bilo ovog rada.

Također

zahvaljujem Michaeli Hruškova-Hasan (i Vitu), te Jeleni Budimir i Tomislavu Brenku na korisnim savjetima, uloženom vremenu i trudu te motivaciji prilikom obrade rezultata. Veliko hvala prijateljicama i kolegicama Luciji Mihaljević i Lari Wachi na neiscrpnim diskusijama i sjajnoj radnoj atmosferi. Veliko hvala stručnom suradniku Nevenu



Tadeju što je tjednima, danonoćno, sa mnom interpretirao rezultate XRD-a. Vlatku Brčiću, Marku Špeli i Mihovilu Brleku hvala na brojnoj dodatnoj literaturi i savjetima. Svojoj brojnoj obitelji i prijateljima, na velikoj podršci i strpljenju...hvala vam što ste vjerovali u mene. =)



MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE, PEDOFIZIKALNE I MIKROMORFOLOŠKE
ZNAČAJKE POLIGENETSKOG TLA SMJEŠTENOG U VRŠNOM DIJELU LES-
PALEOTLO SEKVENCE NA SAVUDRIJI, U ISTRI

NINA HEĆEJ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Cilj ovog rada bio je istražiti mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke tla u vršnom dijelu pedosedimentnog kompleksa Savudrija. Terenskim istraživanjima uzeto je šest uzoraka tla, po jedan iz svakog od šest najviših horizonata, koja su podvrgnuta detaljnom opisu morfoloških svojstava. Laboratorijskim istraživanjima na uzorcima je napravljena detaljna kemijska analiza, fizikalno-kemijska analiza tla, uključujući CEC i saturaciju bazama, granulometrija, analiza željeza i mangana topivih u ditionitu i oksalatu, analiza mineralnog sastava, primjenom rendgenske difrakcije na prahu, određivanje starosti metodom optički (OSL) te infracrveno (IRSL) stimulirane luminiscencije te analiza mikromorfoloških preparata. Najvažniji zaključci ovog rada su:

- (1) Analizirani vršni dio pedosedimentnog kompleksa predstavljala su dva superponirana lesna supstrata unutar kojih su razvijena (paleo)tla.
- (2) Korištenjem geokemijskih omjera Sm/Nd te La/Ce, utvrđeno je isto podrijetlo lesnog supstrata u uzorcima.
- (3) Analizom rendgenske difrakcije na prahu utvrđeno je da svi uzorci sadrže kvarc (u znatnim udjelima), plagioklas, alkalijski feldspat, tinjčaste minerale (illit i muskovit), kaolinit, klorit, 14 Å minerale (vermikulte i/ili smektite), pretežno nepravilno interstratificirane miješanoslojne minerale, goethit te amorfnu komponentu.
- (4) Primjenom metoda optički i infracrveno stimulirane luminiscencije utvrđena je starost CB horizonta mlađeg lesnog supstrata te 2C horizonta starijeg lesnog supstrata.
- (5) Mikromorfološkom analizom utvrđen je znatan udio rizokonkrecija, željezovito-manganskih konkrecija te prevlaka glina, što ukazuje na intenzivnu iluvijaciju u horizontima vršnog dijela pedosedimentnog kompleksa Savudrija.

Ključne riječi: poligenetsko tlo, les, paleoklimatska rekonstrukcija, luminiscencija, glinovite prevlake, Savudrija

Diplomski rad sadrži: 134 stranice, 65 slika, 30 tablica i 81 referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Mentor: Prof. dr. sc. Goran Durn

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Goran Durn

Prof. dr. sc. Ivan Sondi

Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Datum obrane: 23. veljače 2017. godine

MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, PEDOPHYSICAL AND
MICROMORPHOLOGICAL PROPERTIES OF PALEOSOL DEVELOPED ON THE
TOP OF LOESS-PALEOSOL SEQUENCE IN SAVUDRIJA, ISTRIA

NINA HEĆEJ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The aim of this Thesis was to investigate mineralogical, geochemical, pedophysical and micromorphological properties of soil in the uppermost part of the Savudrija pedosediment complex. Field investigation included taking six samples, one from each of the six investigated uppermost soil horizons and submitting them to a detailed morphological description. Laboratory work consisted of a detailed chemical analysis, physical and chemical analysis of the paleosols, including measurements of CEC and base saturation, particle size analysis, analysis of iron and manganese oxides and hydroxides soluble in dithionite-citrate bicarbonate and oxalate, mineral composition analysis, using the XRD method, optical and infrared stimulated luminescence and a micromorphological analysis of thin sections. The most important conclusions of this Thesis are as follows:

- (1) Analyzed uppermost part of the pedosediment complex was represented by two superimposed loess parent materials within which (paleo)soils have developed.
- (2) With the usage of geochemical ratios of Sm/Nd and La/Ce it is determined that the loess parent material investigated in this Thesis has the same provenance.
- (3) According to the results of analysis using the X-ray diffraction method, it is determined that all soil samples contain a significant share of quartz, plagioclase, alkali feldspar, illitic material, kaolinite, chlorite, 14 Å minerals (vermiculite and/or smectite), mostly irregular mixed layer clay minerals, goethite, and amorphous component.
- (4) Usage of optically and infrared stimulated luminescence determined the age of analyzed soil horizon CB and soil horizon 2C.
- (5) Micromorphological studies have shown a significant share of rhizoconcretions, ferrous-manganese concretions and clay coatings, which indicates a significant illuviation in horizons of the uppermost part of the Savudrija pedosediment complex.

Keywords: loess, polygenetic soil, paleoclimatic reconstruction, luminescence, clay coatings, Savudrija

Thesis contains: 134 pages, 65 figures, 30 tables and 81 references

Original in: Croatian

Thesis stored at: The Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Supervisor: Full Professor Goran Durn, PhD

Reviewers: Full Professor Goran Durn, PhD

Full Professor Ivan Sondi, PhD

Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Date of defense: February 23, 2017.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	2
3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	3
3.1. Geološke značajke terena	3
3.2. Postanak lesa i dosadašnja istraživanja.....	7
4. METODE ISTRAŽIVANJA	8
4.1. Terenska istraživanja	8
4.2. Laboratorijska istraživanja	10
4.2.1. Priprema uzoraka.....	11
4.2.2. Kemijska analiza.....	11
4.2.3. Geokemijski omjeri	13
4.2.4. Fizikalno-kemijska analiza tla.....	18
4.2.4.1. Određivanje udjela kalcijevog karbonata u uzorcima pomoću Scheiblerovog kalcimetra	22
4.2.4.2. Kapacitet kationske zamjene (CEC) i stupanj saturacije bazama (BS)..	23
4.2.5. Analiza mineralnog sastava uzoraka primjenom rendgenske difrakcije na prahu	25
4.2.5.1. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera	29
4.2.5.2. Analiza ditionit-citrat-bikarbonat (DCB) i oksalat topivog željeza i mangana primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS).....	31
4.2.5.3. Izdvajanje frakcije čestica dimenzija manjih od 2 µm.....	35
4.2.5.4. Priprema teksturnih preparata	36
4.2.6. Određivanje starosti istraživanih naslaga pomoću optički stimulirane luminiscencije i infracrvene stimulirane luminiscencije	39
4.3. Mikropedološka analiza	41
4.3.1. Definicije osnovnih pojmova u mikromorfologiji tla.....	42
5. REZULTATI.....	44

5.1. Terenska istraživanja	44
5.2. Laboratorijska istraživanja	51
5.2.1. Rezultati granulometrije	51
5.2.2. Rezultati fizikalno-kemijske analize tla	52
5.2.3. Rezultati kapaciteta kationske zamjene (CEC) i stupanja saturacije bazama (BS)	55
5.2.4. Rezultati kemijske analize	61
5.2.5. Rezultati geokemijskih omjera	67
5.2.6. Rezultat analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu	74
5.2.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu	80
5.2.8. Rezultati analize uzoraka pomoću optički stimulirane luminiscencije (OSL)	97
5.3. Rezultati mikropedološke analize.....	98
6. DISKUSIJA.....	116
7. ZAKLJUČAK	124
8. LITERATURA	127

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Geografski položaj profila Savudrija (modificirano prema https://www.google.hr/maps/@44.9998616,15.7345447,642098m/data=!3m1!1e3	2
Slika 3-1. Površinska rasprostranjenost izdvojenih megasekvencija bez prikazanih strukturnih elemenata (modificirana prema Osnovnoj geološkoj karti SFRJ 1:500 000). Legenda: I) bat – donji kimeridž; II) gornji titon – gornji apt; III) gornji alb – donji kampan; IVa) paleocen – eocen (foraminiferski vapnenci) IVb) paleocen – eocen (prijelazne naslage i fliš)	4
Slika 3-2. Granice Jadranskog mora tijekom posljednjeg glacijala, Würma	6
Slika 4-1. a) Profil kroz pedosedimentni kompleks s prikazanim lokacijama uzorkovanja; b) istraživani dio pedosedimentnog kompleksa obrađen u ovom radu	9
Slika 4-2. a) i b) podjela pedosedimentnog kompleksa po horizontima i uzorkovanje lesa i paleotla u svrhu paleomagnetskih istraživanja	10
Slika 4-3. Eh / pH dijagram urana	17
Slika 4-4. Shematski prikaz Scheiblerovog kalcimetra	23
Slika 4-5. Priprema uzoraka za određivanje CEC-a i stupnja saturacije bazama a) Priprema uzoraka za titraciju s $MgSO_4$; b) mućkanje ekstrakta uzorka i reagensa pomoću uređaja IKA Vortex 1; c) 10 ml uzorka u epruvetama pripremljenih za analizu na AAS-u	24
Slika 4-6. Suvremena Coolidgeova cijev.....	26
Slika 4-7. Grafički prikaz Braggovog zakona	27
Slika 4-8. Shema pripreme uzoraka u svrhu analiziranja mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu	28
Slika 4-9. a) prikaz kiveta smještenih u centrifugu; b) isprani uzorci nakon otapanja karbonata stavljeni na sušenje na parnu kupelj	30
Slika 4-10. Suspenzija uzorka a) prije i b) poslije tretmana otapanja Fe i Mn oksida i hidroksida DCB metodom	33
Slika 4-11. Izdvajanje frakcije $< 2 \mu m$ iz suspenzije u cilindrima	36
Slika 4-12. a) Prikaz Kubienine kutije; b) uzorkovanje tla na lokaciji Savudrija pomoću Kubieninih kutija	42
Slika 5-1. Geološki stup pedosedimentnog kompleksa Savudrija s označenim lokacijama uzorkovanja horizonta paleotla analiziranih u ovome radu s pripadajućom litologijom ...	50
Slika 5-2. Izmjenjivi kationi magnezija po dubini profila	57

Slika 5-3. <i>Izmjenjivi kationi natrija po dubini profila</i>	57
Slika 5-4. <i>Izmjenjivi kationi kalija po dubini profila</i>	58
Slika 5-5. <i>Izmjenjivi kationi kalcija po dubini profila</i>	58
Slika 5-6. <i>Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene po dubini profila</i>	60
Slika 5-7. <i>Raspodjela najzastupljenijih oksida po dubini profila</i>	62
Slika 5-8. <i>Raspodjela preostalih oksida po dubini profila</i>	63
Slika 5-9. <i>Raspodjela najznačajnijih elemenata u tragovima po dubini profila</i>	65
Slika 5-10. <i>Raspodjela najznačajnijih REE po dubini profila</i>	66
Slika 5-11. <i>Grafički prikaz omjera Al/Si po dubini profila</i>	68
Slika 5-12. <i>Grafički prikaz omjera Ti/Al po dubini profila</i>	68
Slika 5-13. <i>Grafički prikaz omjera ΣBaza/Al po dubini profila</i>	69
Slika 5-14. <i>Grafički prikaz omjera Σbaza/Ti po dubini profila</i>	70
Slika 5-15. <i>Grafički prikaz omjera Ba/Sr po dubini profila</i>	70
Slika 5-16. <i>Grafički prikaz omjera Sm/Nd po dubini profila</i>	71
Slika 5-17. <i>Grafički prikaz omjera La/Ce po dubini profila</i>	72
Slika 5-18. <i>Grafički prikaz odnosa vrijednosti CIA i CIW po dubini profila</i>	73
Slika 5-19. <i>Grafički prikaz ukupnog (Fet), ditionit-topivog (Fed) i oksalatnom metodom (Feo) topivog željeza</i>	75
Slika 5-20. <i>Grafički prikaz omjera ukupnog (Fet), ditionit-topivog (Fed) i oksalatnom metodom (Feo) topivog željeza po dubini profila</i>	76
Slika 5-21. <i>Grafički prikaz ukupnog (Mnt), ditionit-topivog (Mnd) i oksalatnom metodom (Mno) topivog mangana po dubini profila</i>	78
Slika 5-22. <i>Grafički prikaz omjera ukupnog (Mnt), ditionit-topivog (Mnd) i oksalatnom metodom (Mno) topivog mangana po dubini profila</i>	79
Slika 5-23. <i>Difrakcijske slike originalnih uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896.</i>	85
Slika 5-24. <i>Difrakcijske slike neotopljenih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896.</i>	86
Slika 5-25. <i>Difrakcijske slike glinovitih frakcija (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896.</i>	87
Slika 5-26. <i>Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4891</i>	88
Slika 5-27. <i>Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4892</i>	89
Slika 5-28. <i>Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4893</i>	90
Slika 5-29. <i>Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4894.</i>	91
Slika 5-30. <i>Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4895</i>	92

Slika 5-31. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4896	93
Slika 5-32. a) Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 21 (uočljiva pojava pseudomorfoze kalcita po staničnoj stijenci biljke) N; b) Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 21 (uočljiva pojava pseudomorfoze kalcita po staničnoj stijenci biljke) N+	99
Slika 5-33. Mikromorfološki preparat Svudrija 21; a) prikaz c/f distribucije u preparatu; uočene pedotvorevine: rizokonkrecije unutar pukotina, Fe-Mn konkrecije i geoda pri dnu slike, nakupine dispergirane organske tvari; b) Rizokonkrecija dimenzija 1,25 mm s izraženom saćastom strukturom ispunjenom sekundarnim karbonatom (N); c) Rizokonkrecija dimenzija 1,25 mm s izraženom saćastom strukturom ispunjenom sekundarnim karbonatom (N+);	100
Slika 5-34. a) Rizokonkrecija (uočljiva pseudomorfoza kalcita po staničnoj stijenci korijena biljke) te fero - manganske nodule (povećanje 10x) N; b) Rizokonkrecija (uočljiva pseudomorfoza kalcita po staničnoj stijenci korijena biljke) te fero - manganske nodule (povećanje 10x) N+	101
Slika 5-35. Mikromorfološki preparat Svudrija 20; a) Rizokonkrecije unutar šupljina s iskristaliziranim sekundarnim kalcitom uz rubove (N); b) Rizokonkrecije unutar šupljina s iskristaliziranim sekundarnim kalcitom uz rubove (N+); c) Fe-Mn konkrecija s uklopljenim uglastim klastima kvarca (N).....	102
Slika 5-36. Prikaz glinovitog materijala u mikromasi u mikromorfološkom preparatu Savudrija 20; a) bez analizatora; b) s analizatorom.....	103
Slika 5-37. Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 20. Uočavaju se brojne fero-manganske nodule različitih oblika i dimenzija te glinoviti materijal u mikromasi uzorka; a) bez analizatora; b) s analizatorom	103
Slika 5-38. a) aksijalni presjek ljušturice brahiopoda (N),	104
Slika 5-39. a) Nakupine lesnog materijala i lančasta agregacija sekundarnih karbonata uz rub šupljina N; b) Nakupine lesnog materijala i lančasta agregacija sekundarnih karbonata uz rub šupljina N+	104
Slika 5-40. Mikromorfološki preparat Svudrija 19; a) koncentrične nakupine organske tvari (N); b) glinovita ispuna šupljine (N), c) nakupina diseminirane organske tvari i glinovite prevlake uz rub pukotine (N)	105
Slika 5-41. Mikromorfološki preparat Svudrija 18; a) iskristalizirana aglomerirana zrna sekundarnog kalcita i glinovite prevlake uz sam rub pukotine (N), b) iskristalizirana	

aglomerirana zrna sekundarnog kalcita i glinovite prevlake uz sam rub pukotine (N+), c) Izduženi fragment organske tvari (N)	107
Slika 5-42. Mikromorfološki preparat Savudrija 17; a) Rizokonkrecije s uočenom pseudomorfozom kalcita po staničnoj stijenci (N), b) Rizokonkrecije s uočenom pseudomorfozom kalcita po staničnoj stijenci (N+), c) prevlake gline uz unutarnji rub šupljine te dva zrna čerta (N)	109
Slika 5-43. a) kalcitizacija rožnjaka (N), b) kalcitizacija rožnjaka (N+) u mikromorfološkom preparatu Savudrija 17	110
Slika 5-44. a) nakupina dispergirane organske tvari, sekundatni kalcit izkristaliziran uz rub šupljina te ostaci ljušturice (N), b) nakupina dispergirane organske tvari oko kanala, sekundatni kalcit izkristaliziran uz rub šupljina te ostaci ljušturice (N+), u mikromorfološkom preparatu Savudrija 17	110
Slika 5-45. Savudrija 16; a) dispergirana organska tvar u osnovnoj masi tla te glinovite prevlake uz rub pukotina i šupljina (N), b) dispergirana organska tvar u osnovnoj masi tla te glinovite prevlake uz rub pukotina i šupljina (N+), c) Dispergirana organska tvar u kontaktu s lesom te zrno rožnjaka (N)	112
Slika 5-46. a) Ispuna pukotina i vughova glinovitim prevlakama te ostatak fragmenta školjkaša (N), b) Ispuna pukotina i vughova glinovitim prevlakama te ostatak fragmenta školjkaša (N+)	113
Slika 5-47. a) Kalcitizirano zrno rožnjaka (N), b) Kalcitizirano zrno rožnjaka (N+)	113
Slika 5-48. Savudrija 15; a) dispergirana organska materija, nakupina glinovitih prevlaka uz rub kanala i vughyja, zaobljene Fe - Mn nodule tamnosmeđe do crne boje, nodula aglomeriranog kalcita te sekundarni iskristalizirani kalcit unutar ostatka ljušturice (N), b) dispergirana organska materija, nakupina glinovitih prevlaka uz rub kanala i vughyja, zaobljene Fe - Mn nodule tamnosmeđe do crne boje, nodula aglomeriranog kalcita te sekundarni iskristalizirani kalcit unutar ostatka ljušturice (N+), c) dispergirana organska tvar te glinovita prevlaka uz rub vughova (N)	114
Slika 5-49. Fragment školjkaša, željezovito – manganske nodule i nakupina organske materije u mikromorfološkom preparatu Savudrija 15; a) bez analizatora, b) s analizatorom	115
Slika 5-50. Aglomerirana zrna sekundarnog kalcita uz rub pukotine a) bez analizatora, b) s uključenim analizatorom	115

POPIS TABLICA:

Tablica 4-1. Popis uzoraka uzetih s terena s pripadajućim terenskim i laboratorijskim oznakama, dubinama uzorkovanja te mikromorfološkim preparatima	8
Tablica 4-2. Prikaz geokemijskih omjera s pripadajućim formulama i pedogenetskim procesom (SHELDON & TABOR, 2009).....	14
Tablica 4-3. Osnovna svojstva sekundarnih minerala tla (VUKADINOVIĆ & VUKADINOVIĆ, 2011; ŠKVORC et al. 2014)	19
Tablica 5-1. Terenski zapisnik profila Savudrija.....	44
Tablica 5-2. Raspodjela horizonata gornjeg dijela pedosedimentnog kompleksa s prikazanim dubinama, terenskim i laboratorijskim brojevima uzoraka.	48
Tablica 5-3. Boja uzoraka prema <i>Munsell</i> -ovim <i>tablicama</i>	50
Tablica 5-4. Granulometrijska analiza vršnog dijela pedološkog profila Savudrija (uzorci 4891, 4892, 4893, 4894, 4895, 4896). Tumač kratica: Prl - praškasta ilovača, PrGl - praškasta glina	51
Tablica 5-5. Fizikalna svojstva vršnog dijela pedološkog profila Savudrija.....	52
Tablica 5-6. Kemijska svojstva analiziranog vršnog dijela pedološkog profila Savudrija	53
Tablica 5-7. Rezultati kaciometrije rađeni na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu.....	54
Tablica 5-8. Rezultati mjerenja provodljivosti, temperature i pH vrijednosti nakon jednog sata treskanja na tresilici i jednog sata taloženja	55
Tablica 5-9. Rezultati i statistička obrada rezultata izmjenjivih kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija. Rezultati su prikazani u cmol+/kg. Objašnjenje kratica: b – koncentracija izmjenjivog kationa, RSD – relativna standardna devijacija	56
Tablica 5-10. Rezultati i statistička obrada rezultata kapaciteta kationske zamjene (CEC) prema zbroju saturacija baza ($CEC = b(K) + b(Na) + b(Mg) + (Ca)$). Objašnjenje kratica: b – koncentracija pojedine baze, RSD – relativna standardna devijacija.....	59
Tablica 5-11. Distribucija glavnih oksida i gubitak žarenjem (G.Ž.) u analiziranim uzorcima.	61
Tablica 5-12. Prikaz distribucije elemenata u tragovima po uzorcima (u ppm-ima, izuzev zlata koje je prikazano u ppb-ima).	64
Tablica 5-13. Distribucija najznačajnijih lantanida u analiziranim uzorcima. MDL (eng. Method Detection Limit) označava donju granicu detekcije elementa.	66
Tablica 5-14. Rezultati geokemijskih omjera koji ukazuju na pedogenetske procese	67

Tablica 5-15. Rezultati geokemijskih omjera CIA i CIW koji kvantificiraju indekse trošenja	72
Tablica 5-16. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Fed (ditiionit-topivog željeza) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD predstavlja oznaku za relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.....	74
Tablica 5-17. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Feo (oksalatom topivog željeza) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD označava relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.....	74
Tablica 5-18. Udjeli i omjeri ukupnog (Fet), ditiionit-topivog (Fed) i oksalatnom metodom (Feo) topivog željeza. x – oznaka srednje vrijednosti	75
Tablica 5-19. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Mnd (ditiionit-topivog mangana) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD predstavlja oznaku za relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.	77
Tablica 5-20. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Mno (oksalatom topivog mangana) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD označava relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.....	77
Tablica 5-21. Udjeli i omjeri ukupnog (Mnt), ditiionit-topivog (Mnd) i oksalatnom metodom (Mno) topivog mangana. x – oznaka srednje vrijednosti.	78
Tablica 5-22. Udio karbonata u uzorcima 4892, 4893, 4894, 4895 te 4896 dobiven tretmanom selektivnog otapanja karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera.....	80
Tablica 5-23. Semikvantitativni mineralni sastav originalnih uzoraka (udjeli prikazani u mas. %)..	82
Tablica 5-24. Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka uzoraka, nakon otapanja karbonata (udjeli prikazani u mas. %).	83
Tablica 5-25. Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije (dimenzija čestica < 2 µm) uzoraka nakon otapanja karbonata (udjeli prikazani u mas. %)..	84
Tablica 5-26. Rezultati optički stimulirane luminiscencije na feldspatu i infracrveno stimulirane luminiscencije na kvarcu. Objašnjenje kratica:OSL – optički stimulirana luminiscencija, IRSL – infracrveno stimulirana luminiscencija, ka – tisuća godina	97
Tablica 5-27. Popis mikromorfoloških preparata s pripadajućom dubinom te laboratorijskim brojevima uzorka.....	98

1. UVOD

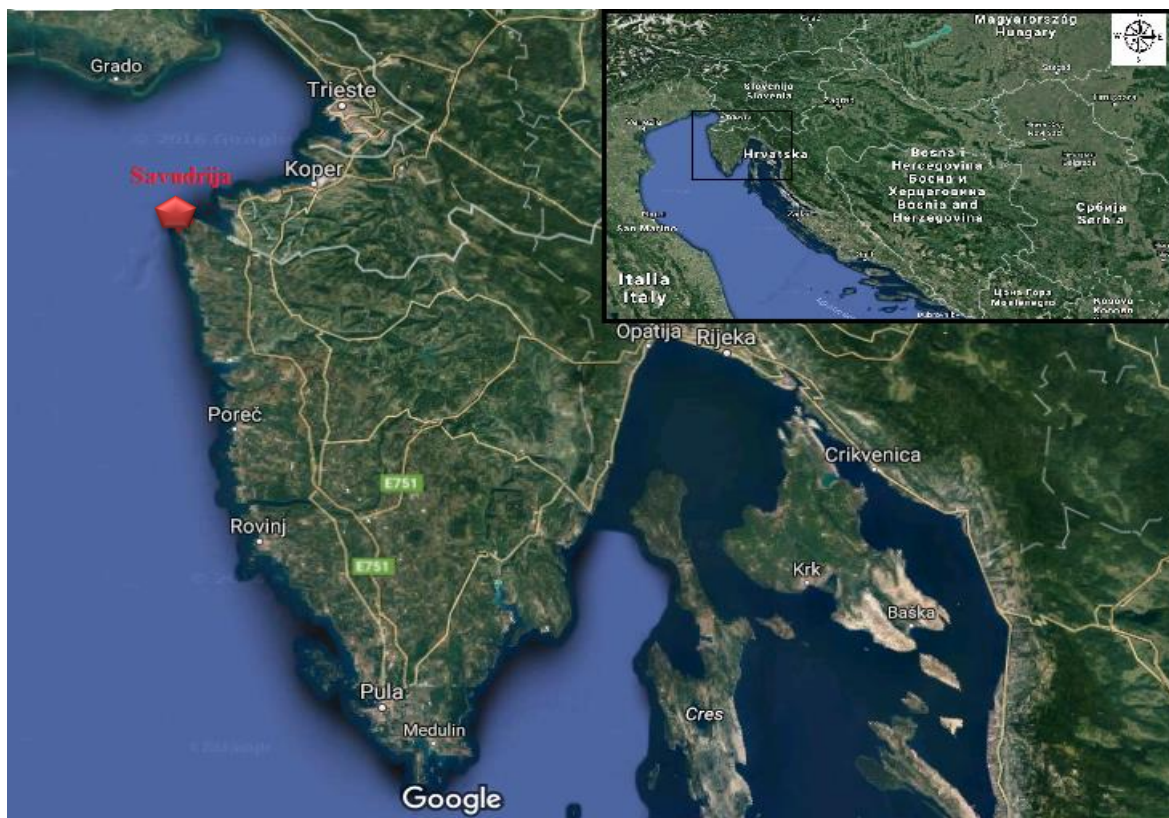
Cilj ovog rada je istražiti šest horizonata (paleo)tla gornjeg dijela pedosedimentnog kompleksa Savudrija primjenom detaljnih mineraloških, geokemijskih, pedofizikalnih i mikromorfoloških analiza.

Terenska istraživanja pedosedimentnog kompleksa izvedena su u svibnju 2015. godine, prilikom čega je uzeto šest uzoraka tla, po jedan iz svakog od šest horizonata u vršnom dijelu pedosedimentnog kompleksa. Navedeni horizonti su podvrgnuti detaljnom opisu morfoloških svojstava. Laboratorijska analiza uzoraka uključivala je kemijsku analizu, analizu fizikalno-kemijskih svojstava tla, uključujući CEC i saturaciju bazama, granulometriju, analizu željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu (DCB) i oksalatu, analizu mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu, određivanje starosti metodom optički (OSL) te infracrveno (IRSL) stimulirane luminiscencije te analizu 7 mikromorfoloških preparata prikupljenih također iz navedenih horizonata. Iz horizonta intervala dubine 115-165 cm uzeta su dva neporemećena uzorka tla, dok se iz svih ostalih horizonata uzimao po jedan neporemećen uzorak upotrebom Kubieninih kutija.

Ovaj rad predstavlja nastavak istraživanja pedosedimentnog kompleksa Savudrija, čiji su najdonji horizonti obrađeni u BANIČEK (2016). Crveno paleotlo smješteno na okršenom krednom vapnencu derivirano je većim dijelom iz starijih lesnih supstrata (OIS-4) i starijih paleotala koja su u vidu pedorelikata ukomponirana u njega (BANIČEK, 2016). U tom kontekstu bilo je vrlo zanimljivo istražiti mlađa paleotla i recentno tlo koji su, evidentno, formirani u drugačijem pedookolišu i na mlađim lesnim supstratima. Obzirom da su slična istraživanja provedena na otoku Susku (PATEKAR, 2015), izvršit će se i usporedba s poligenetskim tlom razvijenim na lesu koji pripada OIS-2 stadiju.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Savudrija (*tal. Salvore*) je malo naselje na istoimenom poluotoku koje se nalazi na sjeverzapadu Istre (Slika 2-1). Leži u blizini rta Lako te je 7 km udaljena od Umaga (<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=54775>). Predstavlja najzapadniju točku Republike Hrvatske i spominje se još od IX. stoljeća, dok arheološki nalazi iz samog mjesta i okolice ukazuju da je to područje bilo naseljeno još u vrijeme kamenog doba.



Slika 2-1. Geografski položaj profila Savudrija (modificirano prema <https://www.google.hr/maps/@44.9998616,15.7345447,642098m/data=!3m1!1e3>)

Područje je poznato po debelim naslagama plodne crvene zemlje koja je pogodna za poljodjelstvo (vrtlarstvo). Stanovništvo se bavi i ribarstvom, a umaška cementara je koristila obližnje ležište lesa (prapora) u svrhu eksploatacije sirovine za izradu cementa (<http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=2438>). Klima se može opisati kao mediteranska s elementima kontinentalne. Srednja zimska temperatura zraka iznosi 7°C, ljetna 24°C, dok prosječna godišnja temperatura otprilike iznosi 15,3°C. Temperature mora kreću se od minimalnih, zimskih 9°C do maksimalnih 26°C.

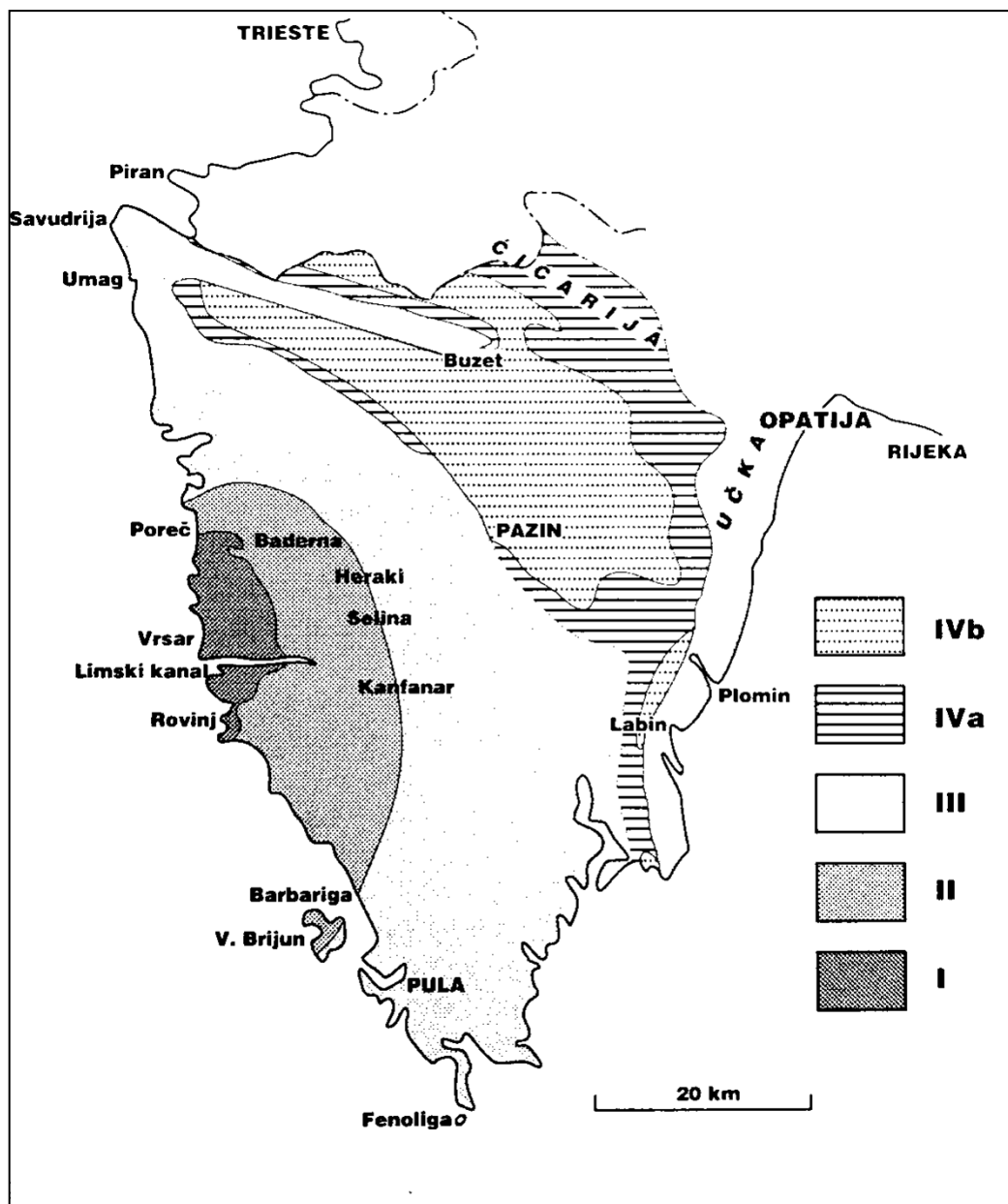
3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

3.1. Geološke značajke terena

Istarski poluotok predstavlja sjeverozapadni dio Jadranske karbonatne platforme i pretežito se sastoji od karbonatnih stijena starosti od srednje jure (dogera) do eocena. Uz karbonatne stijene nalazimo i podređene siliciklastične stijene eocenske starosti, fliš i karbonatne breče, te kvartarne naslage lesa i terra rosse (DURN et al., 2007). POLŠAK & ŠIKIĆ (1973) su opisali navedeno područje kao blago antiklinalnu strukturu, također nazvanu zapadno-istarskom antiklinalom. Iako se njen postanak nekad povezivao s laramijskom tektonskom fazom koja se odvijala krajem krede (u mastrihtu), novija istraživanja su pokazala da se radilo o utjecaju relativno slabih, no učestalih tektonskih pokreta koji su djelovali od otriva do kraja krede s istom orijentacijom tektonskih koordinata (MATIČEC et al., 1996).

Prema VELIĆ et al. (1995) Istru, u geološkom pogledu, možemo podijeliti na 3 područja: jursko-kredno-paleogensko karbonatno područje južne i zapadne Istre, kredno-paleogeni karbonatno-klastični pojas s ljuskavom građom u području istočne i sjeveroistočne Istre (od Plomina, preko Učke u Ćićariju) te paleogeni flišni bazen središnje Istre. Geološki specifična područja zamijećena su i od strane običnih ljudi, stanovnika Istre koji su tim područjima dodijelili sljedeće nazive: *Crvena Istra* po zemlji crvenici koja velikim dijelom prekriva mlađe mezozojske i paleogenske karbonate, a obuhvaća južni i zapadni dio Istre, *Bijela Istra* s okršnim izdancima „bijelih“ kredno-paleogenih vapnenaca od Plomina preko Učke u Ćićariju te *Siva* ili *Zelena Istra* koja označava područje središnjeg flišnog bazena (VELIĆ et al., 1995). Prema VELIĆ et al. (1995), otkrivene naslage u Istri mogu se također podijeliti u četiri sedimentacijske cjeline ili megasekvencije koje su međusobno odijeljene značajnim emerzijama različitog trajanja. Navedene megasekvencije (**Slika 3-1**) izdvajaju se u sljedećim stratigrafskim rasponima:

- 1) bat–donji kimeridž,
- 2) gornji titon–gornji apt,
- 3) gornji alb–donji kampan i
- 4) paleocen–eocen



Slika 3-1. Površinska rasprostranjenost izdvojenih megasekvencija bez prikazanih strukturnih elemenata (modificirana prema Osnovnoj geološkoj karti SFRJ 1:500 000). Legenda: I) bat – donji kimeridž; II) gornji titon – gornji apt; III) gornji alb – donji kampan; IVa) paleocen – eocen (foraminiferski vapnenci) IVb) paleocen – eocen (prijelazne naslage i fliš) (VELIĆ et al., 1995)

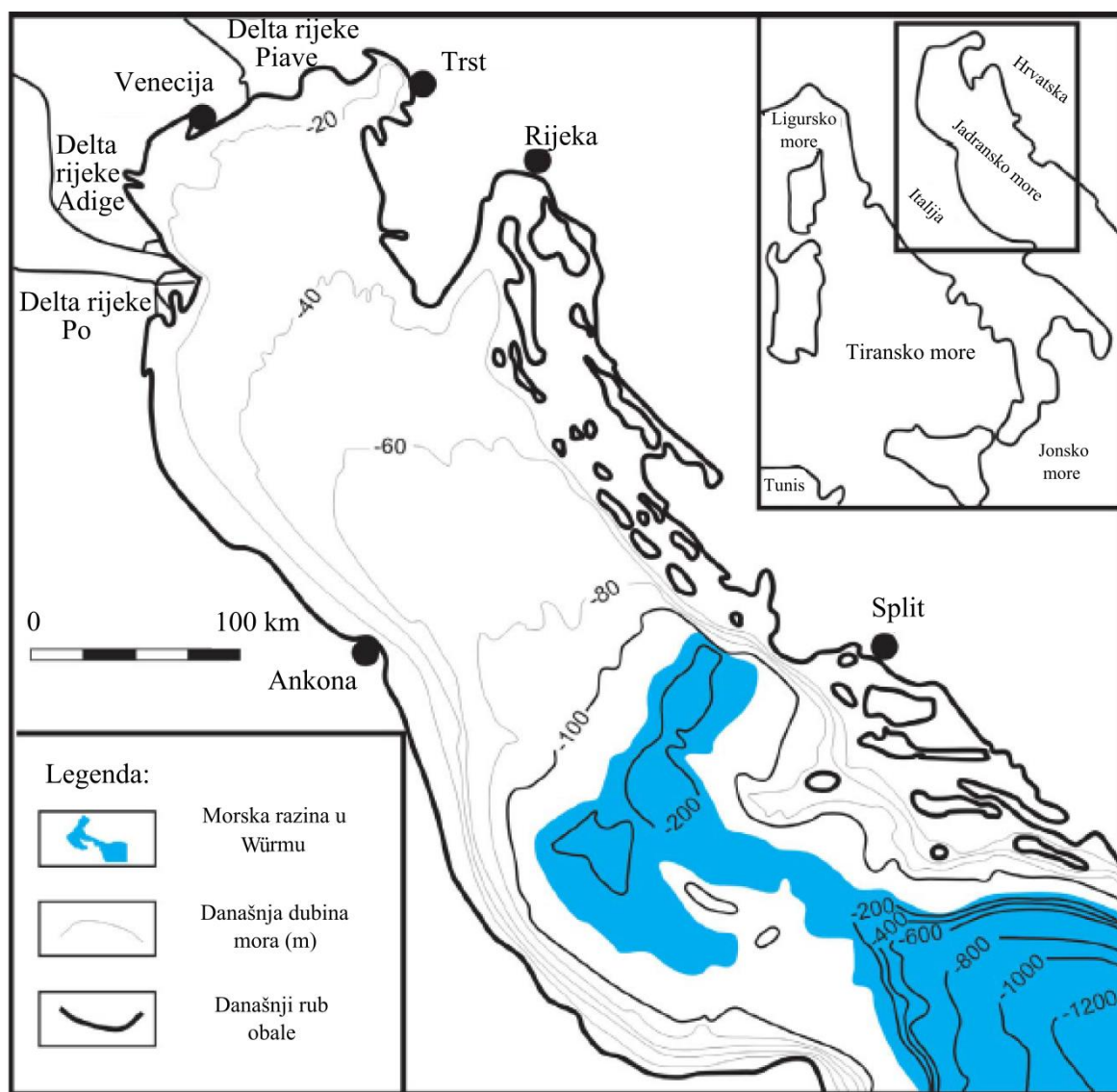
Tijekom emerzija koje odvajaju već spomenute megasekvencije dolazi do nastajanja regresivnih breča, a zatim i okršavanja koje utječe na razvedenost reljefa te nakupljanje ishodišnog materijal za nastanak glinovitih boksita u negativnim paleoreljefnim oblicima (VELIĆ et al., 1995). Krajem krede došlo je do regionalne emerzije cijele Jadranske karbonatne platforme, što je naravno zahvatilo i područje Istre. Spomenuta emerzija posljedica je laramijskih kompresijskih tektonskih pokreta koji su osim regionalnog okopnjavanja, uzrokovali i izdizanje zapadnoistarske antiklinale koja je u to vrijeme bila u fazi samog formiranja (POLŠAK & ŠIKIĆ, 1973). Prema VELIĆ et al., (1995) laramijska

tektonika ustvari obilježava početak dezintegracije karbonatne platforme, a time i kraj prave plitkomorske platformne karbonatne sedimentacije, s obzirom da se marinski uvjeti koji se ponovno pojavljuju u paleogenu uvelike razlikuju od onih u kredi. Trajanje kopnene faze između gornje krede i paleogena razlikuje se od područja do područja. Različiti članovi paleogenskih naslaga transgresivno su taloženi na različite članove kredne podloge zbog čega je slijed paleogenskih naslaga lateralno i vertikalno vrlo promjenjiv. Paleogenske naslage općenito možemo podijeliti na liburnijske naslage, foraminiferske vapnence, prijelazne naslage i fliš (VELIĆ et al., 1995).

Krajem miocena došlo je do potpunog presušivanja Sredozemnog mora zbog prekida veze s Atlantskim oceanom. Početkom pliocena globalna je razina mora počela ponovno rasti te je tada ostvarena i ponovna veza s Atlantskim oceanom (RYAN, 1973; BUCKOVIĆ, 2006). Tijekom donjeg pliocena globalna je razina mora bila čak viša od današnje (BUCKOVIĆ, 2006). Potkraj pliocena, došlo je do zahlađenja klime što se očituje promjenom planktonskih zajednica u analiziranim jezgrama dubokomorskih sedimenata sjevernog Atlantskog oceana. Tada je utvrđena i pojava prvih morenskih sedimenata prisutnih u području sjevernog Atlantskog oceana i Islanda (BUCKOVIĆ, 2006). Najčešće zabilježeni tragovi oledbi na sjevernoj Zemljinoj hemisferi pripadaju razdoblju pleistocena. Prema BUCKOVIĆ (2006), tada su zabilježena četiri glavna razdoblja glacijala, nazvanih prema alpskoj podjeli: Günz, Mindel, Riss i Würm (HERAK, 1960), između kojih su bili pripadajući interglacijali: Günz-Mindel, Mindel-Riss, Riss-Würm (KUKLA, 2005). Proučavanjem odnosa izotopa kisika O^{18} i O^{16} u ljušturicama pučinskih foraminifera, iz jezgara dubokomorskih sedimenata, utvrđeno je kako je unutar glacijala bilo kraćih razdoblja zatopljenja, a isto tako tijekom interglacijala kraćih razdoblja sa formiranjem manjih ledenih pokrova (BUCKOVIĆ, 2006).

Kolebanja morske razine u posljednjih 750 000 godina, odnosno u doba značajnih glacijala u Europi, nisu precizno određena, no smatra se da je morska razina bila niža za 100-150 m na vrhuncima glacijala, dok je u vrijeme starijih interglacijala bila i viša od današnje (BOWEN, 1978; SEIBOLD & BERGER, 1996; BENAC, 1996). Posljednji glacijal u Europi, počeo je prije 70 000 godina sa svježom i vlažnom klimom (BOGNAR, FAIVRE & PAVELIĆ 1997). Predstavljao je tri hladnija stadija i dva nešto toplija stadija. Humidnost klime smanjivala se s opadanjem temperature tako da te je potkraj Würma klima bila izrazito hladna i suha, sa srednjom temperaturom nižom za 8-10 °C od današnje (BENAC, 1996). Pretpostavlja se da je u maksimumu posljednjeg glacijala razina mora

bila niža za otprilike 100 metara zbog čega su na većem dijelu sjevernog Jadrana vladali kopneni uvjeti (D'AMBROSI, 1969; VAN STRAATEN, 1970; ŠEGOTA, 1982). Pretpostavljene granice Jadranskog mora tijekom posljednjeg glacijala prikazane su na Slici 3-2.



Slika 3-2. Granice Jadranskog mora tijekom posljednjeg glacijala, Würma (preuzeto i modificirano prema VELIĆ & MALVIĆ, 2011; CORREGGIARI et al., 1996)

Područje sjevernog Jadrana je predstavljao prošireni i zatvoreni bazen sa snažnim donosom materijala s Alpi tokom rijeke Po i ostalim pritokama (WACHA et al., 2011). Takvi su uvjeti omogućili nakupljanje sedimenta koji je naknadno transportiran vjetrom formirajući rasprostranjene lesne naslage malih debljina u području sjevernog Jadrana (FERRARO, 2009).

3.2. Postanak lesa i dosadašnja istraživanja

Les predstavlja periglacialni sediment nastao uslijed burnih klimatskih promjena tijekom kvartara. U obliku kontinuiranih les - paleotlo sekvenci, koristi se u svrhu istraživanja paleoklimatskih događaja prilikom čega je svrha identificirati oscilacije u pleistocenskoj klimi te odrediti utjecaj navedenih oscilacija na promijene u okolišu (STEVENS et al., 2008; BOKHORST & VANDENBERGHE, 2009; WACHA et al., 2011).

Najpoznatije i najrasprostranjenije naslage lesa na svijetu nalaze se na području Kine, na tzv. lesnom platou gdje debljina naslaga lesnog materijala dosežu debljine i do 300 metara zbog čega predstavljaju detaljan paleoklimatski zapis te omogućavaju izvrsnu korelaciju podataka s analizama jezgara marinskih sedimenata (GUO et al., 1998; FRECHEN, 1999; DONGHUI et al., 2004). Les se također nalazi i u Sjevernoj i Južnoj Americi (ROBERTS et al., 2003; CARTER-STIGLITZ et al., 2006) te na Novom Zelandu (BERGER et al., 2002; PILLANS & WRIGHT, 1990). Na području Europe, lesne naslage su pronađene u području sjevernog Jadrana, na rubovima velikih planinskih lanaca poput Alpa, te Apenina u Italiji, kao i na području Hrvatske obale i otoka.

Na području Italije les se nalazi na riječnim terasama (CREMASCHI, 1987), na morenskim i glacio-fluvijalnim naslagama poput lokaliteta Val Sorda (FERRARO, 2009; FERRARO et al., 2004) ili na području karbonatne platforme (COUDÉ-GAUSSEN, 1990) gdje naliježu na karbonatnu podinu te ispunjavaju šupljine i špilje (CREMASCHI, 1987; PERESANI et al., 2008). Na hrvatskoj obali lesne naslage pronađene su na jugu Istre, području Premanture i Mrlere te na sjeverozapadu Istre, u Savudriji (DURN et al., 1999; DURN et al. 2007, BANIČEK, 2016) gdje debljina lesnih naslaga prelazi i 5 metara. Također je bitno navesti seriju lesnih naslaga na otoku Susku gdje debljina kvartarnih sedimenata iznosi i do 90 metara (WACHA et al, 2011; SEDAK, 2015; PATEKAR, 2015). Lesne naslage utvrđene su i na otoku Unije, Velike i Male Srakane, na Lošinju, Krku, području Kvarnera, kao i na jugu Dalmacije, na Hvaru i Mljetu s debljinama i do 20 metara (BOGNAR, 1979).

Prema WACHA et al. (2011), određivanje starosti lesnih naslaga prvi put je izvedeno metodom termoluminiscencije (TL) (SINGHVI et al., 1989), nakon čega su uslijedila određivanja starosti upotrebom infracrvene stimulirane luminiscencije (IRSL) (GALOVIĆ et al., 2009).

4. METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Terenska istraživanja

Terenska istraživanja izvedena su u svibnju 2015. godine, u trajanju od pet dana (18. svibnja–22. svibnja). U sklopu bilateralnog hrvatsko–njemačkog projekta NALPS (*engl. North Adriatic Loess-Paleosol Sequences*) prikupljeni su uzorci s prethodno otkopanog profila dubine 7,5 m na rtu Savudrije. Kroz cijeli profil pedosedimentnog kompleksa prikupljeno je ukupno 17 uzoraka (**Slika 4-1**) koji su zatim poslani na daljnje analize. Predmet ovog rada čini vršni, najmlađi dio sekvence, odnosno horizonti koji se nalaze između 0 i 205 centimetara dubine. U laboratoriju je detaljno analizirano 6 uzoraka (laboratorijskih oznaka: 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896) te su iz uzoraka prikupljenih pomoću Kubeininih kutija izrađeni mikromorfološki preparati za već navedeni interval profila (**Tablica 4-1**).

Tablica 4-1. Popis uzoraka uzetih s terena s pripadajućim terenskim i laboratorijskim oznakama, dubinama uzorkovanja te mikromorfološkim preparatima

UZORCI			
Naziv	Laboratorijski broj	Dubina (cm)	Kubienine kutije
SA-1	4891	0 - 10	Savudrija 21
SA-2	4892	10 - 30	Savudrija 20
SA-3	4893	30 - 55	Savudrija 19
SA-4	4894	55 - 115	Savudrija 18
SA-5	4895	115 - 165	Savudrija 17 i 16
SA-6	4896	165 - 205	Savudrija 15



Slika 4-1. a) Profil kroz pedosedimentni kompleks s prikazanim lokacijama uzorkovanja; **b)** istraživani dio pedosedimentnog kompleksa obrađen u ovom radu

Dolaskom na lokaciju profila kroz pedosedimentni kompleks, koji je iskopan 2014. godine, utvrđena je potreba za uklanjanjem nekoliko desetaka centimetara površinskog sloja sedimenta zbog utjecaja površinskog trošenja. Zatim su definirani horizonti (debljine, nazivi i boja horizonata korištenjem *Munsell*-ovih *tablica*) i zabilježili horizonti u kojima su zapažene pojave karbonatnih konkreција. Duž profila su uzimani uzorci tla u svrhu detaljnih laboratorijskih istraživanja (**Slika 4-2**), a uzorkovane su i naslage gornjojurskog rudistnog vapnenca koje se nalaze u podini pedosedimentnog kompleksa. Upotrebom Kubieninih kutija, dimenzija 80x60x40 mm, uzeti su uzorci u svrhu izrade mikromorfoloških preparata. Bitno je navesti kako se prilikom uzimanja uzoraka u svrhu izrade mikromorfoloških preparata vodila evidencija o orijentaciji uzoraka.



