Mineraloške, geokemijske i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na kasno glacijalnom lesu (OIS 2) otoka Suska

Patekar, Matko

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:169:185008

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Studij geologije

MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE I PEDOFIZIKALNE ZNAČAJKE POLIGENETSKOG TLA RAZVIJENOG NA KASNO GLACIJALNOM LESU (OIS 2) OTOKA SUSKA

Diplomski rad

MatkoPatekar

G137

Zagreb, 2015.

Zahvaljujem...

...mentoru prof.dr.sc. Goranu Durnu na brojnim savjetima, pomoći, velikom strpljenu te ukazanoj prilici za sudjelovanje na projektu...

...dr.sc. Stjepanu Husnjaku i dr.sc. Vedranu Rubiniću na velikoj pomoći sa terenskim i laboratorijskim istraživanjima...

...dr.sc. Lari Wachi na brojnoj ustupljenoj literaturi i pomoći sa istraživanjem...

...gospođi Nadi Čegec i gospođi Branki Prši na velikoj pomoći sa laboratorijskim istraživanjima...

...dr.sc Stanku Ružičiću, dr.sc. Michaeli Hruškovoj Hasan i dipl.ing.geo. Nevenu Tadeju na brojnim savjetima, konzultacijama i pomoći pri izradi...

...obitelji na strpljenju i beuzvjetnoj podršci...

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE I PEDOFIZIKALNE ZNAČAJKE POLIGENETSKOG TLA RAZVIJENOG NA KASNO GLACIJALNOM LESU (OIS-2) OTOKA SUSKA

MATKO PATEKAR

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 1000 Zagreb

Sažetak

Cilj ovog istraživanja je odrediti mineraloške, geokemijske i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na kasno glacijalnom lesu otoka Suska. Uz navedene značajke, cilj je istražiti starosti dvaju lesnih horizonata koji se nalaze unutar istraženog profila tla. Les je klastični eolski sediment, kontinuirano taložen tijekom hladnijih dijelova pleistocena, i vrlo je ovisan o klimatskim uvjetima te je stoga izuzetno zanimljiv pri paleoklimatskim rekonstrukcijama kvartarnog perioda. U svrhu prikupljanja uzoraka i podataka, u travnju 2014. godine organiziran je terenski rad u trajanju od pet dana na otoku Susku, te je detaljno istražena i uzorkovana lokacija "Svjetionik" koja predstavlja gornji (najmlađi) dio lesne sekvence. Obzirom da sva (paleo)tla unutar lesnih naslaga sadrže sekundarne pedogene karbonate koji djelomice „maskiraju" pedogene procese koji su bili aktivni tijekom nastanka (paleo)tla, nužno je bilo pronaći i istražiti beskarbonatno recentno tlo. Terenskim istraživanjima detaljno su opisana morfološka svojstva svih horizonata u poligenetskom tlu. Laboratorijskim istraživanjima utvrđene su geokemijske, fizikalno-kemijske, granulometrijske i mineraloške karakteristike lesa i poligenetskog tla. Starosti sedimentacije lesnih horizonata određene su pomoću infracrveno stimulirane lumisiscencije (IRSL). Na temelju rezultata terenskih i laboratorijskih istraživanja napravljena je detaljna rekonstrukcija procesa koji su uvjetovali nastanak istraženog poligenetskog tla. Četri bitna zaključka proizašla su iz ovog rada.

(1) Istraženo tlo je poligenetsko. Dokaz tome su dva lesna horizonta te razvijeno paleotlo B_b, nastalo iz lesnog matičnog materijala koji više nije prisutan u tlu.
(2) Utvrđeni su do sada najmlađi istraženi lesni horizonti na otoku; starost lesa u podlozi poligenetskog tla je ~16 000 godina i pripada OIS-2 stadiju, a starost lesa najbližeg površini je ~3 000 godina.
(3) Na temelju geokemijskih i mineraloških istraživanja jasno je izdvojen horizont paleotla B_b u kojem prisustvo klorit-vermikulita indicira na znatno trošenje primarnih filosilikata. Također, visoke vrijednosti CEC-a, Fe_d / Fe_t i CIA dokazuju da je horizont B_b najviše izmijenjen u pedogenetskom smislu.
(4) Prisustvo lesa, paleotla i tla u istom profilu (poligenetsko tlo) dokazuje kako je generalno topla i vlažna klima trenutnog interglacijala bila isprekidana hladnijim periodima sa jačim vjetrovima. Na temelju elementarne geokemije, uspoređeni su današnji klimatski trendovi (temperatura, precipitacija) sa onima u vrijeme formiranja tla.