Slika 4-2. a) i b) podjela pedosedimentnog kompleksa po horizontima i uzorkovanje lesa i paleotla

4.2. Laboratorijska istraživanja

Kemijske analize uzoraka odrađene su u komercijalnom laboratoriju ACME, u Ontariju, Kanadi. Laboratorijska istraživanja provedena su u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, na Leibniz Institutu za primijenjenu geofiziku (LIAG) u Hannoveru (Njemačka), na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u laboratoriju Thomasa Beckmanna u Schwülper-Lagesbüttel, u Njemačkoj.

Većina laboratorijskih istraživanja izvedena su u LaGEMA laboratoriju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovina, na Rudarsko-geološkom-naftnom fakultetu. Izvedene su sljedeće analize: priprema uzoraka, četvrtanje i homogeniziranje uzoraka, kalcimetrija po Scheibleru, mjerenje provodljivosti te pH (H_2O i KCl), određivanje gubitka mase sušenjem na $105\text{ }^{\circ}C$, otapanje željezovih i manganovih oksida ditionit-citrat-bikarbonatnom (DCB) metodom te oksalatnom metodom, mokro sijanje, izvlačenje frakcije manje od $2\text{ }\mu m$ metodom sedimentiranja, određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC) uzoraka tla te stupanja saturacije bazama, pri čemu su rezultati dobiveni korištenjem Atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) te Atomske emisijske spektroskopije (AES). Mineraloški sastav uzoraka dobiven je rendgenskom difrakcijom na prahu, prilikom čega su rađena ispitivanja i na teksturnim preparatima.

Na Leibniz institutu za primijenjenu geofiziku (LIAG) izvršena su istraživanja optički stimuliranom luminiscencijom (OSL) i infracrveno stimuliranom luminiscencijom (IRSL).

Podaci o granulometriji, fizikalnim i kemijskim svojstvima paleotala dobiveni su sa Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta.

U laboratoriju Thomasa Beckmanna u Schwülper-Lagesbüttel, u Njemačkoj, izrađeni su mikromorfološki preparati koji su zatim analizirani na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu te na Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta (HGI).

4.2.1. Priprema uzoraka

Uzorcima prikupljenim na terenu dodijeljeni su laboratorijski brojevi, kao što je prikazano u **Tablici 4-1**. Uzorci su prvotno sušeni na zraku nakon čega su suho prosijani na dimenziju manju od 2 mm, četvrtani i homogenizirani.

Zatim je na uzorcima rađena kalcimetrija prema Scheibleru, mjerene su pH vrijednosti uzoraka suspendiranih u vodi te njihova provodljivost.

Mjerenje provodljivosti te pH (H₂O i KCl) provedeni su na sljedeći način: uzeto je 5 grama uzorka i 25 ml destilirane vode te je napravljena suspenzija koja je stavljena na tresilicu u trajanju od jednog sata. Nakon sata taloženja iz tako pripremljenih uzoraka mjereni su spomenuti parametri. Rezultati navedenih mjerenja prikazani su u poglavlju 5.2.2. Kako bi se dobio podatak o gubitku mase sušenjem (udjelu vlage u uzorku), uzorci su sušeni na 105°C.

4.2.2. Kemijska analiza

U svrhu kemijske analize izdvojeno je 10 g uzorka koji je zatim homogeniziran u ahatnom tarioniku te poslan na kemijsku analizu u ACME laboratorij, u Ontariju, Kanada. Ovom analizom dobiveni su podaci o kemijskom sastavu analiziranih uzoraka, odnosno o koncentracijama glavnih elemenata, elemenata u tragovima te elemenata rijetkih zemalja (REE) korištenjem metode induktivne spregnute plazme – atomske emisijske spektrometrije (ICP-ES).

Spektrometrija emisije iz induktivne spregnute plazme (ICP-AES) i masena spektrometrija iz induktivno spregnute plazme (ICP-MS) su metode koje se uz spektrometrije (fluorescencije) rendgenskih zraka (XRF spektrometrija) u današnje vrijeme najčešće koriste za analizu kemijskog sastava minerala i stijena. ICP-AES se najčešće koristi za određivanje deset glavnih elemenata u silikatnim uzorcima te za određivanje ugljika i sumpora, dok se ICP-MS primjenjuje prilikom određivanja brojnih elemenata u tragovima, kao i vrlo lakih elemenata (Li, Be i B) te elemenata rijetkih zemalja. Donja granica detekcije kod ICP-AES metode iznosi 0,01 % , dok ICP-MS ima granicu detekcije nižu od 0,1 ppm (SLOVENEK, 2014).

Bitno je nadodati kako ICP analize, za razliku od XRF analiza predstavljaju destruktivne metode (SHELDON & TABOR, 2009). Uzorak se za kemijsku analizu korištenjem ICP metoda mora otopiti u smjesi kiselina $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ili pak rastaliti uz dodatak LiBO_2 nakon čega se otapa u razrijeđenoj HNO_3 (SLOVENEK, 2014).

Glavni elementi prikazani su kao oksidi (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO te Cr_2O_3). Koncentracije elemenata u tragovima (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au i Hg) prikazane su u ppm-ima ili ppb-ima, kao i koncentracije elemenata rijetkih zemalja (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu). Uz navedene koncentracije elemenata u uzorcima, dobiven je i podatak o gubitku žarenjem (G.Ž.).

Princip rada temelji se na činjenici da pobuđeni elektroni prilikom povratka u osnovno stanje emitiraju određenu energiju koja se može detektirati. Takvi pobuđeni elektroni emitiraju zapravo cijeli spektar valnih duljina, no prilikom ICP-AES analize izdvajaju se samo one specifične valne duljine koje su karakteristične za dani element. Intenzitet energije emitirane i registrirane na odabranoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji analiziranog elementa u uzorku. Na taj način dobivamo i kvalitativni i kvantitativni sastav uzorka.

Mjerenje se izvodi na sljedeći način. Uzorak se provodi u tekućinu te se pomoću peristaltičke pumpe u obliku aerosola ubrizgava (raspršuje) u plazmu. Kao plin nosilac aerosola uzorka koristi se argon. On se također koristi i u svrhu hlađenja cijelog sustava.

Uzorak se u kontaktu s plazmom temperature reda veličine 10^4 K atomizira, ionizira te pobuđuje prilikom čega izbacuje elektrone iz vanjske ljuske atoma. Izbijeni elektron iz

vanjske ljuske smanjuje svoju energiju emisijom zračenja karakterističnih valnih duljina (VRKLJAN,2000).

Emitirano zračenje prolazi kroz monokromator gdje se rastavlja na pojedine valne duljine. Zatim se intenzitet svjetlosnog zračenja pretvara u električni signal pomoću fotomultiplikatora koji se nalazi na izlaznoj pukotini. Na kraju se izvodi usporedba zabilježenog intenziteta mjerenog signala sa već prethodno zabilježenim intenzitetom standarda koje predstavljaju otopine već poznatih koncentracija elemenata. Na ovaj način istovremeno se može odrediti čak četrdeset različitih elemenata.

4.2.3. Geokemijski omjeri

U posljednje vrijeme, paleotla se sve češće istražuju u svrhu paleoklimatske rekonstrukcije. Naime, za razliku od marinskih naslaga koje se smatraju indirektnim paleoklimatskim zapisom, paleotla formirana na zemljinoj površini predstavljaju direktnu informaciju o dugoročnom, gotovo kontinuiranom paleoklimatskom zapisu s obzirom da su bila u direktnom kontaktu s klimatskim i okolišnim uvjetima koji su postajali u trenutku njihovog formiranja. Donedavno se istraživanje paleotala (paleopedologija) svodila samo na kvalitativne analize s obzirom da se radilo o uspoređivanju svojstava paleotala sa svojstvima recentnih tala, odnosno usporedbom s recentnim analozima. Pojavom novih kvantitativnih tehnologija za rekonstrukciju različitih paleoklimatskih i paleookolišnih uvjeta korištenjem izotopne geokemije došlo je do znatnog napretka u istraživanju paleotala. Danas istraživanjem paleotala dobivamo podatke o provenijenciji materijala, intenzitetu trošenja, srednje godišnje precipitacije, temperature u vrijeme pedogeneze, izmjeni nutrijenata paleotala, atmosferskom sastavu (količini O_2 i CO_2), uz mogućnost rekonstrukcije vegetativnog pokrova i visine na kojoj je formirano paleotlo (SHELDON & TABOR, 2009).

Jedan od načina procjene pedogenetskih procesa u paleotlima temelji se na detaljnoj geokemijskoj analizi uzorka. Većina se bazira na odnosima između različitih elemenata (glavnih ili elemenata u tragovima) koji ukazuju na određene pedogenetske procese, što su detaljno opisali i objasnili SHELDON & TABOR (2009).

Koncentracije glavnih elemenata izražavaju se u težinskim postotcima oksida, dok se elementi u tragovima izražavaju u ppm-ima (*engl. parts per million*). Prije računanja

geokemijskih omjera potrebno je glavne elemente i elemente u tragovima izraziti u molarnim postotcima, što se izvodi dijeljenjem masenog postotka oksida određenog elementa (odnosno masenog postotka elementa u tragovima), sa odgovarajućom molarnom masom oksida (odnosno molarnom masom tog elementa).

Tablica 4-2. Prikaz geokemijskih omjera s pripadajućim formulama i pedogenetskim procesom (SHELDON & TABOR, 2009)

Geokemijski omjer	Formula	Indikacija pedogenetskog procesa
$\Sigma\text{Baza} / \text{Al}$	$(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$	hidroliza
Gubitak baza	$(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})/\text{Ti}$	ispiranje
Glinovitost	Al/Si	hidroliza
Provenijencija	Ti/Al	acidifikacija
Ispiranje	Ba/Sr	ispiranje, hidroliza
Ishodišni materijal	$\text{La}/\text{Ce}, \text{Sm}/\text{Nd}, \text{U}/\text{Th}$	acidifikacija

Kao što je prikazano u **Tablici 4-2**, omjer **Al/Si** uzima se kao mjera glinovitosti. Naime, prema SHELDON & TABOR (2009) uslijed trošenja, odnosno formiranja minerala glina, dolazi do osiromašenja silikatnog primarnog materijala aluminijem te do njegove akumulacije u mineralima glina. Prema SHELDON & TABOR (2009) omjer Al/Si može biti nepouzdan zbog mogućeg sinformacijskog donosa Si u sustav uslijed eolskih procesa. No, unos Si u sustav može se razlikovati od pedogenetskih procesa usporedbom dobivenih rezultata sa skupinom elemenata koja također indiciraju takav donos materijala (najčešće REE). Al/Si omjer također služi za potvrđivanje terenske klasifikacije Bt horizonta.

Sljedeći omjer koji se koristi jest takozvani **omjer suma baza**, koju čine elementi Ca, Mg, Na i K, i **aluminija** kao indikator hidrolize. Potrebno je navesti da se prilikom korištenja ovog omjera mora uzeti u obzir kako zalijeganjem tla dolazi do kalijske metasomatoze, odnosno povećanja koncentracije K što utječe na pouzdanost rezultata navedenog omjera. PEREZ-HUERTA & SHELDON (2006) navode još jednu primjenu opisanog omjera. Naime, omjer se također koristi za interpretaciju dostupnosti nutrijenata u plitkomorskim okolišima ovisno o razlici u donosu terigenog detritusa deriviranog s kopna.

Gubitak baza predstavljen je omjerom suma baza $(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K})$ i titana te ukazuje na intenzitet ispiranja. Napredovanjem trošenja tla, dolazi do ispiranja baznih

kationa i akumulacije titana što ukazuje na intenzitet procesa pedogeneze. Potencijalni problem pri korištenju navedenog omjera javlja se u slučaju titanom siromašnih ishodišnih materijala prilikom čega uslijed male razlike u udjelu titana dobivamo prividno veliku razliku u pedogenezi (SHELDON & TABOR, 2009).

Omjer **Ti/Al** se koristi kao indikator provenijencije jer udio titana može biti vrlo varijabilan ovisno o tipu stijene (veći udio titana u matičnim stijenama) dok je udio aluminijski relativno konstantan (SHELDON & TABOR, 2009). I titan i aluminij predstavljaju elemente koji su relativno imobilni u neutralnim sredinama (pH = 5,5-8) zbog čega bi njihov omjer u takvim sredinama trebao biti konstantan kroz dubinu. Također, titan je podložniji fizičkim trošenjem, dok je aluminij najčešće trošen kemijskim procesima. No, oba elementa su mobilna u okolišima niskih pH vrijednosti zbog čega se ovaj omjer koristi kod određivanja podrijetla materijala isključivo uz uvjet da su tla formirana u sredinama neutralnih pH vrijednosti (SHELDON & TABOR, 2009).

U svrhu kvantificiranja ukupnih procesa trošenja koriste se još dva geokemijska indeksa:

- 1) **CIA** (*engl. chemical index of alteration*) koji predstavlja mjeru trošenja feldspata, odnosno njegove hidratacije prilikom koje dolazi do formiranja minerala glina (NESBITT & YOUNG, 1982). Omjer CIA može se prikazati formulom (4-1):

$$CIA = 100 \times \frac{Al}{Al+Na+Ca+K} \quad (4-1)$$

S obzirom da uslijed zalijeganja tla dolazi do odvijanja procesa metasomatoze, odnosno dolazi do povišenja koncentracije kalija u sustavu, CIA indeks postaje nepouzdan. Iz tog razloga HARNOIS (1988) i MAYNARD (1992) formiraju novi indeks (CIW) isključujući kalij iz formule.

- 2) **CIW** (*engl. chemical index of weathering*) također predstavlja mjeru trošenja feldspata, no s obzirom na CIA, ne uzima u obzir kalij. Formulu za izračunavanje CIW možemo prikazati izrazom (4-2):

$$CIW = (CIA - K) = 100 \times \frac{Al}{Al+Ca+Na} \quad (4-2)$$

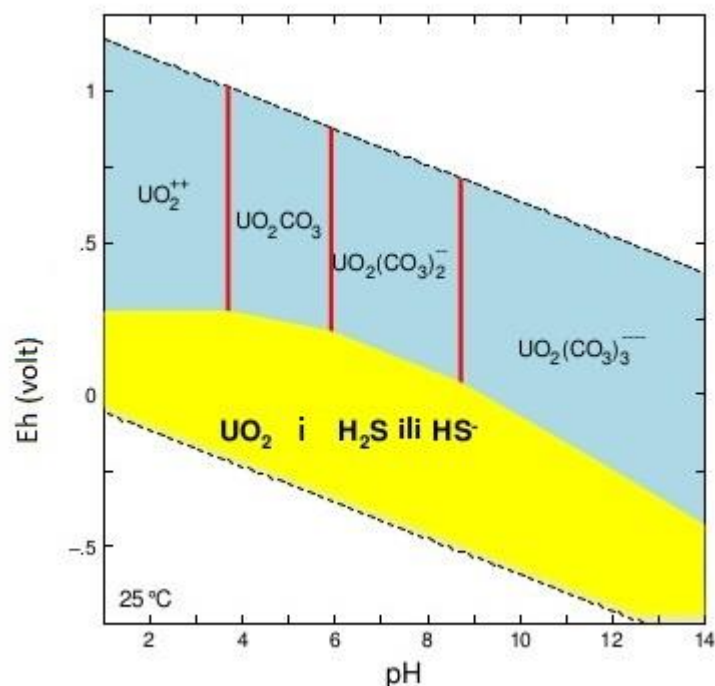
Različite vrste paleotala i ishodišnih materijala sadrže različite udjele elemenata u tragovima. Njihovi omjeri nam stoga daju informaciju o intenzitetu trošenja,

provenijenciji, odnosno izvoru materijala, te za procjenu ispiranja materijala. Prema SHELDON & TABOR (2009), omjeri elemenata u tragovima koji se koriste u svrhu istraživanja paleotala mogu biti:

a) Ba/Sr – oba elementa pripadaju zemnoalkalijskim elementima, imaju slične atomske radijuse te slična kemijska svojstva, no stroncij je značajno više topiv nego barij. Iz tog razloga veći omjer Ba/Sr ukazuju na intenzivnije ispiranje tijekom pedogeneze. Uzme li se kao primjer vrlo dobro drenirano paleotlo, zamijetit će se da gornji dio profila pokazuje manji omjer Ba/Sr te relativno viši Ba/Sr omjer u donjem dijelu profila, ukoliko je prisutan B horizont (SHELDON, 2006). Prilikom korištenja navedenog omjera potrebno je obratiti pozornost na dva potencijalna problema:

- 1) Kemijsko ponašanje barija u tlima je manje poznato nego li stroncija;
- 2) Različiti ishodišni materijali sadrže različite omjere Ba/Sr. Minimalne promjene u omjeru Ba/Sr u uzorcima s niskim Ba/Sr omjerom mogle bi biti pogrešno interpretirane kao intenzivno ispiranje, iako je taj proces u stvarnosti imao minimalan utjecaj na istraživano paleotlo (SHELDON & TABOR, 2009).

b) U/Th - i uranij i torij pripadaju grupi aktinida. S obzirom na njihovu relativno slabo izraženu mobilnost tijekom trošenja često se koriste kao indikatori ishodišnog materijala. Prilikom korištenja ovog omjera treba imati na umu kako u slučaju ekstremnih uvjeta, uz prisutnost redoks gradijenta, dolazi do mobilizacije uranija, kao što se može vidjeti na **Slici 4-3**, uslijed čega dolazi do promijene u omjeru U/Th. Navedeno može utjecati na pogrešno zaključivanje o provenijenciji materijala.



Slika 4-3. Eh / pH dijagram urana (Modificirano prema:

<http://image.slidesharecdn.com/understandingtheformationofselectedusuraniumdeposittypesaidsinpredictingandaddressingenvironmentalch-150822235750-lva1-app6892/95/understanding-the-formation-of-selected-us-uranium-deposit-types-aids-in-predicting-and-addressing-environmental-challenges-5-638.jpg?cb=1440287985>)

Elementi rijetkih zemalja ili REE (*engl. Rare Earth Elements*) predstavljaju elemente iz skupine lantanida. Topivost elemenata rijetkih zemalja je slaba u uvjetima neutralnog pH (LI, 2000) no raste proporcionalno smanjenju pH vrijednosti. U slučaju izraženog trošenja i ispiranja, elementi rijetkih zemalja imaju tendenciju akumuliranja zbog čega predstavljaju izvrstan indikator intenziteta trošenja tijekom pedogeneze. Elementi rijetkih zemalja se također koriste i za utvrđivanje podrijetla ishodišnog materijala. SHELDON (2006) je predložio da se molekularni omjeri Sm/Nd, La/Ce i Yb/Lu koriste prilikom determiniranja provenijencije zbog sličnosti u mobilnosti elemenata te zbog njihove obilnosti u većini potencijalnih silikatnih izvorišnih stijena.

4.2.4. Fizikalno-kemijska analiza tla

Fizikalno-kemijska analiza tla provedena je na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Fizikalno-kemijska analiza tla provedena na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu uključivala je sljedeća mjerenja:

- 1) pH vrijednost (H_2O i KCl)
- 2) sadržaj kalcijevog karbonata
- 3) utvrđivanje sadržaja humusa
- 4) utvrđivanje fizikalnih svojstva tla poput:
momentalne vlage (M_v) uzorka, retencijskog kapaciteta (K_v), volumna gustoća (φ_v) te gustoća čvrstih čestica (φ_c), ukupni porozitet tla (P), retencijski kapacitet tla za zrak (K_z)
- 5) granulometrija

Reakcija tla izražava se kao **pH vrijednost** tla (*engl. potential hydrogen*), a ona predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih $[H^+]$ iona. Granične reakcije tala opisane su na sljedeći način: jako kisela tla (pH manji od 4,5), kisela tla (pH 4,5-5,5), slabo kisela tla (pH 5,5-6,5), neutralna tla (pH 6,5-7,2) te alkalna, odnosno bazična tla (pH viši od 7,2). Kisela tla obično sadrže manje karbonata i više silikata, a bogata su teškim metalima (bakar, aluminij, cink, kobalt, kadmij), dok su bazična tla bogata karbonatima, a siromašna teškim metalima i fosfatima (ŠKVORC et al., 2014). Mjerenja pH vrijednosti tla izvedena su upotrebom H_2O i KCl, prema standardu HRN ISO 10390 (2005) na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta.

Sadržaj karbonata određivan je na oba navedena zavoda upotrebom HCl kiseline te mjerenjem otpuštenog CO_2 prema standardu HRN ISO 10693 (2004), odnosno volumetrijskom metodom koja će biti pobliže opisana u **poglavlju 4.2.4.1.**

Sadržaj humusa određen je mokrim putem, bikromatnom metodom prema Tjurinu (ŠKORIĆ, 1968). Proces transformacije organske tvari u humus naziva se humifikacija. Ona označava mikrobiološki proces razgradnje organske tvari te sintezu novih komponenata, odnosno formiranje humusa. Humus predstavlja visokomolekularni

kompleksni produkt nastao reakcijama polimerizacije i kondenzacije iz organske tvari, uz pomoć mikroorganizama. Humus utječe na fizikalna i kemijska svojstva tla, kapacitet kationske zamjene te predstavlja izvor nutrijenata u tlu. Uz minerale glina, pogotovo vermikulite i smektite, predstavlja najaktivniju komponentu tla. Prema Gračaninu (ŠKORIĆ, 1992), sadržaj humusa u tlu označava se na sljedeći način: vrlo slabo humozna tla (manje od 1 % humusa), slabo humozna tla (1–3 % humusa), dosta humozna tla (3–5 % humusa), jako humozna tla (5–10 % humusa) te vrlo jako humozna tla (više od 10 % humusa).

Tablica 4-3. Osnovna svojstva sekundarnih minerala tla (VUKADINOVIĆ & VUKADINOVIĆ, 2011; ŠKVORC et al., 2014)

Sekundarni mineral (koloid)	Promjer [mm]	Aktivna površina		Među-razmak slojeva [nm]	Kapacitet izmjene kationa [cmol ⁽⁺⁾ kg ⁻¹]
		Vanjska	Unutarnja		
Kaolinit	0,1 - 0,5	5 - 20	-	0,7	3 - 15
Ilit	0,1 - 0,2	50 - 100	5 - 100	1,0	20 - 50
Vermikulit	0,1 - 0,5	50 - 100	450 - 600	1,0 - 1,4	120 - 150
Montmorilonit	< 0,1	70 - 150	500 - 700	1,0 - 2,0	80 - 120
Humus					100 - 300

Na uzorcima je određena i **momentalna vlaga (Mv)** na način da se od mase momentalno vlažnog tla oduzme masa apsolutno suhog tla. Dobivena vrijednost izražava se u masenim ili volumnim postocima.

Po Gračanovoj metodi određen je **retencijski kapacitet vode u tlu (Kv)** uz pretpostavku da tlo zadržava vodu u sebi energijom čvrste faze i svojih pora, odnosno da se u uzorku nalaze tzv. opnena i kapilarna voda. Uzorci tla na terenu se uzimaju pomoću cilindara prilikom čega dobivamo nenarušene uzorke tla. Takve uzorke se suši i važe. Zatim se uzorci ponovno saturiraju vodom i ponovno važu. Retencijski kapacitet vode predstavlja razliku u težinama suhog i vlažnog (vodom saturiranog uzora) uz poznati volumen tla u cilindru (100 cm³) te se izražava u volumnim postocima (% vol). Prema Gračaninu, retencijski kapacitet se izražava kao: vrlo malen (za <25 % vol), malen (za 25–35 % vol), srednji (za 35–45% vol), velik (za 45–60% vol) te vrlo velik (za >60 % vol).

Na uzorcima je određena **volumna gustoća (φ_v)**, koja se izražava u g/cm^3 , a predstavlja omjer mase šupljikavog suhog tla, sušenog na 105°C , i poroznog volumena tla u prirodnom, nenarušenom stanju.

Uz volumnu gustoću, određena je i **gustoća čvrstih čestica (φ_c)** koja predstavlja omjer mase suhog tla i volumena tla bez pora, dakle volumena čvrstih čestica tla. Gustoća čvrstih čestica se koristi prilikom izračunavanja poroznosti tla te također može dati informacije o petrografskom sastavu tla, kao i odnosu mineralnog i organskog dijela tla (PATEKAR, 2015). Određivanje gustoće čvrstih čestica vrši se upotrebom piknometra, u inertnoj tekućini (voda, alkohol ili ksilol) a izračunava se iz omjera količine tla te volumena istisnute tekućine (PATEKAR, 2015). Mjerna jedinica za gustoću čvrstih čestica je g/cm^3 .

Zbroj svih šupljina u tlu, bez obzira na fluid kojim su ispunjene, izražava se kao **ukupni porozitet** tla ili **ukupni sadržaj pora u tlu (P)**. On predstavlja omjer između volumne gustoće (φ_v) i gustoće čvrstih čestica (φ_c). S obzirom na ukupni sadržaj pora u tlu, tla se klasificiraju kao: vrlo malo porozna tla ($< 30\%$ vol), malo porozna tla ($30\text{--}45\%$ vol), porozna tla ($45\text{--}60\%$ vol) i vrlo porozna tla ($> 60\%$ vol).

Kada govorimo o poroznosti tla, moramo uzeti u obzir da te pore mogu biti ispunjene zrakom ili vodom. **Retencijski kapacitet tla za zrak (K_z)** predstavlja količinu zraka u tlu u uvjetima zasićenosti tla do **retencijskog kapaciteta tla za vodu (K_v)** (retencija predstavlja sposobnost zadržavanja). Retencijski kapacitet tla za zrak se izračunava iz razlike ukupnog sadržaja pora (p) te retencijskog kapaciteta za vodu (K_v) te se može izraziti kao: vrlo mali ($< 4\%$ vol), mali ($4\text{--}8\%$ vol), srednji ($8\text{--}12\%$ vol), velik ($12\text{--}16\%$ vol) i vrlo velik ($> 16\%$ vol) (PATEKAR, 2015).

U svrhu određivanja udjela različitih veličina čestica u uzorku izvedena je **granulometrijska analiza** koja je uključivala provođenje postupka mokrog sijanja i sedimentacijsku analizu uzoraka. Za izvođenje postupka mokrog sijanja korištena su sita veličine promjera šupljina: $2,0\text{--}0,2\text{ mm}$ kojima je izdvojena frakcija krupnog pijeska, $0,02\text{--}0,063\text{ mm}$ kojima je izdvojena frakcija sitnog pijeska i $0,063\text{--}0,02\text{ mm}$ za izdvajanje frakcije krupnog praha. Za dobivanje frakcije sitnog praha ($0,02\text{--}0,002\text{ mm}$) te izdvajanje čestica dimenzija glina ($< 0,002\text{ mm}$, odnosno $2\text{ }\mu\text{m}$), koristi se takozvana pipetna metoda koja predstavlja izdvajanje čestica prema Stokesovom zakonu, odnosno ovisno o brzini taloženja. Sav prosjev (materijal koji je prošao kroz sita najsitnijih promjera šupljina) odvaja se i stavlja u cilindar zapremnine 1 l , u suspenziju sa vodom, te

se prema već navedenom Stokesovom zakonu nakon izračunatog vremenskog perioda pomoću pipete vadi površinskih par centimetara tekućine u kojoj se očekuje tražena frakcija. Postupak se ponavlja sve dok se ne izvuče sva frakcija. Izdvajanje frakcije korištenjem pipetne metode detaljnije je opisano u poglavlju 4.2.5.3. Prilikom određivanja naziva izdvojenih frakcija korištena je modificirana skala veličine dimenzija čestica prema Friedman i Sanders (1978) prilikom čega su frakcije pijeska i silta podijeljene samo na krupnu i sitnu frakciju, za razliku od skale prema Friedman i Sanders (1978), koja uključuje i srednje veličine navedenih frakcija.

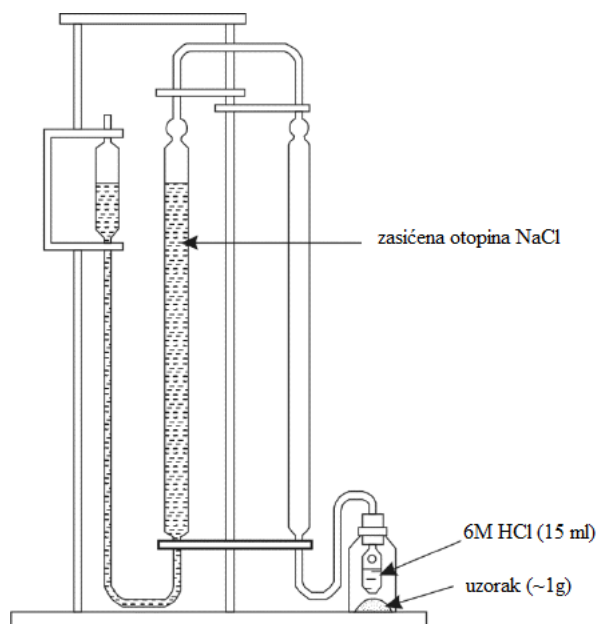
Analize rađene u LaGeMa laboratoriju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu su: mjerenje pH vrijednosti (H_2O i $CaCl_2$) uzoraka prema međunarodnom standardu ISO 10390:2005, mjerenje provodljivosti uzoraka upotrebom instrumenta za mjerenje provodljivosti *Mettler Toledo MPC 227*, sadržaj kalcijevog karbonata volumetrijskom metodom pomoću Scheiblerovog kalcimetra. Kalcimetrija se izvodila prema standardu HRN ISO 10693 (2004), koja će biti pobliže opisana u **poglavlju 4.2.4.1**. Uz navedene fizikalno-kemijske analize, u LaGeMa laboratoriju izvodilo se i određivanje kakvoće tla prema međunarodnom standardu ISO 112600:1994 (E), odnosno određivanje efektivnog kapaciteta izmjene kationa i saturacije bazama koristeći otopinu barijevog klorida (detaljno opisana u poglavlju 4.2.4.2.).

4.2.4.1. Određivanje udjela kalcijevog karbonata u uzorcima pomoću Scheiblerovog kalcimetra

Za određivanje udjela kalcijevog karbonata, u pedologiji se najčešće izvodi kalcimetrija prema Scheibleru. Scheiblerov kalcimetar koristi se kao volumetrijska metoda određivanja količine CaCO_3 u uzorcima pomoću zabilježenog volumena oslobođenog CO_2 iz uzorka. Scheiblerov kalcimetar se sastoji od dvije staklene cijevi koje su ispunjene zasićenom otopinom NaCl i međusobno povezane gumenim crijevima (**Slika 4-4.**). Obje cijevi nalaze se pričvršćene za metalni stalak. Jedna cijev je graduirana i nepomična, na njoj se prilikom izvođenja mjerenja očitava volumen oslobođenog CO_2 . Druga se cijev može podizati i spuštati odvrtnjem vijka na metalnom stalku te nam koristi za niveliranje otopine u graduiranoj cijevi. Opisani sustav je gumenim crijevom spojen na staklenu bočicu sa čepom u koju se stavlja uzorak. Na donjem dijelu čepa nalazi se mala ugrađena epruveta s rupicom pri vrhu, u koju se prije svakog mjerenja pipetom ulijeva HCl . Prije mjerenja, kalcimetar se nivelira (površina zasićene otopine NaCl -a u staklenoj, graduiranoj cijevi mora biti ravno na nuli) te se zatvori ventil koji povezuje bočicu s uzorkom i cijevi sa zasićenom otopinom (kako potisak koji nastaje zatvaranjem čepa staklene bočice ne bi poništio niveliranje graduirane staklene cijevi). Kad se u bočicu stavi uzorak sušen na zraku (~ 1 g, ovisno o pretpostavljenom udjelu karbonata pojedinom uzorku), u epruvetu se ulije 15 ml HCl i bočica se začepi, otvara se ventil koji povezuje cijeli sustav. Tek tada se bočica smije promućkati prilikom čega dolazi do reakcije između uzorka i kiseline, odnosno do otpuštanja određenog volumena CO_2 . Volumen otpuštenog CO_2 očitava se na graduiranoj cijevi i zapiše. Uobičajeno je da se za svaki uzorak naprave barem 3 mjerenja (takozvane paralele) zbog statističke obrade dobivenih rezultata. Formula po kojoj se dobiva podatak o udjelu karbonata u uzorcima iz volumena otpuštenog CO_2 možemo prikazati izrazom (4-3)

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\text{ml CO}_2 \times \text{koef.}}{\text{odvaga} \times 10000}, \quad (4-3)$$

Koeficijent (koef.) iz formule dobivamo iz posebnih tablica, uvrštavanjem vrijednosti temperature i tlaka zraka registriranih u laboratoriju prilikom izvođenja mjerenja.



Slika 4-4. Shematski prikaz Scheiblerovog kalcimetra (preuzeto i modificirano prema: https://www.researchgate.net/profile/Krzysztof_Bk/publication/261171171/viewer/AS:101934589546497@1401314509330/background/2.png)

Ovisno o postotku karbonata u tlu, razlikujemo slabo karbonatna tla (<10 % CaCO_3), srednje karbonatna tla (10 – 30 % CaCO_3) i jako karbonatna tla (> 30 % CaCO_3).

4.2.4.2. Kapacitet kationske zamjene (CEC) i stupanj saturacije bazama (BS)

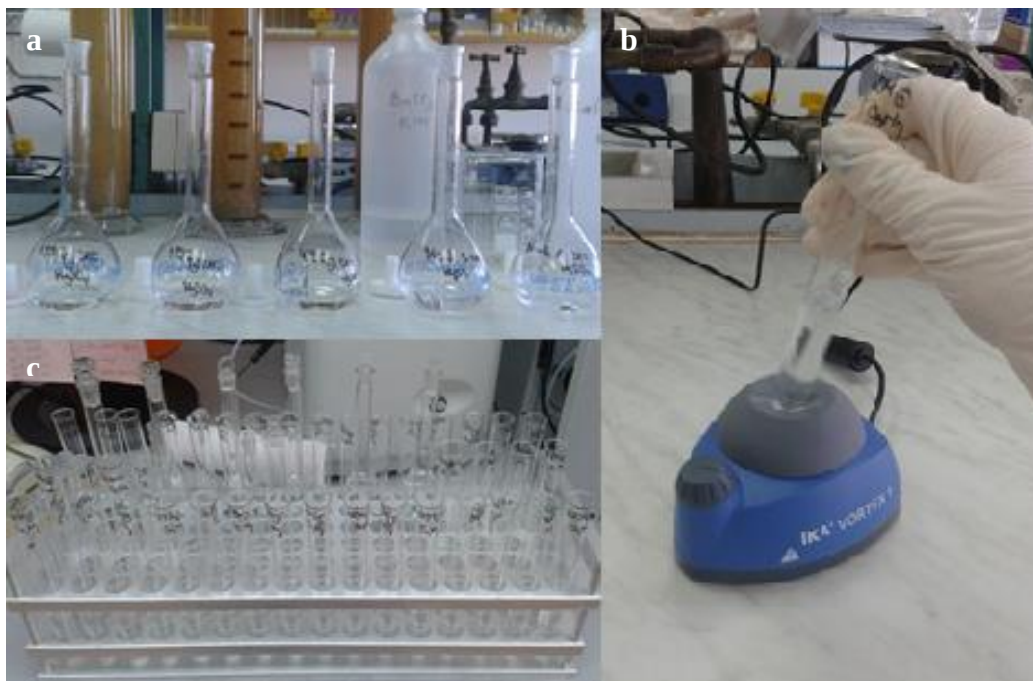
Kapacitet kationske zamjene (*engl. Cation Exchange Capacity*) predstavlja mjeru za izražavanje kapaciteta izmjene, odnosno mjeru za negativne naboje konstituenata tla poput minerala glina, alofana, oksida željeza i mangana te humusa. CEC podrazumijeva broj iona apsorbiranih unutar međuslojnog prostora čestica minerala glina ili apsorbiranih na površinu čestica visoke površinske aktivnosti. S obzirom da najviši kapacitet zamjene kationa imaju humus, vermikulit, smektit i illit, najviše vrijednosti CEC-a očekivati ćemo u horizontima bogatim organskom tvari i mineralima glina, odnosno u A i B horizontu. U B horizontu se akumuliraju sve komponente ispirane iz A horizonta i/ili E horizonta ukoliko takav horizontu profilu tla postoji. Zbog navedenog ispiranja B horizont predstavlja horizont bogat česticama minerala glina, humusom te oksidima i hidroksidima željeza i mangana.

Najčešće mjerne jedinice za CEC su cmol^+/kg (centimol kationa na 1 kg suhog uzorka), što je ekvivalentno $\text{meq}/100\text{g}$ (miliequivale na 100 g suhog uzorka) ili pak $\text{mmol}/100\text{g}$

(milimol kationa na 100 g suhog uzorka). Kapacitet kationske zamjene mjereno je prema međunarodnom standardu ISO 112600:1994 (E), u kojem se efektivni kapacitet izmjene kationa te saturacije bazama određuje korištenjem otopine barijevog klorida. Navedene analize provedene su u uvjetima prirodnog pH tla, uz malu ionsku snagu (otprilike 0,01 mol/l). Potrebno je nadodati, kako je ova metoda određivanja kapaciteta kationske zamjene podložna greškama zbog primjesa kalcita ili gipsa.

Metoda određivanja CEC provodi se u više koraka. U prvom koraku se tlo tri puta saturira sa 0,01 mol/l otopinom barijevog klorida prilikom čega dolazi do uspostavljanja ravnoteže barijevih iona u otopini i na čvrstoj fazi. U sljedećem koraku dodaje se suvišak 0,02 mol/l magnezijevog sulfata prilikom čega dolazi do obaranja prisutnih iona barija te se mjesta kationske izmjene saturiraju magnezijem. Suvišak magnezijevih iona određuje se upotrebom atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS), a rezultati CEC-a se dobivaju iz razlike koncentracija magnezija u slijepoj probi reagensa i koncentracije magnezija iz uzoraka. Priprema uzoraka prikazana je na **Slici 4-5**.

Ovom metodom moguće je određivanje koncentracija izmjenjivih iona natrija, kalija, magnezija i kalcija (takozvana saturacija bazama), kao i željeza, mangana i aluminija, u ekstraktima tla upotrebom 0,1 ml/l otopine barijevog klorida.



Slika 4-5. Priprema uzoraka za određivanje CEC-a i stupnja saturacije bazama **a)** Priprema uzoraka za titraciju s MgSO_4 ; **b)** mućkanje ekstrakta uzorka i reagensa pomoću uređaja IKA Vortex 1; **c)** 10 ml uzorka u epruvetama pripremljenih za analizu na AAS-u

4.2.5. Analiza mineralnog sastava uzoraka primjenom rendgenske difrakcije na prahu

U svrhu određivanja mineralnog sastava uzorci su usitnjeni u prah te se na njima vršila rendgenska analiza na prahu primjenom *Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentanovom geometrijom*, CuK α zračenjem (U=40 kV, I=30mA), na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

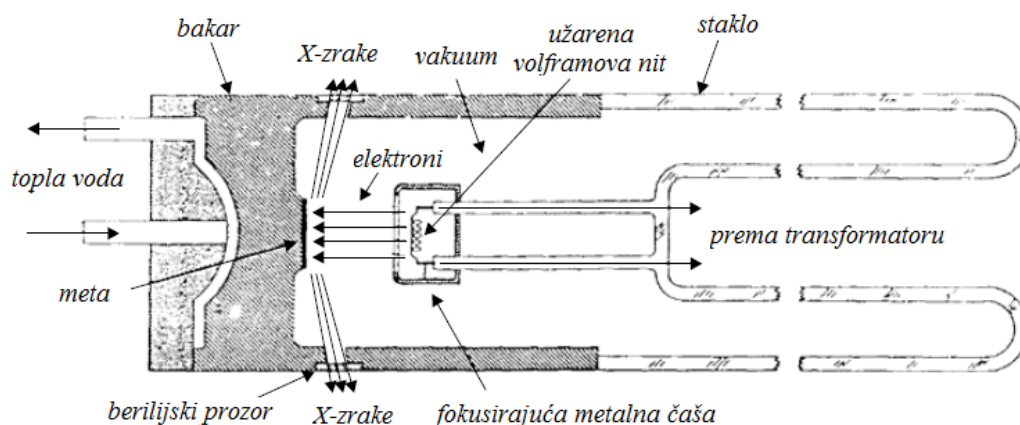
Rendgenske zrake predstavljaju elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m (što je jednako 0,1 nm, odnosno 1Å) koje se dobivaju upotrebom rendgenske cijevi. Stvaranje rendgenskih zraka odvija se na način da se elektroda zagrijava te kad se užari počinje otpuštati elektrone. Ti elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala i velikom brzinom udaraju u anodu. Kada elektron na svom putu prema anodi ne izgubi energiju (ne dođe do sudara), njegova kinetička energija u trenutku dolaska do anode biti će jednaka eU (e-naboj elektrona, U-napon). Ukoliko je došlo do sudara elektrona i atoma anode nastaje foton rendgenskih zraka čija se energija može prikazati izrazom 4-4 (SLOVENEK, 2014):

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (4-4)$$

Elektron se najčešće uzastopno sudara s nekoliko atoma te postepeno gubi dio energije pri svakom sudaru. Takvim postepenim gubljenjem energije nastaju kvanti različitih energija, odnosno zračenja različitih valnih duljina, koje se također nazivaju “bijelo zračenje” jer predstavlja kontinuirani spektar zračenja. Osim kontinuiranog zračenja može se dobiti i linijski spektar, odnosno karakteristično zračenje anode. Karakteristično zračenje ovisi o elementu od kojeg je izrađena anoda, a nastaje kada upadni elektron ima dovoljno veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energetski nivo ili ga potpuno izbaciti iz atoma (SLOVENEK, 2014). Valne duljine karakterističnog zračenja anode mijenjaju se promjenom napona. Spektri karakterističnog zračenja klasificiraju se u smjeru rasta valne duljine kao K-, L-, M-,...serije spektralnih linija koje predstavljaju energetski nivo (ljusku) iz koje je elektron bio izbijen. U svrhu analize uzoraka metodom rendgenske difrakcije najčešće se koristi monokromatsko CuK α zračenje ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418\text{Å}$) za koju je najpogodniji Ni-filtar (tanka folija nikla pričvršćena na prozor rendgenske cijevi). Svrha filtra jest apsorpcija „bijelog“ zračenja, kao i gotovo potpuna apsorpcija K β zračenje. Na taj se način dobije monokromatizirano CuK α zračenje koje se koristi kod rendgenske difrakcijske analize. Intenzitet primarnog snopa rendgenskih zraka pri prolazu

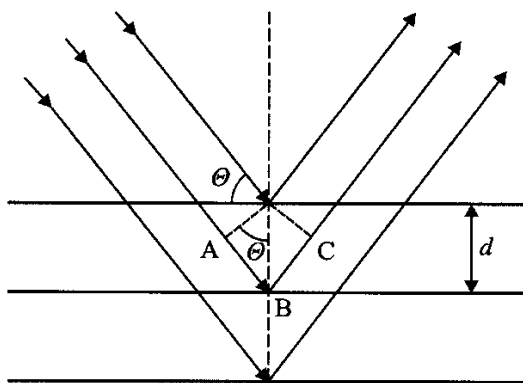
kroz neku tvar može biti oslabljen kako apsorpcijom, tako i raspršenjem zračenja na atomima uzorka. S obzirom da je osnovna periodičnost kristalne rešetke reda veličine valne duljine rendgenskih zraka, u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi koji se mogu detektirati. Na taj način dobivamo tzv. difrakcijsku sliku koja predstavlja raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriranih na filmu ili pomoću brojača (SLOVENEČ, 2014).

U suvremenim kristalografskim laboratorijima koriste se Coolidgeove cijevi (**Slika4-6**) kroz koje rendgenske zrake izlaze kroz četiri prozora izrađenih od tankih pločica berilija. Berilij se koristi zbog slabe apsorpcije rendgenskih zraka, no treba imati na umu kako je on iznimno otrovan (TOMLJANOVIĆ, 2000).



Slika 4-6. Suvremena Coolidgeova cijev (modificirano prema TOMLJANOVIĆ, 2000)

W. L. Bragg je 1913. godine objasnio difrakciju rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala kao „refleksijom“ zraka na skupovima mrežnih ravnina. Ukoliko na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom θ , zrake će prolaziti kroz kristal, no jedan će dio zraka biti reflektiran na mrežnim ravninama i to pod istim kutom θ (**Slika 4-7**).



Slika 4-7. Grafički prikaz Braggovog zakona (SLOVENEK, 2014)

Prema SLOVENEK (2014), ako navedeno primijenimo na dvije zrake, razliku u hodu (Δ) između tih dviju zraka možemo zapisati na sljedeći izrazom 4-5:

$$\Delta = AB + BC = 2AB. \quad (4-5)$$

Kako je $AB = d \sin\theta$, slijedi da je $\Delta = 2AB = 2 d \sin\theta$.

Ako ta razlika u hodu iznosi λ ili cjelobrojni višekratnik λ , zrake reflektirane na međumrežnim razmacima će interferirati te će se njihovi intenziteti pojačati. Iz navedenog slijedi poznati **Braggov zakon** koji kaže da do pojave refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, što prikazujemo izrazom 4-5:

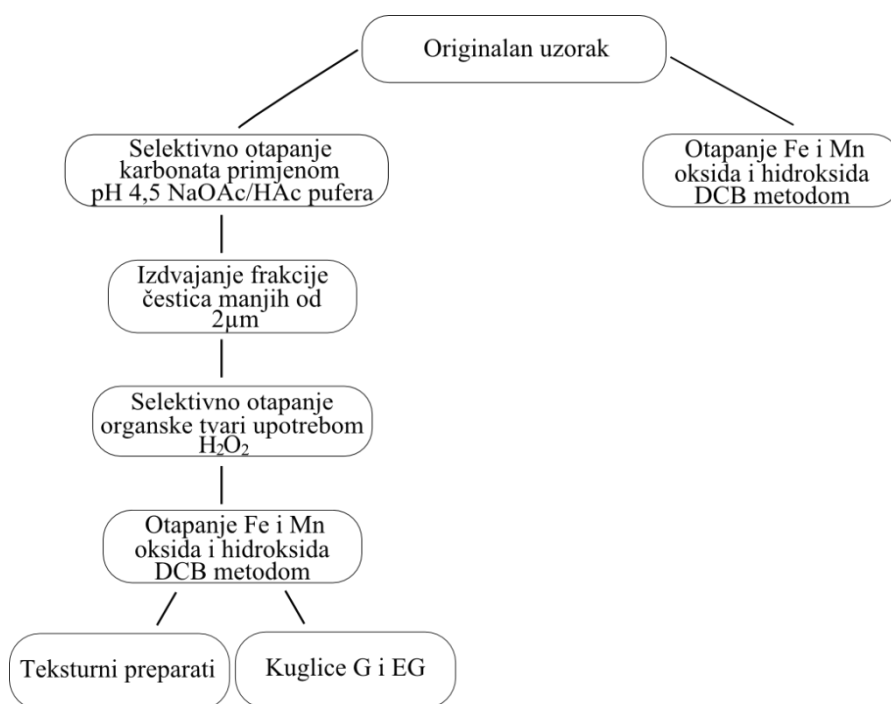
$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4-5)$$

Kristalne plohe i mrežne ravnine označavamo indeksima (hkl), dok reflekske s tih ravnina označavamo indeksima hkl , bez zagrade. Reflekse s mrežnih ravnina različitih redova označavamo na sljedeći način. Refleks n -tog reda na ravninama (hkl) ima indekse $nh \ nk \ nl$. Odnosno, refleks 002 predstavlja refleks drugog reda na ravninama (001). Također se uzima da svakom refleksu pripada odgovarajući međumrežni razmak $d_{nh \ nk \ nl}$, odnosno za dani primjer refleksa 002, njegov međumrežni razmak označava se sa d_{002} . Iz navedenog se da zaključiti kako je međumrežni razmak za n -ti red refleksa veličine d_{hkl}/n te se može odrediti iz Braggove jednadžbe pomoću izraza 4-6 (SLOVENEK, 2014) :

$$d_{nh \ nk \ nl} = \frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}. \quad (4-6)$$

Identifikacija mineralnog sastava uzorka bazira se na činjenici da svaka kristalna tvar ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha, odnosno niz karakterističnih međumrežnih razmaka i pripadajućih intenziteta. Prilikom interpretacije difrakcijska se slika analiziranog uzorka uspoređuje s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka ili se izmjerene vrijednosti međumrežnog razmaka i intenziteta uspoređuju s difrakcijskim podacima za prah pojedinačnih kristalnih tvari u Powder Diffraction File-u (PDF). Kako bi se dobili kvantitativni podaci o mineralnom sastavu uzorka, rezultati rendgenske analize moraju se uskladiti s podacima drugih analiza, poput podataka kemijske ili termičke analize, a u slučaju glinovitih uzoraka i s podacima za kapacitet kationske zamjene (CEC) (SLOVENEK, 2014).

Shema pripreme uzoraka u svrhu analiziranja mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu prikazana je na **Slici 4-8**. Oznaka G predstavlja glicerin, a EG etilen-glikol:



Slika 4-8. Shema pripreme uzoraka u svrhu analiziranja mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

U svrhu određivanja mineralnog sastava uzoraka na originalnim uzorcima je bilo potrebno napraviti određene tretmane: 1) selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera; 2) izvlačenje frakcije čestica dimenzije < 2 µm netopivog ostatka

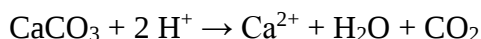
uzorka u cilindrima nakon 8 sati; 3) selektivno otapanje organske tvari, u frakciji < 2 µm netopivog ostatka uzorka, korištenjem 10 %-tnog vodikovog peroksida (H₂O₂); 4) otapanje Fe i Mn oksida, hidroksida i oksihidroksida u, frakciji < 2 µm netopivog ostatka, ditionit-citratom puferiranim natrijevim bikarbonatom (u daljnjem testu DCB metoda, detaljnije opisana u poglavlju 4.2.5.2) nakon čega su rađeni teksturni preparati i kuglice uzoraka upotrebom glicerina te etilen-glikola.