Kjučne riječi: les, paleotlo, poligenetsko tlo, kvartar, klimatske oscijacije, pedogeneza, kvantitativna paleo-pedologija, luminiscencija, paleoklimatska rekonstrukcija, otok Susak

Diplomski rad sadrži: 86 stranica, 42 slike i 33 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF

Ocjenjivači: Prof.dr.sc. Goran Durn, RGNF
Doc. dr.sc. Stanko Ružičić, RGNF
Izv. Prof. dr. sc. Marta Mileusnić, RGNF

Datum obrane: 30. rujan 2015.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master of Geology Thesis

MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL AND PEDOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYGENETIC SOIL DEVELOPED ON LATE GLACIAL LOESS (OIS-2) ON THE ISLAND OF SUSAK

MATKO PATEKAR

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis is to identify mineralogical, geochemical and pedophysical properties of polygenetic soil developed on late glacial loess on the island of Susak. In addition to this, the purpose was to determine the age of two loess horizons within the investigated soil profile. Loess is clastic aeolian sediment, usually accumulated during the colder periods of Pleistocene. Since loess is particularly dependant on climatic conditions, it is being widely used as a proxy in Quaternary paleoclimatic reconstructions. In April 2014. a five day field work was organised on the island of Susak with the purpose of sampling. The focus was put on the top part of Susak loess sequence, and location "*Svjetionik*" (Lighthouse) was investigated in detail. Since most of the paleosols within loess sequence contain secondary pedogenetic carbonates, which could "conceal" certain pedogenic processes, it was necessary to find a carbonate-free soil. During field work, morphological properties of soil horizons were investigated. Based on field and laboratory investigations we concluded that soil situated on the top of loess sequence represents polygenetic soil. Chemical, physical, geochemical, granulometrical and mineralogical properties of loess and polygenetic soils were determined. Loess sedimentation age was determined by infrared stimulated luminescence (IRSL). Investigated properties of loess and polygenetic soil allowed a detailed reconstruction of pedogenic processes which formed the investigated polygenetic soil. Four important conclusion came out from this thesis.

(1) Investigated soil is polygenetic. Two loess horizons and developed paleosol horizon B_b (whose parent loess material is no longer present in soil) clearly point out the polygenetic nature of investigated soil.
(2) Stratigraphically youngest loess horizons were determined. Determined age of loess located at the base of polygenetic soil is ~16 000 ka, belonging to OIS-2, while overlying younger loess is ~3 000 ka old.
(3) Geochemical and mineralogical properties clearly singled out paleosol horizon B_b, in which presence of chlorite-vermiculite indicates substantial weathering of primary phyllosilicates. Furthermore, high values of CEC, Fe_d / Fe_t and CIA clearly point out that B_b paleosol has undergone the most significant pedogenic change.
(4) Presence of loess, paleosol and modern soil in the polygenetic soil profile indicate that generally warm and humid climate of actual interglacial was interrupted with colder and drier periods with stronger winds. Using elemental geochemistry, a comparison between modern and past climate conditions (temperature and precipitation) was made.

Keywords: loess, paleosol, polygenetic soil, Quaternary, climate oscillations, pedogenesis, quantitative paleopedology, luminescene dating, paleoclimatic reconstruction, island of Susak

Thesis contains: 86 pages, 42 figures and 33 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Goran Durn, Full Professor

Reviewers: PhD Goran Durn, Full Professor

PhD Stanko Ružičić, assistant Professor

PhD Marta Mileusnić, associate Professor

Date of defense: September 30, 2015.

Sadržaj

1.Uvod 1

2. Glacijalni ciklusi i nastanak lesa 2

3. Geografski položaj i geološka građa otoka Suska 5

3.1. Geografski opis 5

3.2. Geološka građa 6

4. Metode istraživanja 13

4.1. Terenska istraživanja 13

4.2. Laboratorijske metode i priprema uzoraka 20

4.2.1. Geokemijska analiza 22

4.2.2. Kapacitet adsorpcije kationa istupanj saturacije bazama 26

4.2.3. Analiza željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu 26

4.2.4. Analiza željeza i mangana topivih u oksalatu 27

4.2.5. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera 28

4.2.6. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu 28

4.2.7. Fizikalno-kemijska analiza tla 30

4.2.8. Određivanje starosti sedimentacije pomoću optički stimulirane luminiscencije 32

5. Rezultati 33

5.1. Rezultati terenskih istraživanja 33

5.2. Rezultati laboratorijskih istraživanja 37

5.2.1. Rezultati geokemijske analize 37

5.2.2. Rezultati određivanja kapaciteta adsorpcije kationa (CEC) i stupnja saturacije bazama (B) 51

5.2.3. Rezultati analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu 53

5.2.4. Rezultati selektivnog otapanja karbonata u 4,5 pH NaOAc/Hac puferu 59

5.2.5. Rezultati fizikalne analize tla 60

5.2.6. Rezultati određivanja starosti pomoću optički stimulirane luminiscencije 68

5.2.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu 69

6. Diskusija 76

7. Zaključak 82

8. Popis literature 84

Slike u tekstu

Slika 2.1. Podjela Kvartara prema ICS....2
Slika 2.2. Granice Jadranskog mora tijekom Würmske glacijacije.... 4
Slika 3.1. Geografski položaj Suska.... 5
Slika 3.2. Otok Susak 6
Slika 3.3. Geološki profil Suska.... 7
Slika 3.4. Karbonatna podloga i crveno paleotlo 8
Slika 3.5. Horizonti lesa i paleotla BD1 i BD2 u gornjem dijelu sekvence 10
Slika 3.6. Vinogradi na antropogenom vitisolu.... 11
Slika 3.7. Istražene sekcije uz naznačene starosti i mjesta uzorkovanja.... 13
Slika 4.1. Lokacija istraživanja "Svjetionik" 13
Slika 4.2. Pedološki profil "Svjetionik" i uzorkovanje Kubieninim kutijama 13
Slika 4.3. Uzorci iz pedološke jame u pedološkoj kutiji složeni po horizontima....18
Slika 4.4. Lokacija istraživanja "Svjetionik-2".... 19
Slika 5.1. Udio glavnih oksida u profilu 39
Slika 5.2. Distribucija elemenata u tragovima i REE u profilu....40
Slika 5.3. Omjer Al/Si....42
Slika 5.4. Omjer ∑Baza/Ti....43
Slika 5.5. Omjer ∑Baza/Al....44
Slika 5.6. Omjer Ti/Al....45
Slika 5.7. Odnos CIA i CIW 46
Slika 5.8. Omjer Ba/Sr....48
Slika 5.9. Omjer U/Th.... 49
Slika 5.10. Omjer Sm/Nd i La/Ce....50
Slika 5.11. Odnos oslobođenih i apsorbiranih kationa....52
Slika 5.12. Omjer ditionitnog i ukupnog željeza....54
Slika 5.13. Omjer oksalatnog i ditionitnog željeza....55
Slika 5.14. Omjer ditionitnog i ukupnog mangana.... 57
Slika 5.15. Omjer oksalatnog i ditionitnog mangana.... 58
Slika 5.16. Kumulativna granulometrijska krivulja A horizonta....62

Slika 5.17. Kumulativna granulometrijska krivulja C horizonta.....63

Slika 5.18. Kumulativna granulometrijska krivulja C_2 horizonta.....64

Slika 5.19. Kumulativna granulometrijska krivulja B_b horizonta.....65

Slika 5.20. Kumulativna granulometrijska krivulja $2C_k$ horizonta.....66

Slika 5.21. Usporedni prikaz kumulativnih granulometrijskih krivulja.....67

Slika 5.22. Trokomponentni glina-pijesak-silt dijagram.....67

Slika 5.23. Rendgenske difrakcijske slike glinovitih frakcija (< 2μm) netretiranih uzoraka……...73

Slika 5.24. Rendgenske difrakcijske slike uzorka 4858 te orijentiranih uzoraka…….....74

Slika 5.25. Rendgenske difrakcijske slike uzorka 4859……75

Slika 6.1. Profil Svjetionik sa naznačenim starostima.....76

Slika 6.2.1. Početna faza razvoja poligenetskog tla.....77

Slika 6.2.2. Napredna faza razvoja poligenetskog tla i nastanak B horizonta…….77

Slika 6.2.3. Zadnja faza razvoja poligenetskog tla.....78

Tablice u tekstu:

Tablica 4-1. - Detaljan opis lokacije uzorkovanja.....15

Tablica 4-2. - Prikupljeni uzorci i analize kojima su podvrgnuti.....21

Tablica 5-1. - Morfološke karakteristike profila “Svjetionik“.....33

Tablica 5-2. - Udio glavnih elemenata, elemenata u tragovima i REE u uzorcima.....37

Tablica 5-3. - Geokemijski omjeri.....41

Tablica 5-4. - Prosječna godišnja količina padalina u vrijeme formiranja horizonata.....47

Tablica 5-5. - Prosječna godišnja temperatura u vrijeme formiranja horizonata.....47

Tablica 5-6. - Osnovna kemijska svojstva tla.....51

Tablica 5-7. - Vrijednosti ukupnih, dobro i loše kristaliziranih željeznih oksida.....53

Tablica 5-8. - Vrijednosti ukupnih, dobro i loše kristaliziranih manganskih oksida.....56