Nakon svakog tretmana uzorci su snimani rendgenskom difrakcijom na prahu te interpretirani, a rezultati su prikazani u poglavlju 5.2.7.

Teksturni preparati i kuglice su žareni na 350°C i 550°C, a kuglice napravljene uz upotrebu glicerina i etilen-glikola žarene na temperaturi od 650°C te su također analizirani rendgenskom difrakcijom na prahu.

4.2.5.1. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera

Otapanje karbonata odvija se reakcijom između karbonatnih minerala (pretežito kalcita) i kiseline prilikom čega nastaje topiva sol, voda i ugljični dioksid. Reakcija otapanja karbonata prikazana je na sljedeći način:



Za otapanje karbonata pripremljena je ledena octena kiselina (CH₃COOH) te natrijev acetat (NaOOCCH₃ x 3H₂O).

Priprema 1M octene kiseline (HAc) izvedena je na sljedeći način:

U volumetrijsku tikvicu volumena 500 ml uliveno je približno 250 ml demineralizirane vode. Ispipetirano je 28,5 ml ledene octene kiseline te dodano u tikvicu nakon čega je tikvica nadopunjena demineraliziranom vodom do oznake. Tikvica je zatim dobro promućkana.

Za pripremu pufera (NaOAc/HAc) pH vrijednosti 4,5 izvagano je 80,1 gram natrijevog acetata trihidrata (CH₃COONa x 3H₂O), koji je prenesen u laboratorijsku čašu, usitnjen pomoću staklenog štapića te otopljen u maloj količini demineralizirane vode. Dobivena otopina (A) razrijeđena je na 500 ml u volumetrijskoj tikvici volumena 500 ml.

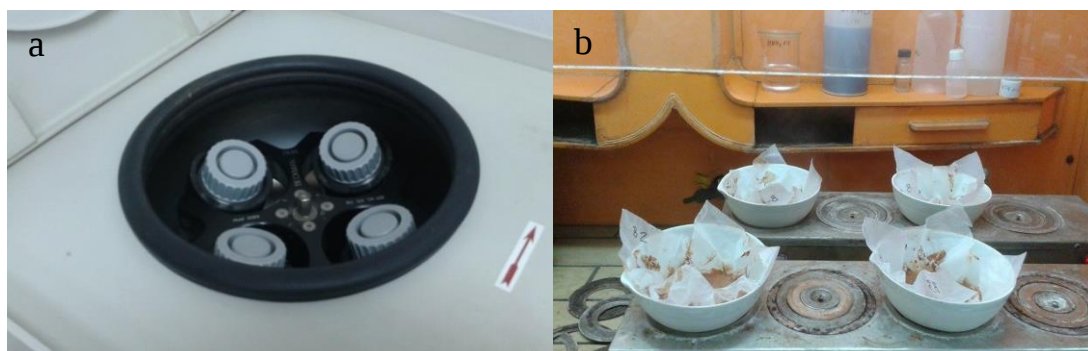
U treću volumetrijsku tikvicu od 500 ml uliveno je otprilike 200 ml demineralizirane vode. Ispitivano je 60 ml octene kiseline te dodano u tikvicu koja je nadopunjena demineraliziranom vodom do oznake 500 ml (otopina B).

Pufer pH vrijednosti 4,5 dobiven je miješanjem 500 ml otopine natrijevog acetata trihidrata (otopina A) s 500 ml razrijeđene octene kiseline (otopina B).

Otapanje je vršeno na originalnim uzorcima 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896, na frakciji manjoj od 2 mm. Uzorak 4891 nije bilo potrebno podvrgavati otapanju zbog vrlo malog udjela karbonata u njemu. Preostali uzorci su preneseni u laboratorijske čaše volumena 5 l te preliveni pripremljenim puferom. Čaša je stavljena na vodenu kupelj.

Nakon ustanovljene uspostave ravnoteže, uzorku je dodavana kap po kap 1 M otopine octene kiseline uz kontinuirano miješanje uzorka na magnetskoj mješalici. Kako bi se osigurala pH vrijednost sustava 4,5, pH vrijednost suspenzije povremeno se provjerava indikatorskim papirom. Što se duže suspenzija uzoraka tretira s kiselinom, zamjećuje se promjena boje otopine u žućkastu boju. Boja je pripisana otopljenoj organskoj tvari, s obzirom da je korištena kiselina preslaba za otapanje željezaovih spojeva. Kako prilikom otapanja karbonata dolazi do stvaranja CO_2 , otapanje se smatra završenim kada više ne dolazi do stvaranja plina.

Kad je reakcija otapanja završena, a suspenzija je istaložena, uzorak je oprezno dekantiran i ostatak uliven u kivete. Prije centrifugiranja, kivete su izbalansirane (izjednačena im je težina) pomoću demineralizirane vode. Kivete su centrifugirane na 3 000 okretaja u minuti, u vremenskom periodu od 10 minuta (**Slika 4-9**).



Slika 4-9. a) prikaz kiveta pripremljenih za centrifugu; b) isprani uzorci nakon otapanja karbonata stavljeni na sušenje na vodenu kupelj

S obzirom da se prilikom dekantiranja dobije previše uzorka za jednu kivetu, nakon prvog centrifugiranja, dekantira se bistra otopina te se kvantitativno prenese ostatak uzorka iz čaše u kivetu. Ponovno se izbalansiraju kivete i centrifugiraju još 10 minuta. Nakon centrifugiranja, bistra se otopina dekantira, talog dobro promiješa staklenim štapićem i dobro ispere destiliranom vodom. Kivete se ponovno izbalansiraju, zatvore i stave na centrifugu. Navedeni postupak dekantiranja, ispiranja i centrifugiranja uzorka ponavlja se četiri sve dok otopina testirana lakmus papirom ne potvrdi pH 7 (dobru ispranost uzorka). Nakon potvrđenog dobrog ispiranja uzoraka uzorci su stavljeni na sušenje na vodenoj kupelji.

Nakon sušenja su uzorci vagani te je prema razlici u masama prije i poslije tretmana određen udio netopivog ostatka u uzorku, odnosno udio otopljenih karbonata u uzorku.

4.2.5.2. Analiza ditionit-citrat-bikarbonat (DCB) i oksalat topivog željeza i mangana primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS)

Oksidi željeza (u koje ubrajamo okside, oksihidrokside te hidratizirane okside) predstavljaju najbrojnije okside metala u tlima. Mogu se pojavljivati relativno ravnomjerno dispergirani u tlu, koncentrirani u određenim horizontima ili u određenim morfološkim tvorevinama poput ferokongrecija, nakupina, nodula, cjevolikim oblicima i sličnom (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Pedogenetski oksidi željeza formiraju se pod utjecajem poznatih pedogenetskih faktora (temperatura, vlaga, pH i Eh faktora) zbog čega predstavljaju informaciju o uvjetima prisutnim u okolišu prilikom formiranja tla. Jednom formirane mineralne faze, sastav te raspodjela oksida željeza mogu se mijenjati u svrhu postizanja ravnoteže ovisno o promijeni uvjeta u tlu. Čak i male koncentracije željezovih oksida prisutnih u tlu imaju veliku moć pigmentacije te uzrokuju određenu boju tla zbog čega boja, kao i oblik pojavljivanja željezovih oksida u tlu može upućivati na određene uvjete postanka tla (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

Manganovi oksidi i hidroksidi predstavljaju vrlo bitne konstituente tla iz dva razloga. Mobilnost mangana uvelike ovisi o pH/Eh uvjetima i relativno je veća u usporedbi sa željezom. Kombinacija oksidacijskih uvjeta te povišenih pH vrijednosti uzrokovati će smanjenje dostupnosti mangana, dok će redukcijski uvjeti u kombinaciji s niskim pH vrijednostima uzrokovati toksične koncentracije u tlu.

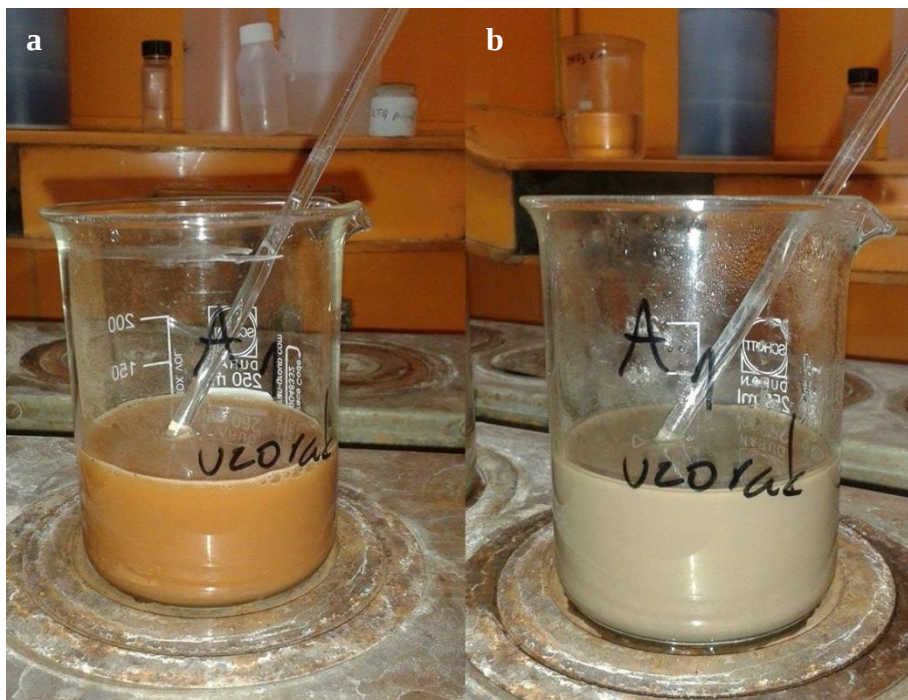
Manganovi oksidi imaju veliku moć sorpcije iona teških metala zbog čega utječu na dostupnost nutrijenata i toksičnih elemenata u tragovima biljkama (MC KENZIE, 1989). Također je dokazano kako u tlu uz prisutnost manganovih oksida dolazi do brže oksidacije Fe^{2+} nego li u sustavu gdje je prisutan samo getit, bez manganovih oksida (MC KENZIE, 1981). Određivanje udjela željezovih i manganovih oksida i hidroksida u analiziranim uzorcima određivala se dvjema metodama. Ditionit-citrat-bikarbonatnom (DCB) metodom prema MEHRA & JACKSON (1960), modificiranoj prema Schwertmannu (1964) te oksalatnom metodom prema TORRENT et al. (1992).

1) Ditionit-citrat-bikarbonatna metoda (DCB)

Prema PANSU et al. (2006) ditionit-citrat-bikarbonatna metoda koristi se za otapanje kristaliziranih željeznih oksida (hematit, getit), slabo kristaliziranih željezovih oksida (ferihidrit i švertmanit), organskih kompleksa željeza, aluminijske te manganovih oksida. Metoda se zasniva na redukciji kationa željeza koju uvjetuje reakcija s ditionitom $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$.

Potrebne kemikalije za izvođenje ove metode su: tri-natrij-citrat-bikarbonat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, p.a.), natrijev hidrogenkarbonat (NaHCO_3 , p.a.), natrijev ditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) te magnezijev klorid (MgCl_2). Jedan gram uzorka praha stavi se u kivetu (polietilensku bočicu) od 100 ml, doda se 80 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata te 20 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Kiveta se stavlja na vodenu kupelj, bez poklopca, te se u nju umetne stakleni štapić kako bismo sadržaj kivete mogli povremeno promiješati. Uzorak se grije 15 minuta na 80°C nakon čega se uzorku dodaje 0,5 g natrijevog ditionita. Sadržaj kivete se dobro promiješa te se ponovno ostavlja 15 minuta na vodenoj kupelji nakon čega se u kivetu dodaje još 0,5 g natrijevog ditionita, dobro promiješa i ostavi na vodenoj kupelji još 15 minuta. Dodavanje 0,5 g natrijevog ditionita izvodi se sve dok talog u kiveti ne poprimi sivu boju (**Slika 4-10**). Prilikom izvođenja ove metode 0,5 g natrijevog ditionita dodano je svakom uzorku ukupno tri puta, nakon čega su talozi uzoraka poprimili sivu boju. Zatim su uzorci izvađeni iz vodene kupelji te ohlađeni kako bi se mogli centrifugirati. Uzorci se nakon hlađenja izbalansiraju te centrifugiraju deset minuta na 3800 okretaja u minuti. Supernatant (bistra otopina) se zatim prenosi u 100 ml poli-bočicu, a uzorak se ispiri sa 40 ml 0,1 N MgCl_2 te ponovno stavlja 10 minuta na centrifugiranje pri 3800 okretaja u minuti. Bistra otopina se pridruži otopini koja je već prenesena u poli-bočicu prije ispiranja uzorka s MgCl_2 te se sprema u hladnjak sve do mjerenja na AAS-u. Prilikom izrade uzorka pripremaju se i slijepe probe reagensa. AAS

mjerjenja se izvode na standardima pripremljenim s istim omjerom reagensa u ukupnom volumenu, upravo kako su pripremljeni i uzorci. Željezovi i manganovi oksidi i hidroksidi otopljeni DCB-om, označavaju se oznakama Fe_d i Mn_d (d-ditionit; ditionit-topivo željezo i mangan) (DURN, 1996).



Slika 4-10. Suspenzija uzorka a) prije i b) poslije tretmana otapanja Fe i Mn oksida i hidroksida DCB metodom

2) Oksalatna metoda (OKS) prema Schwertmannu (1964)

Ova metoda se koristi za otapanje slabo kristaliziranih željezovih i manganovih oksida i hidroksida (ferihidrita i švertmanita) te organski vezanog željeza. Otapanje željeza korištenjem ove metode izvodi se u tamnoj prostoriji, uz upotrebu samo crvenog svjetla, kako bi se spriječila prekomjerna oksidacija kojom bi došlo do otapanja i dobro kristaliziranih uzoraka.

Reagensi korišteni prilikom obrade uzoraka prema Schwertmannu su 2,18 g oksalatne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a.) i 3,22 g amonijevog oksalata ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a.) otopljenih u 200 ml deionizirane vode. Dva grama uzorka stave se su u poli-bočicu zapremnine 100 ml, na što se doda 50 ml otopine oksalatne kiseline i amonijevog oksalata. Ulijevanje otopine u poli-bočicu s uzorkom vrši se u mraku (foto-laboratoriju) uz upaljeno slabo crveno svijetlo te uz vremensko ograničenje od 1 minute radi sprječavanja fotoredukcije. Nakon

dodavanja otopine, uzorak se trese dva sata na tresilici na 250 okretaja u minuti. Nakon treskanja, uzorak se stavlja na 10 minuta na centrifugu pri 3 000 okretaja u minuti. Uzorak se zatim filtrira kroz filter-papir plave vrpce koji je prethodno izvagan. Proces filtriranja se također izvodi u mraku. Prilikom ispiranja taloga destiliranom vodom koristi se slabo crveno svijetlo, također radi sprječavanja moguće fotoredukcije do koje bi došlo ukoliko bi se cijeli postupak izvodio na svijetlu. Filtrat se sakuplja u volumetrijske tikvice zapremnine 100 ml, koje se pri završetku filtriranja ispunjene destiliranom vodom do oznake te spremaju u hladnjak do izvođenja mjerenja na AAS-u. Na isti se način pripreme i slijepe probe reagensa. Filtar s talogom se suši na vodenoj kupelji te se iz razlike masa izračuna gubitak uzorka na težini.

Na prikupljenim ekstraktima izvedena su mjerenja koncentracije željeza i mangana pomoću atomskog apsorpcijskog spektroskopa na standardima pripremljenim s istim omjerom reagensa u ukupnom volumenu, kako su pripremljeni i uzorci. Željezovi i manganovi oksidi otopljeni oksalatnom metodom označavaju s Fe_o i Mn_o (o-oksalat, odnosno oksalatom topivo željezo i mangan) (DURN, 1996).

Međusobnom usporedbom koncentracija Fe_d i Fe_o možemo zaključiti o odnosu dobro kristaliziranih i slabo kristaliziranih željezovih te manganovih oksida i oksihidroksida. Omjer Fe_o/Fe_d kvantificira udjele više i manje aktivnih frakcija te predstavlja važan podatak prilikom određivanja procesa koji se odvijaju ili su se odvijali u tlu te pomaže u opisu geneze tla (DURN, 1996). Usporedbom parametara (Fe_d , Mn_d , Fe_o i Mn_o) s rezultatima kemijske analize, odnosno ukupnim udjelom željeza i mangana Fe_t i Mn_t (t-ukupno željezo i mangan) po uzorcima mogu se donositi zaključci o samom postanku tla. Omjer Fe_d/Fe_t ukazuje na udio željeza koji je iz silikata prešao u željezove okside (DURN, 1996). Prema ARDUINO et al. (1984) navedeni se omjer može koristiti i u svrhu određivanja indeksa trošenja. Uzme li se za primjer srednja vrijednost omjera Fe_d/Fe_t od 0,7, dobit će se indikacija za visok stupanj trošenja, odnosno moći će se zaključiti kako se 70% željeza prisutnog u uzorku nalazi u formi oksida i hidroksida (najčešće getit, hematit i ferihidrit) dok se 30 % željeza nalazi u drugim mineralnim fazama poput silikata klorit, vermikulit, amfibol i drugi) (DURN, 1996). Usporedbom ditionit topivog mangana i ukupnog mangana, odnosno omjerom Mn_d/Mn_t dobivaju se vrijedni podaci o migraciji otopina kroz profil tla za vrijeme pedogeneze (DURN, 1996).

4.2.5.3. Izdvajanje frakcije čestica dimenzija manjih od 2 μm

Minerali glina predstavljaju čestice dimenzija manjih od 2 μm uslijed čega imaju vrlo specifična svojstva: veliku specifičnu površinu, sposobnost da na sebe vežu pozitivne ione iz okoliša, što se naziva kapacitetom kationske zamjene ili CEC, zbog čega uz organsku tvar predstavljaju najreaktivnije čestice u tlu. Kako bi se odredilo o kojim se mineralima glina u uzorku točno radi, potrebno je iz netopivog ostatka (nakon selektivnog otapanja karbonata) uzorka izdvojiti frakciju čestica $< 2 \mu\text{m}$. Izvlačenje takve fine frakcije vrši se upotrebom Stokesovog zakona opisanog sljedećom izrazom 4-7:

$$d_p = 2 \cdot r_p = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{(\rho_p - \rho_l) \cdot a \cdot t}} \quad (4-7)$$

d_p - promjer čestice (m)

r_p - polumjer čestice (m)

η - dinamički viskozitet tekućine ($\text{Pa} \cdot \text{s} = \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, za vodu okvirno $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$))

H - dubina na kojoj se nalazi sedimentirana čestica (m)

ρ_p - gustoća tekućine/medija (kg/m^3 , za vodu okvirno $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ρ_l - gustoća krutih čestica (kg/m^3 , za gline okvirno $2,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

a - ubrzanje u gravitacijskom polju ($9,81 \text{ m/s}^2$, prosječno u polju Zemlje)

t - vrijeme od početka sedimentacije (s)

Prije vađenja čestica dimenzija $< 2 \mu\text{m}$, uzorke se mokro prosije. Zatim se frakciju $< 63 \mu\text{m}$ dispergira (razdvoje se čestice) u vodenoj suspenziji i upari na vodenoj kupelji na količinu < 1 litre. Preostala količina suspenzije ulije se u cilindre zapremnine 1 l (**Slika 4.11**), dobro promiješa i ostavi 8 sati mirovati kako bi se sve čestice $> 2 \mu\text{m}$ istaložile. Nakon navedenih 8 sati mirovanja, odvoji se gornjih 10 cm suspenzije (u kojima se očekuju samo čestice dimenzija $< 2 \mu\text{m}$), stavi ih se na već izvagane folije unutar keramičkih lončića i osuši preko noći na vodenoj kupelji. Cilindri se odmah nakon izvlačenja željene frakcije nadopune destiliranom vodom do oznake 1 l, suspenzija se dobro promiješa te se ostavili mirovati sljedećih 8 sati. Osušena prikupljena frakcija se važe i sprema. Na ovaj je način prikupljena frakcija čestica $< 2 \mu\text{m}$ od svakog uzorka.

Navedeni se postupak izvlačenja frakcije ponavlja sve dok se ne dobije odgovarajuća masa uzorka veličine čestica $< 2 \mu\text{m}$.



Slika 4-11. Izdvajanje frakcije $< 2 \mu\text{m}$ iz suspenzije u cilindrima

Sva izdvojena frakcija $< 2 \mu\text{m}$ se zatim četvrta i homogenizira u ahatnom tarioniku te se odvoji dva do tri grama od svakog uzorka kako bi se na njima napravila analiza rendgenskom difrakcijom na prahu.

Nakon snimanja frakcije $< 2 \mu\text{m}$ uzoraka, odvaja se još četiri grama iste frakcije, originalnog uzorka (4891) i netopivog ostatka (uzorci 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896), te se tretiraju vodikovim peroksidom u svrhu uklanjanja organske tvari. Nakon otapanja organske tvari, otapaju se i željezovi i manganovi oksidi i hidroksidi ditionit-citrat-bikarbonatom nakon čega su uzorci spremni za izradu teksturnih preparata te kuglica pomoću glicerina i etilen-glikola.

4.2.5.4. Priprema teksturnih preparata

Teksturni preparati se izrađuju za frakciju čestica glina ($< 2 \mu\text{m}$), dobivenu izvlačenjem ili centrifugiranjem. Mogu se pripremati direktno iz suspenzije ili nakon sušenja uzorka. Za teksturni preparat bitno je izdvojiti minimalno 20 mg uzorka te je za svaki uzorak potrebno napraviti dva teksturna uzorka. Jedan se tretira s MgCl_2 , a drugi s KCl .

1) Tretiranje uzorka s MgCl_2 i KCl

Nakon vađenja frakcija čestica glina ($< 2 \mu\text{m}$), izvaže se po 40 mg (duplo od potrebne količine uzorka jer ćemo na pločicu doliti samo pola kivete, odnosno 25 ml suspenzije) osušene frakcije u dvije kivete od 50 ml, za svaki uzorak. U kivete se zatim dolije destilirane vode do oznake od 30 ml te se uzorci dispergiraju pomoću ultrazvučnog štapa u trajanju od 3 minute. Navedeni postupak ponovimo za svaki uzorak. Kivete se zatim zatvore, ostave okrenute na poklopac par minuta kako bi se provjerilo da li kivete možda propuštaju, zatim se dobro protresu i stave na tresilicu 24 sata. Nakon dispergiranja, u kivete se dolije destilirane vode do oznake 40 ml. Zatim se u jednu kivetu doda 10 ml 4 M magnezijevog klorida (MgCl_2) te se kiveta označi s oznakom +M, a u drugu kivetu 10 ml kalijevog klorida (KCl) te se kiveta označi s +K.

Nakon treskanja 24 sata, pretpostavlja se da su minerali glina većim dijelom izmijenile izmjenjive katione s magnezijem i kalijem iz otopine. Prije pripreme teksturnih preparata suspenzija se zato dobro ispiri od suviška kemikalija. Ispiranje se vrši centrifugiranjem, dekantiranjem potpuno prozirne otopine, dodavanjem destilirane vode te ponovnim centrifugiranjem i dekantiranjem u koliko je otopina potpuno prozirna. Prvo centrifugiranje traje 15 minuta, pri brzini od 1500 okretaja u minuti, a drugo 30 minuta pri brzini od 3500 okretaja u minuti. Postoji mogućnost da otopina i nakon dužeg centrifugiranja ostaje mutna, osobito za uzorke tretirane s KCl -om. U tom slučaju to treba zabilježiti i koristiti ju takvu prilikom izrade teksturnih preparata. Tako pripremljene teksturne preparate potrebno je naknadno isprati s većom količinom vode.

Keramičke pločice na kojima ćemo raditi teksturne preparate moraju biti određene debljine, te je bitno da ona bude konstantna kroz cijelu pločicu ($1,25 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$). Debljina pločica provjerava se Schublerovim kaliperom. Izdvojimo 12 pločica (za oba tretmana svih šest uzoraka) koje se potope u destiliranoj vodi i stave u ultrazvučnu kupku na desetak minuta kako bi im se otvorile pore. Zatim ih se ispiri alkoholom kako bismo uklonili moguća onečišćenja masnoćama prilikom rukovanja.

Pločice se zatim postavljaju u uređaj za izradu teksturnih preparata. Uređaj radi na principu polaganog propuštanja suspenzije uzorka kroz pločicu, prilikom čega dolazi do orijentirane sedimentacije minerala glina na pločicu. Kao što je već rečeno, na jednu pločicu se dolijeva tek 25 ml suspenzije. Ostatak se čuva za eventualna ponavljanja ukoliko se iz nekog razloga pojavi potreba za ponovnom izradom pločica. Nakon dolijevanja suspenzije na pločicu, još se dva puta dolijeva destilirane vode kako bismo bili sigurni da ništa nije

zaostalo na stjenkama. Pločice se zatim odmah nakon izrade stavljaju u eksikator s amonijevim nitratom koji održava određenu vlažnost atmosfere te sprječava prenaplo sušenje pločica. Pločice ostaju u eksikatoru 1 dan, a onda se analiziraju pomoću rendgenske difrakcije na prahu po programu tm40. Uzorci tretirani magnezijevim kloridom označavaju se sa XXXXM, a uzorci tretirani kalijevim kloridom sa XXXXK (XXXX- predstavlja četveroznamenasti broj laboratorijskog uzorka).

2) Saturacija uzoraka s etilenglikolom:

Nakon mjerenja pločice stavljamo u eksikator s etilenglikolom te ih ostavimo preko noći u sušioniku na 70 °C. Sljedeći dan se mjere po programu tm32, no mjerenja se moraju vršiti brzo i ne na više pločica od tri, s obzirom da etilenglikol brzo hlapi. Oznake uzoraka tretiranih etilenglikolom za XRD označavamo s XXXXME i XXXXKE.

3) Tretman sušenja uzorka na zraku preko noći kako bi sav etilenglikol ishlapio

4) Saturacija uzoraka tretiranih s KCl s dimetilsulfoksidom (DMSO)

Pločice tretirane s KCl stavljaju se u petrijevu zdjelicu na filter papir natopljen s dimetilsulfoksidom (DMSO). Petrijeva zdjelica se obloži s aluminijskom folijom i ostavi 24 sata u sušioniku na 70 °C te još 24 sata na sobnim uvjetima. Nakon toga se pločice izvade i ostave na filter papiru nekoliko sati dok se ne osuše. Zatim se pločice mjere po programu t26 (DMSO), a dobivena mjerenja označe oznakama XXXXKD.

5) Žarenje uzoraka tretiranih s $MgCl_2$ i KCl na 350 °C

Pločice tretirane s KCl se nakon mjerenja DMSO ostave preko noći u sušioniku na 70°C kako bi DMSO potpuno ishlapio. Zatim se, zajedno s pločicama tretiranim s $MgCl_2$ (koje su prethodno izmjerene s etilenglikolom) žare u peći dva sata na 350°C. Pločice se nakon žarenja mjere po programu tm14, a mjerenja označe oznakama XXXXKT3 i XXXXMT3.

6) Žarenje uzoraka tretiranih s $MgCl_2$ i KCl na 550 °C

Nakon izvedenih mjerenja za žarenje na 350°C, pločice se ponovno žare u peći 2 sata na temperaturi od 550°C. Pločice se zatim mjere po programu tm14, a uzorci označe oznakama XXXXKT5 i XXXXMT5.

4.2.6. Određivanje starosti istraživanih naslaga pomoću optički stimulirane luminiscencije i infracrvene stimulirane luminiscencije

Luminiscencija je kronološka metoda za određivanje starosti koja se najčešće koristi u arheologiji i prirodnim znanostima. Termin *luminiscencija* označava otpuštanje radioaktivnim raspadom akumulirane energije u kristalnoj strukturi minerala u obliku svjetlosti. Odnosno, prilikom radioaktivnog raspada, različiti radioaktivni izotopi (U, Th, K) dolaze u kontakt s ostalim mineralima, pa tako i s vrlo čestim mineralima poput kvarca i feldspata. U tom se trenutku ti minerali ponašaju poput dozimetra prilikom čega „bilježe“ količinu radijacije, odnosno u svojoj kristalnoj rešetci pohrane mali udio energije kojoj su bili izloženi uslijed radijacije. Princip rada se bazira na emisiji svjetla, odnosno luminiscencije, iz minerala koji se relativno često pojavljuju, poput kvarca i feldspata. Ova se metoda može upotrijebiti na bilo kojem materijalu koji u sebi sadrži neki udio kvarca (na primjer les i pijesak). U slučaju arheoloških istraživanja, odnosno analize keramike, ovom metodom dobiva se vrijeme posljednjeg zagrijavanja objekta na temperaturi višoj od 300 °C. Ovom metodom je također moguće datirati sedimente, no u tom slučaju dobiveni podaci odgovarati će posljednjem izlaganjem sedimenta Sunčevoj svjetlosti.

Prema FRECHEN et al. (1997); NOVOTHNY et al. (2002); ROBERTS et al. (2003); LU et al. (2007); ROBERTS, (2008); NOVOTHNY et al. (2010); SCHMIDT et al. (2010) i WACHA et al. (2011), les se pokazao izrazito povoljnim materijalom za određivanje starosti korištenjem metode luminiscencije iz razloga što ispunjava osnovne pretpostavke luminiscentnog datiranja, odnosno prije samog taloženja, dolazi do potpuno izbjeljivanja (*engl. bleaching*) latentnog (pritajenog) luminiscentnog signala sadržanog u mineralnim zrnima kvarca ili feldspata. Do izbjeljivanja dolazi uslijed eolskog transporta, kada su mineralna zrna izložena Sunčevoj svjetlosti koja otpušta većinu „zarobljene“ energije u kristalnoj rešetci minerala te na taj način „resetira“ minerale koji se ponašaju poput dozimetra (kvarc i feldspat). Nakon taloženja i tijekom zalijeganja, minerali su ponovno izloženi djelovanju prirodne radioaktivnosti sedimenta koji ih okružuje. Prirodna radioaktivnost rezultat je radioaktivnog raspada U, Th i K, koji su prisutni u sedimentima (naročito u mineralima glina). Takva ionizirajuća radijacija premješta zarobljene elektrone s originalnih pozicija u kristalnoj rešetci, u takozvane elektronske zamke nastale uslijed nečistoća ili defekata u kristalnoj rešetci. Otpuštanjem tih elektrona u laboratoriju dolazi do već navedene pojave svjetlosti, koja se mjeri pomoću multiplikatora (WACHA et al., 2011). Jačina otpuštenog luminiscentnog signala povezuje se s količinom energije koja je

bila zarobljena u mineralu od trenutka posljednjeg transporta, taloženja i zalijeganja. Kada se taj podatak podijeli s količinom godišnje radijacije koja utječe na uzorak, dobivena vrijednost predstavlja vrijeme izloženosti uzorka radijaciji, odnosno starost sedimenta (DULLER, 2008). Prema SI sustavu jedinica, apsorbirano zračenje ili doza zračenja izražava se u Gray (Gy), odnosno J/kg.

Laboratorijskim mjerenjem luminiscencije izračunava se ukupna apsorbirana energija, odnosno ekvivalentna doza (De). Količina energije dobivena zračenjem okoline tijekom jedne godine naziva se godišnjom dozom (Dr) i izražava se mjernom jedinicom Gy/godina. Godišnja doza dobiva se pomoću gamma-spektroskopije ili iz izračuna koncentracije radioaktivnih izotopa upotrebom kemijske analize okolnog materijala. Starost sedimenta možemo izračunati prema sljedećoj jednadžbi (4-8):

$$a [\text{god}] = De[\text{Gy}] / Dr [\text{Gy/godina}] \quad (4-8)$$

gdje a predstavlja starost izraženu u godinama, De ekvivalentnu dozu izraženu u grayima, a Dr godišnju radijacije okolnog materijal kojoj je uzorak izložen tijekom jedne godine.

Proces oslobađanja elektrona u laboratoriju upotrebom svjetlosti opisao je DULLER (2008). Izlaganjem uzorka svjetlosti određene valne duljine, dolazi do „pražnjenja“ mineralnog zrna, odnosno do oslobađanja zarobljene energije u mineralnom zrnju. Signal dobiven pražnjenjem mineralnog zrna naziva se optički stimulirana luminiscencija (*engl. Optically stimulated luminescence, OSL*). Izvor svjetlosti kojim se stimulira mineralno zrno dobiva se korištenjem različitih dioda. Ukoliko se starost određuje na zrnima kvarca i feldspata koriste se diode koje emitiraju svjetlost u plavom dijelu spektra (tzv. OSL blue). Upotrebom dioda koje emitiraju svjetlost u crvenom dijelu spektra dobivamo signal koji se naziva infracrveno stimulirana luminiscencija (*engl. Infrared stimulated luminescence, IRSL*), no takve diode možemo koristiti samo na zrnima feldspata, na sobnoj temperaturi, jer se na kvarcu ne dobiva isti signal (DULLER, 2008).

Prilikom izvođenja mjerenja optički stimulirane luminiscencije na feldspatu, potrebno je obratiti pozornost na postupno iščezavanje signala feldspata s vremenom, što se još naziva anomalnim iščezavanjem (*engl. anomalous fading*). Ukoliko se ta pojava ne zamijeti na vrijeme, dolazi do pogrešne interpretacije starosti. Analiziranom sedimentu će u tom

slučaju starost biti manja nego što u stvari jest. Kako bi se spriječilo dobivanje pogrešnih rezultata uslijed anomalnog iščezavanja feldspata, u laboratoriju se za vrijeme mjerenja paralelno radi test iščezavanja (*engl. fading test*) prema AUCLAIR et al., (2003) te korekcija iščezavanja (*engl. fading corrections*) prema HUNTLEY & LAMOTHE (2001). Prema WACHA & FRECHEN (2011), SEDAK (2015) i BANIČEK (2016), u posljednje vrijeme se anomalno iščezavanje signala kod feldspata izbjegava mjerenjem luminiscencije stabilnijim signalom na višim temperaturama (225°C – 290°C), a mjerenja se označavaju kao pIRIR (*engl. post-infrared infrared stimulator luminescence*).

Starost sedimenata pedosedimentnog profila Savudrija određena je u Leibniz Institute for Applied Geosciences (LIAG), u Njemačkoj, metodom infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) na feldspatu te optički stimulirane luminiscencije (OSL) na kvarcu.

4.3. Mikropedološka analiza

Mikropedološka analiza se bavi opisom, interpretacijom te mjerenjem komponenti, svojstava i materijala u tlima na mikroskopskoj razini. Njezina je svrha objediniti rezultate dobivene mineraloškim i kemijskim metodama i dati uvid u procese koji se odvijaju u tlu. Za razliku od rezultata dobivenih na homogeniziranim uzorcima ili iz analiza rađenih na frakciji čestica < 2 µm prilikom čega dobivamo općenitu informaciju o uzorku, bez uvida u međusobni odnos između konstituenata tla, mikromorfološkom analizom preparata tla može se uočiti strukturni raspored građevnih jedinica te njihov utjecaj na svojstva tla (BULLOCK et al., 1985; STOOPS, 1993).

Uzorci tla za mikromorfološku analizu uzimaju se pomoću „Kubieninih kutija“ (KUBIĚNA, 1953). Kubienine kutije su najčešće izrađene od aluminija ili galvaniziranog željeza, dimenzija 75 x 55 x 40 mm, s dvostrukim poklopcem (**Slika 4-12**). Uzorci se uzimaju u središtu horizonta, osim u slučaju kada nas zanima prijelaz između horizonata ili kontakt s podinom. U tom slučaju uzorci se uzimaju na granicama horizonata. Nakon uzorkovanja Kubienine kutije s orijentiranim uzorcima se spremaju u plastične vrećice koje se dobro zatvore ljepljivom trakom kako bi se zadržala prirodna vlažnost uzoraka sve do trenutka izrade mikromorfoloških preparata (DURN, 1996). Ključno je zadržati prirodnu vlažnost tla iz razloga što gubljenjem vlage na zraku dolazi do pucanja, odnosno do promijene mikrostrukture tla. Kod izrade mikromorfoloških preparata vrlo rahlih, mekih i lomljivih tala potrebno je prije izrade impregnirati uzorak bezbojnom, izotropnom epoksidnom smolom čiji je indeks loma blizak indeksu loma kanada balzama

($n = 1,537$). Nakon impregnacije, iz uzoraka se izrađuju mikromorfološki preparati na način sličan izradi preparata iz čvrste stijene. Debljina mikromorfoloških preparata tla iznosi 20 do 30 μm (DURN, 1996).



Slika 4-12. a) Prikaz Kubienine kutije (preuzeto s: <http://www.thin.stir.ac.uk/wp-content/uploads/2008/06/kubienatin.jpg>); **b)** uzorkovanje tla na lokaciji Savudrija pomoću Kubieninih kutija (foto: G. Durn)

4.3.1. Definicije osnovnih pojmova u mikromorfologiji tla

U svrhu lakšeg praćenja analize građe tla, u ovom poglavlju su definirani osnovni pojmovi koji se koriste u mikromorfologiji tla, prema BULLOCK et al. (1985), STOOPS (1993) te DURN (1996).

Građa tla (*engl. soil fabric*) predstavlja ukupnu organizaciju tla. Obuhvaća prostornu organizaciju konstituenta tla, njihov oblik, veličinu te frekvenciju pojavljivanja u uzorku promatrano sa stajališta raspodjele, organizacije i geneze.

Promatrana građa tla (*engl. observed soil fabric*) podrazumijeva odnos , veličinu i oblik te učestalost različitih jedinica građe tla promatranih s određenim povećanjem.

Jedinica građe (*engl. fabric unit*) označava konačnu trodimenzionalnu jedinicu ograničenu prirodnim granicama, koja djeluje homogeno na nivou zapažanja te se može razlikovati od ostalih jedinica građe na nivou primijenjene metode, odnosno mjerila.

Osnovne komponente tla (*engl. basic soil components*) čine nejjednostavnije jedinice građe koje predstavljaju individualne čestice prepoznatljive pomoću optičkog mikroskopa,

zajedno sa sitnim materijalom koji je nerazlučiv u pojedinačne individue (na primjer mineralna zrna u glinovitoj masi tla). Osnovne komponente se mogu podijeliti na:

- a) krupne mineralne komponente (*engl. coarse mineral components*)
- b) sitne mineralne komponente (*engl. fine mineral components*)
- c) organske komponente (*engl. organic components*)

Djelomična građa tla (*engl. partial fabric*) sadrži sve jedinice građe, bile one međusobno povezane ili ne, koje su na nivou promatranja iste.

S obzirom na različitu građu pojedinih tala, granice između krupne i sitne mineralne frakcije nije fiksna, već se određuje prilikom analiziranja uzorka. Ta granica se označava kao c/f granica, prilikom čega se granična dimenzija čestica označava u donjem indeksu (prilikom analiziranja uzoraka u ovom radu, granica između krupne i fine frakcije određena je na 20 μm , odnosno c/f_{20 μm}). Odnos između krupne i sitne mineralne frakcije označava se kao **c/f-odnos** (*engl. c/f ratio*), a izražava odnos između volumena kojeg zauzima krupna i fina mineralna frakcija.

c/f distribucija (*eng. c/f related distribution*) izražava distribuciju većih jedinica građe u odnosu na manje jedinice građe i asocirane praznine. Glavne tipove c/f distribucije predstavljaju (korišteni su originalni izrazi na engleskom jeziku):

- a) monic – ukoliko je u uzorku prisutna jedna vrsta jedinica građe tla, ili amornog materijala, podjednakih veličina (na primjer šljunak, pijesak, glina),
- b) gefuric – krupnije jedinice su međusobno povezane finijim materijalom,
- c) chitonic – krupnije jedinice su okružene prevlakama sitnije frakcije (na primjer zrna pijeska okružena glinovitim prevlakama),
- d) enaulic – krupnije frakcije su međusobno povezane, dok se u prostoru između njih nalaze sitnija frakcija i agregati,
- e) porphyric (porfirna) – krupnije jedinice građe nalaze se u gustoj masi najsitnije frakcije.

5. REZULTATI

5.1. Terenska istraživanja

Terenski zapisnik profila Savudrija digitaliziran je na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te prikazan u obliku **Tablice 5-1**.

Tablica 5-1. Terenski zapisnik profila Savudrija

NAZIV LOKACIJE I OZNAKA PROFILA	SAVUDRIJA
Datum opisa	14.5.2014.
Koordinate: x, y / nadmorska visina (m)	5384360, 5040936 / 3
Reljef	ravan do blago obronačan (0-3%)
Ekspozicija	JZ (usjek!)
Mikro reljef	mikrouzvisina
Oblik obronka	kompleksan
Površina obronka (površinski tok vode)	kompleksna
Korištenje zemljišta (utjecaj čovjeka)	U prošlosti iskapanje materijala (lesa) za cement (les korišten kao primjesa laporu) – zadnjih cca 20 god eksploatacija prestala. Usjek ovdje istražen je JZ rub zadnjeg značajnije preostalog materijala lesa, sačuvanog u obliku brdašca visokog 5-10m, širokog 5-10m i dugačkog cca 50m. Prije eksploatacije teren je bio zaravnjen i prekriven niskim raslinjem, kamenit i stjenovit (priopćenje Durn). Danas je blago nagnut prema obali mora (zbog iskapanja) i cca 150 m dalje od obale (i od istraženog usjeka) prekriven borovom šumom starom cca 20god.
Vegetacija	grmlje (patuljasto i veliko): kupina, trska, (Pinus, Vitis) d) trave
Stjenovitost površine zemljišta (%)	0-2% (mjestimično 15-40%)
Kamenitost površine zemljišta (%)	40-80% (mjestimično >80%)

Nastavak **Tablice 5-1.** Terenski zapisnik profila Savudrija

Erozija (sada ili u prošlosti)	a) nema b) vodom c) vjetrom d) klizanjem - moguća izražena erozija zbog otkopavanja materijala (klizanjem, odronima) te vjetrom (površina tla nekadašnja i današnja)						
Stupanj erozije	a) blaga (oštećeni površinski horizonti) b) umjerena (odneseni površinski horizonti) c) jaka (odneseni površinski horizonti i oštećeni podpovršinski) d) ekstremna (velikim dijelom odneseni i podpovršinski horizonti)						
DODATNE NAPOMENE:	Teorija akumulacije lesa na ovom mikrolokalitetu: karbonatna platforma je na ovom mjestu konkavna (vidi se da se spušta prema obali, pa opet izdiže), pa se les lakše inicijalno akumulirao i bio prekriven vegetacijom, koja je služila kao ljepljivo za naknadne nanose lesa?						
Dubina horizonta (cm)							
0-10	10-30	30-55	55-115	115-165	165-205	205-265	265-305
Prijelaz između horizonata – Izraženost (cm)							
1. oštar (0-2) 2. izrazit (2-5) 3. postupan (5-15) 4. difuzan (>15)							
1/2	2/3	3/4	4/5	5/6	6/7	7/8	
3	2	4	3	4	4	4	
Prijelaz između horizonata – Oblik							
1. ravan 2. valovit 3. nepravilan 4. razlomljen							
1/2	2/3	3/4	4/5	5/6	6/7	7/8	
Načelno ravan, ali u detaljima te na širem području usjeka nerijetko i nepravilan ili razlomljen							
Trenutna vlaga tla							
1. jako suho 2. suho 3. malo vlažno 4. vlažno 5. mokro 6. jako mokro							
1				2		2-3	
Fragmenti stijena i/ili artefakata (%)							
1. 0	2. 0-2	3. 2-5	4. 5-15	5. 15-40	6. 40-80	7. >80	8. Okamenjeni sloj tla
1							

Nastavak **Tablice 5-1.** Terenski zapisnik profila Savudrija

Struktura (USDA 2002) 1. granularna 2. angularna blokna 3. subangularna blokna 4. lamelarna 5. prizmatična 6. kolumnarna 7. klinasta 8. nevezana 9. masivna (koherentna) 10. Umjetna							
2-3	2-3	3					
Veličina strukturnih agregata (mm, primarna/sekundarna) – modifikacija prema FAO 1. <1 2. 1-2 3. 2-5 4. 5-10 5. 10-20 6. 20-50 7. >50							
3 (2)							
Izraženost strukture 1. slaba (agregati jedva vidljivi in situ, pod pritiskom se tlo uglavnom ne raspada u cjelovite agregate) 2. umjerena 3. jaka (agregati vidljivi in situ, pod pritiskom se tlo raspada u cjelovite agregate)							
3	3	2-3	2	2-3	2	2	2-3
Prevlake gline – zastupljenost u odnosu na plohe agregata (%) 1. 0 2. 0-2 3. 2-5 4. 5-15 5. 15-40 6. 40-80 7. >80							
sporadično prisutne, vidljive tek pri detaljnom pregledu lupom – nije bilo vremena za tako detaljan opis svakog od horizonata!							
OZNAKA PROFILA: SAVUDRIJA - nastavak							
Oznaka horizonta							
1. AB	2. B	3. BC	4. CB	5. 2BC	6. 2C	7. 2C2	8. 3CB
Cementiranost / zbijenost sloja tla – stupanj 1. nema 2. zbijeno 3. slabo c. (lomi se u ruci) 4. umjereno c. (ne lomi se rukom) 5. očvrsnuto (ne lomi se pod čovjekom)							
1-2	2	1-2	2	2	1	1	1-2
Znakovi biološke aktivnosti 1. artefakti 2. krotovine 3. kanali (sisavci, gliste, insekti) 4. karbonizacija 5. ostalo 6. Nema							
			3 (kanali osa i mrava, žute kuglice ponekad u njima) – ubušavanje u usjek				
Korijenje - promjer (mm) 1. vrlo sitni (<0.5) 2. sitni (0.5-2) 3. srednji (2-5) 4. veliki (>5) 5. svi							
5	5	2-3	2-3	5 (usjek!)	5 (usjek!)	5 (usjek!)	2

Nastavak **Tablice 5-1.** Terenski zapisnik profila Savudrija

Korijenje <2mm / >2mm – zastupljenost (br. po dm2)				
1. nema (0) 2. vrlo malo (1-20 / 1-2) 3. malo (20-50 / 2-5) 4. dosta (50-200 / 5-20) 5. puno (>200 / >20)				
2-3	2	2-1	1	2
Orijentacija (tragova) korijenja				
1. dominantno vertikalna 2. dominantno horizontalna 3. neizražene jednoznačne usmjerenosti				
3				
Karbonatna reakcija matriksa tla (10% HCl)				
1. nema 2. blaga (šum) 3. umjerena (vidljiva) 4. jaka (pjenjenje) 5. ekstremna (jako pjenjenje)				
1	1	4-5		
Sekundarni karbonati – Zastupljenost (%)				
1. nema 2. vrlo malo (0-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-15) 5. puno (15-40) 6. jako puno (40-80) 7. dominantno (>80)				
1	1	5-6		
Tip sekundarnih karbonata				
1. konkrecije (tvrde ili mekše) 2. praškaste disperzije 3. pseudomiceliji 4. sloj lapora 5. cementirani karbonatni sloj <10 cm				
-	-	1 (2, 3)		
Sekundarni karbonati – Veličina (mm)				
1. vrlo sitni (<2) 2. sitni (2-6) 3. srednji (6-20) 4. veliki (>20) 5. svi				
-	-	1 (2)		

Detaljnim pregledom horizonata utvrđena je prisutnost velikog broja Fe-Mn pedotvorevina (*engl. Redoximorphic features*, kratica *RMF*). Duž cijele vertikalne površine usjeka zamijećena je pojava kućica puževa.

Oznake horizonata dodijeljene uzorcima s terena, dobivene sa Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, prikazane su u **Tablici 5-2.**

Prema HUSNJAK (2014) osnovni pedogenetski horizonti su:

A – humusno-akumulativni horizont karakteriziran potpuno humificiranom organskom koloidnom tvari koja je većim dijelom povezana s mineralnom komponentom te zajedno tvore humusno-mineralne komplekse.

B – iluvijalni horizont koji se nalazi ispod E horizonta (horizont iz kojeg su procijeđene čestice gline, humusa i seskvioksida u niže dijelove profila); karakterizira ga povećani sadržaj čestica glina, humusa i seskvisola zbog iluvijacije.

C – rastresiti matični supstrat; rastresiti dio matičnog supstrata u kojem ima vrlo malo znakova prisutnosti pedogenetskih procesa, osim pretežnog fizičkog trošenja te prekomjernog vlaženja suvišnom vodom.

Pedogenetski prijelazni horizonti:

AB – prijelazni horizont između A i B horizonta u vertikalnom slijedu profila

BC – prijelazni horizont između B i C horizonta u vertikalnom slijedu profila

CB – prijelazni horizont između C i B horizonta u vertikalnom slijedu profila

Tablica 5-2. Raspodjela horizonata gornjeg dijela pedosedimentnog kompleksa s prikazanim dubinama, terenskim i laboratorijskim brojevima uzoraka.