Tablica 5-9. - Fizikalna svojstva tla.....…60

Tablica 5-10. - Mehanički sastav tla..... 61

Tablica 5-11. - Starosti uzoraka S-1 i S-2.....68

Tablica 5-12. - Simboli mineralnih faza.....69

Tablica 5-13. - Mineralni sastav i semikvantitativni udjeli minerala u frakciji čestica < 2mm...71

Tablica 5-14. - Mineralni sastav i semikvantitativni udjeli minerala u frakciji čestica < 2μm…74

Tablica 6-1. - Prosječna godišnja količina padalina na Cresu i Malom Lošinju.....80

1.Uvod

Otok Susak, maleni i izolirani otok u sjevernom Jadranu predstavlja jedinstven primjer odlično očuvanih kvartarnih sedimenata velike debljine, te se smatra unikatom u Jadranskom moru. Specifičnost otoka Suska leži u tome da je otok većinom izgrađen od klastičnih kvartarnih sedimenata (lesa i pijeska) za razliku od ostalih hrvatskih otoka koji su pretežito karbonatne građe. Iako su pojave lesa u Hrvatskoj uobičajene (Istra, Slavonija), les na otoku Susku je prisutan u sekvencama debljine do 90 metara, što je znatno više od ostalih pojava lesa u Hrvatskoj, ali i šire. Iako je zbog svoje specifičnosti otok detaljno istražen, njegova geološka prošlost te nastanak i dalje su predmet istraživanja i diskusija.

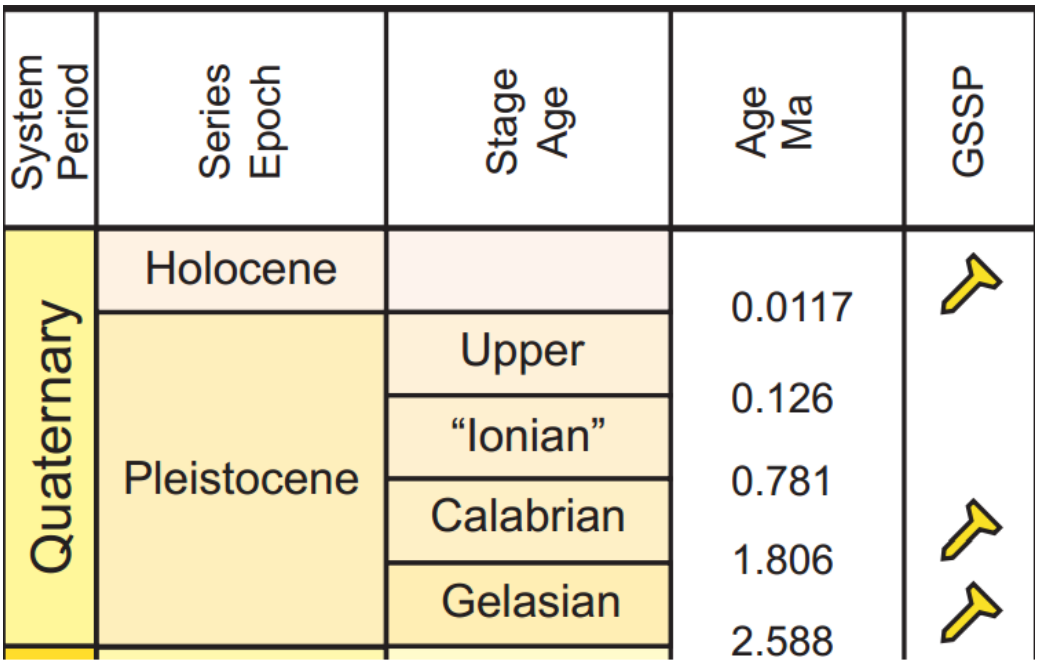
Les je specifičan terestrički sediment, kontinuirano taložen tijekom hladnijih dijelova pleistocena, i vrlo je ovisan o klimatskim uvjetima te je stoga izuzetno zanimljiv pri paleoklimatskim rekonstrukcijama kvartarnog perioda. Uzevši u obzir kompleksnost lesnog ciklusa, od njegovog nastanka, transporta, depozicije i u slučaju ovog diplomskog rada, pedogeneze, potrebno je upotrijebiti interdisciplinaran pristup i način razmišljanja, kombinirajući geologiju, geokemiju, pedologiju, meteorologiju i paleogeografiju.

Svrha ovog diplomskog rada je prikazati mineraloške, geokemijske, pedološke i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na lesu nastalom tijekom OIS-2[1] na otoku Susku. Uz navedene značajke, cilj je bio i istražiti starosti dvaju lesnih horizonata koja se nalaze unutar istraženog profila tla. Obzirom da sva (paleo)tla unutar lesnih naslaga sadrže sekundarne pedogene karbonate koji su nastali nakon što su ista bila prekrivena mlađim lesnim naslagama, intencija nam je pronaći i istražiti beskarbonatno recentno tlo razvijeno na najmlađim lesnim naslagama. Naime, sekundarni pedogeni karbonati dijelom „maskiraju“ pedogene procese koji su bili aktivni tijekom nastanka (paleo)tla. Namjera nam je saznanja dobivena istraživanjem tla razvijenog na lesnom supstratu iskoristiti za razumijevanje pedoloških procesa koji su uvjetovali nastanak paleotala unutar lesnih naslaga otoka Suska. U sklopu diplomskog rada provedena su terenska i laboratorijska istraživanja tla na lokalitetu Svjetionik i lesa u njegovoj podlozi.

[1]OIS – *Ocean isotope stage;* predstavlja oscilirajuće hladne i tople periode u kontekstu paleoklime. Podatci o izotopima kisika O^{16} i O^{18} dobiveni su bušenjem dubokih morskih jezgri. OIS-2 odgovara zadnjem glacijalnom maksimumu (13-25 ka).

2. Glacijalni ciklusi i nastanak lesa

Prema *International commission on stratigraphy* (2009), kvartar je naziv za trenutni i zadnji od 3 perioda kenozoika. Započeo je krajem neogena, prije 2.588 ± 0.005 milijuna godina te traje sve do danas. Period kvartara sačinjavaju 2 epohe: pleistocen i holocen (Slika 2.1).



Slika 2.1. Podjela Kvartara prema ICS (2009.). GSSP je kratica za *Global Boundary Stratotype Section and Point*, a označava dogovorenu internacionalnu referentnu starost kata

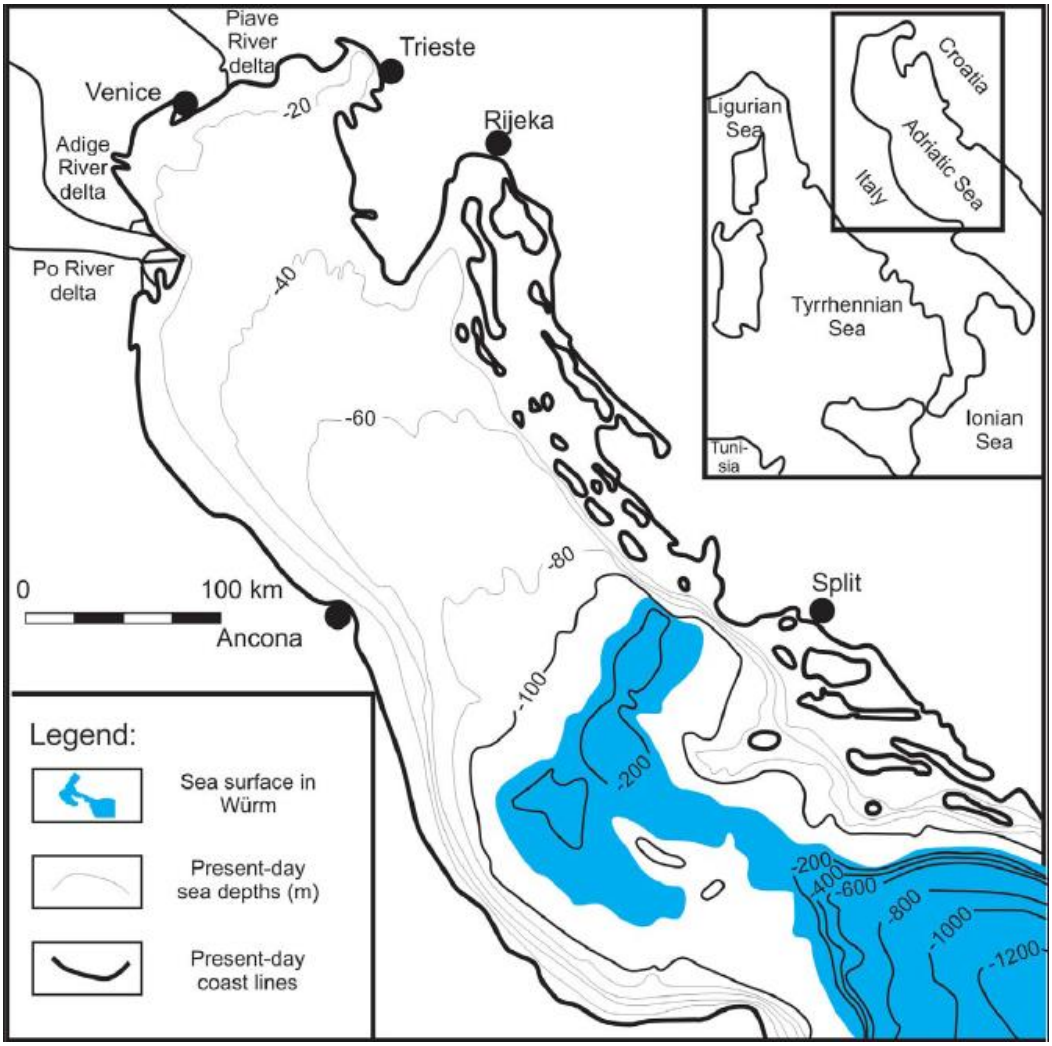
Pleistocen predstavlja zadnju značajnu epizodu zaleđenja (glacijacije), dok je holocen obilježen značajnim zatopljenjem koje označava početak interglacijala, koji traje sve do danas. Tijekom pleistocenskih glacijala, volumen prisutnog leda bio je oko tri puta veći nego danas (Bucković, 2006), te se predviđa da je trećina planeta bila prekrivena ledom. U Alpskom području definirane su četiri velike glacijalne epizode: Günz (najstarija), Mindel, Riss i Würm (najmlađa); te pripadajući interglacijali: Günz-Mindel, Mindel-Riss, Riss-Würm (Kukla, 2005). Iako ne postoji unificirajuća teorija koja u potpunosti objašnjava cikličnost glacijacija i interglacijacija, smatra se da su dva najznačajnija uzroka Milankovićevi ciklusi te promjene u atmosferskom sastavu Zemlje (Hays et al., 1976).