Naziv uzorka	Laboratorijski broj	Dubina [cm]	Horizont
SA1	4891	0 - 10	AB
SA2	4892	10 - 30	B
SA3	4893	30 - 55	BC
SA4	4894	55 - 115	CB
SA5	4895	115 - 165	2BC
SA6	4896	165 - 205	2C

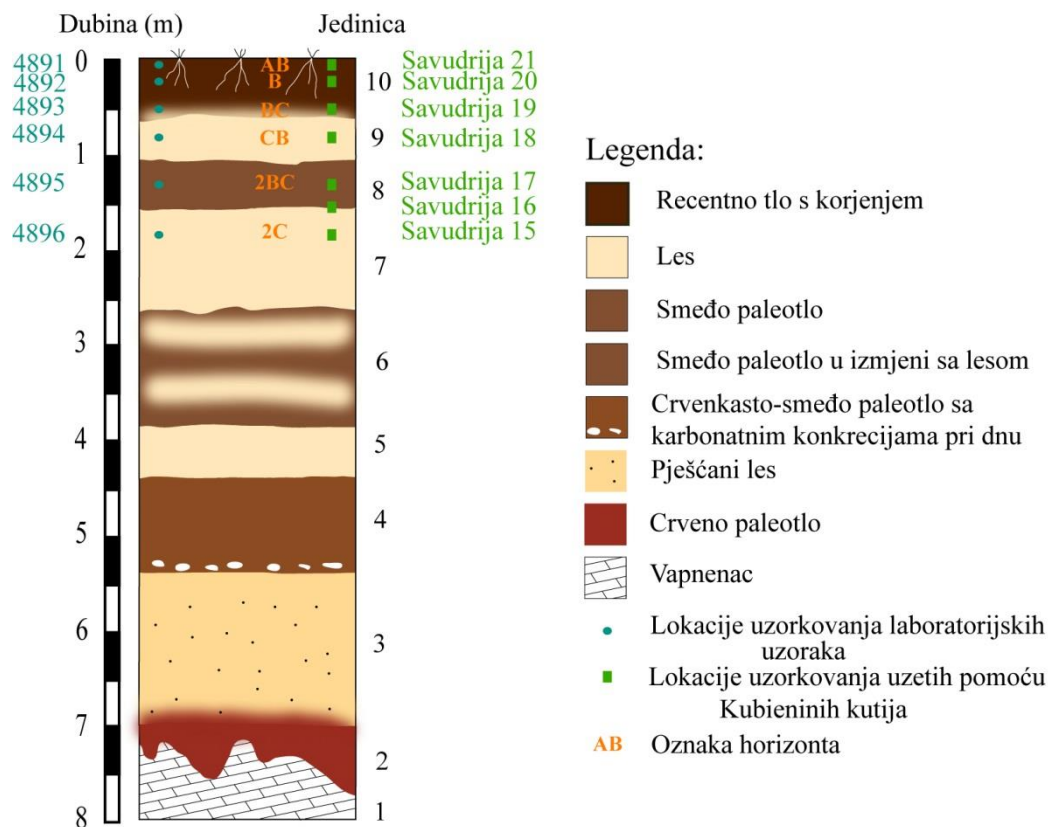
Prema **Tablici 5-1.** prijelazi između horizonata su izraziti. Oblik prijelaza je načelno ravan, no u detaljima te na širem području usjeka nerijetko i nepravilan ili razlomljen. Vrijednosti trenutne vlage tla povećavaju se s dubinom. Prilikom terenskog opisivanja profila, pripovršinski horizonti su bili jako suhi, dok su dublji horizonti opisani kao malo vlažni. U tlu nisu utvrđeni ili su utvrđeni tek vrlo mali udjeli fragmenata stijena te artefakata.

Struktura tla opisana je prema *USDA 2002 (engl. United States Department of Agriculture)*. Struktura pripovršinskih horizonata (uzorci SA–1 te SA2) opisana je kao dobro izražena angularna blokna do subangularna blokna struktura, dok u dubljim horizontima zamjećujemo postepeni prijelaz u umjereno izraženu subangularnu bloknu strukturu. Izraženost strukture opada s dubinom horizonta. Raspon veličina strukturnih agregata kreću se od 1 mm do 5 mm. Pri detaljnom pregledu tla lupom, uočene su sporadično prisutne prevlake glina koje će se detaljnije obraditi u poglavlju 5.3, mikromorfološkom analizom uzoraka.

U pripovršinskim horizontima na terenu nisu uočeni znakovi biološke aktivnosti. Ubušavanje u usjek te kanali osa i mrava uočeni su tek u horizontima uzoraka SA4, SA5 i SA6. U svim je horizontima uočena prisutnost korijenja različitih dimenzija, no u uzorku SA1 uočavamo njihovu najveću zastupljenost, što je i bilo očekivano.

Uzorci SA-3, SA-4, SA-5 i SA-6 pokazuju jaku do vrlo jaku karbonatnu reakciju matriksa tla prilikom kapanja s 10% HCl te veliku zastupljenost sekundarnih karbonata u frakciji čestica dimenzija manjih od 6 mm. U prva dva, pripovršinska horizonta reakcije na 10 % HCl nema, kao niti uočenih sekundarnih karbonata. Sekundarni karbonati se pretežno pojavljuju u obliku kongrecija, dok ih mjestimično nalazimo u obliku praškaste disperzije ili pseudomicelija.

Na **Slici 5-1** prikazan je geološki stup cijelog pedosedimentnog kompleksa Savudrija. Uz naznačenu pripadajuću litologiju, na geološkom stupu su prikazane i lokacije uzorkovanja horizonata tla proučavanih u ovom radu.



Slika 5-1. Geološki stup pedosedimentnog kompleksa Savudrija s označenim lokacijama uzorkovanja horizonta paleotla analiziranih u ovome radu s pripadajućom litologijom (modificirano prema ZHANG et al., u pripremi)

Boja uzoraka određena je u laboratoriju, na uzorcima sušenim na zraku. Boja je određena korištenjem *Munsell*-ovih *tablica*. Tako određena boja se prikazuje trima vrijednostima. Razlikuje se ton boje (*engl. hue*), svjetlinu (*engl. value*) i intenzitet (*engl. chroma*). Određene boje uzoraka prikazane su u **Tablici 5-3**.

Tablica 5-3. Boja uzoraka prema *Munsell*-ovim *tablicama*

Uzorak	Laboratorijski broj	Ton boje (hue)	Svjetlina (value) / intenzitet (chroma)	Boja
SA-1	4891	7,5YR	5/3	smeđa
SA-2	4892	10 YR	6/4	svijetla žuto-smeđa
SA-3	4893	10 YR	7/4	vrlo svijetla smeđa
SA-4	4894	10 YR	6/3	svijetlo-smeđa
SA-5	4895	10 YR	5/4	žuto-smeđa
SA-6	4896	10 YR	6/4	svijetla žuto-smeđa

5.2. Laboratorijska istraživanja

5.2.1. Rezultati granulometrije

Rezultati granulometrijske analize, rađene na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, prikazani su u **Tablici 5-4**.

Tablica 5-4. Granulometrijska analiza vršnog dijela pedološkog profila Savudrija (uzorci 4891, 4892, 4893, 4894, 4895, 4896). Tumač kratica: Prl - praškasta ilovača, PrGl - praškasta glina

Uzorak	Dubina [cm]	% -ni sadržaj čestica promjera mm					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
		2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002	
4891	0-10	0,8	8,4	35,0	29,9	25,9	Prl
4892	10-30	0,8	6,6	30,6	30,9	31,1	PrGl
4893	30-55	2,0	8,5	30,0	33,2	26,3	Prl
4894	55-115	7,7	7,6	24,8	36,0	23,9	Prl
4895	115-165	6,4	7,9	31,0	33,3	21,4	Prl
4896	165-205	8,2	6,0	31,4	33,8	20,6	Prl

Prema **Tablici 5-4** najviše čestica dimenzija krupnog pijeska nalazi se u uzorku 4896 (horizont 2C). Udio čestica dimenzija sitnog praha raste s dubinom, dok se najveći udjeli čestica glina (31,1%) nalaze u uzorku 4892 (B horizontu), nakon kojeg se uočava polagani pad udjela čestica dimenzija glina sve do horizonta 2C, u kojem iznosi 20 %.

5.2.2. Rezultati fizikalno-kemijske analize tla

Fizikalno–kemijska analiza tla izvedena je na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Dobiveni rezultati analiza prikazani su u **Tablici 5-5**. Udjeli karbonata te pH vrijednosti uzoraka mjereni su i na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Tablica 5-5. Fizikalna svojstva vršnog dijela pedološkog profila Savudrija

Tumač kratica: Mv - momentalna vlaga, Kv - retencijski kapacitet, φ_v - volumna gustoća, φ_c - gustoća čvrstih čestica, P – ukupna poroznost tla, Kz - retencijski kapacitet tla za zrak

Uzorak	Dubina	Mv	Kv	Ocjena	φ_v	φ_c	P	Ocjena	Kz	Ocjena
	[cm]	[% vol]	[% vol]		[g/cm ³]	[g/cm ³]	[% vol]		[% vol]	
4891	0-10	25,9	35,2	osrednji	1,48	2,55	41,9	malo porozno	6,7	mali
4892	10-30	31,4	34,0	mali	1,60	2,43	34,4	malo porozno	0,4	vrlo mali
4893	30-55	26,6	32,9	mali	1,62	2,46	34,3	malo porozno	1,3	vrlo mali
4894	55-115	25,4	35,5	osrednji	1,58	2,49	36,7	malo porozno	1,2	vrlo mali
4895	115-165	30,1	36,5	osrednji	1,53	2,70	43,1	malo porozno	6,6	mali
4896	165-205	28,9	36,3	osrednji	1,57	2,70	41,8	malo porozno	5,5	mali

Prema **Tablici 5-5.**, u uzorcima 4891, 4894, 4895 i 4896 je ocjena momentalne vlage i retencijskog kapaciteta za vodu srednja, dok su u uzorcima 4892 i 4893 vrijednosti navedenih parametara male. Svi uzorci poligenetskog tla su ocijenjeni kao malo porozni. Gustoća čvrstih čestica najveća je u dva najdublja horizonta (2BC i 2C), odnosno u uzorcima 4895 i 4896. Retencijski kapacitet tla za trak je najviši u uzorku 4891 (horizont AB) s vrijednostima od 6,7 vol. %, dok u uzorcima 4892, 4893 i 4894, odnosno horizontima B, BC te CB, vrijednosti retencijskog kapaciteta za tlo naglo padaju (iznose 0,4-1,3 vol. %). U uzorku 4895 (horizont (2BC) ponovno uočavamo nagli porast vrijednosti retencijskog kapaciteta tla za zrak.

Tablica 5-6. Kemijska svojstva analiziranog vršnog dijela pedološkog profila Savudrija

Uzorak	pH		Ocjena	CaCO ₃ [%]	Ocjena	Humus [%]	Ocjena	Organski C (%humusa/1, 72) [%]	Ukupni C [%]	Organski C (Ukupni C - anorganski C) [%]
	H ₂ O	KCl								
4891	8,22	7,38	alkalična	1,7	slabo karbonatno	2,53	slabo humozno	1,47	2,05	1,85
4892	8,87	7,30	alkalična	7,4	slabo karbonatno	2,79	slabo humozno	1,62	1,57	0,69
4893	9,14	7,53	alkalična	24,8	srednje karbonatno	4,91	dosta humozno	2,85	3,85	0,87
4894	9,20	7,58	alkalična	34,7	jako karbonatno	2,77	slabo humozno	1,61	5,24	1,08
4895	8,58	7,59	alkalična	27,5	jako karbonatno	5,82	jako humozno	3,38	4,37	1,06
4896	8,39	7,65	alkalična	36,1	jako karbonatno	2,40	slabo humozno	1,40	5,54	1,20

Rezultati kemijskih svojstava uzoraka ukazuju na alkaličnost analiziranog poligenetskog tla. U **Tablici 5-6.** uočava se kako porastom dubine horizonta raste udio karbonata u tlu, od 1,7 % CaCO_3 , u uzorku 4891, do čak 36,1 % CaCO_3 utvrđenog u uzorku 4896. Najveći udio humusa određen je u uzorku 4895 (horizont 2BC), u kojem iznosi čak 5,82 % te je opisan kao jako humozan. Uzorak 4894 ocijenjen je kao dosta humozan (4,91 % humusa), dok su ostali horizonti ocijenjeni kao slabo humozni. Udio ukupnog ugljika najmanji je u uzorku 4892 nakon čega uočavamo blagi porast vrijednosti s dubinom. Usporedbom vrijednosti udjela ukupnog ugljika u uzorcima s udjelom organskog ugljika u uzorcima, uvidamo kako u uzorku 4891 najveći udio ugljika pripada organskom ugljiku, dok je u ostalim uzorcima evidentno kako veći udio ukupnog ugljika čini anorganski ugljik (izuzev uzorka 4895 koji sadrži najveći udio humusa pa time i veliku količinu organskog ugljika), što se slaže s analizom udjela karbonata u tlu.

Tablica 5-7. Rezultati kalcimetrije rađeni na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu

Uzorak	Sr. vr. udjela CaCO_3 [%]	Dodatne napomene
4891	0,1727	
4892	5,0184	
4893	24,1742	
4894	32,7650	
4895	26,5236	sumnja se na dolomit
4896	31,1225	

Kao što se zapaža u **Tablici 5-7**, uzorak 4891 sadrži najmanji udio karbonata, dok su najveće koncentracije utvrđene u uzorku 4894. Rezultati kalcimetrije izvođene na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu potvrđuju rezultate analiza kemijskih svojstava uzoraka s Agronomskog fakulteta, odnosno trend porasta udjela karbonata u uzorcima s dubinom.

Tablica 5-8. Rezultati mjerenja provodljivosti, temperature i pH vrijednosti nakon jednog sata treskanja na tresilici i jednog sata taloženja

Uzorak	Provodljivost [μ S]	T [°C]	pH _{H2O}
4891	161,0	22,7	8,33
4892	196,4	22,9	8,73
4893	213,0	22,5	9,08
4894	203,0	22,3	9,23
4895	533,0	22,3	8,09
4896	735,0	22,5	7,84

Rezultati mjerenja pH vrijednosti uzoraka izvedenog na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (**Tablica 5-8**) poklapaju se s rezultatima analize kemijskih svojstava uzoraka Agronomskog fakulteta (**Tablica 5-6**). Povišene pH vrijednosti uočene u uzorcima 4893 i 4894 i mogu se povezati s većim udjelom CaCO_3 u uzorcima. Uzorak 4896 pokazuje nešto niže vrijednosti pH i povišene vrijednosti provodljivosti, što ukazuje na povišene koncentracije iona u suspenziji.

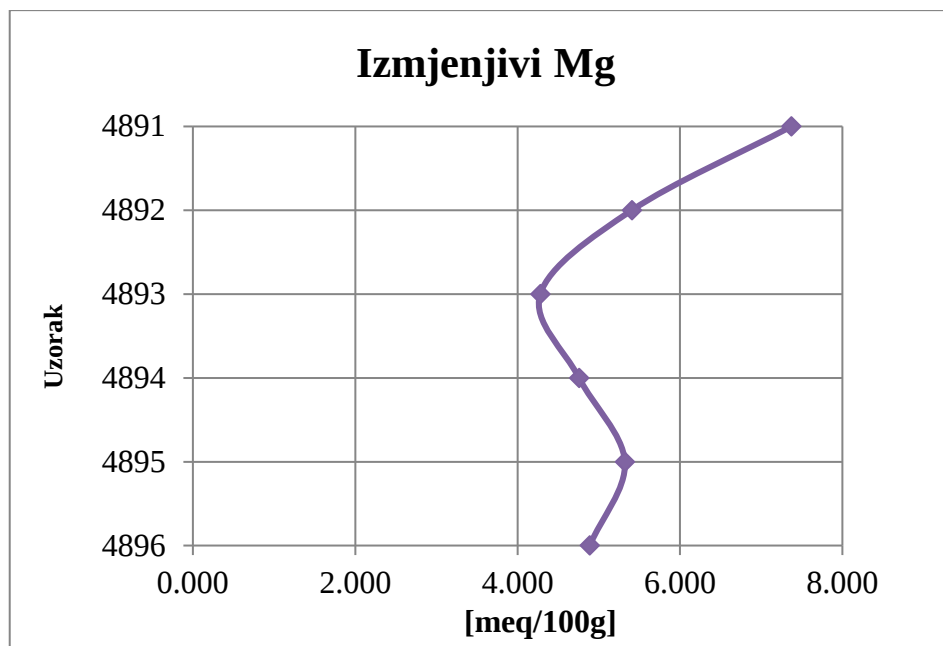
5.2.3. Rezultati kapaciteta kationske zamjene (CEC) i stupanja saturacije bazama (BS)

U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja kapaciteta kationske zamjene (CEC) te stupnja saturacije bazama upotrebom otopine barijevog klorida (BaCl_2). Prilikom izlaganja navedenih rezultata potrebno je nadodati kako uslijed kvara magnezijeve lampe na AAS-u, nisu dobiveni pouzdani rezultati mjerenja CEC-a, zbog čega su vrijednosti CEC-a dobivene zbrojem koncentracija kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija oslobođenih iz mjesta izmjena kationa prilikom saturacije s 0,1 mol/l otopine barijevog klorida. Prema SONON et al. (2014), vrijednosti CEC-a poistovjećuju se sa zbrojem izmjenjivih kationa pojedinih elemenata u uvjetima kada je pH vrijednost tla veća od 7 jer tada saturacija bazama iznosi 100 %.

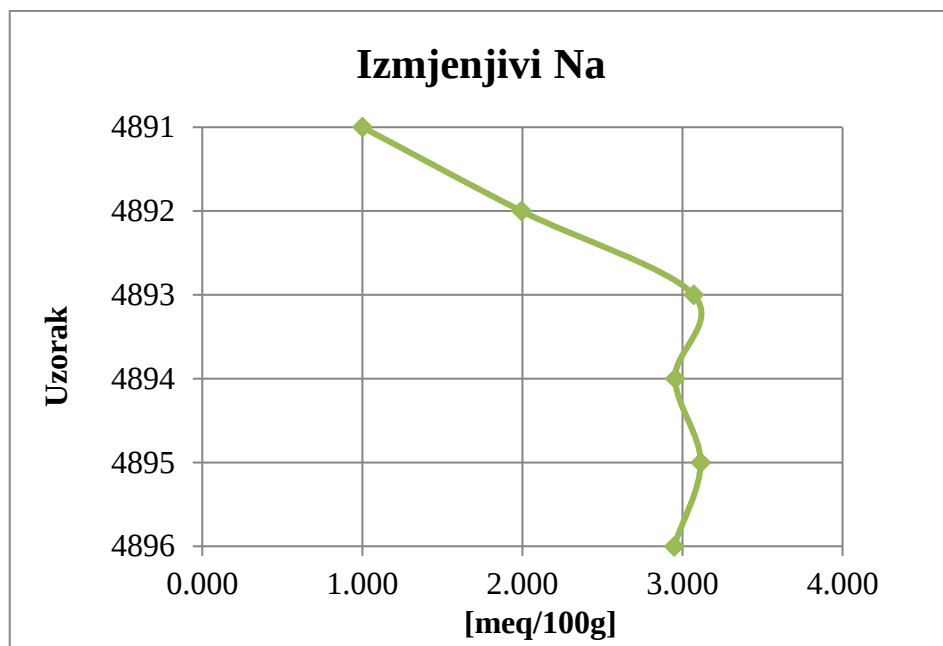
U **Tablici 5-9.** te na **Slikama 5-2, 5-3, 5-4 i 5-5** prikazani su rezultati izmjenjivih kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija.

Tablica 5-9. Rezultati i statistička obrada rezultata izmjenjivih kationa natrija, kalija, kalcija i magnezija. Rezultati su prikazani u meq/100g. Objašnjenje kratica:
b- koncentracija izmjenjivog kationa, RSD – relativna standardna devijacija

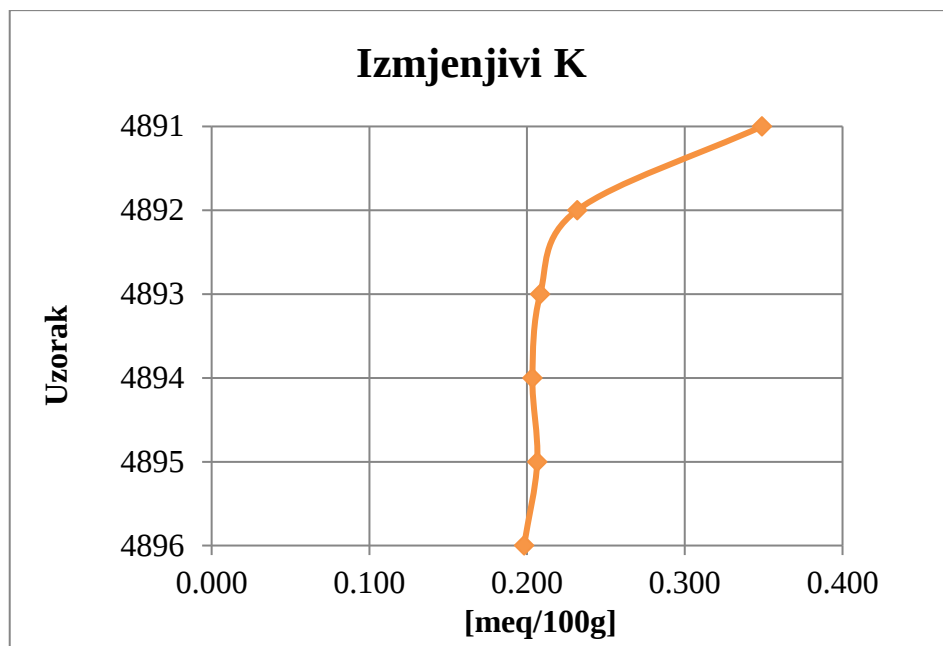
Izmjenjivi kationi [meq/100g]			
Uzorak	b(Mg)	RSD [%]	Interval pouzdanosti
4891	7,372	1,67819	1,89902
4892	5,406	1,84231	2,08473
4893	4,278	1,81519	2,05404
4894	4,756	3,04687	3,44779
4895	5,320	4,30490	4,87136
4896	4,888	3,01286	3,40931
Uzorak	b(Na)	RSD [%]	Interval pouzdanosti
4891	1,001	0,71925	0,81389
4892	1,994	0,35444	0,40108
4893	3,070	0,63986	0,72405
4894	2,954	0,27419	0,31027
4895	3,114	0,56012	0,63382
4896	2,947	0,41963	0,47484
Uzorak	b(K)	RSD [%]	Interval pouzdanosti
4891	0,349	0,95214	1,07743
4892	0,232	1,61271	1,82492
4893	0,208	2,30815	2,61187
4894	0,203	1,03960	1,17639
4895	0,206	1,78235	2,01688
4896	0,198	1,42879	1,61680
Uzorak	b(Ca)	RSD [%]	Interval pouzdanosti
4891	71,232	0,17263	0,19534
4892	80,029	0,53357	0,60378
4893	100,254	0,45935	0,51980
4894	130,947	0,25614	0,28985
4895	138,986	0,26222	0,29673
4896	134,285	0,51777	0,58590



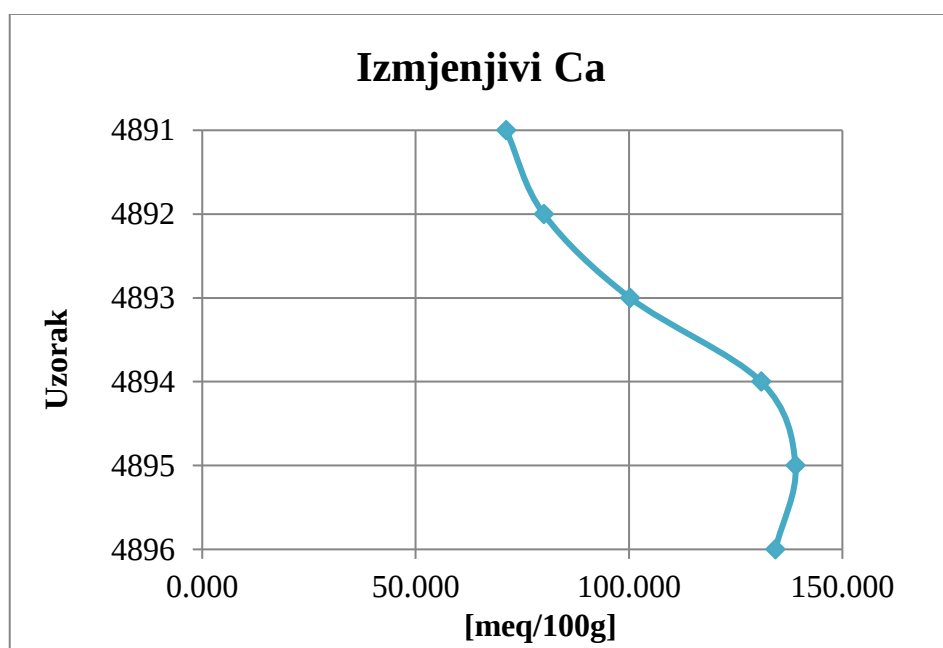
Slika 5-2. Izmjenjivi kationi magnezija po dubini profila



Slika 5-3. Izmjenjivi kationi natrija po dubini profila



Slika 5-4. Izmjenjivi kationi kalija po dubini profila



Slika 5-5. Izmjenjivi kationi kalcija po dubini profila

U **Tablici 5-9** te na **Slikama 5-2, 5-3, 5-4 i 5-5**, razvidno je da dominantan kation kroz cijelu dubinu profila predstavlja kalcij. S obzirom da uzorci 4893, 4894, 4895 i 4896 sadrže znatnu količinu karbonata, navedeni rezultati dobivenih koncentracija izmjenjivih iona kalcija moraju se uzeti sa zadrškom. Naime, u standardu ISO 112600:1994 (E), kojim

je ova metoda propisana, postoji izričito upozorenje za moguće pogreške u mjerenjima uslijed primjesa kalcita.

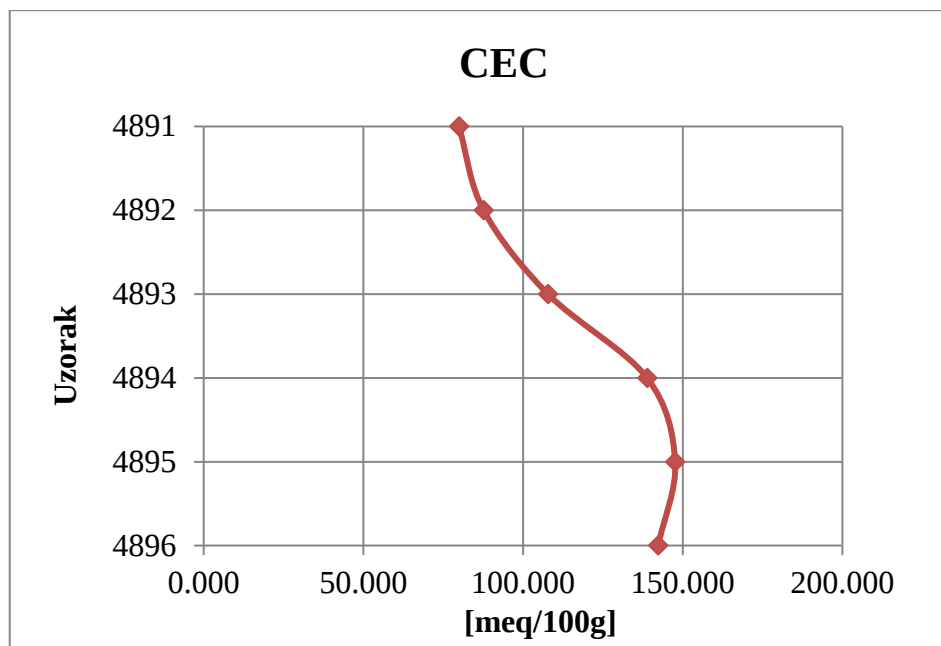
Što se tiče ostalih kationa, sljedeći po zastupljenosti u uzorcima je kation magnezija. Prema **Slici 5.2**, njegove najveće koncentracije nalaze se u uzorku 4891 (horizont AB), nakon kojeg padaju prema uzorku 4893 (horizont BC) te se blago povećavaju prema uzorku 4895 (horizont 2BC). Navedeno povećanje koncentracija u uzorcima dubljim od uzorka 4893 također bi se moglo pripisati povećanim udjelima pedogenetskih karbonata.

Koncentracije izmjenjivih kationa natrija i kalija relativno su niske. Na **Slikama 5-3 i 5-4** uočeni su suprotni trendovi njihovih koncentracija. Najveća koncentracija kalija (0,3498 meq/100g) nalazi se u uzorku 4891 nakon kojeg postepeno pada s dubinom. U istom se uzorku uočava najmanja koncentracija natrija (1,001 meq/100g), dok se najveća koncentracija nalazi u uzorku 4895 (horizont 2BC), u kojem iznosi 3,114 meq/100g.

S obzirom da je suma baza u analiziranim uzorcima jednaka CEC-u (zbog 100 %-tne saturacije bazama u tlima u uvjetima pH vrijednosti većih od 7) (SONON et al., 2014), vrijednosti kapaciteta kationske zamjene su u ovom radu dobivene zbrojem koncentracija kationa kalija, natrija, kalcija i magnezija, a izračunate vrijednosti prikazane u **Tablici 5-10** i na **Slici 5-6**.

Tablica 5-10. Rezultati i statistička obrada rezultata kapaciteta kationske zamjene (CEC) prema zbroju saturacija baza ($CEC = b(K) + b(Na) + b(Mg) + b(Ca)$). Objašnjenje kratica: b – koncentracija pojedine baze, RSD – relativna standardna devijacija

CEC = b(Mg) + b(Na) + b(K) + b(Ca) [meq/100g]			
Uzorak	b(Mg) + b(Na) + b(K) + b(Ca)	RSD [%]	Interval pouzdanosti
4891	79,954	0,88055	0,86293
4892	87,661	1,08576	1,06402
4893	107,811	1,30564	1,27950
4894	138,861	1,15420	1,13109
4895	147,626	1,72740	1,69282
4896	142,318	1,34476	1,31784



Slika 5-6. Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene po dubini profila

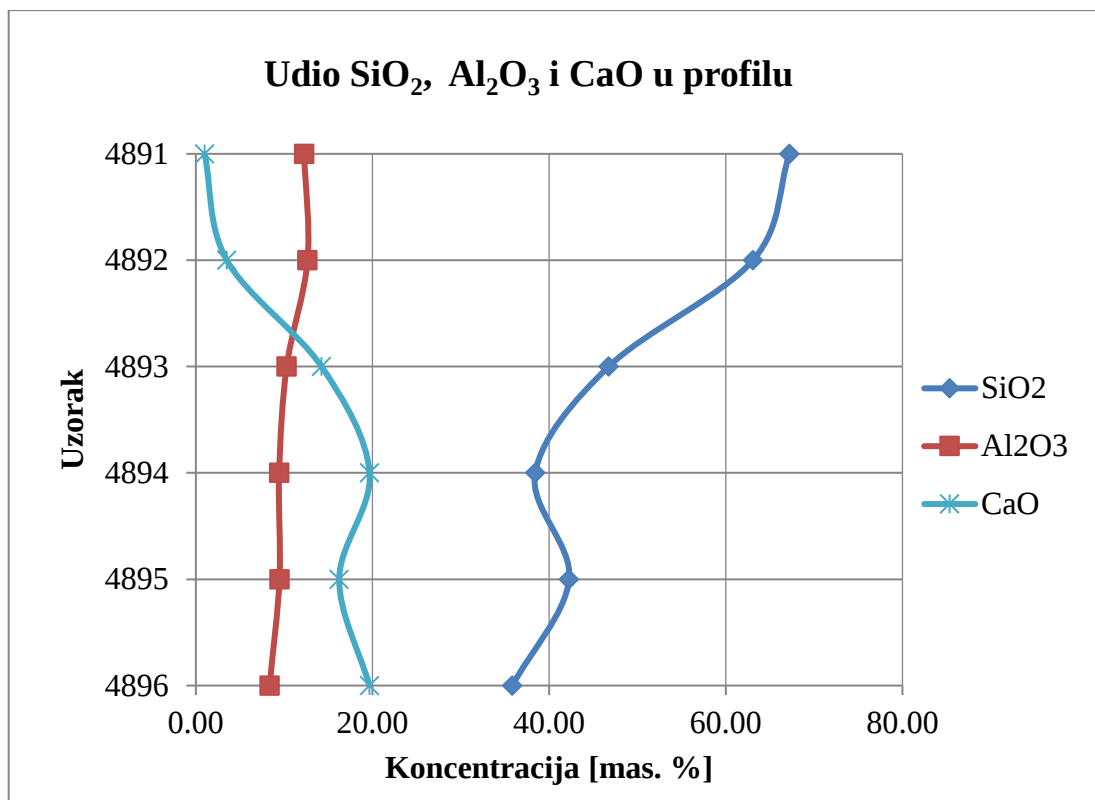
Prema **Slici 5-6** uočava se jasan trend povećanja vrijednosti CEC-a od uzorka 4891 prema uzorku 4896. Dobivene vrijednosti ne mogu jasno ukazivati na povećanje udjela čestica sa većim kapacitetom kationske zamjene s dubinom, zbog već dokazanih znatnih udjela karbonata u dubljim horizontima. Također treba navesti kako je u uzorku 4895 utvrđen znatan sadržaj organske tvari (**Tablica 5-6**), koja također uvjetuje povišene vrijednosti CEC-a.

5.2.4. Rezultati kemijske analize

Kemijske analize uzoraka, dobivene iz ACME laboratorija u Ontariju, Kanada, prikazani su u **Tablicama 5-11, 5-12 i 5-13**. Uzorci u tablicama su numerirani po dubini, čime uzorak 4891 predstavlja najplići analizirani horizont, a 4896 najdublji analizirani horizont.

Tablica 5-11. Distribucija glavnih oksida i gubitak žarenjem (G.Ž.) u analiziranim uzorcima. MDL (*eng. Method Detection Limit*) označava donju granicu detekcije elementa

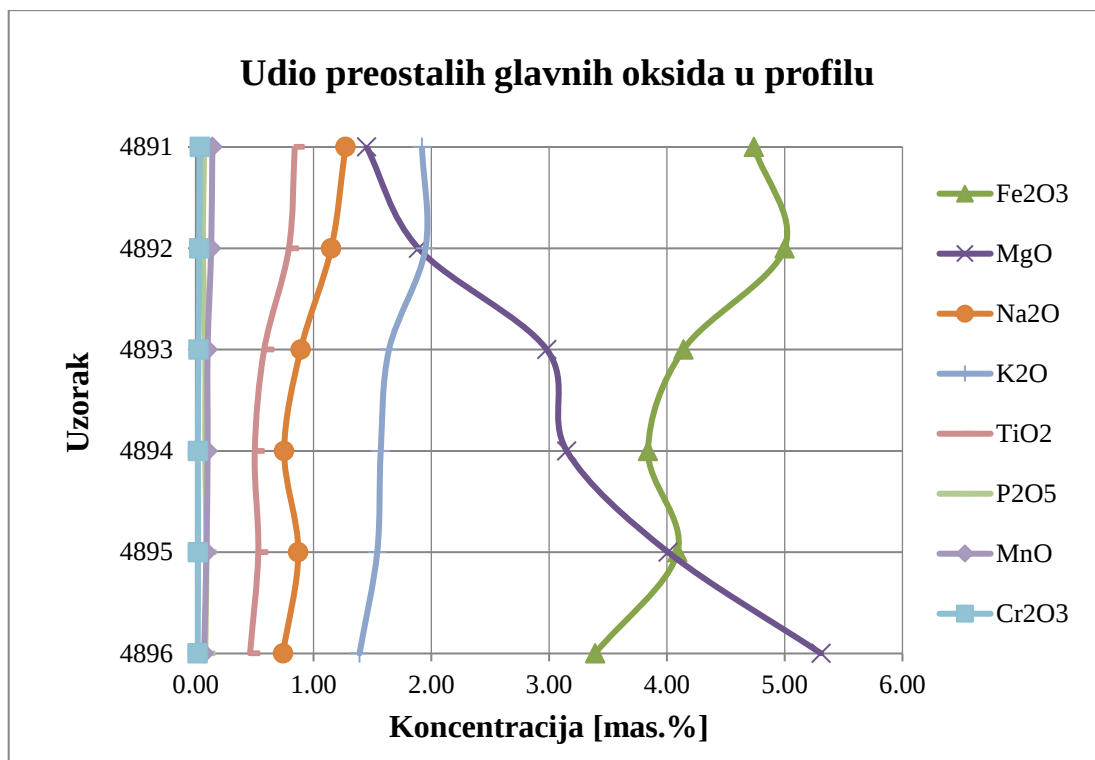
Uzorak	MDL	4891	4892	4893	4894	4895	4896
	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %	mas. %
SiO ₂	0,01	67,22	63,08	46,74	38,42	42,26	35,83
Al ₂ O ₃	0,01	12,26	12,65	10,28	9,43	9,47	8,35
Fe ₂ O ₃	0,01	4,74	5,00	4,14	3,84	4,09	3,39
MgO	0,04	1,45	1,89	2,98	3,15	4,01	5,31
CaO	0,01	0,99	3,50	14,23	19,67	16,23	19,65
Na ₂ O	0,01	1,27	1,15	0,89	0,75	0,87	0,74
K ₂ O	0,01	1,92	1,95	1,64	1,57	1,54	1,39
TiO ₂	0,01	0,84	0,79	0,58	0,50	0,53	0,46
P ₂ O ₅	0,01	0,07	0,06	0,08	0,08	0,09	0,08
MnO	0,01	0,14	0,13	0,1	0,1	0,09	0,07
Cr ₂ O ₃	0,00	0,034	0,029	0,023	0,017	0,019	0,016
G.Ž.	-5,1	8,9	9,6	18,2	22,3	20,6	24,5
Suma	0,01	99,85	99,84	99,84	99,84	99,83	99,82



Slika 5-7. Raspodjela najzastupljenijih oksida po dubini profila

Kao što je vidljivo iz **Tablice 5-11** i **Slike 5-7**, najzastupljeniji oksid u uzorcima predstavlja SiO_2 . Njegova količina se postepeno smanjuje s dubinom, od 67,22 mas.% u uzorku 4891 na 35,83 mas.% u uzorku 4896, uz tek neznatno povišenje udjela u iznosu od 42,26 mas. % u uzorku 4895.

Sljedeći oksid po zastupljenosti je Al_2O_3 . On pokazuje blagi trend smanjivanja udjela s dubinom od 12,26 mas.% u 4891, odnosno 12,65 mas.% u 4892 prema 8,35 mas.% u 4896. Udio CaO s dubinom raste od neznatnih 0,99 mas.% u uzorku 4891 na 19,67 mas.% u uzorku 4894, odnosno 19,65 mas.% u uzorku 4896. Potrebno je navesti kako se u uzorku 4895 zamjećuje odskakanje od trenda porasta s dubinom, s obzirom da su vrijednosti CaO za navedeni uzorak snižene na 16,23 mas.%.



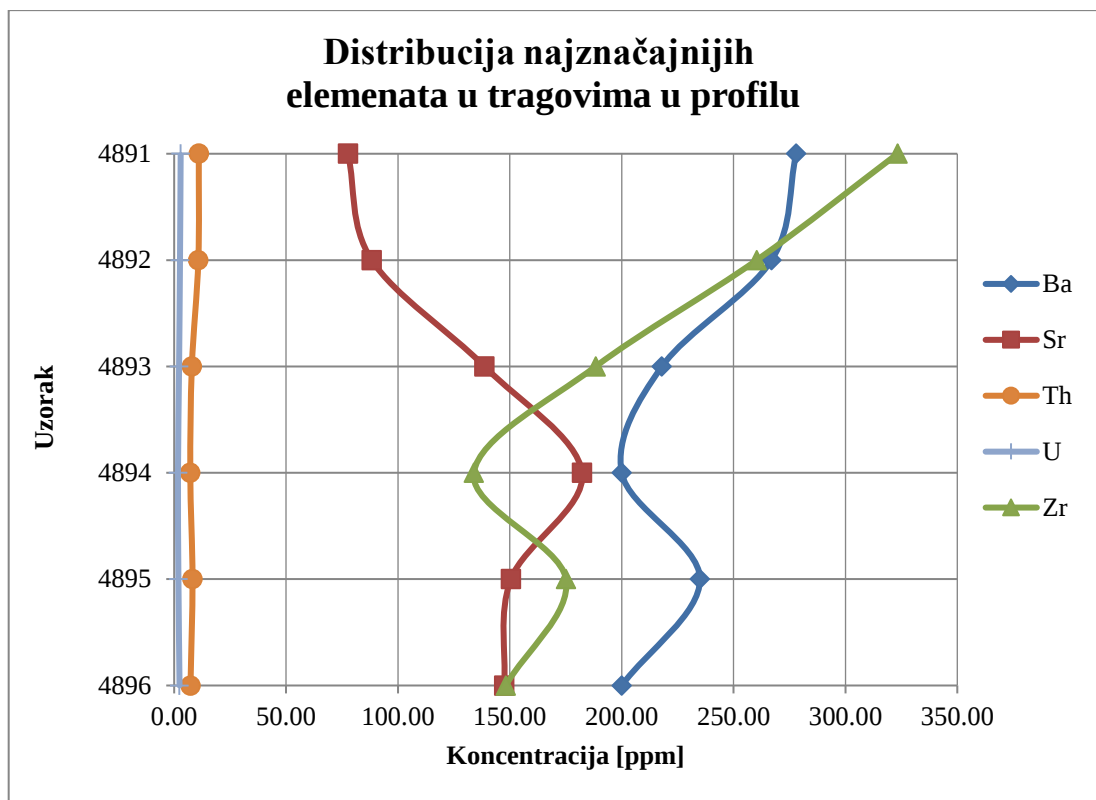
Slika 5-8. Raspodjela preostalih oksida po dubini profila

Udio Fe₂O₃ najveći je u uzorku 4892 u kojem iznosi 5,00 mas.% (**Slika 5-8**), nakon čega uočavamo blagi trend sniženja vrijednosti s dubinom (u uzorku 4896 iznosi 3,39 mas.%).

Za razliku od Fe₂O₃, kod vrijednosti MgO može se uočiti porast vrijednosti s dubinom, od 1,45 mas. % u uzorku 4891 prema 5,31 mas.% u uzorku 4896. Na₂O i K₂O i MnO čine vrlo mali udio uzoraka i bilježe blagi pad vrijednosti s dubinom. P₂O₅ je u gotovo neznatnom porastu vrijednosti s dubinom (od 0,07 prema 0,09 mas.%), osim u slučaju uzorka 4892 u kojem iznosi tek 0,06 mas.%. Cr₂O₃ pokazuje generalni pad vrijednosti s dubinom uzoraka.

Tablica 5-12. Prikaz distribucije elemenata u tragovima po uzorcima (u ppm-ima, izuzev zlata koje je prikazano u ppb-ima). MDL (eng. Method Detection Limit) označava donju granicu detekcije elementa

Uzorak	MDL	4891	4892	4893	4894	4895	4896
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Ba	1	278	267	218	200	235	200
Be	1	3	2	2	1	3	<1
Co	0,2	16,8	17,2	14,6	12,9	12,5	9,7
Cs	0,1	5,1	6,0	5,6	5,1	4,8	4,7
Ga	0,5	12,9	14,5	11,2	10,3	9,5	8,9
Hf	0,1	8,5	7,0	4,9	3,4	4,8	4,0
Nb	0,1	14,6	13,2	10,4	8,6	9,6	8,3
Rb	0,1	96,3	99,6	81,8	78,9	75,0	66,5
Sn	1	3	2	2	2	2	2
Sr	0,5	77,7	88,3	138,7	182,3	150,5	147,5
Ta	0,1	1,9	1,0	1,0	1,1	0,7	0,6
Th	0,2	11,0	10,8	7,9	7,2	8,2	7,3
U	0,1	2,9	2,6	2,2	1,7	1,9	2,4
V	8	97	102	89	83	78	71
W	0,5	1,8	2,2	1,5	1,3	1,6	1,5
Zr	0,1	323,3	260,4	188,4	133,9	175,1	148,2
Y	0,1	33,0	28,2	22,5	19,8	21,0	18,8
Mo	0,1	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4
Cu	0,1	25,5	29,1	23,9	25,1	21,6	17,6
Pb	0,1	18,5	17,0	13,1	12,6	11,6	10,0
Zn	1	55	63	49	48	48	43
Ni	0,1	58,8	65,7	51,9	49,4	45,0	39,2
As	0,5	9,4	10,2	9,2	7,8	8,4	7,2
Cd	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Sb	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Bi	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
Ag	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Au (ppb)	0,5	5,0	2,7	2,2	2,4	1,5	1,8
Hg	0,01	0,08	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03
Tl	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Se	0,5	0,6	1,0	<0,5	0,6	<0,5	0,6



Slika 5-9. Raspodjela najznačajnijih elemenata u tragovima po dubini profila

U Tablici 5-12. Prikazana je distribucija vrijednosti elemenata u tragovima analiziranih uzoraka profila Savudrija. Kao najzastupljenije elemente u tragovima mogu se navesti Zr, Ba i Sr. Njihovi trendovi su stoga prikazani i na **Slici 5-9**. Koncentracije cirkonija najviše su u prvom uzorku (4891), gdje iznose čak 323,3 ppm-a. Zatim njegove vrijednosti gotovo linearno padaju prema uzorku 4894, u kojem iznose 133,9 ppm. Povećanjem dubine može se primijetiti skokoviti rast koncentracije u uzorku 4895 (175,1 ppm) te ponovno smanjenje vrijednosti na 148,2 ppm-a u najdubljem analiziranom uzorku, 4896.

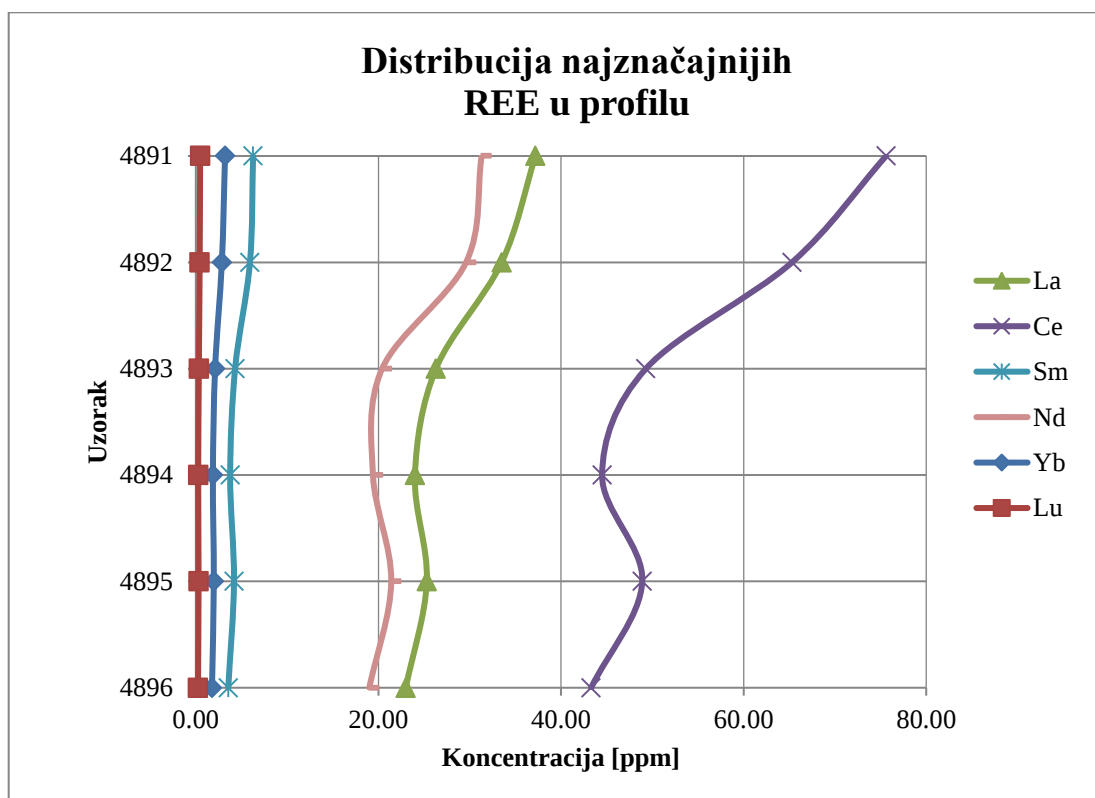
Sličan trend uočljiv je i kod barija. Najviše vrijednosti također se uočavaju u najplićem uzorku (4891) s vrijednostima od 278 ppm-a. Nakon toga vrijednosti padaju prema uzorku 4894 nakon kojeg se, kao i kod cirkonija, uočava skokoviti porast koncentracije u uzorku 4895 (235 ppm-a) te ponovno smanjenje koncentracije na 200 ppm-a u uzorku 4896 (**Slika 5-9**).

Kod stroncija je uočen suprotan trend. Najniže vrijednosti stroncija nalaze se u uzorku 4891 (77,7 ppm-a). Porastom dubine uzorka rastu i vrijednosti koncentracije stroncija sve do uzorka 4894 gdje njegova vrijednost iznosi 182,3 ppm-a. Nakon uzorka 4894

vrijednosti koncentracije stroncija počinju ponovno opadati te u uzorku 4896 ona iznosi 147,5 ppm-a. Navedeni trend stroncija može se usko korelirati s udjelom karbonata u uzorcima (**Tablica 5-6** i **Tablica 5-7**). S obzirom da kalcij i stroncij imaju vrlo sličan polumjer, nerijetko dolazi do zamjene pozicija kalcija u kristalnoj rešetci sa stroncijem.

Tablica 5-13. Distribucija najznačajnijih lantanida u analiziranim uzorcima. MDL (eng. Method Detection Limit) označava donju granicu detekcije elementa.

Uzorak	MDL	4891	4892	4893	4894	4895	4896
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
La	0,10	37,20	33,50	26,30	24,00	25,30	23,00
Ce	0,10	75,60	65,30	49,30	44,50	48,90	43,30
Sm	0,05	6,27	5,93	4,30	3,76	4,18	3,55
Nd	0,30	31,30	29,60	20,40	19,40	21,40	19,00
Yb	0,05	3,20	2,85	2,11	1,87	1,97	1,77
Lu	0,01	0,47	0,42	0,33	0,26	0,30	0,24



Slika 5-10. Raspodjela najznačajnijih REE po dubini profila

Elementi koji pripadaju grupi lantanida često se koriste kao geokemijski indikatori prilikom determiniranja provenijencije (SHELDON, 2006). U **Tablici 5-13** uočeni su njihovi trendovi snižavanja koncentracija s dubinom, što je prikazano na **Slici 5-10**. Jasno je vidljivo kako u uzorcima prevladavaju koncentracije Ce i to najviše u pripovršinskim uzorcima (4891 i 4892).