Period kvartara obilježen je oscilirajućim klimatskim ekstremima; od vrlo hladnih glacijalnih do vrlo toplih interglacijalnih razdoblja. Dokazi klimatskim promjena odlično su očuvani u terestričkim sedimentima, poput lesa i paleotla (Wacha, 2011).

Les je naziv za klastični, eolski sediment u kojem dominiraju čestice veličine silta. Les je obično nestratificiran materijal, žuto-smeđe boje te najčešće homogen i vrlo porozan. Uobičajen mineraloški sastav uključuje kvarc (dominantan), feldspate, tinjce i karbonate.

Za nastajanje lesnih formacija potrebna su, prema Pye-u (1995), 4 faktora: (1) izvor materijala, (2) dovoljno jak vjetar, (3) pogodno područje akumulacije i (4) vrijeme. Tipična podjela lesa se bazira na ishodištu materijala. Les se dijeli na glacijalno-periglacijalni les i neglacijalni les. Prema Bettisu (2003), izvorišta glacijalno-periglacijalnog lesa su poplavne ravnice isprepletenih rijeka, kojima teku velike količine otopljenih glacijalnih sedimenata tijekom toplijih razdoblja. U hladnijim razdobljima rijeke uvelike presušuju, te sediment biva izložen jakom vjetru. Kako su glacijalni sedimenti dominantno veličine silta i pijeska, lako dolazi do njihovog transporta vjetrom. Duljina transporta ovisi o jačini vjetra, veličini transportiranih čestica i reljefu. Nakon depozicije, tijekom toplijih i vlažnijih razdoblja dolazi do pedogeneze, tj. nastajanja tla. Tla razvijena na lesu najčešće su vrlo plodna i obradiva. Izvorišta neglacijalnog lesa su pustinje, tropska i vulkanska područja, a mehanizam transporta i depozicije je isti kao i kod glacijalnog lesa. S obzirom da su transport i taloženje lesa izravno povezani sa klimatskim prilikama, proučavanje lesnih sekvenci danas je jedna od najvažnijih i najkorištenijih metoda prilikom paleoklimatskih rekonstrukcija i predviđanja budućih klimatskih promjena.

Les na otoku Susku povezan je sa lesnom regijom sjevernog Jadrana, te je osim na Susku prisutan i u rubnim područjima Alpi i Apenina, Istri (Savudrija, Premantura) te na Krku, Srakanama, Unijama, Lošinju, Hvaru i Mljetu. Dosadašnjim istraživanjima utvrđeno je da je najvažnije i najveće ishodište materijala za sjevernojadranski les rijeka Po, koja teče duž sjeverne Italije i uljeva se u Jadransko more. Siliciklastični detritus koji rijeka Po prenosi većinom potječe iz Alpi, te dijelom iz Apenina. Jadransko more je granice kakve poznajemo danas poprimilo tijekom Würmske glacijacije (11,5-110 ka), što je prikazano na Slici 2.2. (Velić et al., 2011).