5.2.5. Rezultati geokemijskih omjera

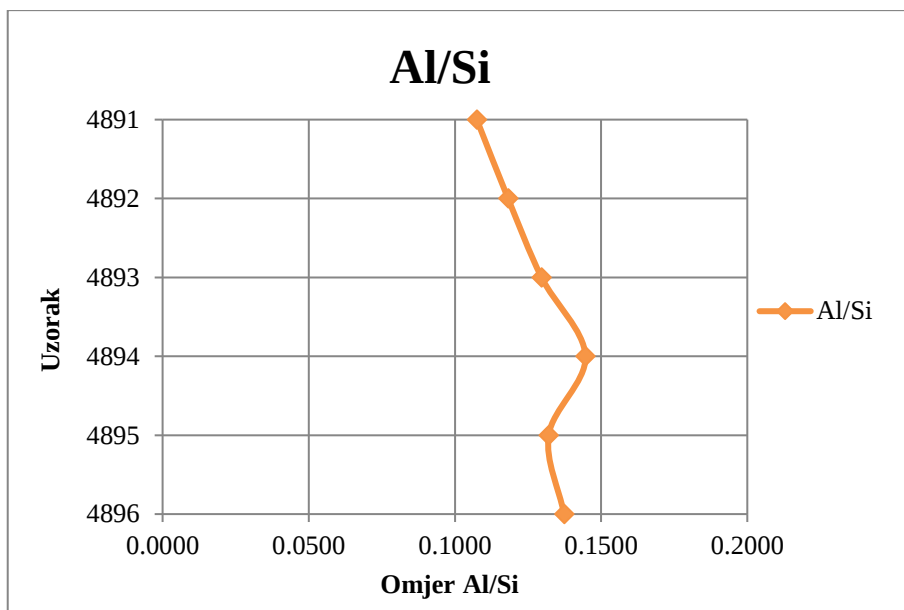
Rezultati geokemijskih omjera prema SHELDON & TABOR (2009) prikazani su u **Tablici 5-14**.

Kao što je već navedeno u poglavlju 4.2.3, maseni postoci (mas.%) oksida te ppm-i elemenata u tragovima, dobiveni kemijskom analizom, podijeljeni su molarnom masom oksida, odnosno elementa, kako bi se omjeri mogli izraziti u molovima oksida glavnih elemenata, odnosno molovima elemenata u tragovima i molovima elemenata rijetkih zemalja. U **Tablici 5-14** omjeri molova oksida glavnih elemenata (npr. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) su zapisani kao molovi elemenata (npr. Al/Si) radi skraćivanja zapisa.

Tablica 5-14. Rezultati geokemijskih omjera koji ukazuju na pedogenetske procese (prikazani u mol %)

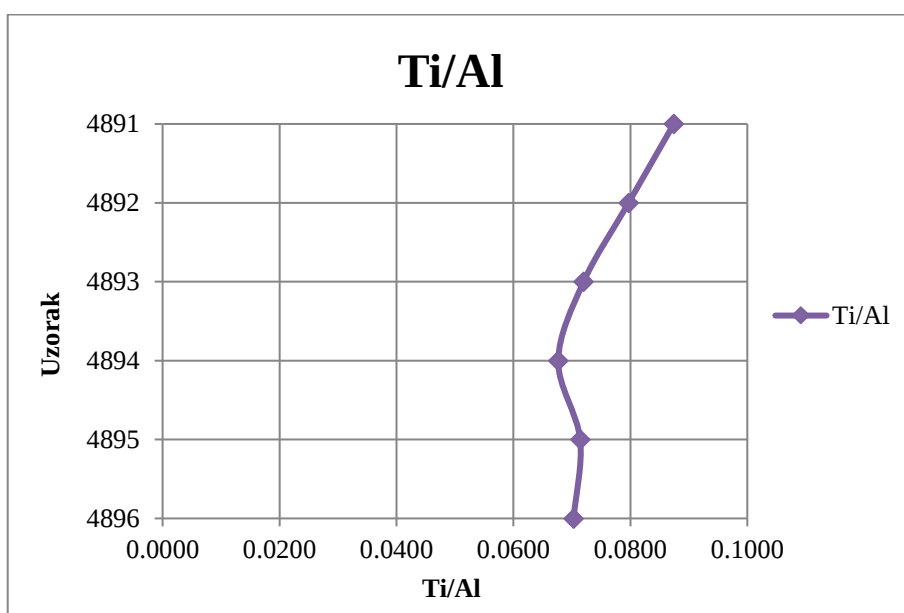
Uzorak	Al/Si	Ti/Al	ΣBaza	$\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$	$\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$	Ba/Sr	U/Th	Sm/Nd	La/Ce
4891	0,107	0,087	0,095	0,786	8,989	2,283	0,257	0,192	0,496
4892	0,118	0,080	0,149	1,197	15,025	1,929	0,235	0,192	0,517
4893	0,130	0,072	0,359	3,565	49,517	1,003	0,271	0,202	0,538
4894	0,145	0,068	0,458	4,949	73,136	0,700	0,230	0,186	0,544
4895	0,132	0,071	0,419	4,514	63,209	0,996	0,226	0,187	0,522
4896	0,137	0,070	0,509	6,213	88,382	0,865	0,320	0,179	0,536

Prema SHELDON & TABOR (2009), zbog prisutnosti sekundarnih karbonata u tlu, dobivene rezultate geokemijskih omjera koji uzimaju u obzir koncentracije kalcija i magnezija u tlu ($\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$, $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$, CIA i CIW), ne mogu se smatrati pouzdanima. Naime, u ovom slučaju, uslijed njihovih povišenih koncentracija u tlu, dobiveni će rezultati ukazivati na smanjeni intenzitet trošenja, odnosno manji intenzitet hidrolize, nego što li je u stvarnosti zaista bio.



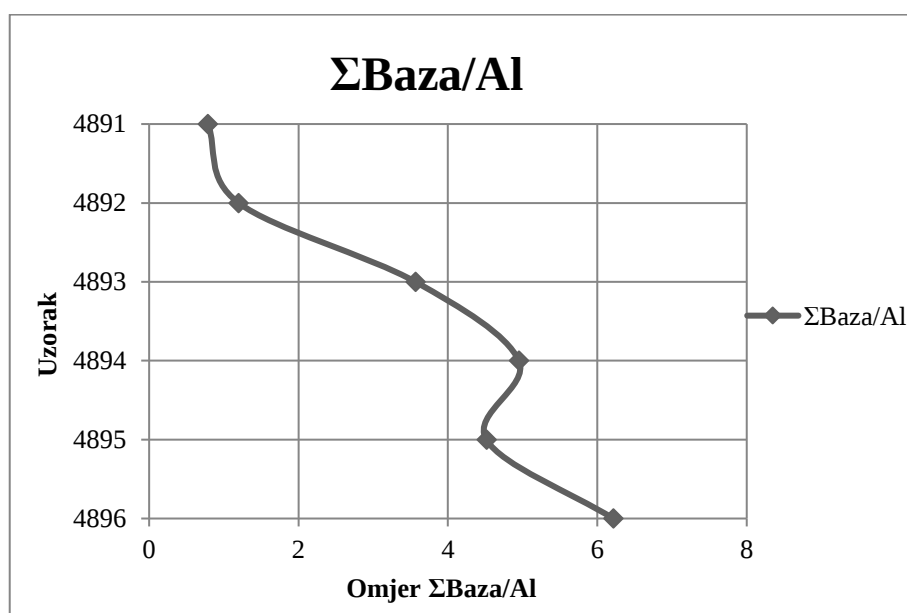
Slika 5-11. Grafički prikaz omjera Al/Si po dubini profila

Prema SHELDON & TABOR (2009), Omjer Al/Si predstavlja mjeru „glinovitosti“, odnosno intenzitet hidrolize u tlu. Na **Slici 5-11** može se uočiti polagani trend rasta omjera Al/Si s dubinom što nam ukazuje na povećanje udjela mineralnih faza koje sadrže aluminij, ponajviše minerala glina, s dubinom. U uzorku 4895 zamjećuje se skokoviti pad vrijednosti, te polagani ponovni porast vrijednosti u uzorku 4896.



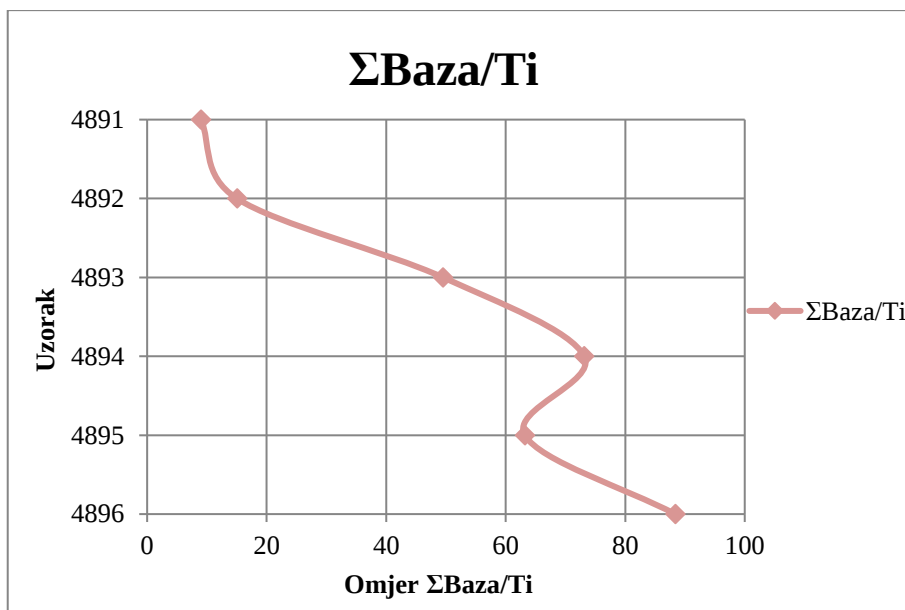
Slika 5-12. Grafički prikaz omjera Ti/Al po dubini profila

Vrijednosti omjera Ti/Al koji ukazuju na stupanj acidifikacije tla te na ishodište materijala (SHELDON & TABOR, 2009), prikazani su na **Slici 5-12**. Kroz profil uočavamo **smanjenje vrijednosti Ti/Al s dubinom**, što ponovno ukazuje na povećanje koncentracije aluminijske, odnosno glinovite frakcije, od uzorka 4891 do uzorka 4894. U uzorcima 4895 i 4896 dolazi do odstupanja od trenda pada vrijednosti omjera Ti/Al s dubinom jer se u uzorku 4895 ponovno uočava blagi porast vrijednosti. S obzirom na relativno male promijene u omjeru Ti/Al s dubinom, zaključuje se ista provenijencija materijala svih uzoraka.

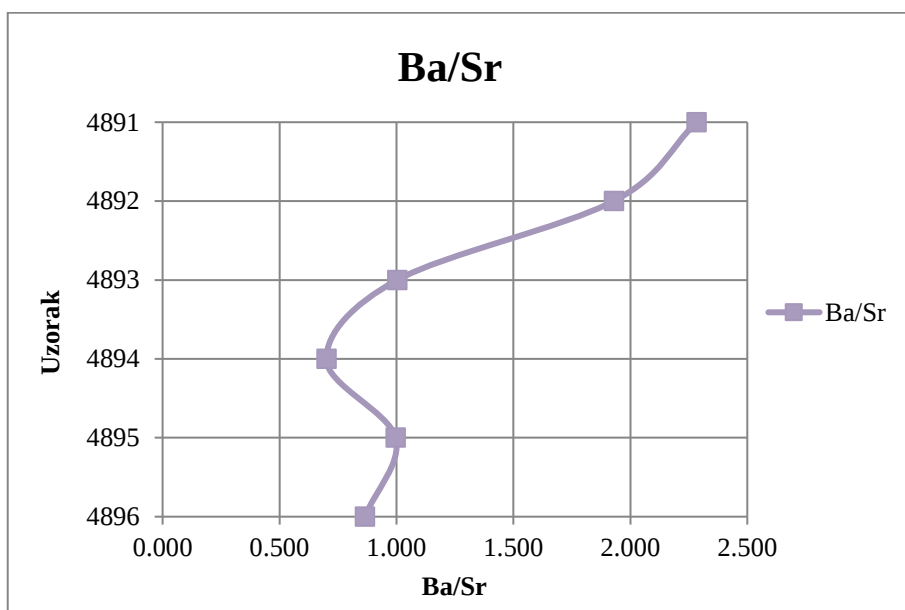


Slika 5-13. Grafički prikaz omjera $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$ po dubini profila

Na **Slici 5-13** prikazane su vrijednosti omjera $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$ po uzorcima. Jasno se može zaključiti da se radi o trendu povišenja vrijednosti omjera s dubinom. Također je bitno nadodati kako se vrijednosti u uzorcima 4891 i 4892 ne razlikuju mnogo, dok je u uzorku 4893 vrijednost $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$ čak dvostruko veća od one u uzorku 4891. U uzorku 4895 ponovno se uočava neznatni pad vrijednosti, nakon čega vrijednosti postepeno rastu. Slično ponašanje uočava se i kod omjera $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$, kao što se može vidjeti na **Slici 5-14**. Navedeni porast vrijednosti ΣBaza s dubinom se može pripisati znatnom porastu sekundarnih karbonata s dubinom te se omjeri iz tog razloga smatraju nepouzdanima.



Slika 5-14. Grafički prikaz omjera $\Sigma\text{Baza/Ti}$ po dubini profila



Slika 5-15. Grafički prikaz omjera Ba/Sr po dubini profila

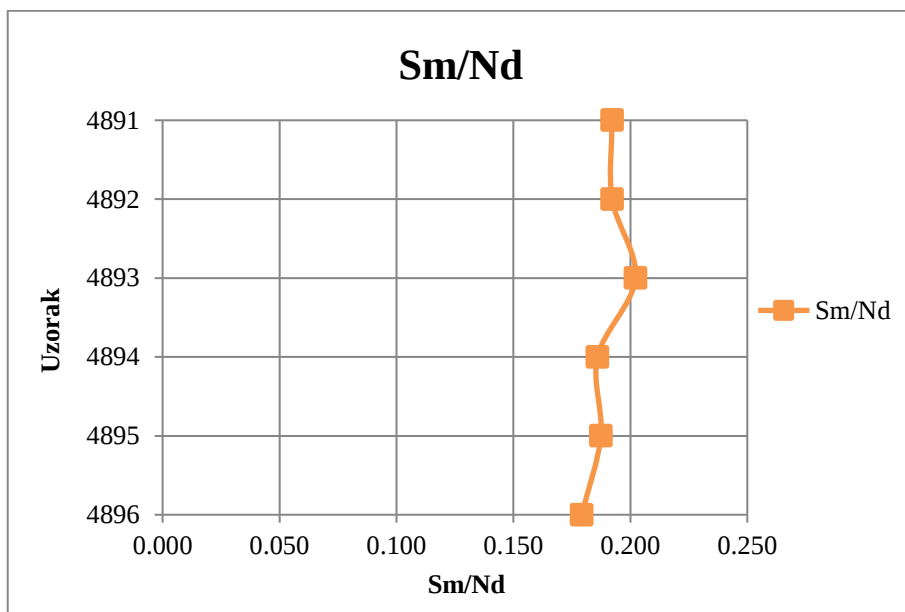
Omjer Ba/Sr predstavlja mjeru ispiranja tla prilikom odvijanja procesa pedogeneze. Stroncij je u usporedbi s barijem lakše topiv te se, povećanjem intenziteta ispiranja u tlu uslijed trošenja, zapažaju relativno više vrijednosti omjera Ba/Sr . Tako se na **Slici 5-15** može zamijetiti kako je intenzitet ispiranja najizraženiji u pripovršinskim horizontima (predstavljani uzorcima 4891 i 4892). Polaganim smanjenjem vrijednosti omjera Ba/Sr s

dubinom, možemo zaključiti o površinskom trošenju te odlaganju otopljenog Sr u dubljim horizontima što također predstavlja smjer drenaže tla. No, s obzirom da povećanje udjela stroncija može biti povezano s rastućim vrijednostima udjela utvrđenih sekundarnih karbonata u uzorcima s dubinom, ovaj omjer se smatra nepouzdanim.

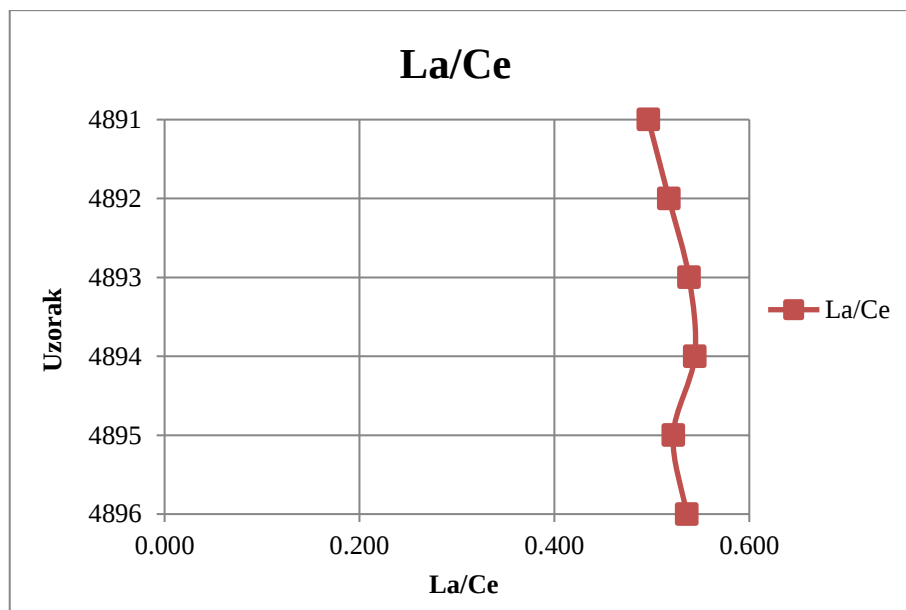
Omjeri koji uključuju elemente iz grupe lantanida često se koriste u svrhu odredbe provenijencije, odnosno izvorišta materijala, s obzirom da su zastupljeni u većini silikatnih materijala te vrlo stabilni kroz odvijanje procesa pedogeneze (SHELDON & TABOR, 2009).

Kroz profil se uočavaju vrlo male promjene u vrijednostima omjera Sm/Nd (**Slika 5-16**), što ukazuje na isti ishodišni materijal analiziranog poligenetskog tla.

Što se tiče omjera La/Ce, povećanjem dubine se zamjećuje tendencija vrlo blagog porasta vrijednosti omjera (**Slika 5-17**). S obzirom da su te razlike u vrijednostima vrlo male (minimalna vrijednost iznosi 49,6 %, dok maksimalna iznosi 54,4%) može se zaključiti kako i omjer La/Ce ukazuje na isti ishodišni materijal analiziranog poligenetskog tla.



Slika 5-16. Grafički prikaz omjera Sm/Nd po dubini profila

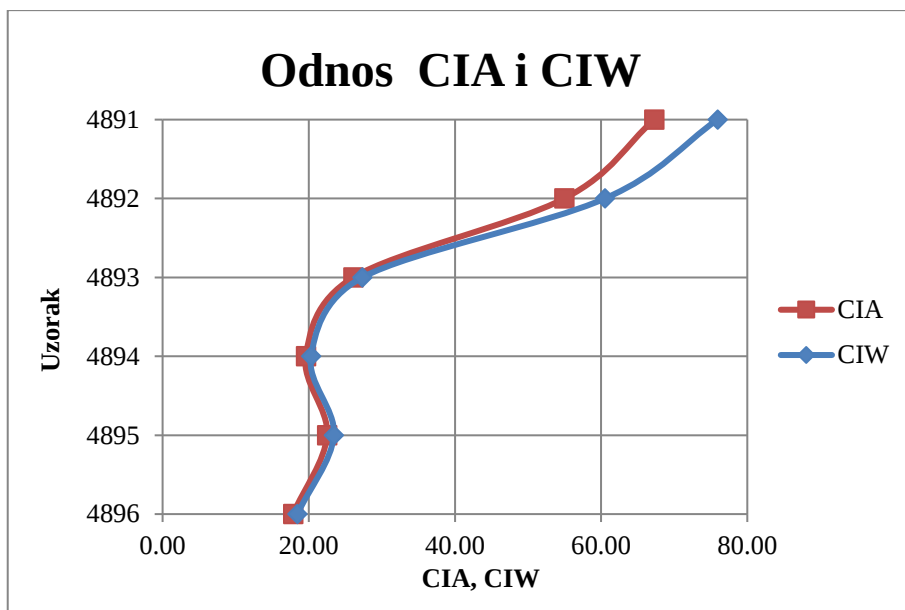


Slika 5-17. Grafički prikaz omjera La/Ce po dubini profila

Prema SHELDON & TABOR (2009), CIA i CIW se koriste za odredbu intenziteta trošenja, a time i paleoklimatskih uvjeta, odnosno precipitacije. Kao što smo već naveli u radu, omjeri CIA i CIW se koriste u svrhu prikazivanja trošenja feldspata te formiranje minerala glina, no navedeni omjeri ne će biti razmatrani prilikom interpretacije intenziteta trošenja zbog povećanih vrijednosti Ca i Mg uslijed pojave sekundarnih karbonata u uzorcima. No, bez obzira na nepouzdanost rezultata, u **Tablici 5-15** te na **Slici 5-17** prikazane su vrijednosti CIA i CIW po dubini kroz profil.

Tablica 5-15. Rezultati geokemijskih omjera CIA i CIW koji kvantificiraju indekse trošenja

Uzorak	CIA	CIW
4891	67,261	75,917
4892	54,961	60,511
4893	26,097	27,328
4894	19,594	20,311
4895	22,506	23,435
4896	17,842	18,435



Slika 5-18. Grafički prikaz odnosa vrijednosti CIA i CIW po dubini profila

Iz **Tablice 5-15** te **Slike 5-18** može se zaključiti kako se najveći udio aluminija, koji bi se nalazio u formi minerala glina, nalazi u pripovršinskim uzorcima, dok se s dubinom povećava udio Ca, Mg, Na i K. Trendovi CIA i CIW se međusobno poklapaju, što ukazuje na male udjele kalija u tlu. Povećanje udjela Ca, Mg, Na i K (odnosno Ca i Mg) s dubinom je ustvari točno, no ne zbog slabije izraženog trošenja povećanjem dubine horizonta, na što bi nam ukazivali padajući trendovi omjera CIA te CIW, već zbog pojave sve većeg udjela sekundarnih karbonata s dubinom.

5.2.6. Rezultat analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu

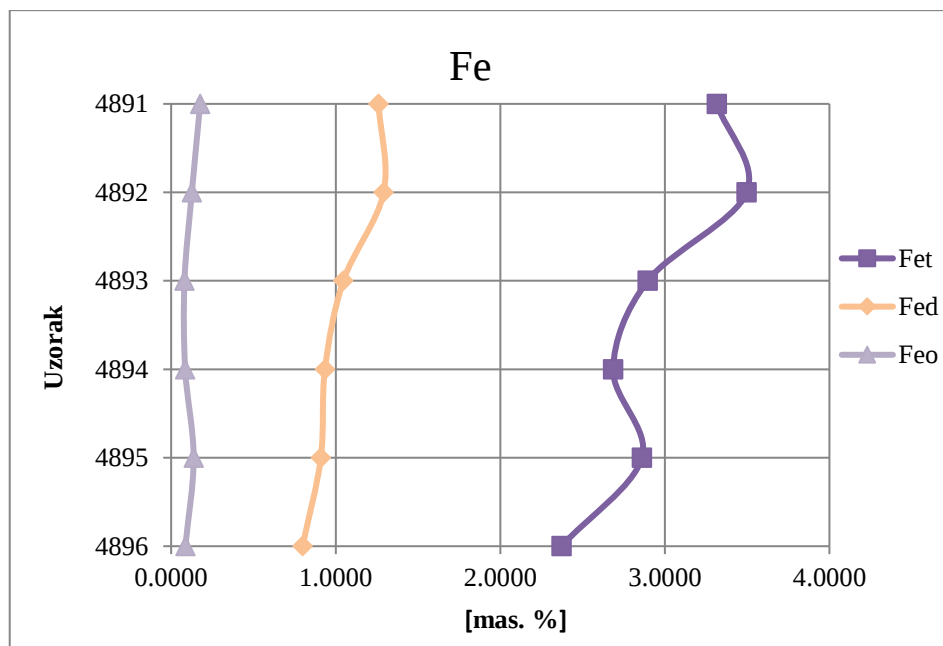
Rezultati koncentracija ditionit- i oksalat-topivog željeza dobiveni su pomoću AAS-a te su prikazani u **Tablicama 5-16, 5-17 i 5-18**, te grafički prikazani na **Slikama 5-19 i 5-20**.

Tablica 5-16. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Fe_d (ditionit-topivog željeza) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD predstavlja oznaku za relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.

Fe_d	Koncentracija željeza [mg/kg]	Interval pouzdanosti ($L_{1,2}$)	RSD
4891	12599,94	0,32	0,28663
4892	12914,19	0,30	0,26213
4893	10463,46	0,29	0,25828
4894	9344,53	0,29	0,25678
4895	9095,78	0,39	0,34629
4896	7984,25	0,21	0,18562

Tablica 5-17. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Fe_o (oksalatom topivog željeza) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD označava relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.

Fe_o	Koncentracija željeza [mg/kg]	Interval pouzdanosti ($L_{1,2}$)	RSD
4891	1764,37	0,50	0,44300
4892	1259,31	0,39	0,34341
4893	810,28	0,79	0,69585
4894	851,15	0,48	0,42516
4895	1368,22	0,67	0,59634
4896	865,96	0,33	0,28837



Slika 5-19. Grafički prikaz ukupnog (Fe_t), ditionit-topivog (Fe_d) i oksalatnom metodom (Fe_o) topivog željeza

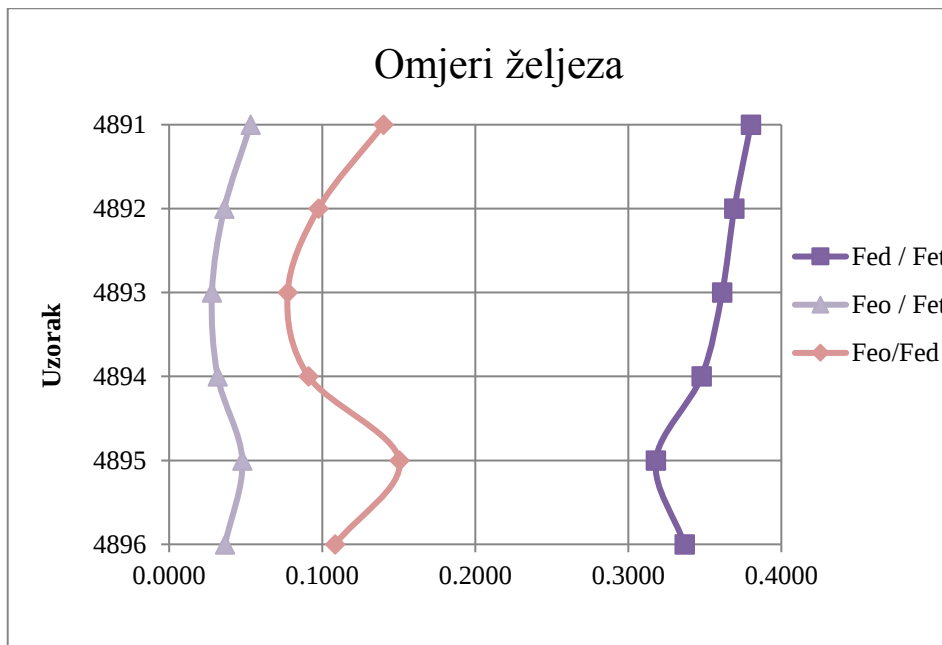
Kao što se može vidjeti na **Slici 5-19**, najveći udio željeza sadrže pripovršinski uzorci, 4891 i 4892, što se poklapa s kemijskom analizom uzoraka (**Tablica 5-11**, **Slika 5-8**). Zamjećuje se postepeni pad udjela ukupnog (Fe_t) i ditionit-topivog željeza (Fe_d) te blago rastuće vrijednosti udjela slabo kristaliziranih željezovitih oksida (Fe_o) s dubinom.

Tablica 5-18. Udjeli i omjeri ukupnog (Fe_t), ditionit-topivog (Fe_d) i oksalatnom metodom (Fe_o) topivog željeza. $\bar{x}$ – oznaka srednje vrijednosti

Uzorak	Fe_t (mas.%)	Fe_d (mas.%)	Fe_o (mas.%)	Fe_d / Fe_t	Fe_o / Fe_d	Fe_o / Fe_t
4891	3,3153	1,2600	0,1764	0,3801	0,1400	0,0532
4892	3,4972	1,2914	0,1259	0,3693	0,0975	0,0360
4893	2,8957	1,0463	0,0810	0,3614	0,0774	0,0280
4894	2,6858	0,9345	0,0851	0,3479	0,0911	0,0317
4895	2,8607	0,9096	0,1368	0,3180	0,1504	0,0478
4896	2,3711	0,7984	0,0866	0,3367	0,1085	0,0365
$\bar{x}$	2,9376	1,0400	0,1153	0,3522	0,1108	0,0389

Iz **Tablice 5-18** može se zaključiti kako uzorci sadrže pretežno dobro kristalizirane željezove okside. Srednja vrijednost svih 6 uzoraka za Fe_t iznose 2,9376 %, za Fe_d 1,0400% te za Fe_o 0,1153 % (**Tablica 5-18**). Srednja vrijednost omjera Fe_d/Fe_t iznosi

0,35, što prema ARDUINO et al. (1984) i DURN (1996), ukazuje na srednji stupanj trošenja.



Slika 5-20. Grafički prikaz omjera ukupnog (Fet), ditionit-topivog (Fed) i oksalatnom metodom (Feo) topivog željeza po dubini profila

Omjer Fed/Fe_t od 35% upućuje da se, u prosjeku, 35% željeza u uzorcima nalazi u formi oksida ili hidroksida, dok se otprilike 65% željeza još uvijek nalazi unutar drugih mineralnih faza. Odnosno da u pripovršinskim horizontima prevladavaju forme željezovih oksida i hidroksida (getit, hematit i/ili ferihidrit), dok u dubljim horizontima dolazi do porasta udjela drugih mineralnih faza koje sadrže željezo (poput klorita, vermikulita ili amfibola) (**Slika 5.20**).

Rezultati koncentracija ditionit- i oksalat-topivog mangana dobiveni su pomoću AAS-a te su prikazani u **Tablicama 5-19, 5-20 i 5-21**, te grafički prikazani na **Slikama 5-21 i 5-22**.

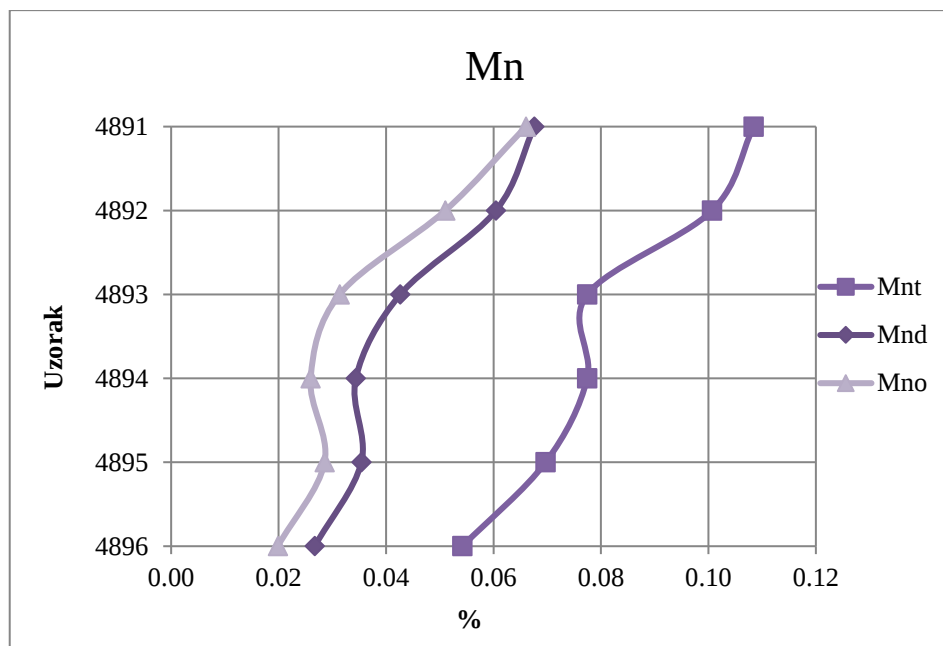
Tablica 5-19. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Mn_d (ditionit-topivog mangana) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD predstavlja oznaku za relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.

Mn_d	Koncentracija mangana [mg/kg]	Interval pouzdanosti ($L_{1,2}$)	RSD
4891	675,97	0,20	0,1769
4892	604,52	0,31	0,2780
4893	426,48	0,43	0,3835
4894	343,71	0,37	0,3226
4895	354,09	0,67	0,5883
4896	267,21	0,56	0,4978

Tablica 5-20. Rezultati i statistička obrada rezultata mjerenja Mn_o (oksalatom topivog mangana) u uzorcima dobivenih pomoću AAS-a. RSD označava relativno standardno odstupanje dobivenih vrijednosti.

Mn_o	Koncentracija mangana [mg/kg]	Interval pouzdanosti ($L_{1,2}$)	RSD
4891	660,32	0,37	0,3245
4892	510,22	0,35	0,3117
4893	313,52	0,48	0,4249
4894	259,59	0,66	0,5799
4895	285,53	0,62	0,5500
4896	198,49	0,40	0,3556

U **Tablicama 5-19 i 5-20** uočava se prevladavanje loše kristaliziranih manganovih oksida. Najviše manganovih oksida i hidroksida nalazi se u uzorku **4891 (Slika 5-21)**. Uočava se trend smanjenja koncentracije manganovih oksida i hidroksida s dubinom. Jedini izuzetak predstavlja uzorak **4895** u kojem se uočavaju nešto više vrijednosti (285,53 mg/kg), nego u uzorku **4894** (259,59 mg/kg).

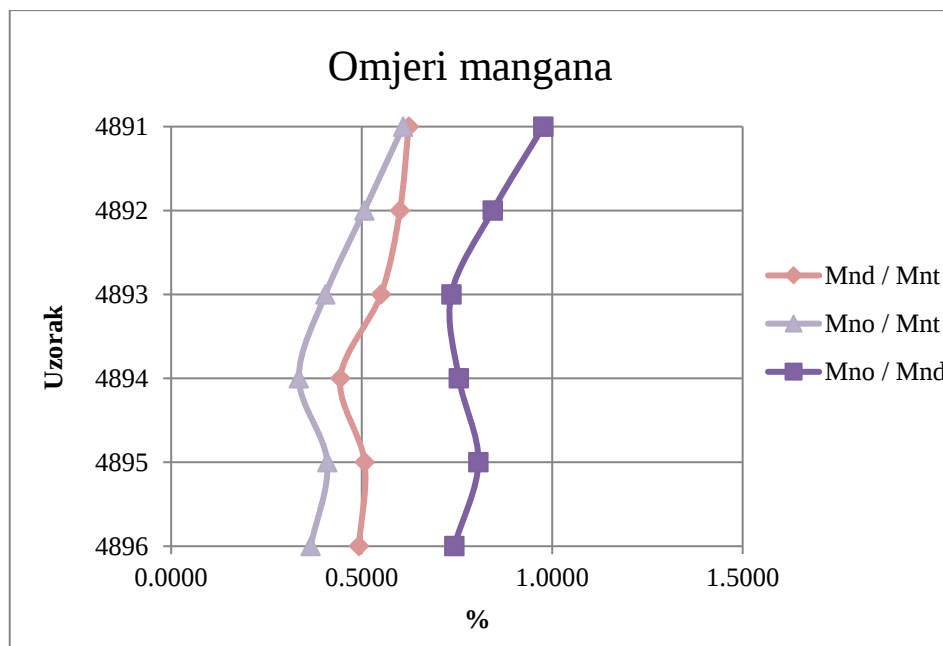


Slika 5-21. Grafički prikaz ukupnog (M_{nt}), ditionit-topivog (M_{nd}) i oksalatnom metodom (M_{no}) topivog mangana po dubini profila

U **Tablici 5-21** te na **Slici 5.22** prikazani su udjeli i omjeri ukupnog (M_{nt}), ditionit-topivog (M_{nd}) i oksalatnom metodom (M_{no}) topivog mangana.

Tablica 5-21. Udjeli i omjeri ukupnog (M_{nt}), ditionit-topivog (M_{nd}) i oksalatnom metodom (M_{no}) topivog mangana. $\bar{x}$ – oznaka srednje vrijednosti.

Uzorak	M_{nt} (tež.%)	M_{nd} (tež.%)	M_{no} (tež.%)	M_{nd} / M_{nt}	M_{no} / M_{nd}	M_{no} / M_{nt}
4891	0,1084	0,0676	0,0660	0,6234	0,9769	0,6090
4892	0,1007	0,0605	0,0510	0,6004	0,8440	0,5068
4893	0,0774	0,0426	0,0314	0,5507	0,7351	0,4048
4894	0,0774	0,0344	0,0260	0,4438	0,7553	0,3352
4895	0,0697	0,0354	0,0286	0,5080	0,8064	0,4097
4896	0,0542	0,0267	0,0198	0,4929	0,7428	0,3661
$\bar{x}$	0,0813	0,0445	0,0371	0,5365	0,8101	0,4386



Slika 5-22. Grafički prikaz omjera ukupnog (Mnt), ditionit-topivog (Mnd) i oksalatnom metodom (Mno) topivog mangana po dubini profila

Usporedbom **Slika 5-20** i **5-22** uočava se podjednaki trend raspodjele manganovih i željezovih oksida i hidroksida, odnosno da udjeli kristaliziranih oksida i hidroksida željeza i mangana polako padaju s dubinom. Jedino se u uzorku 4895 (horizont 2BC) uočava odstupanje od navedenog trenda što se objašnjava povećanim sadržajem slabo kristaliziranih oksida i hidroksida željeza i mangana. Također je bitno navesti kako u uzorcima prevladavaju dobro kristalizirani željezovi oksidi i hidroksidi (nizak omjer Fe_o/Fe_d) te slabo kristalizirani manganovi oksidi i hidroksidi (visok omjer Mn_o/Mn_d).

5.2.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Rezultati analize rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u **Tablicama 5-23, 5-24 i 5-25** te na **Slikama 5-23, 5-24, 5-25, 5-26, 5-27, 5-28, 5-29, 5-30 i 5-31**.

U **Tablici 5-23** te na **Slici 5-23** prikazan je mineralni sastav uzoraka frakcije < 2 mm, tj. originalnih uzoraka. U **Tablici 5-24** te na **Slici 5-24** prikazan je mineralni sastav neotopljenih ostataka uzoraka, dobivenih otapanjem karbonata u uzorcima primjenom octene kiseline (CH_3COOH) puferirane na pH 4,5 upotrebom pufera (NaOAc/HAc), što je detaljno opisano u poglavlju **4.2.5.1**. U uzorku 4891 karbonati nisu otapani jer u njemu, prema kalcimetriji rađenoj na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, udio kalcita iznosi tek 0,1727 % (**Tablica 5-7**), odnosno 1,7 %, prema rezultatima Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta (**Tablica 5-6**). Udjeli otopljenih karbonata, odnosno netopivog ostatka prikazani su u **Tablici 5-22**.

Tablica 5-22. Udio karbonata u uzorcima 4892, 4893, 4894, 4895 te 4896 dobiven tretmanom selektivnog otapanja karbonata upotrebom octene kiseline primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera.

Uzorak	Masa uzorka prije otapanja [g]	Masa netopivog ostatka [g]	Masa otopljenih karbonata [g]	Maseni udio otopljenih karbonata [%]	Maseni udio netopivog ostatka [%]
4892	80,0054	70,1552	9,8502	12,3119	87,6881
4893	108,1010	74,7576	33,3434	30,8447	69,1553
4894	120,2933	74,7367	45,5566	37,8713	62,1287
4895	120,0475	75,7516	44,2959	36,8986	63,1014
4896	130,7999	70,9161	59,8838	45,7828	54,2172

U **Tablici 5-25** te na **Slici 5-25** prikazan je mineralni sastav frakcije uzoraka < 2 μm nakon otapanja karbonata. Uzorci su u navedenim tablicama i na slikama poredani po dubini, od najplićeg prema najdubljem. Na **Slikama 5-26, 5-27, 5-28, 5-29, 5-30 i 5-31** prikazane su difrakcijske slike frakcije < 2 μm pojedinačnih uzoraka s prikazanim tretmanima rađenim na tekturnim preparatima.

U određivanju semikvantitativnog mineralnog sastava uzoraka korišteni su rezultati rendgenskih analiza i selektivnog otapanja karbonata izvedenih na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, fizikalno-kemijskih analiza (udio CaCO_3 i udio $C_{\text{org/anorg}}$), provedenih na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta, te kemijskih analiza rađenih ACME laboratorija u Kanadi.

Tablica 5-23. Semikvantitativni mineralni sastav originalnih uzoraka (udjeli prikazani u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ predstavlja mali udio, ++ znatan udio, a +++ visoki udio), ? prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano a, - prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku, T – tinjčasti minerali, 14Å – filosilikati sa d_{001} na 14Å, S – smektit, Vrm – vermikulit, Chl-Vrm – interstratifikacija klorita i vermikulita, Chl-III – interstratifikacija klorita i illita, MM – miješanoslojni minerali glina, NIM – nepravilno interstratificirani minerali glina, AC – amorfna komponenta.

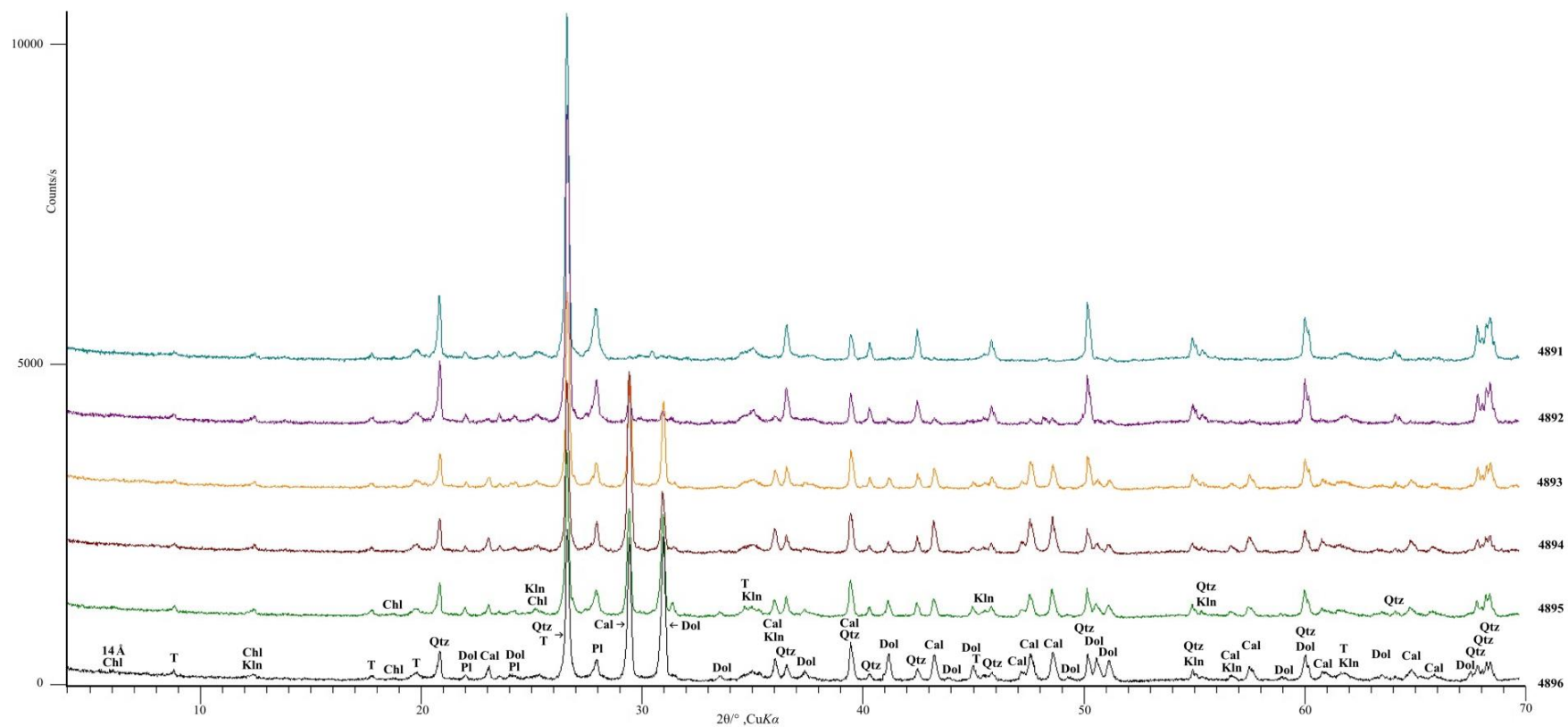
UZORAK	KALCIT	DOLOMIT	KVARC	PLAGIOKLAS	K. FELDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	T	KAOLINIT	KLORIT	14Å		Chl - Vrm	MM / NIM	AC
												S	Vrm			
4891	?	?	26	9	+	+	-/?	?	++	+	+	+ (S i/ili Vrm)		+ / ++	++	+
4892	4	3	25	9	+	+	?	-	++	+	+ / ++	+	?	+	++	+
4893	14	12	15	5	+	+	?	+	+ / ++	+	+	+ (S i/ili Vrm)		+	+	+
4894	22	11	12	7	+	+	-	+	+ / ++	+	+	+ (S i/ili Vrm)		+	+	+
4895	14	15	14	7	+	+	-	+	+ / ++	+	+	?	+	?	+	+
4896	17	19	11	5	+	+	-	-	+ / ++	+	+	?	?	? (Chl -III)	+	+

Tablica 5-24. Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka uzoraka, nakon otapanja karbonata (udjeli prikazani u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ predstavlja mali udio, ++ znatan udio, a +++ visoki udio), ? prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena, - prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku, T – tinjčasti minerali, 14Å – filosilikati sa d_{001} na 14Å, S – smektit, Vrm – vermikulit, Chl-Vrm – interstratifikacija klorita i vermikulita, Chl-III – interstratifikacija klorita i illita, MM – miješanoslojni minerali glina, NIM – nepravilno interstratificirani minerali glina, AC – amorfna komponenta.

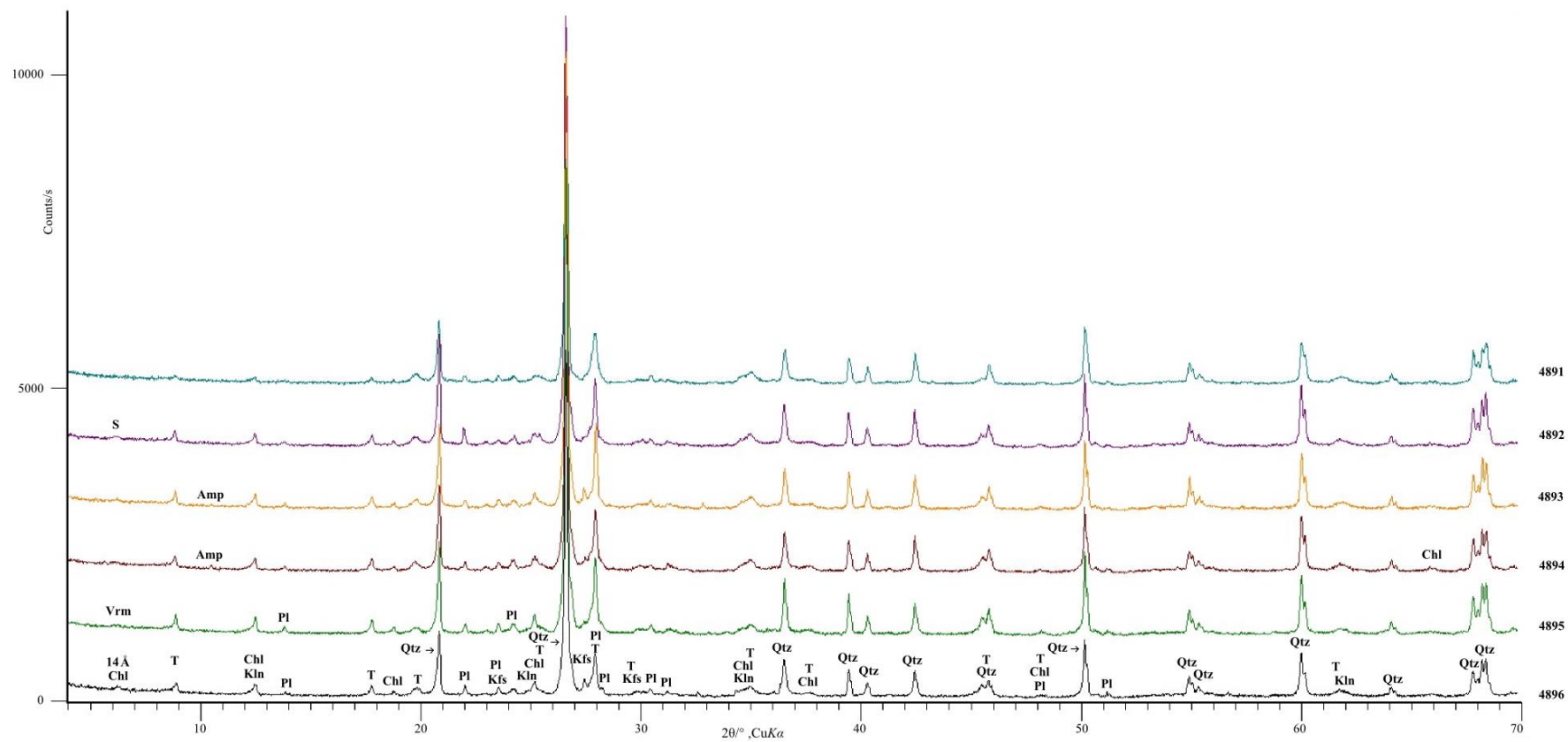
UZORAK	Udio N.O.	KVARC	PLAGIOKLAS	K. FELDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	T	KAOLINIT	KLORIT	14Å		Chl - Vrm	MM / NIM	AC
											S	Vrm			
4891 N.O.	100,00	26	9	+	+	-/?	?	++	+	+	?	?	+/+++	++	+
4892 N.O.	87,69	27	10	+	+	?	-	++	+	++	+	?	+	++	+
4893 N.O.	69,15	20	7	+	+	?	+	++	+	++	+/+++ (S i/ili Vrm)		+	++	+
4894 N.O.	62,13	18	10	+	+	-	+	++/+++	+	++	+/+++ (S i/ili Vrm)		+	++	+
4895 N.O.	63,10	20	10	+	+	-	+	++/+++	+	++	?	+/+++	?	++	+
4896 N.O.	54,22	17	8	+	+	-	-	++/+++	+	++	+		? (Chl -III)	+/+++	+

Tablica 5-25. Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije (dimenzija čestica < 2 µm) uzoraka nakon otapanja karbonata (udjeli prikazani u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ predstavlja mali udio, ++ znatan udio, a +++ visoki udio), ? - prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdano utvrđena, - prisutnost mineralne faze nije utvrđena u uzorku, Ill –illitični minerali, 14Å – filosilikati sa d₀₀₁ na 14Å, S – smektit, Vrm – vermikulit, Chl-Vrm – interstratifikacija klorita i vermikulita, Chl-Ill – interstratifikacija klorita i illita, MM – miješanoslojni minerali glina, NIM – nepravilno interstratificirani minerali glina, AC – amorfna komponenta.