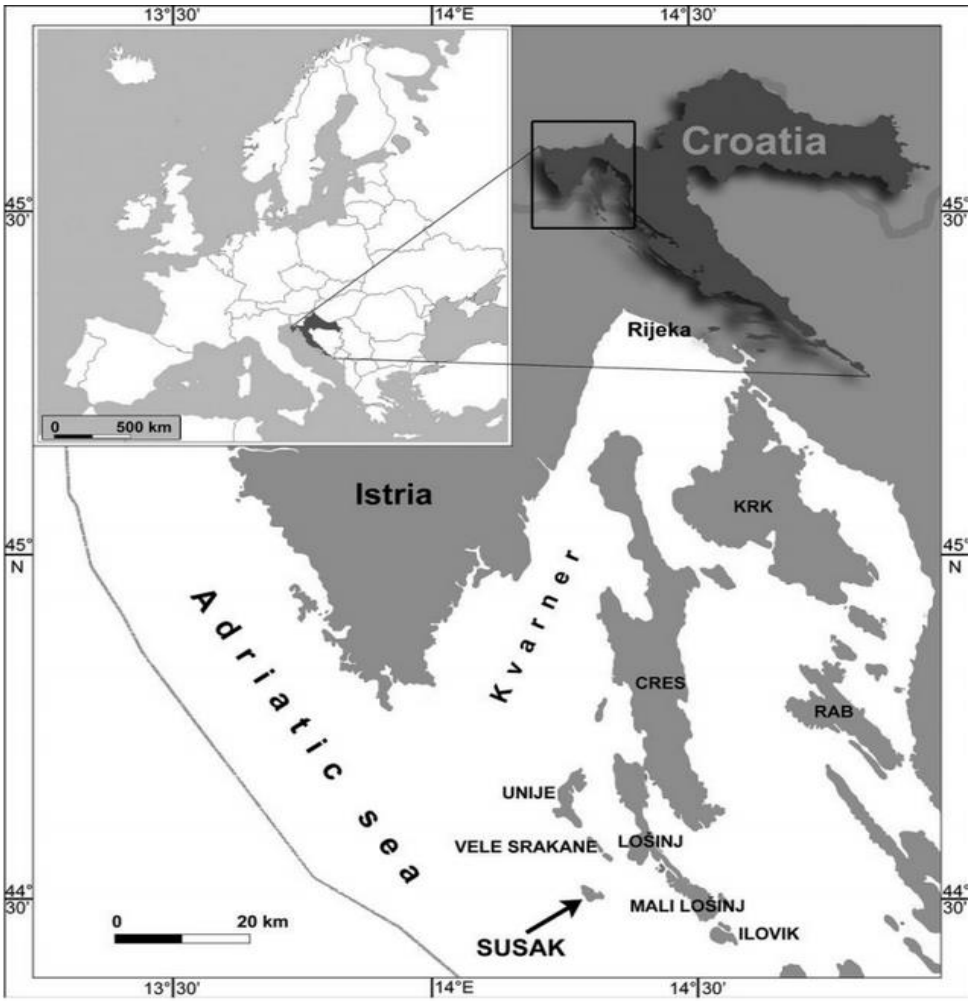


Slika 2.2. Granice Jadranskog mora tijekom Würmske glacijacije (preuzeto iz Velić et al., 2011)

3. Geografski položaj i geološka građa otoka Suska

3.1. Geografski opis

Susak se nalazi u području sjevernog Jadranskog mora. U Kvarnerskom zaljevu predstavlja najudaljeniji otok. Nalazi se južno od Istarskog poluotoka te 7 km jugozapadno od Malog Lošinja. Vrlo je male površine (3,76 km^2), a najviša točka otoka se nalazina 98 metara nadmorske visine (Wacha, 2011). Zajedno sa susjednim otocima Vele Srakane, Male Srakane i Unije odvojen je od kopna u periodu transgresije koja je usljedila nakon pleistocenskih glacijacija (Bognar et al., 2003).