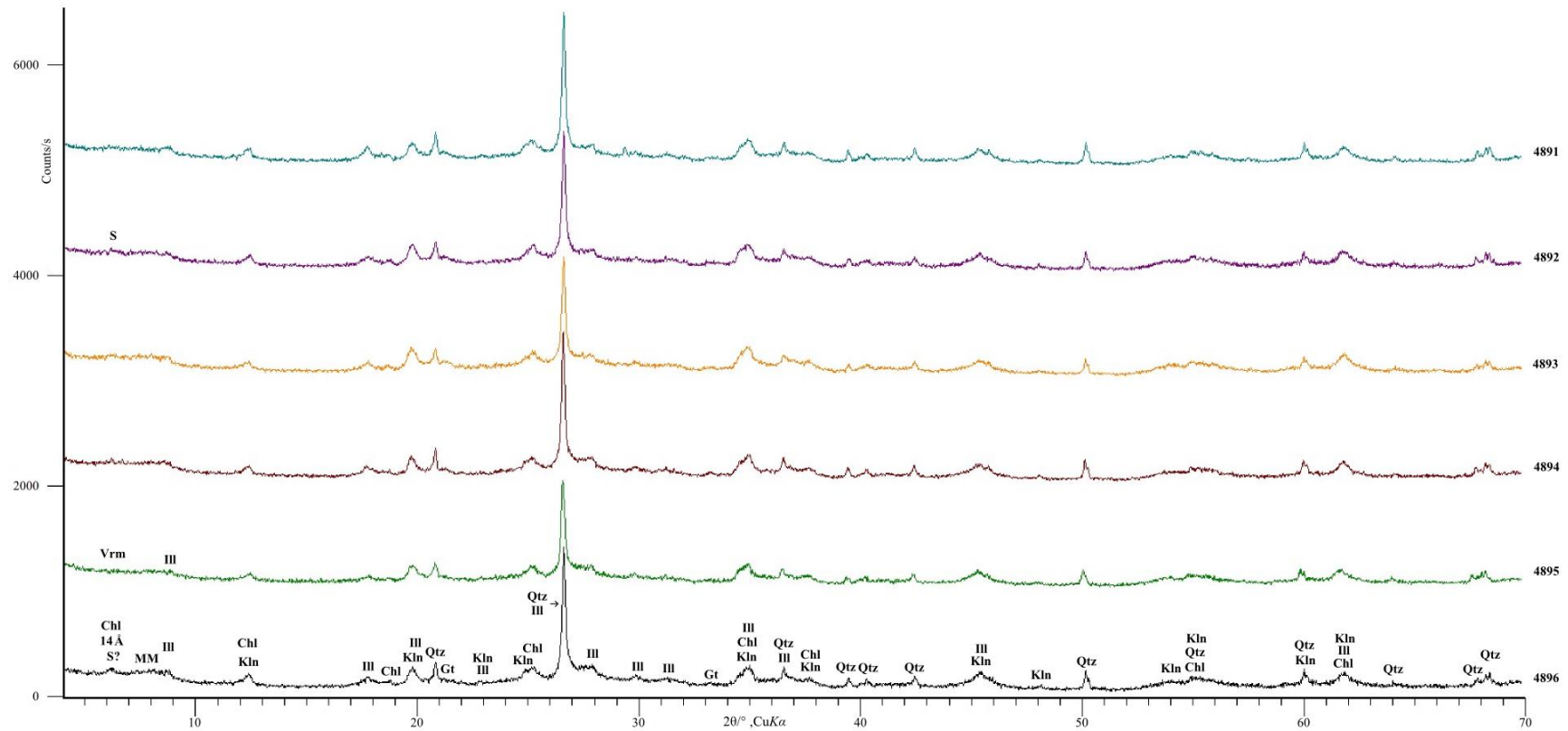
UZORAK	Udio glinovite frakcije	KV/ARC	PLAGIOKLAS	K. FELDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	Ill	KAOLINIT	KLORIT	14Å		Chl - Vrm	MM / NIM	AC
											S	Vrm			
4891 <2µm	25,90	6	+	?	+	-/?	?	++	+ /+++	++	++ (S i/ili Vrm)		+ /+++	+++	+
4892 <2µm	31,10	5	-	-	+	?	-	++	++	+ /+++	+ /+++	?	+ /+++	++ /+++	+
4893 <2µm	26,30	5	-	-	+	?	-	++	++	+ /+++	++ (S i/ili Vrm)		+ /+++	++ /+++	+
4894 <2µm	23,90	6	-	-	+	-	-	++	++	+ /+++	++ (S i/ili Vrm)		+ /+++	++ /+++	+
4895 <2µm	21,40	7	-	-	+	-	-	++	++	++	?	++	?	++ /+++	+ /+++
4896 <2µm	20,60	5	-	-	+	-	-	++	++	+ /+++	?	?	? (Chl -Ill)	++ /+++	+ /+++



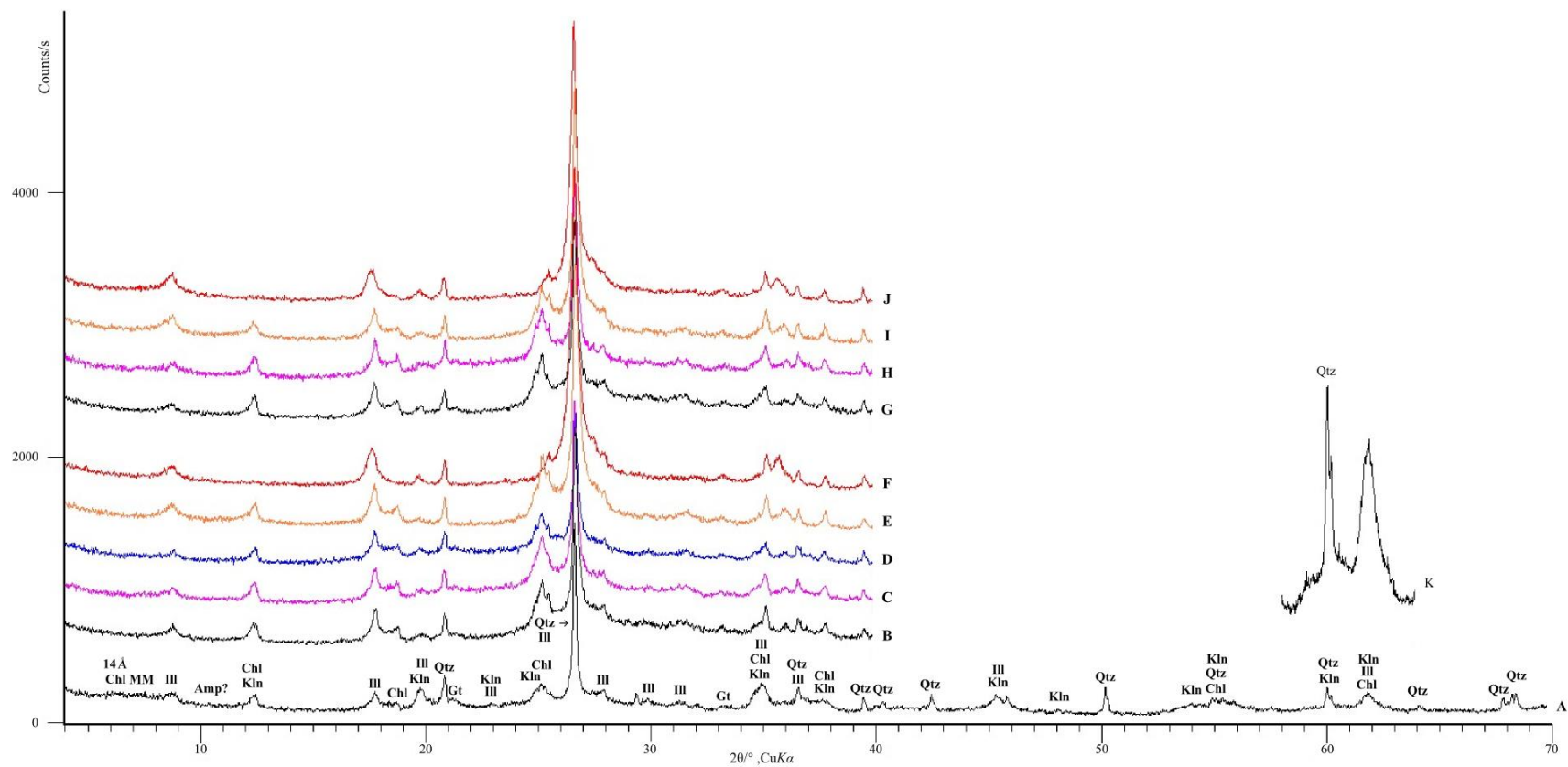
Slika 5-23. Difrakcijske slike originalnih uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K-feldspat, T – tinjčasti minerali, Chl – klorit, Kln – kaolinit, Dol – dolomit, Cal – kalcit, Gt – getit, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å



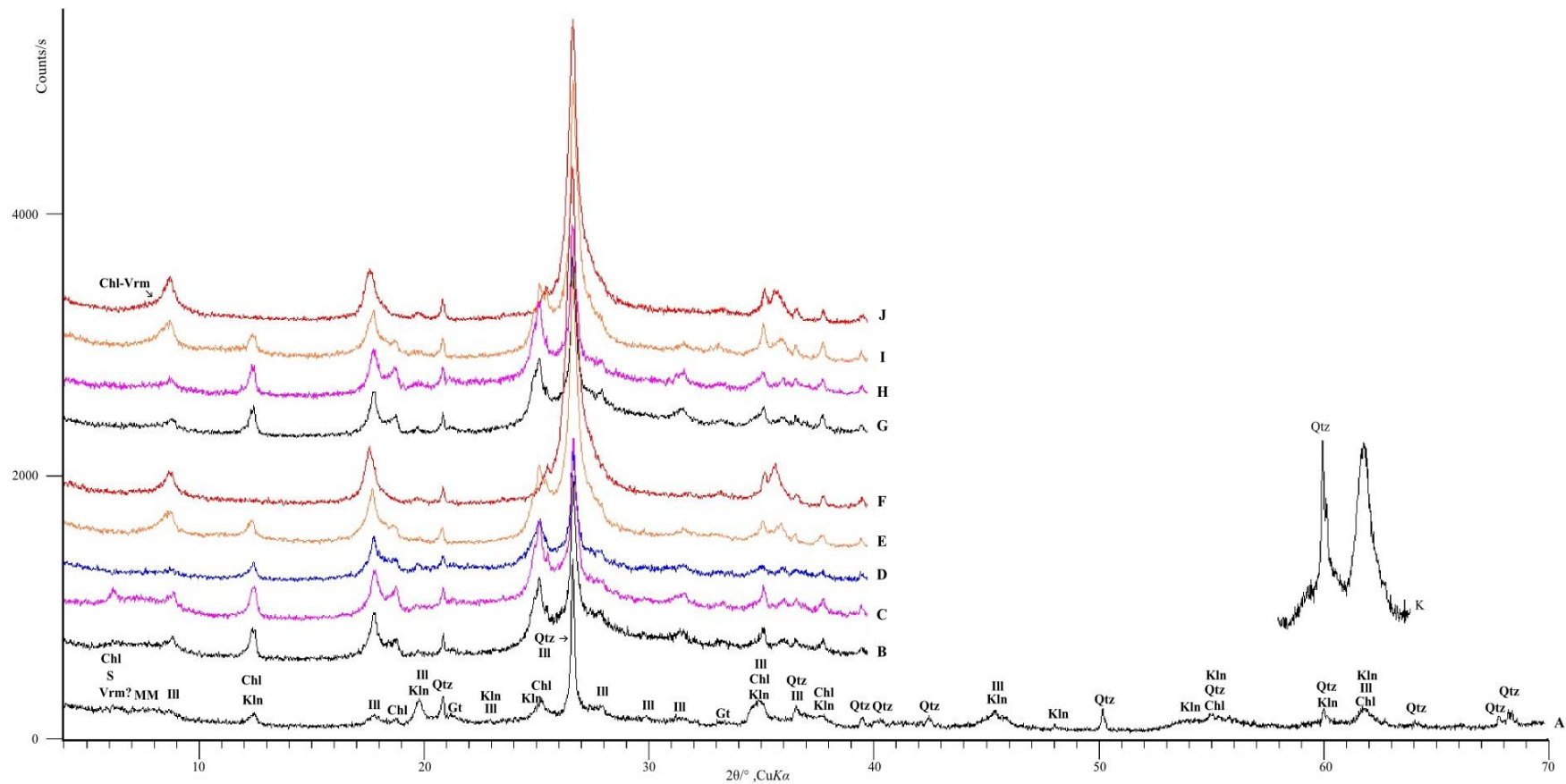
Slika 5-24. Difrakcijske slike neotopljenih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896. Tumač kratica: Qtz – kvarc, T – tinjčasti minerali, Pl – plagioklas, Chl – klorit, Kfs – K-feldspat, Kln – kaolinit, Gt – getit, 14 Å – filosilikati sa d_{001} na 14 Å, Vrm – vermikulit, S – smektit, Amp – amfibol



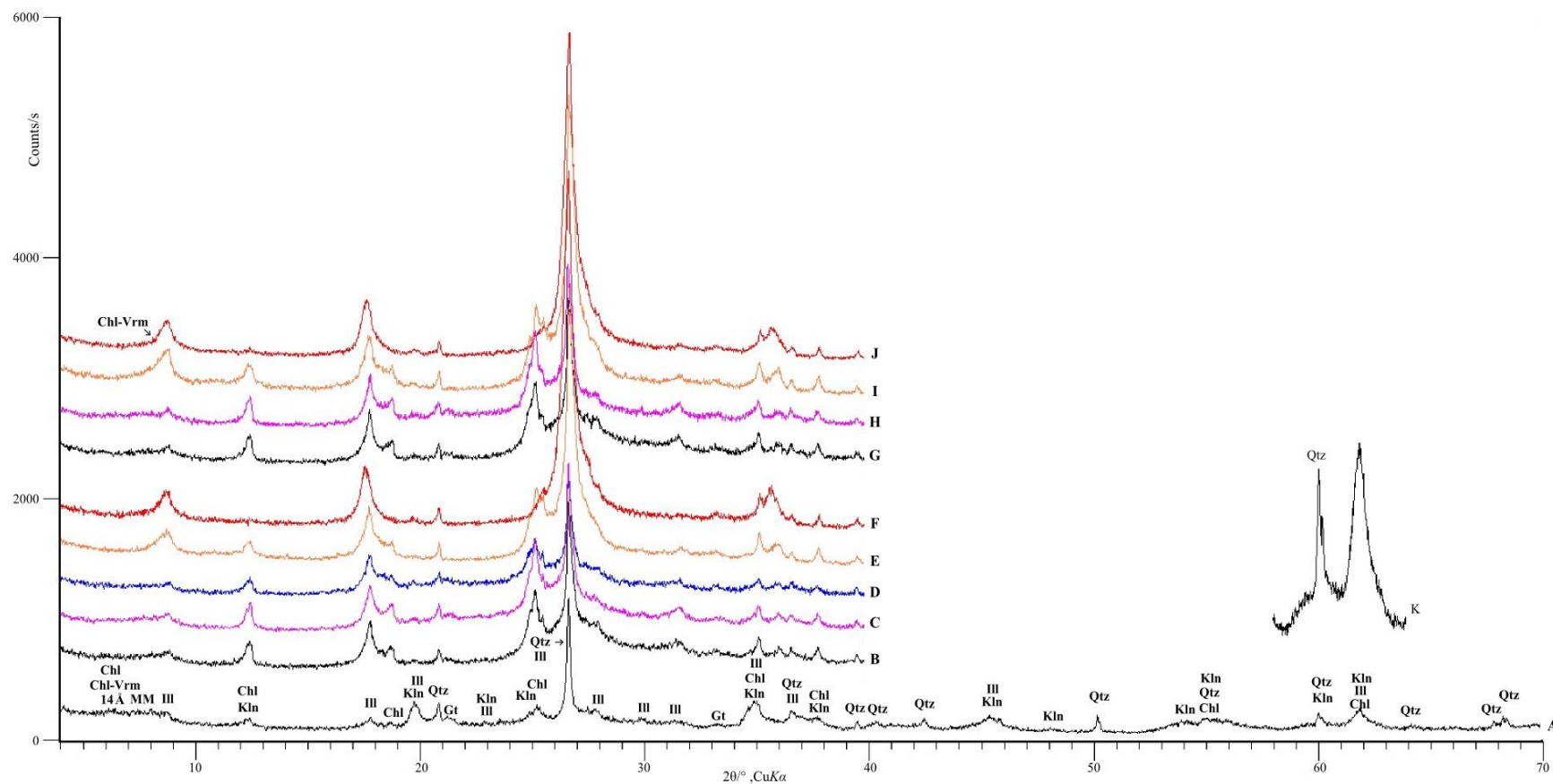
Slika 5-25. Difrakcijske slike glinovitih frakcija (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill - illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, 14 Å – filosilikati s d_{001} na 14 Å, MM – miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit



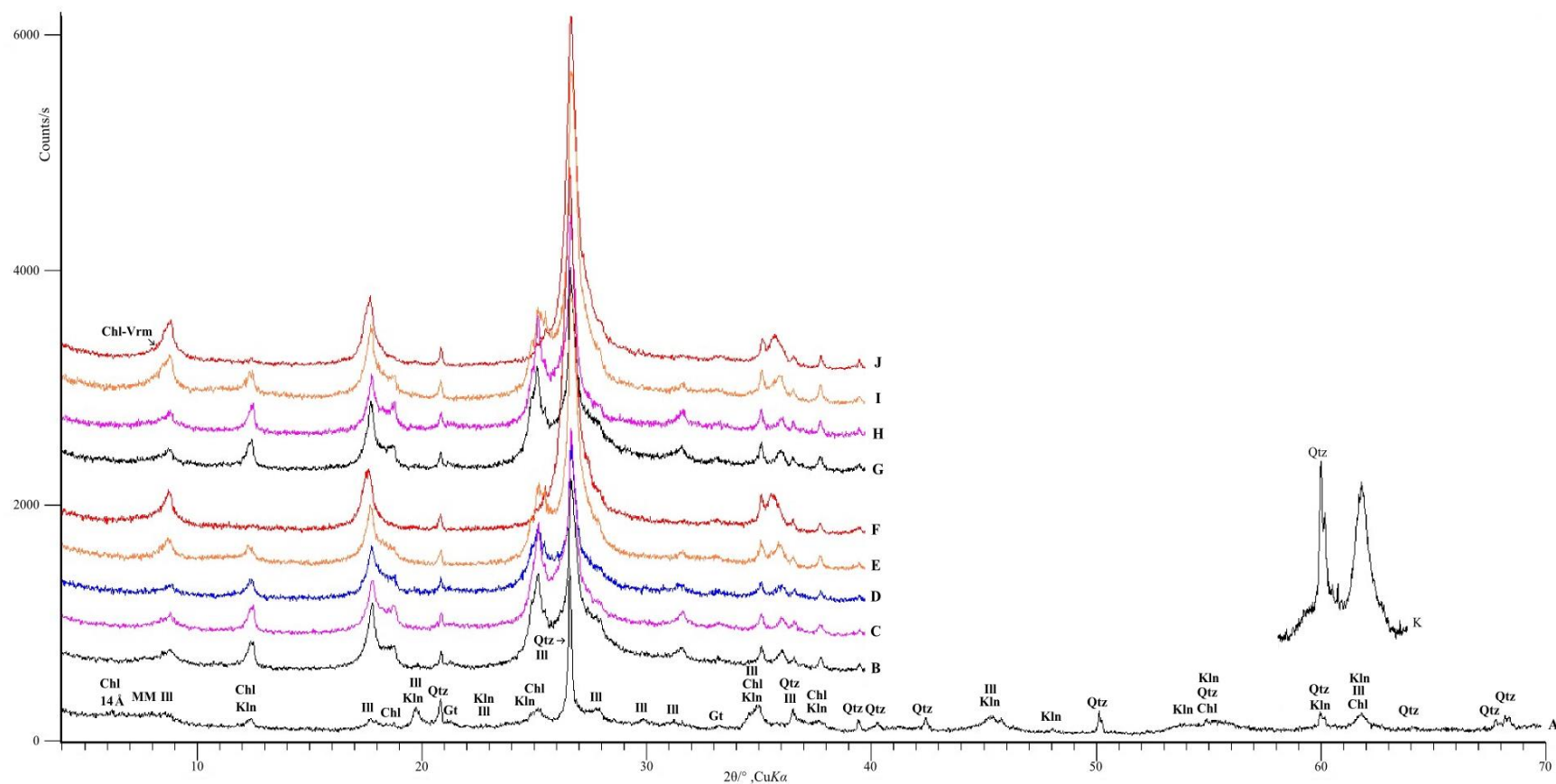
Slika 5-26. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4891 (A i K predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a B – J snimke orijentiranih uzoraka): A - netretirani uzorak, B - uzorak tretiran s K^+ , C - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s K^+ žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s K^+ žaren na 550°C, G - uzorak tretiran s Mg^{2+} , H - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na 550°C; K - difrakcijska linija 060. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, 14 Å – filosilikati s d001 na 14 Å, MM – miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit, Amp – amfibol



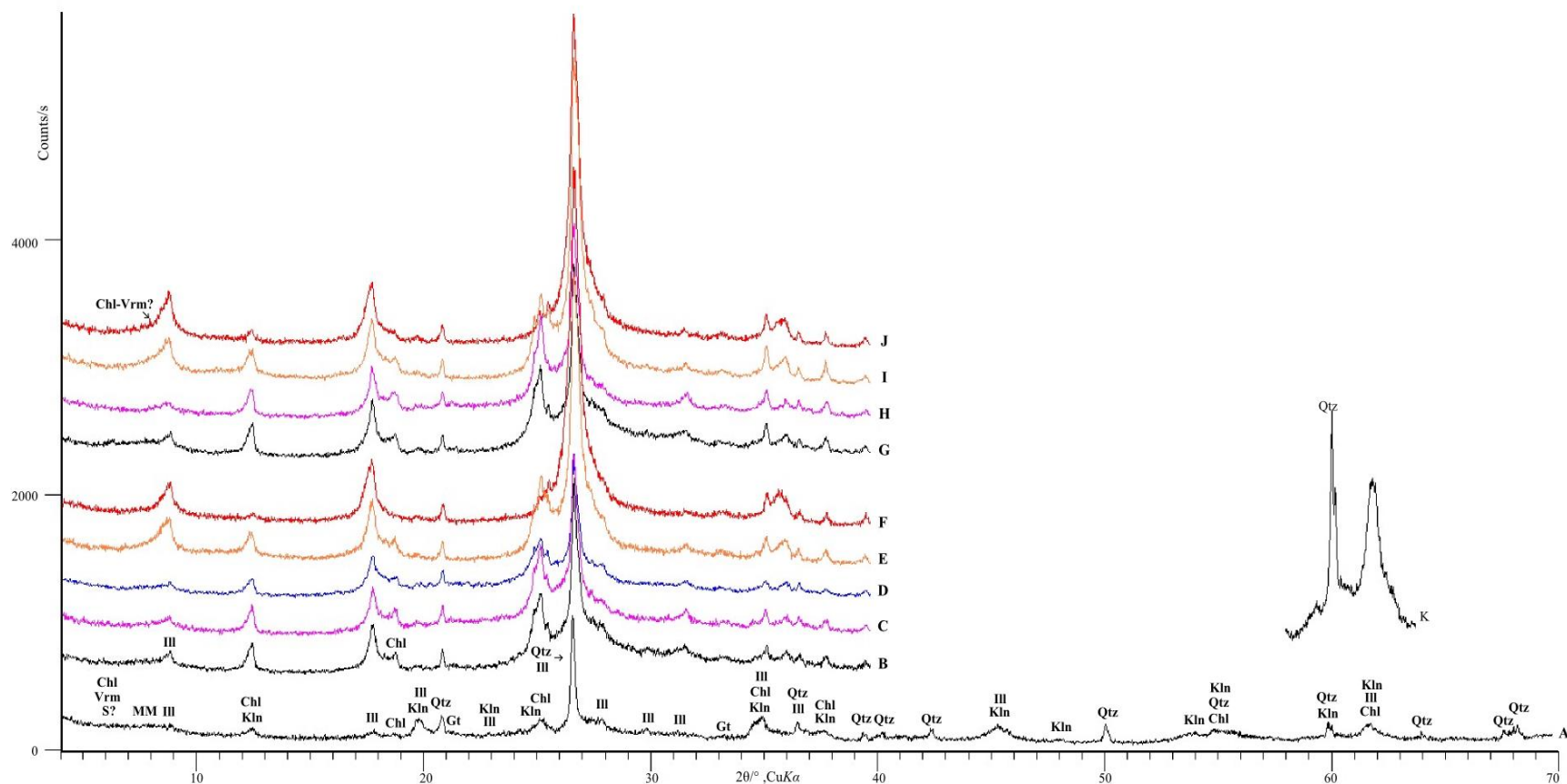
Slika 5-27. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4892 (**A** i **K** predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a **B – J** snimke orijentiranih uzoraka): **A** - netretirani uzorak, **B** - uzorak tretiran s K^+ , **C** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, **D** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, **E** - uzorak tretiran s K^+ žaren na $350^\circ C$, **F** - uzorak tretiran s K^+ žaren na $550^\circ C$, **G** - uzorak tretiran s Mg^{2+} , **H** - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, **I** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $350^\circ C$, **J** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $550^\circ C$; **K** - difrakcijska linija 060. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, MM-miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit.



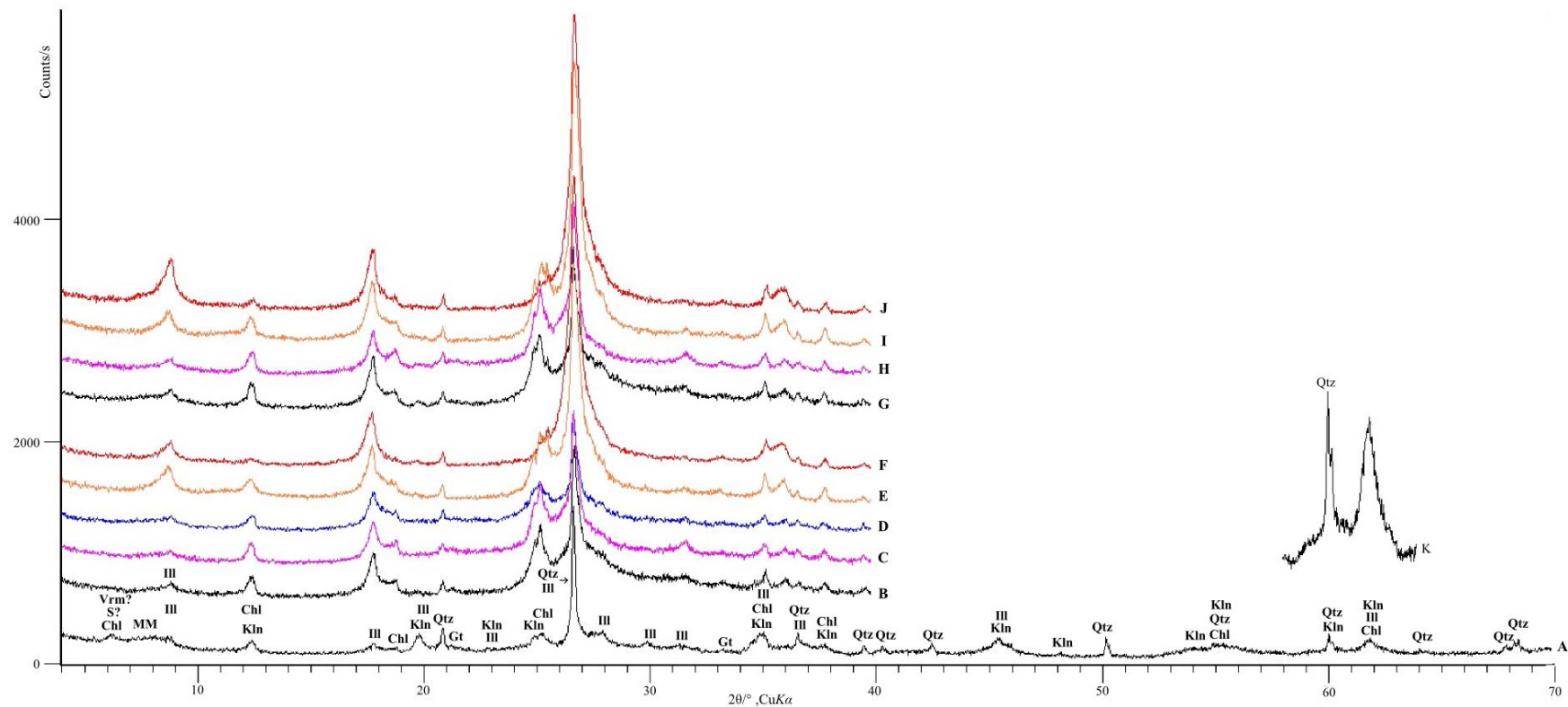
Slika 5-28. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4893 (**A** i **K** predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a **B – J** snimke orijentiranih uzoraka): **A** - netretirani uzorak, **B** - uzorak tretiran s K^+ , **C** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, **D** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, **E** -- uzorak tretiran s K^+ žaren na $350^\circ C$, **F** - uzorak tretiran s K^+ žaren na $550^\circ C$, **G** - uzorak tretiran s Mg^{2+} , **H** - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, **I** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $350^\circ C$, **J** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $550^\circ C$; **K** - difrakcijska linija 060. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, MM-miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit.



Slika 5-29. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4894 (**A** i **K** predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a **B – J** snimke orijentiranih uzoraka): **A** - netretirani uzorak, **B** - uzorak tretiran s K^+ , **C** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, **D** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, **E** - uzorak tretiran s K^+ žaren na 350°C , **F** - uzorak tretiran s K^+ žaren na 550°C , **G** - uzorak tretiran s Mg^{2+} , **H** - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, **I** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na 350°C , **J** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na 550°C ; **K** - difrakcijska linija 060; Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, 14 Å-filosilikati s d001 na 14 Å, MM – miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit.



Slika 5-30. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4895 (**A** i **K** predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a **B – J** snimke orijentiranih uzoraka): **A** - netretirani uzorak, **B** - uzorak tretiran s K^+ , **C** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, **D** - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, **E** - uzorak tretiran s K^+ žaren na $350^\circ C$, **F** - uzorak tretiran s K^+ žaren na $550^\circ C$, **G** - uzorak tretiran s Mg^{2+} , **H** - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, **I** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $350^\circ C$, **J** - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $550^\circ C$; **K** - difrakcijska linija 060. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, MM-miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit.



Slika 5-31. Difrakcijske slike glinovite frakcije uzorka 4896 (A i K predstavljaju snimke neorijentiranih uzorka, a B – J snimke orijentiranih uzoraka): A - netretirani uzorak, B - uzorak tretiran s K^+ , C - uzorak tretiran s K^+ saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s K^+ saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s K^+ žaren na $350^\circ C$, F - uzorak tretiran s K^+ žaren na $550^\circ C$, G - uzorak tretiran s Mg^{2+} , H - uzorak tretiran s Mg^{2+} saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $350^\circ C$, J - uzorak tretiran s Mg^{2+} žaren na $550^\circ C$; K - difrakcijska linija 060. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illitični materijal, Gt – getit, Kln – kaolinit, MM-miješanoslojni minerali glina, Vrm – vermikulit, S – smektit.

Kao što se može uočiti u **Tablicama 5-23, 5-24 te 5-25**, svi uzorci sadrže kvarc, plagioklas, K-feldspat, tinjčaste minerale (illit, mješanoslojni illit-smektit, muskovit), kaolinit, klorit, 14 Å minerale (vermikulite i/ili smektite), miješanoslojne minerale od kojih većinu predstavljaju nepravilno interstratificirani minerali glina, goethit te amorfnu komponentu. Udjeli kvarca i plagioklasa u uzorcima dobiveni su usporedbom njihovih difrakcijskih linija analiziranih uzoraka s intenzitetima istovjetnih linija na difrakcijskim snimkama poznatih udjela navedenih minerala.

Rezultati rendgenskih analiza u skladu su s rezultatima kemijskih analiza uzoraka, odnosno najdominantnije mineralne faze u uzorcima predstavljaju one koje sadrže najviše silicija, aluminija, željeza i kalcija. Rendgenskom analizom također je potvrđen porast udjela karbonata s dubinom. U uzorku 4891 udio karbonata je neznatan, odnosno na rendgenogramima originalnog uzorka 4891 kalcit i dolomit nisu jasno utvrđeni. Udio karbonata polako raste od uzorka 4892 prema uzorku 4896. Najveći udio kalcita nalazimo u uzorku 4894, dok je najveći udio dolomita utvrđen u uzorku 4896, s udjelom od 19 %. Što se tiče kvarca, uočen je suprotan trend. Povećanjem udjela karbonata u uzorcima, zamjećuje se pad udjela kvarca. U uzorku 4891 udio kvarca iznosi čak 26 % te polako pada prema uzorku 4894 gdje iznosi 12 %. U uzorku 4895 ponovno uočavamo blagi porast udjela kvarca (kao i blagi pad udjela kalcita) nakon čega se trend pada udjela kvarca (i trend povećanja udjela kalcita) nastavlja.

Udio plagioklasa najveći je u pripovršinskim uzorcima (4891 i 4892). Udio K-feldspata je podjednak u svim uzorcima. Glavni željezov oksid, odnosno hidroksid predstavlja goethit, što je bilo i za očekivati s obzirom da su uzorci pretežito žute do smeđe boje. Hematit u uzorcima 4891, 4892 i 4893 nije jasno utvrđen, no iz razloga što ne možemo potvrditi niti njegovo potpuno odsustvo, u **Tablicama 5-23, 5-24 te 5-25** je označen upitnikom. U uzorcima dubljih horizonata (4894, 4895 te 4896) na rendgenogramima ne postoje nikakve naznake prisutnosti hematita što je u tablicama označeno s „-“. U netopivim ostacima uzoraka 4893, 4894 i 4898 utvrđena je prisutnost amfibola, što je prikazano na **Slici 5-24**, dok je u uzorku 4891 njegova prisutnost upitna.

Dominantne mineralne faze u glinovitoj frakciji netopivog ostatka (dimenzija čestica < 2 µm) predstavljaju miješanoslojni minerali glina i illitični materijal. Znatno su zastupljeni klorit, kaolinit i 14 Å minerali glina (predstavljani smektitom i vermikulitom).

Miješanoslojne minerale glina predstavljaju različite pravilne i nepravilne interstratifikacije minerala glina (illit-smektit, klorit-vermikulit, klorit-illit i dr.) nastalih pedogenezom iz matičnog supstrata. Prema difrakcijskoj liniji refleksa 060 utvrđeno je da u svim uzorcima prevladavaju dioktaedrijski minerali glina. U **Tablici 5-25** najveći udio miješanoslojnih minerala glina uočava se u uzorku 4891. U svim ostalim uzorcima utvrđen je znatan do visok udio miješanoslojnih minerala glina, konstantan kroz dubinu profila. U uzorcima 4891, 4892, 4893 i 4894 utvrđena je prisutnost interstratifikacije klorita i vermikulita (Chl-Vrm) interpretacijom teksturnih preparata (**Slika 5-26, 5-27, 5-28 i 5-29**) kao i neorijentiranih uzoraka tretiranih s etilen-glikolom te glicerinom, žarenih na 650°C.

Vermikulite od smektita općenito razlikujemo tretiranjem uzorka s etilen-glikolom i glicerinom. Naime, smektiti bubre nakon tretmana etilen-glikolom i glicerinom, dok vermikuliti tretirani magnezijem s glicerinom ne reagiraju. Navedeno bubrenje se na rendgenskoj snimci vidi kao pomak difrakcijske linije na difrakcijskoj snimci. U uzorcima 4891, 4893 i 4894 utvrđeni su znatni udjeli i smektita i vermikulita. U uzorku 4892 utvrđena je prisutnost smektita, dok vermikulit nije jasno utvrđen. U uzorku 4895 uočava se suprotna situacija. Utvrđen je znatni udio vermikulita, dok smektit nije jasno definiran. U najdubljem, 2C horizontu (uzorak 4896), nije potvrđena prisutnost niti smektita niti vermikulita.

Prema **Tablici 5-25**, udio kaolinita veći je u gotovo svim uzorcima, osim u uzorku 4891 gdje je uočena dominantnost klorita nad kaolinitom. U uzorcima 4892 do 4896 utvrđen je konstantan znatan udio kaolinita te mali do znatan udio klorita. Na temelju usporedbe difrakcijskih snimki originalnih uzoraka, netopivih ostataka te glinovite frakcije uzoraka utvrđeno je da je, osim u glinovitoj frakciji ($< 2 \mu\text{m}$), klorit prisutan i u frakciji $> 2 \mu\text{m}$. Odnosno, na temelju razlika u difrakcijskim slikama uzoraka žarenih na 650°C zaključeno je da su ti kloriti različitih dimenzija. Uz znatne udjele kaolinita i klorita, u uzorcima su utvrđeni i znatni udjeli ilitičnog materijala, konstantnog kroz dubinu.

Na difrakcijskim snimkama tretmana teksturnih preparata s DMSO (**Slike 5-26, 5-27, 5-28, 5-29, 5-30, 5-31**) nije uočena ekspanzija (bubrenje) kaolinita što ukazuje na odsustvo dobro kristaliziranih kaolinita (JACKSON & ABDEL-KADER, 1978; DURN, 1996).

Što se tiče goethita i hematita, u glinovitoj frakciji uzoraka utvrđeni su mali udjeli goethita kroz cijelu dubinu profila, dok je prisutnost hematita upitna u uzorcima 4891, 4892 i 4893, a isključena u uzorcima 4894, 4895 i 4896.

Udio K-feldspata nije jednoznačno utvrđen u uzorcima, iako se u uzorku 4891 ne može isključiti njegova prisutnost. U istom je uzorku dokazan mali udio plagioklasa, dok je u ostalim uzorcima odsutan. Udjeli kvarca u glinovitoj frakciji variraju 5-7%, bez uočenog jasnog trenda raspodjele.

Prema difrakcijskim snimkama glinovite frakcije uzoraka, niti u jednom uzorku nije dokazana prisutnost amfibola, iako u uzorku 4891 nije isključena mogućnost njegove prisutnosti.

Udio amorfnе komponente raste s dubinom.

5.2.8. Rezultati analize uzoraka pomoću optički stimulirane luminiscencije (OSL)

Kako bi se utvrdila starost istraživanih naslaga, u sklopu istraživanja ZHANG et al. (u pripremi), prikupljeni su uzorci tla SAV 7 s dubine 55-115 cm (ekvivalent uzorka 4894) te SAV 6, s dubine 165-205 cm (ekvivalent uzorka 4896). Navedeni uzorci su analizirani korištenjem optički stimulirane luminiscencije (OSL) i infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) u Leibniz Institute for Applied Geosciences (LIAG), u Njemačkoj. Dobiveni rezultati, korigirani na iščezavanje, mjerenja IRSL na feldspatu na temperaturi od 290°C, te OSL na kvarcu prikazani su u **Tablici 5-26**.

Tablica 5-26. Rezultati optički stimulirane luminiscencije na feldspatu i infracrveno stimulirane luminiscencije na kvarcu. Objašnjenje kratica: OSL – optički stimulirana luminiscencija, IRSL – infracrveno stimulirana luminiscencija, ka – tisuća godina (ZHANG et al., u pripremi)

Naziv uzorka	Laboratorijski broj	Dubina [cm]	Starost (IRSL) [ka]	Starost (OSL) [ka]
SAV 7	4894	55 - 115	$17,5 \pm 1,2$	$8,9 \pm 0,6$
SAV 6	4896	165 - 205	$31,4 \pm 2,5$	$20,4 \pm 1,6$

Upotrebom metode IRSL starost uzorka 4894 je određena na $17,5 \pm 1,2$ ka, odnosno sami kraj pleistocena (**Tablica 5-26**). U usporedbi sa stadijima kisikovog izotopa dobivenih iz dubokomorskih jezgri (*engl. Oxygen Isotope Stage*, OIS) starost bi odgovarala kraju OIS-2 stadija. Prema WACHA et al. (2011) starost bi odgovarala samom kraju posljednjeg glacijala. Rezultati dobiveni mjerenjem starosti metodom OSL na kvarcu, uz uključenu grešku metode, daju nešto manju starost analiziranog uzorka, odnosno $8,9 \pm 0,6$ ka. Prema rezultatima OSL metode, uzorak je holocenske starosti i može se korelirati s OIS-1.

Što se tiče uzorka 4896, rezultati dobiveni metodom IRSL ukazuju na starost od $31,4 \pm 2,5$ ka, a metodom OSL $20,4 \pm 1,6$ ka, što bi odgovaralo stadiju OIS-2, odnosno lesu posljednjeg glacijala. I kod uzorka 4896 uočena je nejednoznačnost rezultata. Razlozi razlikovanja dobivenih rezultata navedenim dvjema metodama u ovolikoj mjeri nisu još potpuno razjašnjeni.

5.3. Rezultati mikropedološke analize

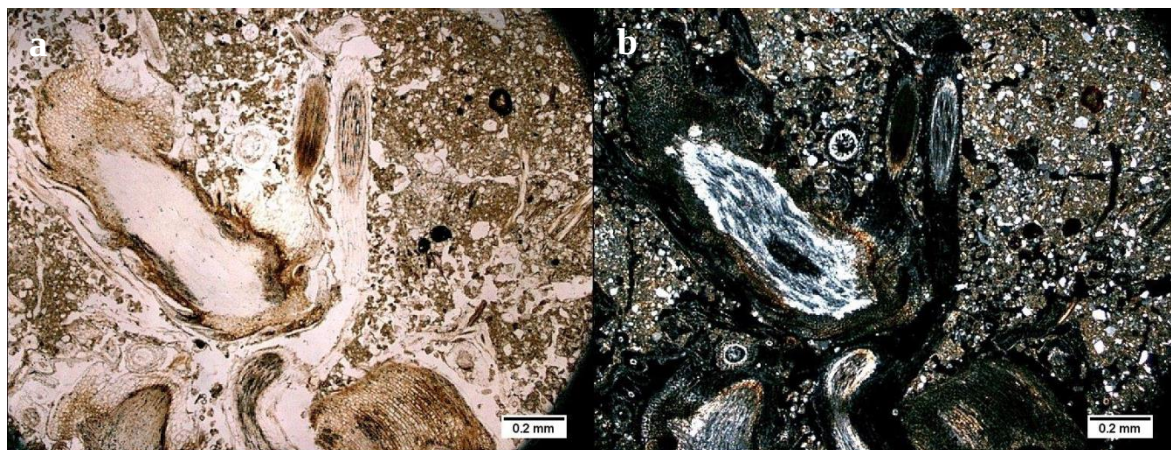
U intervalu od 0 do 205 cm dubine uzeto je ukupno 7 mikromorfoloških preparata (**Tablica 5-27**) koji su detaljno analizirani na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu.

Tablica 5-27. Popis mikromorfoloških preparata s pripadajućom dubinom te laboratorijskim brojevima uzorka

Laboratorijski broj	Dubina [cm]	Mikromorfološki preparat
4891	0 - 10	Savudrija 21
4892	10 - 30	Savudrija 20
4893	30 - 55	Savudrija 19
4894	55 - 115	Savudrija 18
4895	115 - 165	Savudrija 17 i 16
4896	165 - 205	Savudrija 15

Savudrija 21

Mikromorfološki preparat Savudrija 21 predstavlja najplići horizont. Makroskopskim pregledom preparata uočavamo mnoštvo sitnih pukotina i šupljina. Osnovne komponente ovog uzorka čine kvarc, muskovit, zrna plagioklasa i alkalijских feldspata, fragmenti kvarcita, listići klorita, biotit, opaki minerali i pedotvorenine u okviru kojih dominiraju rizokonkrekcije (**Slika 5-32**). U uzorku uočavamo značajnu količinu organske tvari te glinovitog materijala koji čini osnovu mikromase.



Slika 5-32. a) Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 21 (uočljiva pojava pseudomorfoze kalcita po staničnoj stjenci biljke) N; **b)** Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 21 (uočljiva pojava pseudomorfoze kalcita po staničnoj stjenci biljke) N+

Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje 4.3.1.):

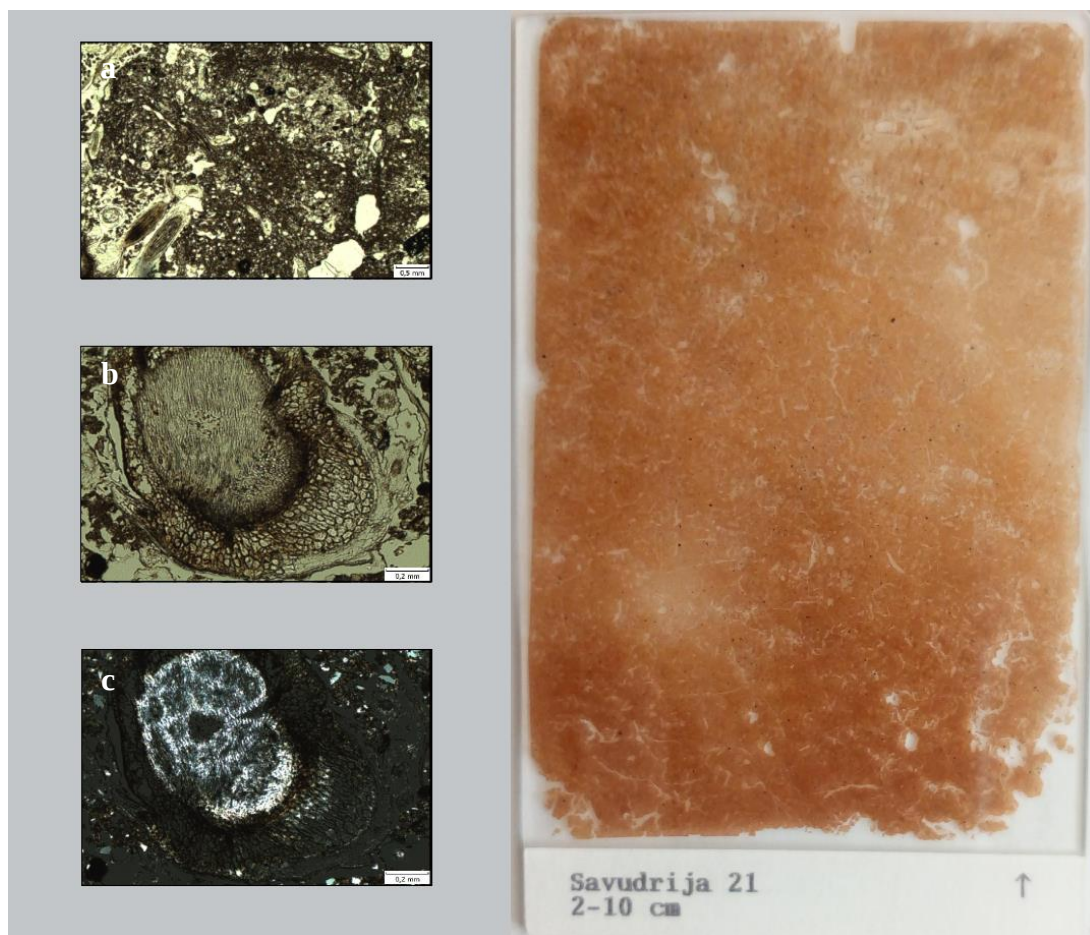
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer $c/f_{20\mu m}$: 1/3

c/f distribucija: chitonic, nasumična

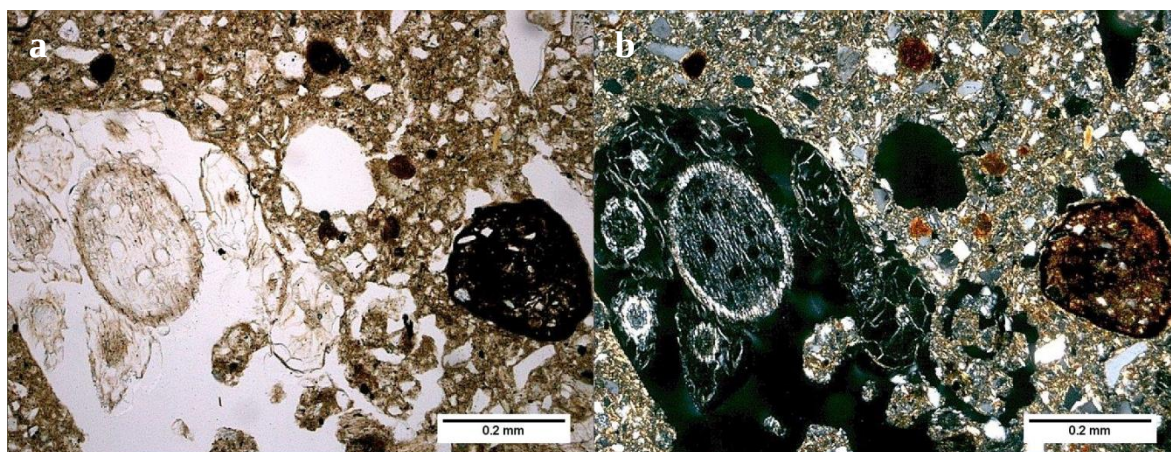
b-građa: prošarana

boja mikromase i prozirnost: žućkasta do svijetlosmeđa, prošaran



***Slika 5-33.** Mikromorfološki preparat Savudrija 21; **a)** prikaz c/f distribucije u preparatu; uočene pedotvorevine: rizokonkrecije unutar pukotina, Fe-Mn konkrecije i geoda pri dnu slike, nakupine dispergirane organske tvari; **b)** Rizokonkrecija dimenzija 1,25 mm s izraženom saćastom strukturom ispunjenom sekundarnim karbonatom (N); **c)** Rizokonkrecija dimenzija 1,25 mm s izraženom saćastom strukturom ispunjenom sekundarnim karbonatom (N+);*

Mikrotekstura je šupljikasto-vezikularna do pukotinska. Pedalitet je slab sa pretežito oštrobridnim agregatima. U uzorku se uočavaju brojne rizokonkrecije (**Slika 5-34 a i b**), unutar mikromase i unutar pukotina. S obzirom na prevladavanje oštrobridnih agregata, odnosno relativno uglatih zrna kvarca u preparatu, slabe sortiranosti, može se zaključiti da se radilo o kraćem transportu materijala. Uzorak je ispresijecan mnoštvom pukotina unutar kojih nalazimo razne zanimljive forme poput rizokonkrecija te ispuna pukotina Fe - oksidima crvenkasto – smeđe boje.



Slika 5-34. a) Rizokonkrecija (uočljiva pseudomorfoza kalcita po staničnoj stjenci korijena biljke) te fero - manganske nodule (povećanje 10x) N; **b)** Rizokonkrecija (uočljiva pseudomorfoza kalcita po staničnoj stjenci korijena biljke) te fero - manganske nodule (povećanje 10x) N+

Pedotvorevine

U uzorku ima relativno malo pedorelikata, prevladavaju pedotvorevine u obliku rizokonkrecija i željezovito – manganskih konkrecija zaobljenih formi crvenkasto – smeđe boje. Također se uočavaju željezovito – manganske nepravilne forme koje uklapaju uglate klaste kvarca. Na **Slici 5-33 b i c** prikazana je rizokonkrecija dužine 1,25 mm sa izraženom saćastom strukturom ispunjenom sekundarnim karbonatom, odnosno tzv. pseudomorfoza kalcita po staničnoj stjenci korijena biljke, što je također vidljivo i na **Slici 5-34**.

Savudrija 20

Mikromorfološki preparat Savudrija 20 predstavlja relativno ujednačen preparat s vrlo malo pukotina. Osnovne komponente obuhvaćaju dominantna zrna kvarca, pretežito izdužene listiće muskovita, zatim zrna plagioklasa, ponešto alkalijskih feldspata, klorita te zrna kvarcita. Između ostalog navedenog uočena je i kloritizacija amfibola sa zadržanom pseudoformom u obliku idiomorfnog šesterokutnog zrna. Također se uočavaju zrna opakih minerala i pedotvorevina (dominiraju rizokonkrecije, uz koje se u velikom broju nalaze i ferokonkrecije s uklopcima uglatih klata kvarca te crno obojeni ostatci organske tvari). I u ovom uzorku uočavamo poveću količinu glinovitog materijala, no ona se u ovom uzorku nalazi pretežno u mikromasi (**Slike 5-36 i 5-37**). Podređeno je uočljiva i u obliku glinovitih prevlaka uz rubove pukotina i šupljina. Uz navedeno, u uzorku uočavamo i pedorelikte.

Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje 4.3.1.):

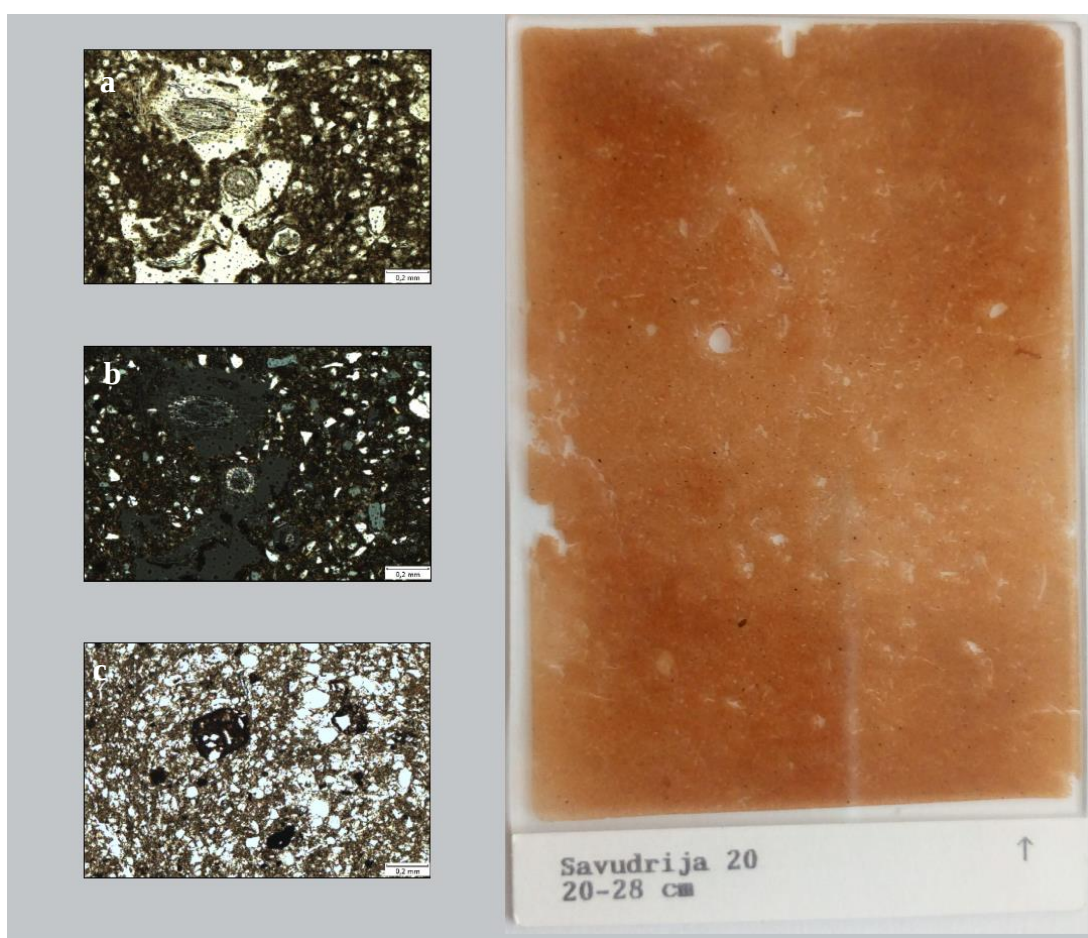
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer $c/f_{20\mu m}$: 1/3

c/f distribucija: porfirna

b-građa: prošarana

boja mikromase i prozirnost: svijetlosmeđa do žuta, prošaran

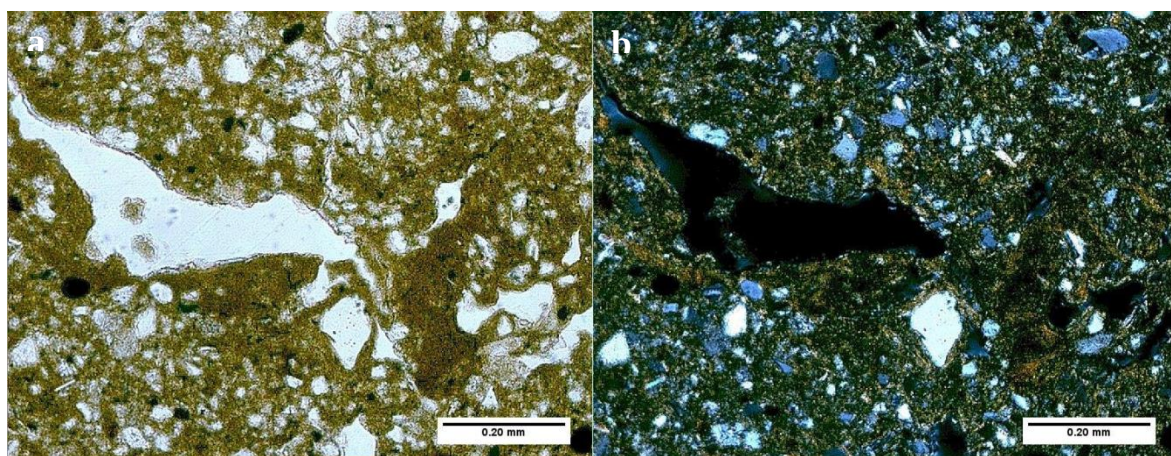


Slika 5-35. Mikromorfološki preparat Svudrija 20; **a)** Rizokonkrekcije unutar šupljina s iskristaliziranim sekundarnim kalcitom uz rubove (N); **b)** Rizokonkrekcije unutar šupljina s iskristaliziranim sekundarnim kalcitom uz rubove (N⁺); **c)** Fe-Mn konkrecija s uklopljenim uglastim klastima kvarca (N)

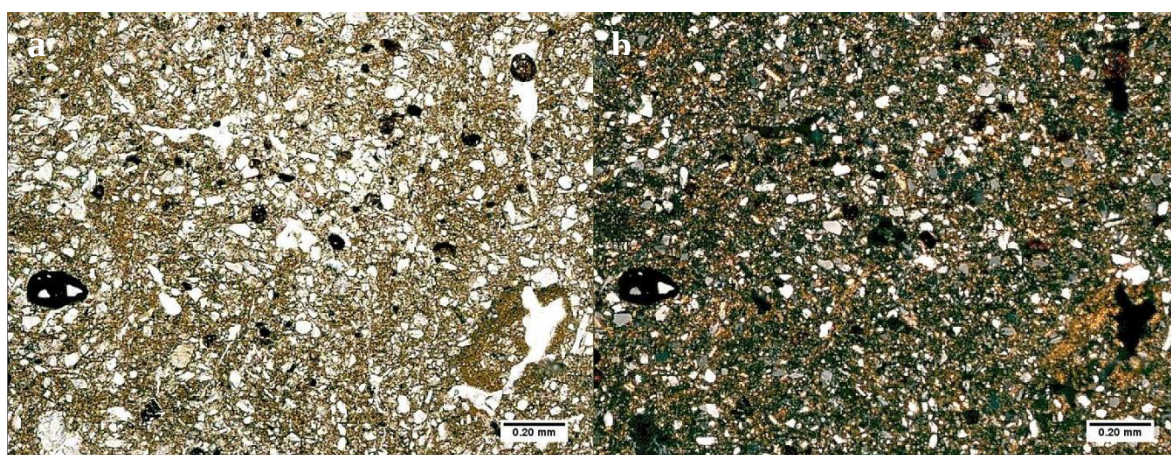
Mikrotekstura je klasificirana kao šupljikasto/vezikularna do pukotinska. Pedalitet je slabo razvijen, s dominantno uglatim zrnima i slabom sortiranošću.

Pedotvorevine

U uzorku dominiraju rizokonkrecije, unutar kojih je iskristalizirao sekundarni kalcit (**Slika 5-35 a i b**) te brojne željezovito - manganske nodule, različitih dimenzija i stupnja zaobljenosti (**Slika 5-37**), koje mjestimično uklapaju klaste kvarca (**Slika 5-35 c**). Također su uočene i difuzne željezovite prevlake. Mjestimično se uočavaju ksenoklasti, odnosno pedorelikti, koji se pojavljuju u obliku dobro zaobljenih formi smeđe boje.



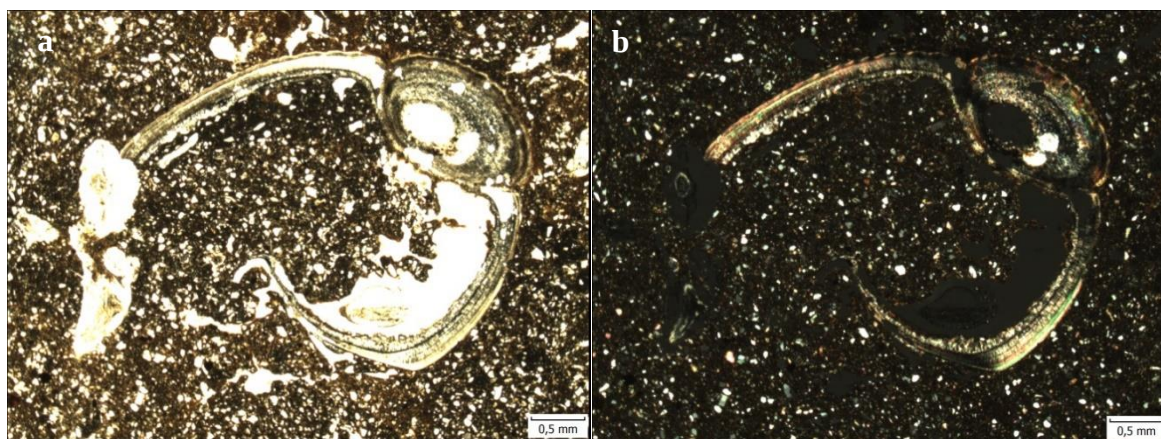
Slika 5-36. Prikaz glinovitog materijala u mikromasi u mikromorfološkom preparatu Savudrija 20; **a)** bez analizatora; **b)** s analizatorom



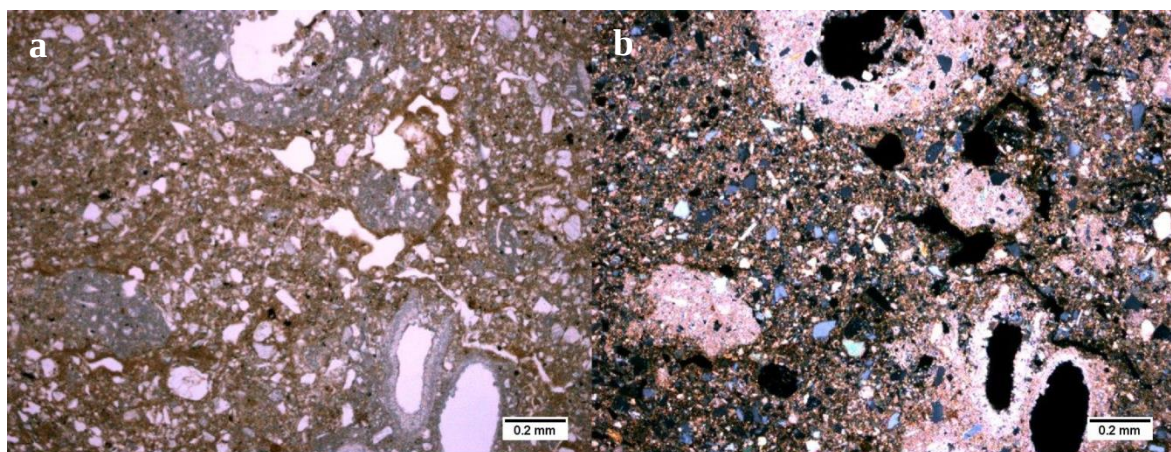
Slika 5-37. Prikaz strukture mikromorfološkog preparata Savudrija 20. Uočavaju se brojne fero-manganske nodule različitih oblika i dimenzija te glinoviti materijal u mikromasi uzorka; **a)** bez analizatora; **b)** s analizatorom

Savudrija 19

Makroskopski gledano, mikromorfološki preparat Savudrija 19 ima relativno slabu heterogenu teksturu. Već makroskopskim pregledom preparata, uočavaju se nakupine glinovitog materijala uz rub pukotina i šupljina što jasno ukazuje na procese iluvijacije. Osnovnu građu tla čine kvarc, sekundarno iskristalizirani kalcit, muskovit, zrna plagioklasa i alkalijskog feldspata, već navedene glinovite prevlake, željezovito – manganske nodule i konkrecije, organska tvar te relativno mnogo rizokonkrecija (**Slika 5-39**). Također je uočeno nekoliko fragmenata ljušturica organizama (**Slika 5-38**) te aglomeracija sekundarnih karbonata uz rub šupljina (**Slika 5-39**).



Slika 5-38. a) aksijalni presjek ljušturice brahiopoda (N),
b) aksijalni presjek ljušturice brahiopoda (N+)



Slika 5-39. a) Nakupina rizokonkrecija i lančasta agregacija sekundarnih karbonata uz rub šupljina (N);
b) Nakupina rizokonkrecija i lančasta agregacija sekundarnih karbonata uz rub šupljina (N+)

Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje 4.3.1):

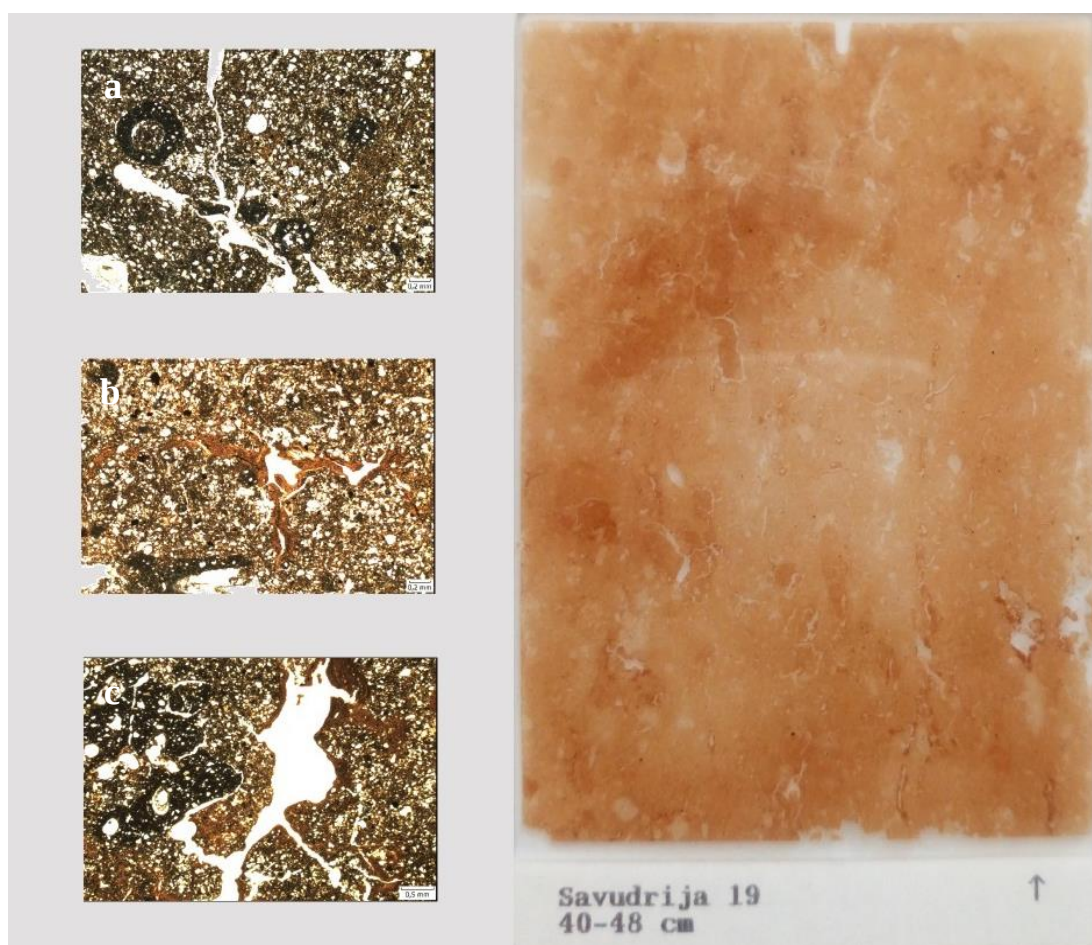
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer $c/f_{20\mu m}$: 1/4

c/f distribucija: nasumična, porforna

b-građa: porforna

boja mikromase i prozirnost: svijetlosmeđ s tamnosmeđim predjelima, prošaran



Slika 5-40. Mikromorfološki preparat Svudrija 19; **a)** koncentrične nakupine organske tvari (N); **b)** glinovita ispuna šupljine (N), **c)** nakupina diseminirane organske tvari i glinovite prevlake uz rub pukotine (N)

Mikrotekstura je klasificirana kao pukotinska, šupljikasta do kanalska. Pedalitet je slab, s oštrobričnim do zaobljenim agregatima, što ukazuje na relativno kratak transport. Uzorak sadrži veliku količinu organske tvari, kako dispergirane u osnovnoj masi tla, tako i u

nakupinama (**Slika 5-40 a i c**). Uočen je i izduženi fragment organske tvari veličine 1,4 mm.

Pedotvorevine uključuju željezovito–manganske nodule koje mjestimično uklapaju uglata zrna kvarca, željezovite prevlake te veliku količinu glinovitih prevlaka koje ispunjuju i polako zatvaraju šupljine i pukotine (**Slika 5-40 b i c**). Također uočavamo pseudomorfozu kalcita po staničnoj stijenci korijena biljke.

Savudrija 18

Mikroskopski preparat Savudrija 18 predstavlja vrlo heterogen preparat (lesni materijal s dispergiranim česticama glina u mikromasi, najčešće uz rubove šupljina i vughova). U gornjem i donjem dijelu preparata uočava se izrazita promjena u boji iz svijetlo smeđe u tamnosmeđu boju, što može ukazati na značajnu bioturbaciju. Osnovne komponente tla čine uglati do blago zaobljeni klasti kvarca, muskovit, sekundarno iskristalizirana zrna kalcita, plagioklas, mjestimična zrna alkalijskog feldspata, željezovito-manganske nodule, ostaci ljušturica, dispergirana organska tvar, mnoštvo glinovitih prevlaka te ponešto pedorelikata. Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje **4.3.1**):

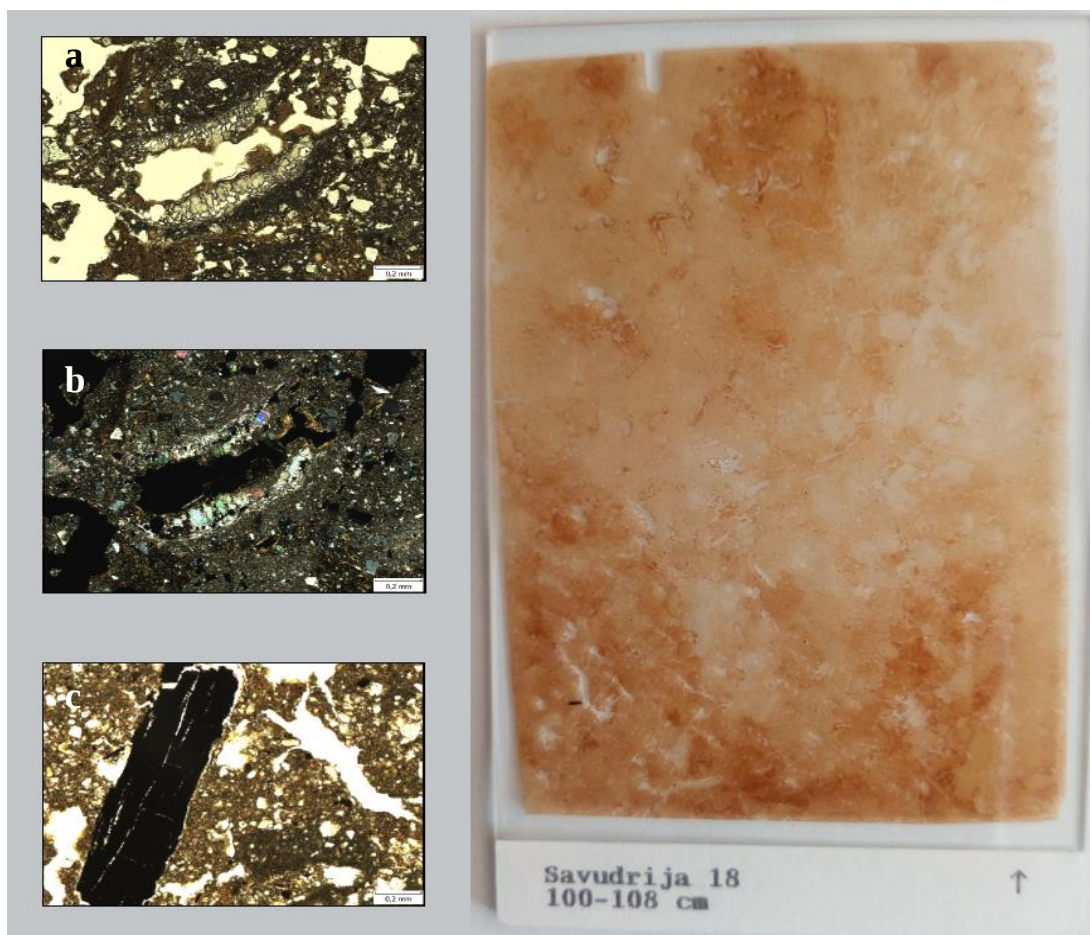
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer c/f_{20μm}: 1/4

c/f distribucija: nasumična

b-građa: otvorena porfirna, tamnije područje chitonic do gefuric

boja mikromase i prozirnost: svijetlo- do tamnosmeđa, na određenim dijelovima jasno odvijanje procesa osmeđivanja



Slika 5-41. Mikromorfološki preparat Savudrija 18; **a)** iskristalizirana aglomerirana zrna sekundarnog kalcita i glinovite prevlake uz sam rub pukotine (N), **b)** iskristalizirana aglomerirana zrna sekundarnog kalcita i glinovite prevlake uz sam rub pukotine (N+), **c)** Izduženi fragment organske tvari (N)

Mikrotekstura je kanalsko-pukotinska s prisutnim *vughovima*. U donjem dijelu preparata uočljiva je povećana bioturbacija, uslijed koje je došlo do povećane oksidacije te do procesa osmeđivanja.

Pedotvorevine

U uzorku nalazimo veliku količinu glinovitih prevlaka koje oblažu rubove kanala i pukotina. Uz glinovite prevlake, u uzorku se uočava i mnoštvo željezovito–manganskih nodula, koje mjestimično uklapaju uglata zrna kvarca, te aglomeracija sekundarnih zrna kalcita (**Slika 5-41 a i b**). U donjem lijevom kutu preparata makroskopski uočava se fragment izdužene organske tvari, čija je mikrofotografija prikazana na **Slici 5-41 c**.

Savudrija 17

Neujednačenost teksture također je već makroskopski uočljiva u mikromorfološkom preparatu Savudrija 17. U gornjem i donjem dijelu preparata uočava se napredovanje procesa osmeđivanja od ruba prema središtu preparata. U središtu je uočena velika pukotina, no zaključeno je da je njeno formiranje povezano s izradom preparata. Osnovne komponente tla čine kvarc, velika količina kalcita, muskovit, biotit, plagioklas, alkalijski feldspat, rutil, rizokonkrecije ispunjene sekundarnim kalcitom, željezovito-manganske nodule s uklopcima kalcita, zrna čerta, fragmenti ljušturica organizama te zrna aglomeriranog kalcita. Također je bitno navesti veliku količinu glinovitih prevlaka koje ispunjavaju rubove kanala, pukotina i šupljina. Uzorak je iznimno bogat organskom tvari. Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje 4.3.1.):

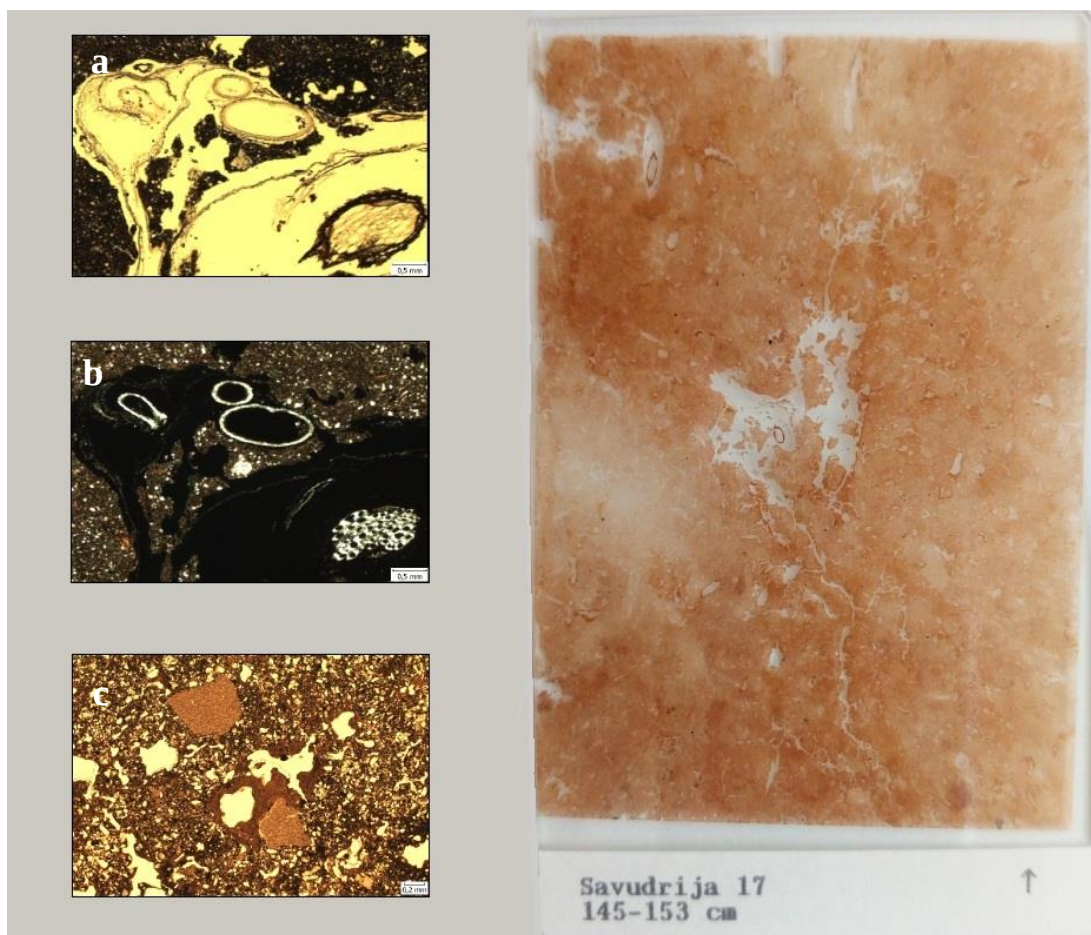
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer c/f_{20μm}: 1/3

c/f distribucija: *gefuric*

b-građa mikromase: mrežasta s nakupinama glinovitih čestica te trakaste strukture (paralelna orijentacija čestice glina)

boja mikromase i prozirnost: svijetlo-smeđa do sivo-žućkasta, prošarana

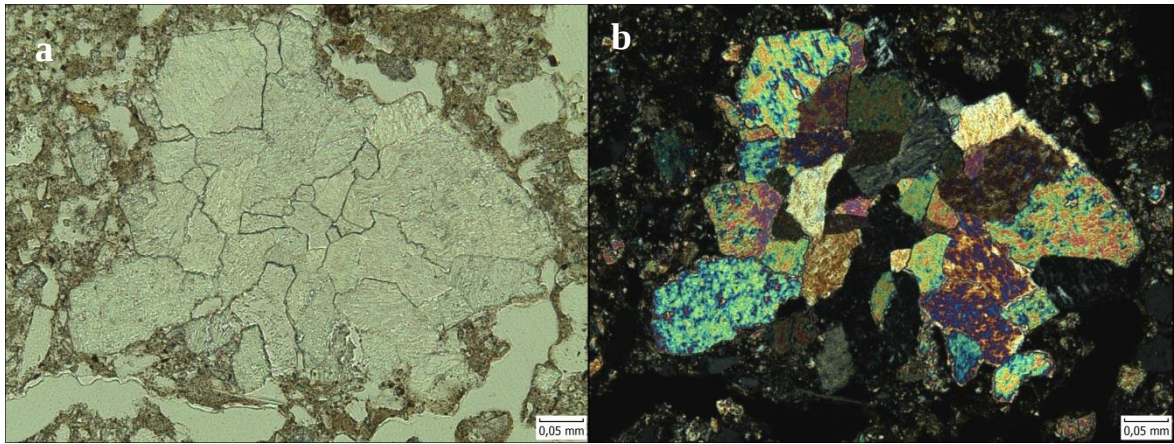


Slika 5-42. Mikromorfološki preparat Savudrija 17; a) Rizokongrecije s uočenom pseudomorfozom kalcita po staničnoj stjenci (N), b) Rizokongrecije s uočenom pseudomorfozom kalcita po staničnoj stjenci (N+), c) prevlake gline uz unutarnji rub šupljine te dva zrna čerta (N)

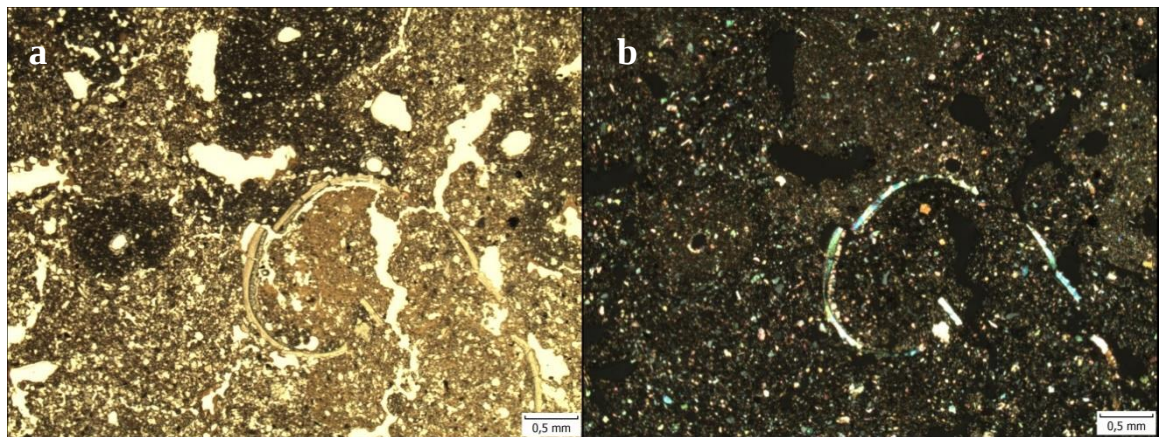
Mikrotekstura je kanalsko-pukotinska do šupljikasta. Pedalitet srednji, s oštrobriđnim do zaobljenim agregatima. Zrna kvarca oštarih bridova indiciraju kratki eolski transport. U središtu preparata zamjećuje se široka pukotina, no zaključeno je da je do nje došlo prilikom izrade preparata. U uzorku je uočena znatna količina dispergirane organske tvari (Slika 5-44).

Pedotvorevine

Od pedotvorevina u mikromorfološkom preparatu prevladavaju glinovite (Slika 5-42 c) i Ca – prevlake na rubovima kanala, pukotina i šupljina. Uočena je kalcitizacija rožnjaka, koja je prikazana na Slici 5-43, te ostaci ljušturica organizama (Slika 5-44). Mjestimično se uočavaju i rizokongrecije (Slika 5-42 a i b).



Slika 5-43. a) kalcitizacija rožnjaka (N), **b)** kalcitizacija rožnjaka (N+) u mikromorfološkom preparatu Savudrija 17



Slika 5-44. a) nakupina dispergirane organske tvari, sekundarni kalcit iskristaliziran uz rub šupljina te ostaci ljušturice (N), **b)** nakupina dispergirane organske tvari oko kanala, sekundarni kalcit iskristaliziran uz rub šupljina te ostaci ljušturice (N+), u mikromorfološkom preparatu Savudrija 17

Savudrija 16

Mikromorfološki preparat Savudrija 16 predstavlja makroskopski vrlo neujednačen preparat. Već se na makroskopskoj razini uočava proces osmeđivanja u gornjem lijevom dijelu preparata, što ukazuje na oksidacijske uvjete u vrijeme formiranja tla. Uzorak obiluje uglatim zrnima kalcita, zrnima kvarca, muskovitom, plagioklasom te podređeno alkalijским feldspatom. Mjestimično se nalaze zrna čerta, biotita te aglomeriranog (mozaičnog) kalcita. Također su prisutne pedotvorevine u sklopu feromanganskih nodula koje uklapaju uglata zrna kvarca i kalcita, brojne željezovite konkreције, mjestimične rizokonkreције te ostaci ljušturica organizama (**Slika 5-46**).

U uzorku nalazimo znatnu količinu glinovitih prevlaka koje se nakupljaju uz rub pukotina, šupljina i vughova. Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje **4.3.1**):

Granica c/f: 20 mikrona

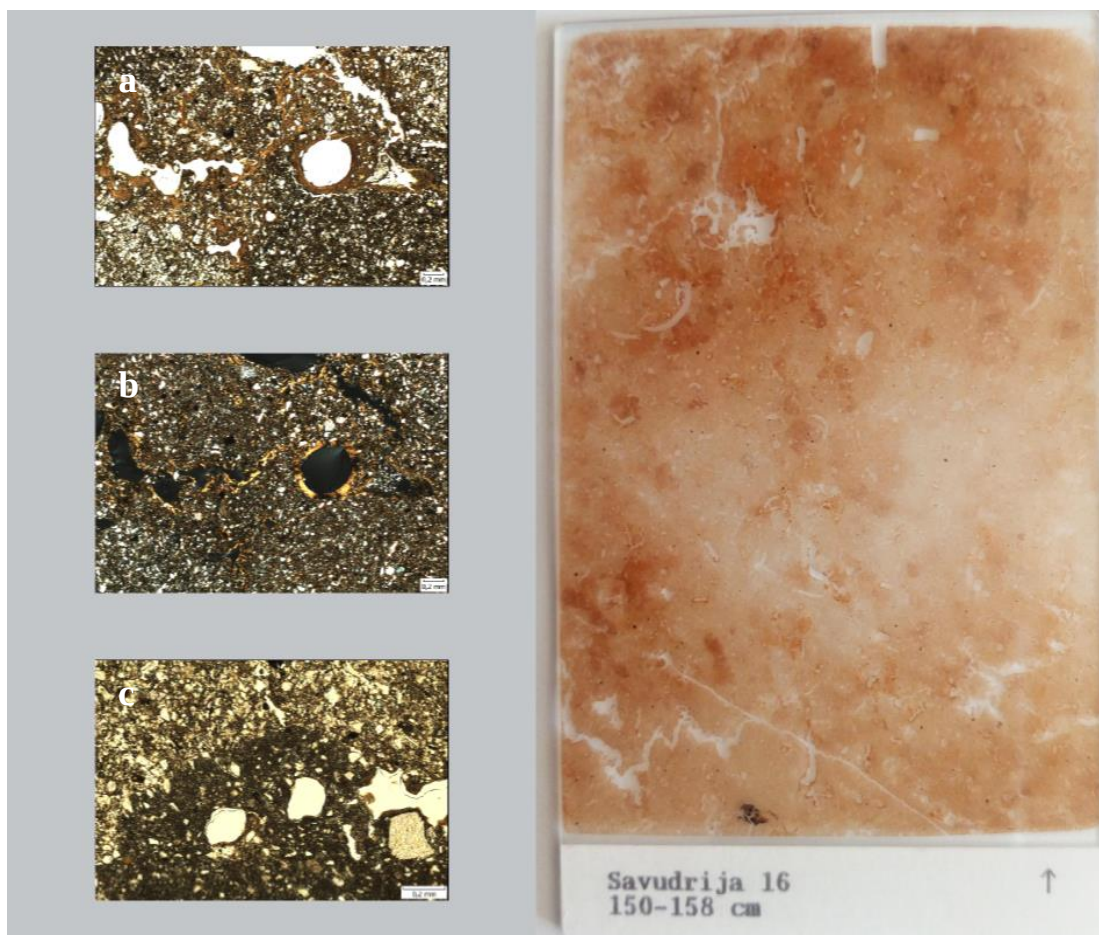
Omjer c/f_{20μm}: 1/3

c/f distribucija: nasumična, porforna

b-građa: porforna

boja mikromase i prozirnost: siva do svijetložuta, svijetlosmeđa, prošaran

U uzorku se nalazi mnoštvo sekundarnog kalcita, koji pretežno kristaliziraju uz rub pukotina tvoreći mozaične lančaste nakupine.

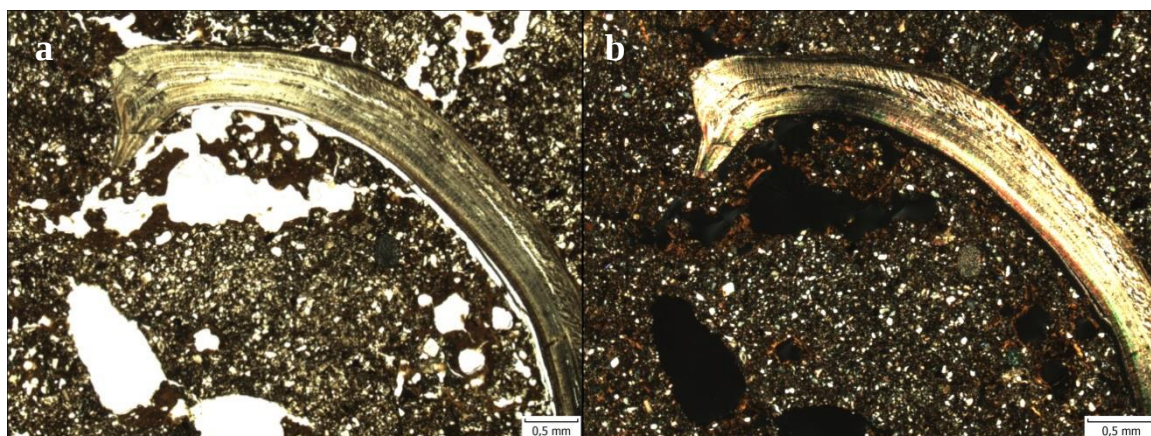


Slika 5-45. Savudrija 16; **a)** dispergirana organska tvar u osnovnoj masi tla te glinovite prevlake uz rub pukotina i šupljina (N), **b)** dispergirana organska tvar u osnovnoj masi tla te glinovite prevlake uz rub pukotina i šupljina (N+), **c)** Dispergirana organska tvar u kontaktu s lesom te zrno rožnjaka (N)

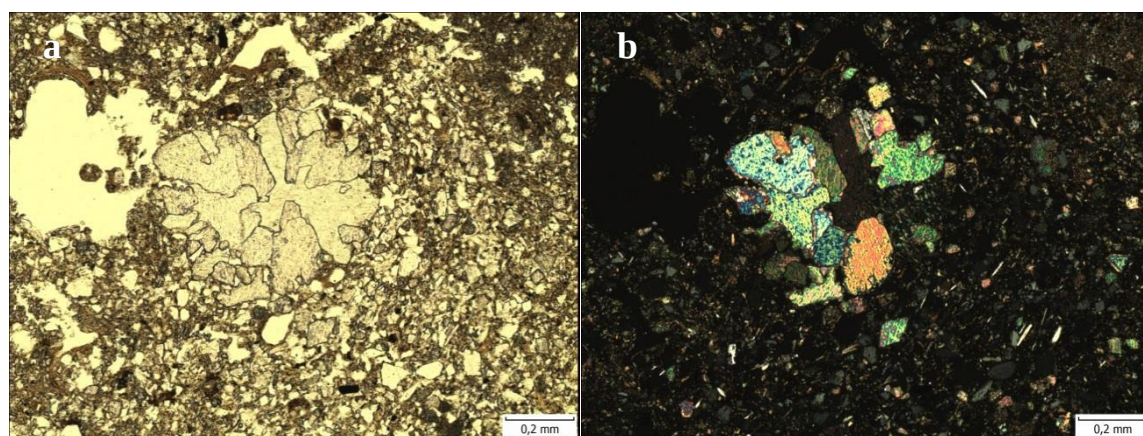
Mikrotekstura ja pukotinska do šupljikasta uz sporadično prisutne *vughove* i kanale. Uočava se proces osmeđivanja. Pedalitet je relativno slab do osrednji. U uzorku prevladavaju oštrobriđni klasti, a također se uočavaju i dobro sačuvane ljušturice, kao što je prikazano na **Slici 5-46**, što sugerira kratak transport materijala. Osim navedenog, zapaža se i velika količina dispergirane organske tvari, što je prikazano na **Slici 5-45 a i c**.

Pedotvorevine

Od pedotvorevina prevladavaju glinovite prevlake koje ispunjavaju pukotine i šupljine (**Slika 5-45 a i b**). U uzorku se također nalaze brojne feromanganske i nodule te mnoštvo pedogenetskog kalcita. Na **Slici 5-47** prikazana je kalcitizacija rožnjaka.



Slika 5-46. a) Ispuna pukotina i vughova glinovitim prevlakama te ostatak fragmenta školjkaša (N), **b)** Ispuna pukotina i vughova glinovitim prevlakama te ostatak fragmenta školjkaša (N+)



Slika 5-47. a) Kalcitizirano zrno rožnjaka (N), **b)** Kalcitizirano zrno rožnjaka (N+)

Savudrija 15

Mikromorfološki preparat Savudrija 15 također ima vrlo neujednačenu teksturu. U uzorku prevladavaju iskristalizirana zrna kalcita uz čestu pojavu rizokonkrecija. Također je uočena i znatna količina glinovitih prevlaka, što je uočljivo pri samom makroskopskom pregledu preparata, koje se pretežno nalaze uz rub pukotina i šupljina. U gornjem lijevom i donjem desnom kutu preparata uočava se napredovanje procesa osmeđivanja prema središtu preparata. Osnovne komponente ovog uzorka čine kalcit, kvarc, muskovit, plagioklas, podređeno alkalijski feldspat, opaki minerali, biotit, klorit i hornblenda. Od pedotvorenina, u uzorku ima relativno mnogo željezovito-manganskih nodula (**Slika 5-48 a** i **Slika 5-49**, a neke od njih čak uklapaju uglate klase kvarca. Nalazimo i znatnu količinu organske tvari

pretežito vrlo dispergirane (**Slika 5-48 a, b i c**). U preparatu su uočeni i fragmenti školjkaša, što je prikazano na **Slici 5-48 a**. Osnovne mikromorfološke značajke su (za objašnjenje pojedinih pojmova vidjeti poglavlje **4.3.1**):

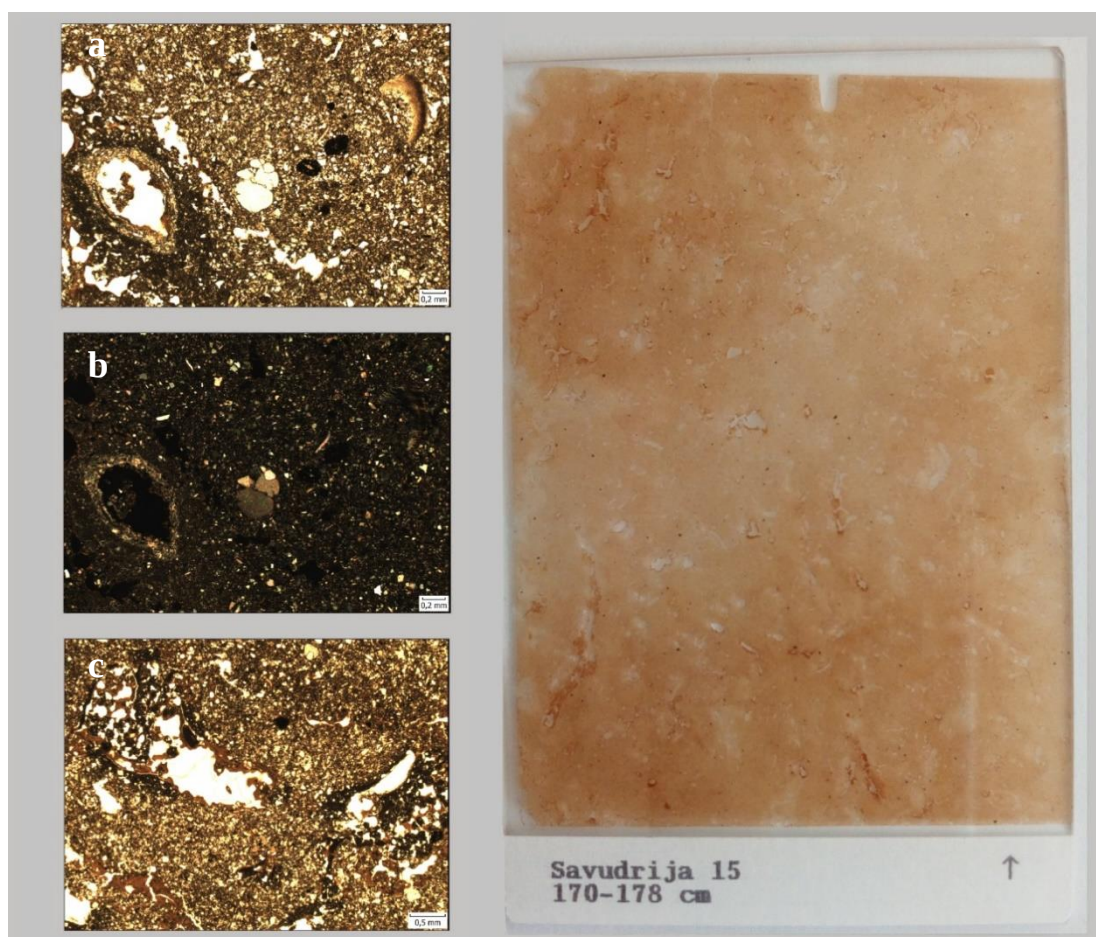
Granica c/f: 20 mikrona

Omjer c/f_{20μm}: 1/2

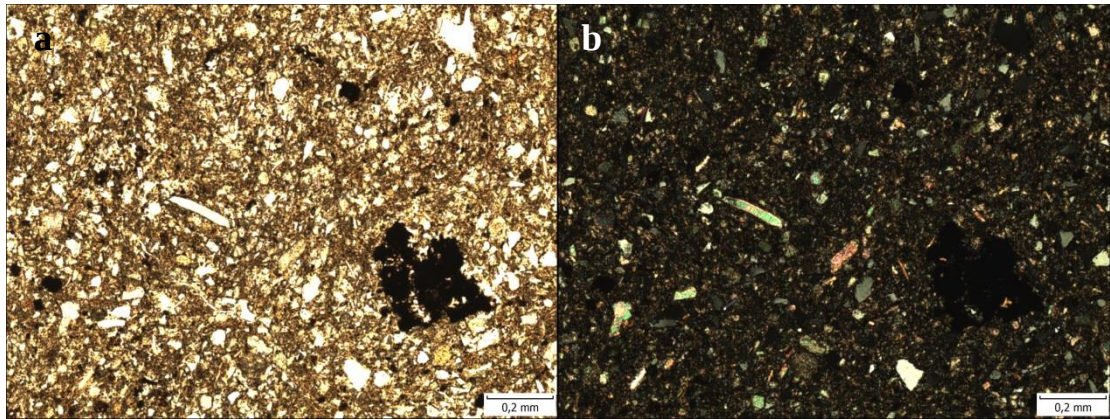
c/f distribucija: nasumična, porfirna

b-građa: prošarana

boja mikromase i prozirnost: svijetlosmeđa do žuta.



Slika 5-48. Savudrija 15; **a)** dispergirana organska materija, nakupina glinovitih prevlaka uz rub kanala i vughyja, zaobljene Fe - Mn nodule tamnosmeđe do crne boje, nodula aglomeriranog kalcita te sekundarni iskristalizirani kalcit unutar ostatka ljušturice (N), **b)** dispergirana organska materija, nakupina glinovitih prevlaka uz rub kanala i vughyja, zaobljene Fe - Mn nodule tamnosmeđe do crne boje, nodula aglomeriranog kalcita te sekundarni iskristalizirani kalcit unutar ostatka ljušturice (N+), **c)** dispergirana organska tvar te glinovita prevlaka uz rub vughova (N)

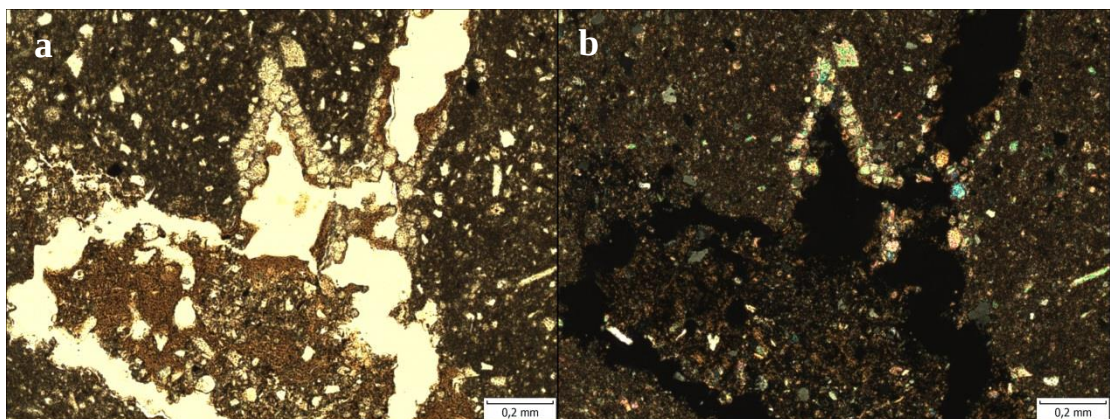


Slika 5-49. Fragment školjkaša, željezovito – manganske nodule i nakupina organske materije u mikromorfološkom preparatu Savudrija 15; a) bez analizatora, b) s analizatorom

Mikrotekstura je spužvasto-vughy-kanalska, a kao što smo već naveli, rubove kanala i vughyje ispunjuju glinovite prevlake, što se uočava na preparatu već golim okom. U kanalima i *vughovima* mjestimično možemo uočiti iskristalizirani sekundarni kalcit.

Pedotvorevine

Pedotvorevine dominantno čine Fe-Mn nodule, koje mjestimično čak uklapaju zrna kvarca. Uočavamo i pojavu aglomeriranih zrna sekundarnog kalcita, u obliku lančastih formi uz rub pukotine (**Slika 5-50**), kao i u obliku zaobljenih Ca-nodula. Uočene i rizokonkrecije. Uzorak obiluje glinovitim prevlakama koje ispunjavaju pukotine, šupljine i *vughe*.



Slika 5-50. Aglomerirana zrna sekundarnog kalcita uz rub pukotine a) bez analizatora, b) s uključenim analizatorom

6. DISKUSIJA

Terenskim istraživanjem utvrđeni su horizonti gornjeg dijela pedosedimentnog kompleksa analiziranih uzoraka 4891, 4892, 4893, 4894, 4895 i 4896. Horizonti su opisani u slijedu prema dubini kao AB-B-BC-CB-2BC-2C horizonti. Dakle, radi se o dva superponirana lesna supstrata unutar kojih su razvijena (paleo)tla. Prva četiri uzorka pripadaju mlađem lesnom supstratu (AB-B-BC-CB), a preostala dva uzorka starijem lesnom supstratu (2BC-2C). Horizont 2C predstavlja čisti les. Boja uzorka 4891 označena je prema *Munsell*-ovim *tablicama* s karticom tona boja (*engl. hue*) 7,5 YR 5/3, što predstavlja smeđu boju tla. Za opis boje ostalih uzoraka korištena je kartica tona boje 10 YR, sličnih svjetlina i intenziteta, čime su uzorci opisani svijetlosmeđom do žuto-smeđom bojom. Boja uzoraka ukazivala je da je dominantni željezov oksid u analiziranim uzorcima goethit.

Prijelazi između horizonta su relativno dobro izraženi i pretežito ravni. U horizontima je uočena prisutnost velikog broja fero-manganskih pedotvorenina i kućica puževa kroz cijelu dubinu profila. Horizonti BC, CB, 2BC i 2C pokazuju jaku do izrazito jaku reakciju matriksa prilikom tretiranja s 10 % HCl što ukazuje na znatan udio karbonata (**Tablica 5-1**) u dubljim horizontima. Navedena pretpostavka je potvrđena analizom kemijskih svojstava uzoraka tla prikazanih u **Tablici 5-6**, u kojoj rezultati pokazuju 25-36 % CaCO_3 u horizontima dubljim od 30 cm. Prema **Tablici 5-1** spomenuti karbonati su pedogenog postanka, odnosno sekundarni te se u tlima dominantno nalaze u obliku konkreција, a mjestimično i u obliku praškaste disperzije ili pseudomicelija.

Rezultati fizikalnih svojstava uzoraka 4891, 4894, 4895 i 4896 ukazuju na osrednju momentalnu vlagu i retencijski kapacitet tla za vodu, dok su u uzorcima 4892 i 4893 parametri ocjenjeni kao mali. Kao što je već navedeno, rezultati kemijskih svojstava potvrdili su porast udjela CaCO_3 s dubinom (**Tablica 5-6**). Ocjena tla je alkalična ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ iznosi 8,22-9,20). Prema udjelu humusa u tlu, uzorci 4891, 4892, 4894 i 4896 (horizonti AB, B, CB i 2C) su određeni kao slabo humozni. Uzorak 4893 (horizont BC) ocijenjen je kao dosta humozan, a uzorak 4895 (2BC horizont) jako humozan, sa utvrđenih čak 5,82 % humusa. Prema rezultatima granulometrije (**Tablica 5-4**), najveći se udio čestica dimenzija glina nalazi u horizontu B (uzorak 4892), što je bilo za očekivati. Udio čestica dimenzija $< 2 \mu\text{m}$ pada s dubinom, što bi ukazivalo na smanjenje udjela minerala glina s dubinom. No, potrebno je uzeti u obzir već spomenuti znatan porast udjela karbonata od uzorka 4892

(7,4 % CaCO_3) prema uzorku 4896 (36,1 % CaCO_3) koji se nalaze u frakcijama većim od 2 μm .

Na **Slikama 5-2, 5-3, 5-4 i 5-5** prikazana je distribucija izmjenjivih Na, K, Mg i Ca s dubinom. Iz navedenih rezultata razvidno je da dominantan kation kroz cijelu dubinu profila predstavlja kalcij. Znatno povećanje vrijednosti saturacija kalcijem uočavaju se od uzorka 4893 prema 4896 što se može povezati sa znatnim povećanjem udjela karbonata u navedenim uzorcima (vidjeti poglavlje 5.2.3). Što se tiče saturacije magnezijem, uočava se postepeni, no ne i linearni pad koncentracija magnezija s dubinom. Odstupanje od padajućeg trenda saturacije magnezijem uočavaju se u uzorcima 4894 i 4895, što se može korelirati s povećanjem udjela dolomita u uzorcima utvrđenim rendgenskom difrakcijskom analizom na prahu originalnih uzoraka dimenzija čestica < 2 mm (**Tablica 5-23**). Saturacija natrija raste s dubinom (**Slika 5-3**), dok saturacija kalijem pokazuje suprotan trend (**Slika 5-4**).

Rezultati mjerenja kapaciteta kationske zamjene (CEC), prikazanih u **Tablici 5-10** i na **Slici 5-6**, ukazivali bi na porast udjela čestica većeg kapaciteta kationske zamjene (ilita, smektita i vermikulita te miješanoslojnih minerala glina) s dubinom, no s obzirom znatan porast udjela karbonata s dubinom, prema dobivenim vrijednostima kapaciteta kationske zamjene ne možemo zaključivati o raspodjeli čestica minerala glina u profilu. Vrijednosti CEC-a su u ovom radu dobivene sumom koncentracija kationa kalija, natrija, kalcija i magnezija, s obzirom da se radi o tlima s pH vrijednostima većim od 7, što ukazuje na 100% saturaciju bazama (SONON et al., 2014). Vrijednost kapaciteta kationska zamjene najmanja je u uzorku 4891 (horizont AB) u kojem iznosi 79,954 meq/100 grama suhog uzorka te polako rastu prema uzorku 4895 (horizont 2BC) u kojem iznosi 147,626 meq/100 grama suhog uzorka. U uzorku 4896 (horizont 2C) uočen je blagi pad vrijednosti kapaciteta kationske zamjene te ona iznosi 142,318 meq/100 grama suhog uzorka. kao što je već navedeno, s obzirom na znatan porast udjela karbonata u donjim horizontima, dobivene vrijednosti kapaciteta kationske zamjene moraju se uzeti sa zadržkom.

Kemijskom analizom uzoraka utvrđeni su dominantni udjeli silicija, aluminijska i željeza u svim uzorcima, te znatno povećanje udjela kalcija i magnezija s dubinom, što se poklapa s analizom kemijskih svojstava prikazanih u **Tablicama 5-6 i 5-7** te rezultatima selektivnog otapanja karbonata upotrebom octene kiseline uz primjenu pH 4,5 NaOAc/HAc pufera (**Tablica 5-22**). Najzastupljenije elemente u tragovima u uzorcima predstavljaju cirkonij,

barij i stroncij. Najveće koncentracije cirkonija utvrđene su u uzorku 4891, u kojem iznose čak 323,3 ppm-a, nakon kojeg se gotovo linearno smanjuju s dubinom prema uzorku 4896 (148,2 ppm-a). Odstupanje od linearnog pada koncentracije cirkonija nalazi se u uzorku 4895, gdje se uočava porast koncentracije na 175,1 ppm-a. Sličan trend uočen je i kod barija. Koncentracije stroncija rastu s dubinom, što se može korelirati s povećanjem udjela karbonata kroz dubinu. Naime, kako stroncij i kalcij imaju vrlo sličan polumjer, česta je zamjena pozicija kalcija u kristalnoj rešetci sa stroncijem.

Geokemijski omjeri se koriste radi utvrđivanja pedogenetskih procesa koji su se odvijali u tlu te u svrhu određivanja provenijencije ishodišnog materijala. Omjer Al/Si ukazuje na povećanje intenziteta hidrolize kroz dubinu profila (**Slika 5-11**), što je potvrđeno smanjenjem omjera Ti/Al od uzorka 4891 prema 4896 (**Slika 5-12**). Smanjenje omjera se povezuje s povećanim fizičkim trošenjem titanija s dubinom. Kako se kroz dubinu zapažaju relativno podjednake vrijednosti omjera Ti/Al, zaključeno je isto podrijetlo materijala svih uzoraka. Slični trendovi smanjenja omjera Ti/Al kroz dubinu uočavaju se i u uzorcima obrađenima u PATEKAR (2015) te BANIČEK (2016). Usporedbom rezultata omjera Sm/Nd (**Slika 5-16**) i La/Ce (**Slika 5-17**) kroz dubinu analiziranih uzoraka u ovom radu s rezultatima SEDAK (2015), PATEKAR (2015) i BANIČEK (2016), potvrđuje se ista provenijencija materijala poligenetskog tla obrađivanog u sva četiri rada, odnosno isto podrijetlo materijala istraživanih horizonata pedosedimentnog kompleksa Savudrija i otoka Suska. Nadalje, svi omjeri koji uključuju kalcij i magnezij ($\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$, $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$, CIA i CIW), nisu korišteni u interpretaciji pedogenetskih procesa zbog previsokih udjela sekundarnih karbonata uslijed kojih rezultati ukazuju na manji intenzitet trošenja i hidrolize, nego li je u stvarnosti zaista bio. Tako omjer $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$ ukazuje na smanjenje intenziteta odvijanja procesa hidrolize s dubinom. Najmanje vrijednosti omjera $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$ očituju se u uzorku 4891, a najveće u uzorku 4896 (**Tablica 5-14**, **Slika 5-13**), što zapravo predstavlja porast udjela sekundarnih karbonata u uzorcima koji daju visoke vrijednosti ΣBaza . Kod omjera $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$ zamjećuje se isti slučaj, kao i iz rezultata omjera CIA i CIW (**Slika 5-18**). Omjer Ba/Sr ukazuje na smanjenje intenziteta ispiranja u tlu jer se vrijednosti omjera smanjuju s dubinom (**Slika 5-15**). No, i u ovom slučaju moramo uzeti u obzir porast udjela sekundarnih karbonata s dubinom zbog česte pojave zamjena kationa kalcija sa stroncijem u kristalnoj rešetci.

Omjeri dobro kristaliziranih željezovih i manganovih oksida i hidroksida utvrđeni su DCB i oksalatnom metodom. Uočen je postepeni pad koncentracije ditionit-topivog željeza

(**Tablica 5-16**) te blagi porast koncentracije slabo kristaliziranih (oksalatom topivih) željezovih oksida s dubinom (**Tablica 5-17, Slika 5-20**). Prema ARDUINO et al. (1984) i DURN (1996), omjer Fe_d/Fe_t ukazuje na stupanj trošenja pa je iz omjera Fe_d/Fe_t , čija srednja vrijednost svih uzoraka iznosi 35%, u tlu utvrđen srednji stupanj trošenja. Koncentracije mangana također se smanjuju s dubinom (**Tablica 5-21**) uz evidentno prevladavanje udjela slabo kristaliziranih manganovih oksida i hidroksida nad dobro kristaliziranim manganovim oksidima i hidroksidima (**Slika 5-22**). Prevladavanje slabo kristaliziranih manganovih oksida i hidroksida također je uočeno i u najdubljim horizontima analiziranog pedosedimentnog kompleksa obrađenim u radu BANIČEK (2016). No, u uzorcima koji su obrađeni u BANIČEK (2016), udio željezovih i manganskih oksida i hidroksida raste s dubinom.

Prema rendgenskoj analizi uzoraka, svi uzorci sadrže kvarc, plagioklas, K-feldspat, tinjčaste minerale (illit, miješanoslojni illit-smektit i muskovit), kaolinit, klorit, 14 Å minerale (vermikulite i/ili smektite), miješanoslojne minerale od kojih većinu predstavljaju nepravilno interstratificirani minerali glina, goethit te amorfnu komponentu (**Tablica 5-23 i 5-24**). Prema **Tablicama 5-23, 5-24 i 5-25**, u svim uzorcima je utvrđena prisutnost getita u malim udjelima, na što je ukazivala i sama boja uzoraka. Prisutnost hematita nije jasno utvrđena niti u jednom uzorku. Prema SCHWERTMANN & TAYLOR (1989), željezovi se oksidi i hidroksidi formiraju pod utjecajem poznatih pedogenetskih faktora (temperatura, vlaga, pH i Eh uvjeti) zbog čega ukazuju na pedookolišne uvjete prilikom kojih su formirani. Goethit (α -FeOOH), željezov hidroksid) predstavlja željezovu fazu koja se formira u području hladne i umjerene klime, pogotovo u prisutnosti veće količine organske tvari. S obzirom da se u uzorcima nalazi velika količina organske tvari i goethita može se zaključiti kako je klima u vrijeme formiranja goethita bila hladna do umjerena, što se potvrđuje analizama starosti korištenjem metode infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) kojom je utvrđena starost uzorka 4894 na $17,5 \pm 1,2$ ka (**Tablica 5-26**), odnosno kraj pleistocena (kraj posljednjeg glacijala). U uzorcima obrađenim u BANIČEK (2016), također je utvrđena prisutnost goethita u svim uzorcima, dok je hematit potvrđen u najdubljim istraživanim horizontima, što bi ukazivalo na promjenu klime. U netopivim ostatcima uzoraka 4893, 4894 i 4898 utvrđena je prisutnost amfibola, što je prikazano na **Slici 5-24**, dok je u uzorku 4891 njegova prisutnost upitna.

Dominantne mineralne faze u glinovitoj frakciji netopivog ostatka predstavljaju miješanoslojni minerali glina i illitični materijal sa znatnom do visokom zastupljenošću.

Znatno su zastupljeni klorit, kaolinit i 14 Å minerali glina (predstavljani smektitom i vermikulitom). Prema difrakcijskoj liniji refleksa 060 utvrđeno je da u svim uzorcima prevladavaju dioktaedrijski minerali glina. Miješanoslojni minerali glina predstavljeni su različitim pravilnim i nepravilnim interstratifikacijama minerala glina koje u uzorcima od 4891 do 4894 u najvećoj mjeri čini nepravilna klorit-vermikulit interstratifikacija (**Tablica 5-25**), što je česta pojava u tlima zbog prelaska klorita u vermikulite. Najveći udio miješanoslojnih minerala glina utvrđen je u uzorku 4891 dok je u svim ostalim uzorcima uočen znatan udio, konstantan kroz dubinu profila. U uzorcima 4891, 4893 i 4894 utvrđeni su znatni udjeli i smektita i vermikulita. U uzorku 4892 (horizont B) dominantni 14 Å mineral glina čini smektit, dok vermikulit nije jasno utvrđen. U uzorku 4895 (horizontu 2BC) uočava se suprotna situacija. Smektit nije jasno utvrđen, dok je zastupljenost vermikulita mala do znatna, što upućuje na bržu transformaciju smektita u vermikulit u navedenom horizontu (**Tablica 5-25**). Prema **Tablici 5-25**, udio kaolinita veći je u gotovo svim uzorcima, osim u uzorku 4891, gdje je uočena veća zastupljenost klorita nad kaolinitom. U uzorcima 4892 do 4896 utvrđen je konstantan znatan udio kaolinita te mali do znatan udio klorita. Na temelju usporedbe difrakcijskih snimki originalnih uzoraka, netopivih ostataka te glinovite frakcije uzoraka utvrđeno je da je, osim u glinovitoj frakciji ($< 2 \mu\text{m}$), klorit prisutan i u frakciji $> 2 \mu\text{m}$. Prema difrakcijskim snimkama tretmana teksturnih preparata s DMSO (dimetil-sulfoksid), nije uočeno bubrenje kaolinita, što upućuje na odsustvo dobro kristaliziranih kaolinita u uzorcima (DURN, 1996; JACKSON & ABDEL-KADER, 1978) (**Slike 5-26, 5-27, 5-28, 5-29, 5-30, 5-31**). Prema BANIČEK (2016), u donjem dijelu pedosedimentnog kompleksa Savudrija klorit se nalazi samo u frakciji $> 2 \mu\text{m}$ i to manjim udjelima nego u uzorcima obrađenim u ovom radu. U donjem dijelu pedosedimentnog kompleksa Savudrija također se nalaze veće količine dobro kristaliziranog kaolinita (BANIČEK, 2016), dok u uzorcima obrađenim u ovom radu navedeni dobro kristalizirani kaoliniti, pri tretmanu teksturnih preparata s DMSO, nisu uočeni. Navedeni podaci ukazuju na evidentno izraženije trošenje u horizontima koji se nalaze pri dnu pedosedimentnog kompleksa Savudrija.

U **Tablici 5-26** prikazani su rezultati datiranja horizonata ekvivalentnih uzorcima 4894 (horizont CB) i 4896 (horizont 2C) dobiveni u sklopu istraživanja ZHANG et al. (u pripremi). Rezultati infracrveno stimulirane luminiscencije na feldspatu ukazuju da je starost uzorka $4894 \ 17,5 \pm 1,2 \text{ ka}$, što bi se u usporedbi sa stadijima kisikovog izotopa (OIS) koreliralo s krajem OIS-2 stadija, odnosno krajem posljednjeg glacijala (WACHA et

al., 2011). Rezultati optički stimulirane luminiscencije na kvarcu ukazuju na nešto manju starost analiziranog horizonta, $8,9 \pm 0,6$ ka. Pretpostavka je da je starost dobivena optički stimulirane luminiscencije na kvarcu podcijenjena uslijed moguće bioturbacije i miješanja materijala analiziranog horizonta. Prema rezultatima infracrveno stimulirane luminiscencije analizirani se horizont može korelirati sa lesnim horizontom opisanim u radu PATEKAR (2015) čija je starost određena na $16,1 \pm 1,3$ ka (OIS-2). Starost uzorka 4896 određena je korištenjem IRSL metode na $31,4 \pm 2,5$ ka, što bi odgovaralo stadiju OIS-2, odnosno lesu posljednjeg glacijala. Rezultati dobiveni metodom OSL ukazuju na starost od $20,4 \pm 1,6$ ka. Kod oba uzorka utvrđena je nejednoznačnost rezultata, čiji je uzrok još uvijek nepoznanica.

Mikromorfološka analiza omogućuje usporedbu rezultata mineraloških i kemijskih metoda te daje uvid u procese koji se odvijaju u tlu. U svrhu mikromorfološke analize istraživanih horizonata, u intervalu od 0 do 205 cm dubine uzeto je 7 uzoraka tla upotrebom Kubieninih kutija te je iz njih napravljeno 7 mikromorfoloških preparata. Popis mikromorfoloških preparata s pripadajućim dubinama uzorkovanja prikazani su u **Tablici 5-27**. U svim uzorcima je uočen značajan udio glinovitog materijala, bilo da se nalazi u mikromasi ili u obliku glinovitih prevlaka koje djelomično ispunjuju pukotine i šupljine, što ukazuje na znatnu iluvijaciju. U mikromorfološkim preparatima Savudrija 21 (horizont AB) i Savudrija 20 (B horizont) glinoviti materijal se nalazi pretežno u mikromasi, dok se u ostalim uzorcima jasno pojavljuje i u obliku glinovitih prevlaka (**Slike 5-40 b**, **5-42 c** te **5-45 a i b**). Osnovne komponente u svim preparatima predstavljaju kvarc, muskovit, plagioklas, podređeno K-feldspat te s dubinom raste udio sekundarno iskristaliziranog kalcita. Mikromorfološki preparat Savudrija 21 (horizont AB) predstavlja najplići horizont. Dominantne pedotvorevine u navedenom preparatu predstavljaju rizokonkreције u kojima se jasno vidi pseudomorfoza kalcita po staničnoj stjenci korijena biljke (**Slika 5-33 b i c** te **Slika 5-34**) te željezovito-manganske konkrecije (**Slika 5-34**) različitih dimenzija i stupnja zaobljenosti. Pedalitet je opisan kao slab, a u uzorku prevladavaju uglata zrna slabe sortiranosti, što ukazuje na kratak transport materijala. U mikromorfološkom preparatu Savudrija 20 (horizont B) osim nabrojanih osnovnih komponenti koje su prisutne u svim horizontima, nalazi se i klorit. U ovom uzorku uočena je kloritizacija amfibola sa zadržanom pseudoformom amfibola (uočen idiomorfni šesterokutni presjek). Osim navedenog i u ovom uzorku se uočava veliki udio rizokonkreција, brojnih željezovito-manganskih nodula i željezovitih prevlaka. Zanimljivo je da se u ovom

preparatu glinoviti materijal nalazi dominantno u mikromasi (**Slika 5-36 i 5-37**), dok se glinovite prevlake zapažaju samo mjestimično. Pedalitet mikromorfološkog preparata je slabo izražen, s dominantno uglatim klastima te slabom sortiranošću, što ponovno ukazuje na kratak transport materijala. U mikromorfološkom preparatu Savudrija 19 (horizont BC) se već makroskopskim pregledom uzorka uočavaju glinovite prevlake koje ispunjavaju pukotine i šupljine. Znatna sadržaj glinovitih prevlaka ukazuje na intenzivnu iluvijaciju. U ovom se uzorku uočava znatno veći udio organske tvari nego što li je uočen u prethodna dva preparata, što je također utvrđeno analizom kemijskih svojstava tla prikazanih u **Tablici 5-6**. Osnovnu građu tla čine kvarc, muskovit, sekundarno iskristalizirana zrna kalcita, plagioklas, alkalijskih feldspat te pedotvorevine od kojih prevladavaju već spomenute glinovite prevlake (**Slika 5-40 b i c**), organska tvar (**Slika 5-40 a i c**) te željezovito-manganske konkrecije (**Slika 5-40 b**). U uzorku se uočavaju dobro sačuvani ostaci ljušturica brahiopoda (**Slika 5-38**) te brojne nakupine rizokonkrecija (**Slika 5-39**). Pedalitet je slab, iako se u preparatu nalazi nešto veći udio zaobljenih agregata što ukazuje na nešto duži transport materijala nego li je bio prisutan u prethodna dva uzorka tla. Mikromorfološki preparat Savudrija 18 (horizont CB) predstavlja vrlo heterogen preparat u kojem prevladava udio lesnog materijala, dok se glinoviti materijal nalazi dispergirani u mikromasi te uz rub šupljina i vughova (**Slika 5-41 a i b**). Osnovne komponente tla su identične kao i u prošlom uzorku, uz mjestimičnu pojavu pedorelikata deriviranih iz A horizonta te znatno povećanje udjela sekundarno iskristaliziranog kalcita, što je potvrđeno kemijskom (**Tablica 5-11**) i mineraloškom analizom (**Tablica 5-23**). U ovom je uzorku u donjem dijelu preparata uočena bioturbacija uslijed koje je došlo do pojave procesa osmeđivanja, odnosno pojačanog trošenja. Mikromorfološki preparati Savudrija 17 i Savudrija 16 predstavljaju isti horizont (horizont 2 BC). U mikromorfološkom preparatu Savudrija 17 ponovno je uočen proces osmeđivanja sa smjerom napredovanja od ruba prema središtu preparata, što ponovno ukazuje na znatno trošenje aluminosilikata, a isti je proces uočen i u preparatu Savudrija 16. U oba se preparata uočavaju znatne količine glinovitih prevlaka, pretežno uz rub kanala, pukotina i šupljina. Povećani udio glinovitih prevlaka ponovno ukazuje na pojačanu iluvijaciju minerala glina. U uzorku se uočava i znatan udio sekundarnog kalcita, što je kemijski i mineraloški potvrđeno, a uočena je i kalcitizacija zrna rožnjaka, što je prikazano na **Slikama 5-43 te 5-47**. Pedalitet je ocijenjen kao slab do osrednji, s oštrobriđnim do zaobljenim agregatima. U uzorcima se također nalazi znatna količina dispergirane organske tvari (**Slika 5-44 i 5-45**), što je potvrđeno analizom kemijskih svojstava u **Tablici 5-6**. Najdublji obrađeni mikromorfološki preparat

predstavlja Savudrija 15 (horizont 2C). U uzorku prevladavaju iskristalizirana zrna sekundarnog kalcita uz pojavu nakupine lesnog materijala sive boje uz vanjski rub šupljina, pukotina i *vughova*. U gornjem lijevom i donjem desnom uglu preparata uočava se napredovanje procesa osmeđivanja što ponovno ukazuje na intenziviranje trošenja primarnih alumosilikata. Uz osnovne komponente koje su prisutne u svim preparatima do sad, ovaj uzorak sadrži i mjestimične listiće biotita, klorita, zrna hornblende, fragmentata školjkaša te znatnu količinu dispergirane organske tvari (**Slika 5-48**). Od pedotvorevina, u uzorku prevladavaju željezovito-manganske nodule, lančaste nakupine sekundarnog kalcita (**Slika 5-50**) te znatna količina glinovitih prevlaka, što se ne slaže sa terenskom odredbom horizonta (**Tablica 5-2**) ovog preparata. S obzirom na znatnu količinu glinovitih prevlaka, što ukazuje na izraženu iluvijaciju glinovitog materijala, odredba horizonta navedenog preparata više bi odgovarala B ili CB horizontu. Usporedbom obrađenih mikromorfoloških preparata u ovom radu s analizom mikromorfoloških preparata u radu BANIČEK (2016) može se zaključiti kako osnovne komponente tla kroz cijeli profil čine kvarc, kalcit, trošeni i svježi muskovit, plagioklas i feldspat uz mjestimičnu pojavu klorita, biotita, amfibola, fragmenta školjkaša i brahiopoda te znatne količine organske tvari. U vršnom dijelu pedosedimentnog kompleksa uz rizokonkrecije i željezovito-manganske konkrecije, dominantnu pedotvorevinu predstavljaju prevlake glina, koje ukazuju na izraženu iluvijaciju minerala glina u horizontima, dok se pri dnu pedosedimentnog kompleksa Savudrija uočava odsustvo glinovitih prevlaka. U donjem dijelu profila nije došlo do iluvijacije minerala glina pa tako niti do formiranja iluvijalnog B horizonta (BANIČEK, 2016). Prije nastanka crvenog paleotla na površini okršenog vapnenca kredne starosti postojalo je još jedno starije tlo koje je erodirano. Dokaz toga su brojni pedorelikti pronađeni u mikromorfološkim preparatima, a predstavljaju djeliće tog paleotla (BANIČEK, 2016).

7. ZAKLJUČAK

Ovaj rad obuhvatio je detaljna terenska i laboratorijska istraživanja vršnog dijela pedosedimentnog kompleksa Savudrije prilikom čega su, prema rezultatima izvršenih analiza, utvrđene mineraloške, geokemijske, pedološke, pedofizikalne te mikromorfološke karakteristike poligenetskog tla deriviranog iz dva lesna supstrata. S dubinom je uočen znatan porast udjela karbonata, a najveći udio je utvrđen u uzorku 4896, u kojem iznosi 36,1 % CaCO_3 . Uslijed znatnog udjela karbonata rezultati geokemijskih omjera, koji uključuju kalcij i magnezij, te vrijednosti kapaciteta kationske zamjene uzeti su sa zadržkom i nemaju veliki utjecaj na opis istraživanih horizonata. Glavni zaključci koji su proizašli iz ovog rada:

- (1) Analizirani vršni dio pedosedimentnog kompleksa predstavljala su dva superponirana lesna supstrata unutar kojih su razvijena (paleo)tla. Prva četiri uzorka pripadaju mlađem lesnom supstratu (AB-B-BC-CB), a preostala dva uzorka starijem lesnom supstratu (2BC-2C), s time da posljednji horizont 2C predstavlja čisti les.
- (2) Dominantan željezov oksid je goethit, koji se, prema SCHWERTMANN & TAYLOR (1989), uz prisustvo znatne količine organske tvari formira u uvjetima hladne i umjerene klime, što ukazuje na paleoklimatske uvjete formiranja istraživanog poligenetskog tla u ovom radu te se poklapa sa rezultatima datiranja horizonta koji je ekvivalent uzorku 4894 infracrveno stimuliranom luminiscencijom.
- (3) Korištenjem geokemijskih omjera Sm/Nd te La/Ce, prema SHELDON & TABOR (2009) utvrđena je ista provenijencija materijala u uzorcima obrađenim u ovom radu te uzorcima obrađenim u radovima SEDAK (2015), PATEKAR (2015) i BANIČEK (2016).
- (4) Prema kemijskoj analizi utvrđeno je smanjenje koncentracija ukupnog željeza i mangana s dubinom. Analiza ditionit-topivog i oksalatom topivog željeza ukazuje na postepeni pad udjela dobro kristaliziranih željezovih oksida i hidroksida te porast slabo kristaliziranih željezovih oksida i hidroksida s dubinom. Vrijednost omjera Fe_d/Fe_t u iznosu od 35 % ukazuje na srednji stupanj trošenja u tlu. U

uzorcima prevladavaju slabo kristalizirani manganovi oksidi i hidroksidi, što je također uočeno u uzorcima opisanim u radu BANIČEK (2016).

- (5) U uzorcima je analizom rendgenske difrakcije na prahu utvrđen znatan udio kvarca u svim uzorcima te porast udjela karbonata u uzorcima s dubinom. Svi uzorci sadrže kvarc, plagioklas, alkalijski feldspat, tinjčaste minerale (illit i muskovit), kaolinit, klorit, 14 Å minerale (vermikulite i/ili smektite), miješanoslojne minerale od kojih većinu predstavljaju nepravilno interstratificirani minerali glina, goethit te amorfnu komponentu. Dominantne mineralne faze u glinovitoj frakciji netopivog ostatka predstavljaju miješanoslojni minerali glina i illitični materijal sa znatnom do visokom zastupljenošću. Znatno su zastupljeni klorit, kaolinit te 14 Å minerali glina (predstavljani smektitom i vermikulitom), dok su miješanoslojni minerali glina u prva četiri uzorka predstavljeni nepravilnom klorit-vermikulit interstratifikacijom, što se smatra čestom pojavom u tlima zbog prelaska klorita u vermikulit.
- (6) Prilikom određivanja starosti horizonata CB (uzorak 4894) i 2C (uzorak 4896) korištene su metode optički stimulirane (OSL) i infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) koje su dale dosta oprečne vrijednosti starosti iz još nerazjašnjenih razloga. Rezultati dobiveni infracrvenom stimuliranom luminiscencijom na feldspatu određuju starost analiziranog horizonta CB na $17 \pm 1,2$ ka, što odgovara OIS-2 stadiju, odnosno kraju posljednjeg glacijala (ZHANG et al., u pripremi). Prema rezultatima starosti, navedeni horizont CB može se korelirati sa lesom u podlozi poligenetskog tla ($2C_k$) istraživanog u radu PATEKAR (2015). No, rezultati OSL na kvarcu ukazuju na holocensku starost analiziranog horizonta, $8,9 \pm 0,6$ ka. Zaključeno je kako starost dobivena IRSL predstavlja starost lesa posljednjeg glacijala, dok je analizom OSL dobivena podcjenjena starost uslijed moguće bioturbacije i miješanja materijala. Prema rezultatima IRSL uzorka 4896, starost je određena na $31,4 \pm 2,5$ ka, što odgovara posljednjem glacijalu, odnosno stadiju OIS-2. Starost određena metodom OSL smatra se podcjenjenom, iako i ona ukazuje na razdoblje posljednjeg glacijala, odnosno stadij OIS-2. Razlozi nejednoznačnosti rezultata nisu još potpuno razjašnjeni.

(7) Mikromorfološkom analizom utvrđena je velika prisutnost rizokonkrecija, željezovito-manganskih konkrecija te prevlaka glina, koje ukazuju na intenzivnu iluvijaciju u horizontima vršnog dijela pedosedimentnog kompleksa Savudrija. Mikromorfološkom analizom su potvrđena terenska zapažanja u prvih pet analiziranih uzoraka. U posljednjem uzorku (4896) opisanom kao horizont 2C, mikromorfološkom je analizom utvrđeno znatno prisustvo glinovitih prevlaka zbog čega se smatra kako bi odredba horizonta više odgovarala BC ili CB horizontu. Navedeno ukazuje na značaj mikromorfološke analize prilikom određivanja horizonata tla. Mikromorfološkom analizom također je uočen znatan porast udjela sekundarnih karbonata s dubinom, na što su ukazivale kemijske i mineraloške analize.

8. LITERATURA

ARDUINO, E., BARBERIS, E., CARRARO, F., FORNO M. G. (1984): Estimating relative ages from iron/oxide/total-iron ratios of soils in the western Po valley, Italy. *Geoderma*, 33/1, 39-52.

AUCLAIR, M., LAMOTHE, M. & HUOT, S. (2003): Measurement of anomalous fading for feldspar IRSL using SAR. – *Radiation Measurements*, 37: 487-492

BANIČEK, I. (2016): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke paleotla smještenog na dnu lespaleotlo sekvence na Savudriji, Istra. Diplomski rad, Zagreb, 107 str.

BENAC, Č. (1996): Morfološka evolucija Riječkog zaljeva: utjecaj klimatskih i glacioeustatičkih promjena. *Acta Geographica Croatica*, Vol.31, 69-84.

BERGER, G.W., PILLANS, B.J., BRUCE, J.G., McINTOSH, P.D., (2002): Luminescence chronology of loess-paleosol sequences from southern South Island, New Zealand. *Quaternary Science Review* 21, 1899-1913.

BOGNAR, A. (1979): Distribution, properties and types of loess and loess-like sediments in Croatia. – *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 22: 267-286.

BOGNAR, A., FAIVRE, S. & PAVELIĆ, J. (1997): Tragovi oledbe na Srednjem Velebitu, *Senjski zbornik* 24, 1-16.

BOKHORST, M. & VANDENBERGHE, J. (2009): Validation of wiggle matching using a multi-proxy approach and its palaeoclimatic significance. – *Journal of Quaternary Science*, 24/8: 937-947.

BOWEN, D.Q. (1978.): *Quaternary Geology*. Pergamon Press, str. 217, Oxford.

BUCKOVIĆ, D. (2006): *Historijska geologija 2. – Mezozoik i Kenozoik*. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, e-Book, 123, 91-92.

BULLOCK, P., FEDEROFF, N., JONGERIUS, A., STOOPS, G., TURSINA, T. i BABEL, U. (1985): *Handbook for soil thin section description*. Waine Research Publications, Wolverhampton, UK.

CARTER-STIGLITZ, B., BANERJEE, S.K., GOURLAN, A., OCHES, E., (2006): A multi proxy study of Argentina loess: Marine oxygen isotope stage 4 and 5 environmental

record from pedogenic hematite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 239, 45-62.

CORREGGIARI, A., ROVERI, M. and TRINCARDI, F. (1996) Late Pleistocene and Holocene Evolution of the North Adriatic Sea, *Quaternario*, 9, 2, 697-704.

COUDÉ-GAUSSIN, G. (1990): The loess and loess-like deposits along the sides of the western Mediterranean Sea: genetic and palaeoclimatic significance. – *Quaternary International*, 5: 1-8.

CREMASCHI, M. (1990): Stratigraphy and palaeoenvironmental significance of the loess deposits on Susak Island (Dalmatian archipelago). – *Quaternary International*, 5: 97-106.

D'AMBROSI, C. (1969.): L'Adriatico nel Quaternario. *Atti del Museo Civico di Storia Naturale*, 26(5), 129-175, Trieste.

DONGHUI, S., BLOEMENDAL, J., REA, D.K., ZHISHENG, A., VANDENBERGHE, J., HUAYU, L., RUIXIA, S., TUNGSHENG, L., (2004): Bimodal grain-size distribution of Chinese loess, and its palaeoclimatic implications. *Catena* 55, 325-340.

DULLER, G.A.T. (2008): *Luminescence Dating; guidelines on using luminescence dating in archaeology*. Swindon: English Heritage, 44p

DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre Doktorska disertacija. Zagreb, 204 str.

DURN, G., ALJINOVIĆ, D., CRNJAKOVIĆ, M., LUGOVIĆ, B. (2007): Heavy and Light Mineral Fractions Indicate Polygenesis of Extensive Terra Rossa Soils in Istria, Croatia. In: *Developments in Sedimentology*, Elsevier B. V., Vol. 58, 701-737

DURN, OTTNER & SLOVENEK, (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. – *Geoderma*, 91/1-2: 125-150.

FERRARO, F. (2009): Age, sedimentation and soil formation in the Val Sorda loess sequence, Northern Italy. – *Quaternary International*, 204: 54-64.

FERRARO, F., TERHORST, B., OTTNER, F. & CREMASCHI, M. (2004): Val Sorda: an upper Pleistocene loess-palaeosol sequence in northeastern Italy. – *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24/1: 30-47.

FRECHEN, M., (1999): Luminescence dating of loessic sediments from the Loess plateau, China. *Geologische Rundschau* 87, 675-684.

FRECHEN, M., HORVÁTH, E. & GABRIS, G. (1997): Geochronology of Middle and Upper Pleistocene loess sections in Hungary. - *Quaternary Research*, 48/3: 291-312.

GRAČANIN, M. (1951): *Pedologija (Tloznanstvo) - Bodenkunde*. 1. Teil: Bodenbildung (1946); 2. Teil: Physiographie der Böden (1947). Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb.

GUO, Z., LIU, T., FEDOROFF, N., WEI, L., DING, Z., WU, N., LU, H., JIANG, W., AN, Z., (1998): Climate extremes in Loess of China coupled with the strength of deep-water formation in the North Atlantic. *Global and Planetary Change* 18, 113-128.

HUNTLEY, D.J. & LAMOTHE, M. (2001): Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars, and the measurement and correction for it in optical dating. – *Canadian Journal of Earth Sciences* 38, 1093 – 1106.

HUSNJAK, S. (2014): *Sistematika tala Hrvatske*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb.

JACKSON, M.L. & ABDEL-KADER, F.H. (1978): Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. – *clays & clay Minerals*, 26, 81-87.

KUBIĚNA, W. L. (1953): *The Soils of Europe*. Thomas Murby and Co., London, 317.

KUKLA, G. (1987): Loess stratigraphy in Central China. *Quaternary Science Reviews* 6, 191-219.

LI, Y. H. (2000): *A Compendium of Geochemistry*. Princeton University Press: 475p.

LU, Y.C., WANG, X.L. & WINTLE, A.G. (2007): A new OSL chronology for dust accumulation in the last 130,000 yr for the Chinese Loess Plateau. - *Quaternary Research*, 67: 152-160.

MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I., VELIĆ, I., TIŠLJAR, J. (1996): Eocene Limestones Overlying Lower Cretaceous Deposits of Western Istria (Croatia): Did Some Parts of Present Istria Form Land During the Cretaceous? *Geologica Croatica* 49/1, 117-127.

MCKENZIE, R. M. (1981): The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.* 19: 41 – 50.

MCKENZIE, R. M. (1989): Manganese Oxydes and Hydroxides. In: DIXON, J. B. & WEED, S.B. (eds): Minerals in Soil Environments. 2nd ed. Soil Science Society of America Book Series, Madison, Wisconsin, USA, 439 - 465

MEHRA, O. P., JACKSON, M. L., (1960): Clays and Clay Minerals. Pergamon Press, London: 317p.

MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994): Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor.

NESBIT, H.W. & YOUNG, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. – Nature 299, 715-717, 103.

NOVOTHNY, A., HORVÁTH, E. & FRECHEN, M. (2002): The loess profile at Albertirsa, Hungary - improvements in loess stratigraphy by luminescence dating. - Quaternary International, 95-96: 155-163.

NOVOTHNY, A., FRECHEN, M., HORVÁTH, E., KRBETSCHEK, M. & TSUKAMOTO, S. (2010): Infrared stimulated luminescence and radiofluorescence dating of aeolian sediments from Hungary. - Quaternary Geochronology, 5: 114-119.

PANSU, M., GAUTHEYROU, J. (2006): Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer: 993p.

PATEKAR, M. (2015): Mineraloške, geokemijske i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na kasno glacijalnom lesu (OIS 2) otoka Suska. Diplomski rad, Zagreb, 86 str.

PERESANI, M., CREMASCHI, M., FERRARO, F., FALGUERES, C., BAHAIN, J.-J., GRUPPIONI, G., SIBILIA, E., QUARTA, G., CALCAGNILE, L. & DOLO, J.- M. (2008): Age of the final Middle Palaeolithic and Uluzzian levels at Fumane Cave, Northern Italy, using ^{14}C , ESR, $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ and thermoluminescence methods. - Journal of Archaeological Science 35: 2986-2996.

PEREZ-HUERTA, A. & SHELDON, N.D. (2006): Pennsylvanian sea level cycles, nutrient availability, and brachiopod community structure. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 230, 264 – 279.

PILLANS, B. & WRIGHT, I. (1990): 500,000-year paleomagnetic record from New Zealand loess. *Quaternary Research* 33, 178 – 187.

POLŠAK, A., ŠIKIĆ, D. (1973): Osnovna geološka karta za SFRJ, list Rovinj, L 33100. Inst. geol. istraž. Zagreb (1957-1963), Sav. geol. zavod, Beograd.

ROBERTS, H.M. (2008): The development and application of luminescence dating to loess deposits: a perspective on the past, present and future. - *Boreas*, 37: 483 – 507.

ROBERTS, H.M., MUHS, D.R., WINTLE, A.G., DULLER, G.A.T., BETIS III, E.A. (2003): Unprecedented last-glacial mass accumulation rates determined by luminescence dating of loess from western Nebraska. *Quaternary Research* 59, 411 – 419.

RYAN, W. B. F. (1973~): Geodynamic Implications of the Messian Crisis of Salinity. In: *Messian Events in the Mediterranean* (Drooger, C.W., ured.). Nort-Holand Publishing Co., 26 – 38, Amsterdam.

SEIBOLD, E. & BERGER, W.H. (1996.): *The Sea Floor, an Introduction to Marine Geology*. Springer, 3. ed., sir. 356, Berlin – Heidelberg – New York.

SCHMIDT, E., MACHALETT, B., MARKOVIĆ, S.B., TSUKAMOTO, S. & FRECHEN, M. (2010): Luminescence chronology of the upper part of the Stari Slankamen loess sequence (Vojvodina, Serbia). – *Quaternary Geochronology*, 5: 137 – 142.

SCHWERTMANN, U. (1991): Solubility and dissolution of iron oxides. – *Plant Soil.*, 130: 1 – 25.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R. M. (1989): Iron oxides. In: DIXON, J. B. & WEED, S.B. (eds): *Minerals in Soil Environments*. 2nd ed. Soil Science Society of America Book Series, Madison, Winsconsin, USA, 379 – 438.

SEDAK, M. (2015): Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Susku. Diplomski rad, Zagreb, 104 str.

SHELDON, N. D. (2006): Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 231, 315321.

SHELDON, N.D., TABOR, N.J. (2009): Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. – Elsevier, In press: 52p.

SLOVENEĆ, D. (2014): Opća mineralogija – Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 350 str.

SONON, L. S., KISSEL, D. E., SAHA, U. (2014): Cation Exchange Capacity and Base Saturation, UGA Extension Circular, 1040

STEVENS, T., Lu, H., THOMAS, D.S.G. & ARMITAGE, S.J. (2008): Optical dating of abrupt shifts in the late Pleistocene East Asian Monsoon. – *Geology*, 36/5: 415–418.

ŠEGOTA, T. (1982.): Razina mora i vertikalno gibanje dna Jadranskog mora od ris-virmskog interglacijala do danas. *Geološki vjesnik*, 35, 93-109, Zagreb.

ŠKVORC, Ž., ČOŠIĆ, T. SEVER, K. (2014): Ishrana bilja – interna skripta. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 89 str.

TOMLIJANOVIĆ, M. (2000): Instrumentalne kemijske metode – I dio, Hijatus, Zenica, 258 str.

TORRENT, J., CAMPILLO, M.C. (1992): A Rapid Acid-Oxalate Extraction Procedure for the Determination of Active Fe-oxide Forms in Calcareous Soils – *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* vol 155: 437-440.

VELIĆ, J., MALVIĆ, T. (2011): Depositional conditions during Pliocene and Pleistocene in North Adriatic and possible lithostratigraphic division of these rocks – *Nafta* 62 (1-2): 25-32.

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D. i VLAHOVIĆ, I. (1995): Opći prikaz geološke građe Istre. – U: VLAHOVIĆ, I. i VELIĆ, I. (ed.): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, 5-30, Zagreb.

VAN STRAATEN, L. M.J. U. (1970.): Holocene and Late Pleistocene sedimentation in the Adriatic Sea. *Geologische Rundschau*, 60, 106-131, Stuttgart.

VRKLJAN, M. (2000): Instrumentalne metode analiza – Skripta za internu uporabu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2000.

VUKADINOVIĆ, V., VUKADINOVIĆ, V. (2011): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek, 442 str.

WACHA, L. & FRECHEN, M. (2011): The geochronology of the „Gorjanović loess section“ in Vukovar, Croatia. – Quaternary International 240(1): 87-99.

WACHA, L., MIKULIĆ PAVLAKOVIĆ, S., FRECHEN M., CRNJAKOVIĆ, M (2011): The Loess Chronology of the Island of Susak, Croatia, Quaternary Science Journal, 60/1, 153169.

ZHANG, J., ROLF, C., WACHA, L., TSUKAMOTO, S., DURN, G. i FRECHEN, M. (in preparation): Luminescence dating and palaeomagnetic age constraint on a last glacial loess-palaeosol sequence from Istria, Croatia.

Web izvori:

Shema Scheiblerova kalcimetra:

https://www.researchgate.net/profile/Krzysztof_Bk/publication/261171171/viewer/AS:101934589546497@1401314509330/background/2.png (8. prosinca 2016.)

Google karte; Geografski položaj Hrvatske i Istre:

<https://www.google.hr/maps/@44.9998616,15.7345447,642098m/data=!3m1!1e3>

(12. prosinca 2016.)

<https://www.google.hr/maps/@45.2323012,13.9062808,115662m/data=!3m1!1e3>

(12. prosinca 2016.)

Eh/pH dijagram urana:

<http://image.slidesharecdn.com/understandingtheformationofselectedusuraniumdeposittypesaidsinpredictingandaddressingenvironmentalch-150822235750-lva1-app6892/95/understanding-the-formation-of-selected-us-uranium-deposit-types-aids-in-predicting-and-addressing-environmental-challenges-5-638.jpg?cb=1440287985>

(12. prosinca 2016.)

Hrvatska enciklopedija:

<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=54775> (15. siječnja 2017.)

Istarska enciklopedija:

<http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=2438> (15. siječnja 2017.)

Prikaz Kubienine kutije:

<http://www.thin.stir.ac.uk/wp-content/uploads/2008/06/kubienatin.jpg> (3. listopada 2016.)