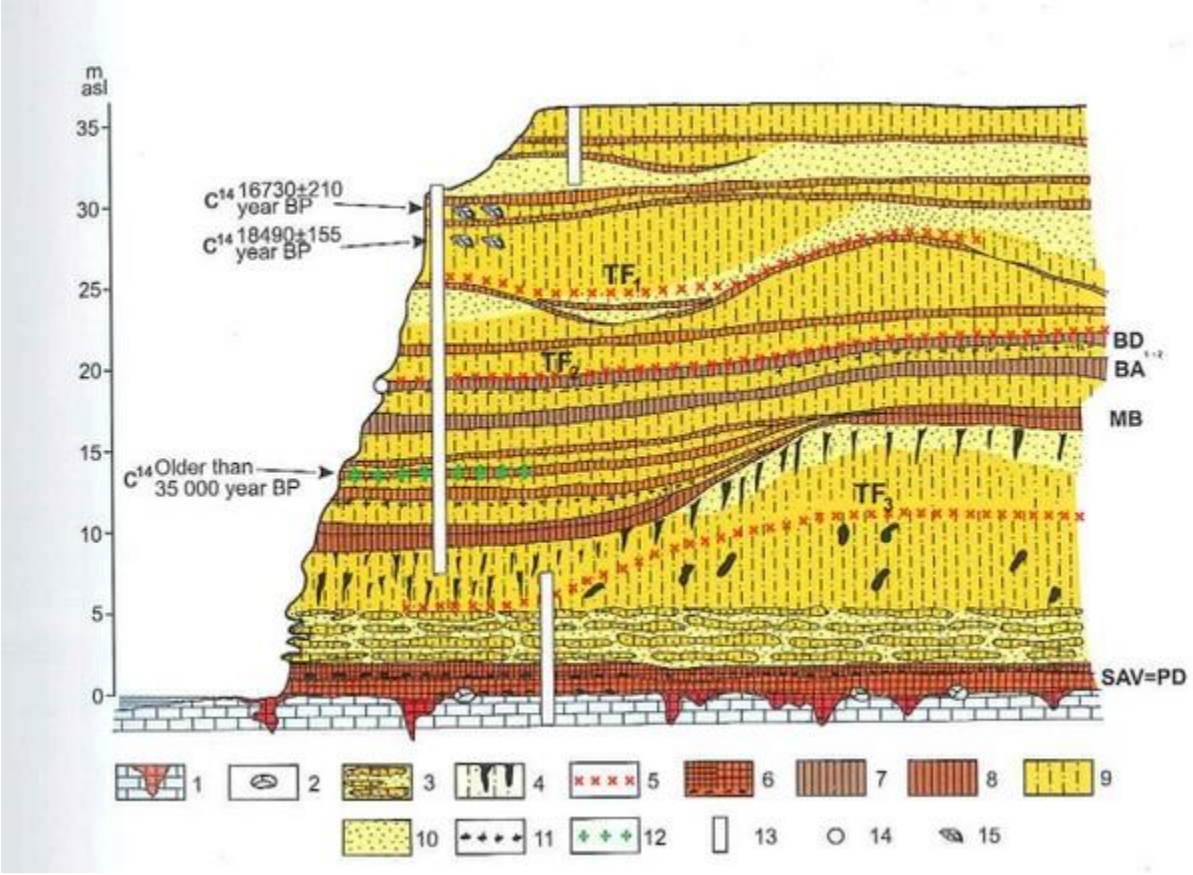
Slika 3.1. Geografski položaj Suska (preuzeto iz Wacha, 2011).

3.2. Geološka građa

Otok Susak pripada Jadranskoj karbonatnoj platformi. Jadranska karbonatna platforma je sačinjena od 8000m debele karbonatne sukcesije starosti srednji perm – eocen (Vlahović et al., 2005). Karbonatna baza otoka je sastavljena od krednih (cenoman-turon) i eocenskih vapnenca. Karbonatna podloga otoka je nagnuta prema istoku, što je karakteristično za tektonske strukture zapadne Istre i vrlo je vjerojatno da su Susak i susjedne Unije njen dio (Mamužič, 1973). Rasjedi u karbonatima su karakterističnog SZ-JI dinaridskog pružanja (Bognar et al., 2003). Transgresivno na karbonatne stijene, naliježu eolski kvartarni sedimenti, dominantno les i pijesak, tvoreći lesne platoe na relativno ravnoj karbonatnoj podlozi. Debljina kvartarnih sedimenata iznosi do 90 m i najveća je na sjevernom djelu otoka. Osim lesnih platoa, česti su tjesnaci, strmice i provalije, obično prorasli vegetacijom.

Slika 3.2. Otok Susak

S obzirom na impresivnu debljinu les-paleotlo sekvenci, otok je detaljno istražen. Prema Coude-Gassen-u (1990) les sa otoka Suska i susjednih otoka potiče iz doline rijeke Po u sjevernoj Italiji. Les je fluvijalnog i fluvijoglacijalnog porijekla i nastao je tijekom pleistocenske marinske regresije transportom iz doline rijeke Po. Prilikom nastanka lesa morska razina u Jadranu bila je otprilike 120 metara niža, a sjeverni Jadran je bio zatvoreni bazen sa velikim donosom fluvijalnog materijala. Cremashi (1987) smatra kako je udubljenje na karbonatnoj platformi omogućilo akumulaciju lesa velike debljine. Klimatske varijacije jasno su vidljive u les-paleotlo sekvencama, gdje su toplija razdoblja predstavljena uglavnom slabo razvijenim smeđe-crvenim paleotlima. Bognar et al. (2003) je definirao i utvrdio granice za 11 slojeva paleotla, 4 sloja pijeska, 13 slojeva lesa te 3 horizonta vulkanske tefre. Pojednostavljeni geološki profil prema Bognar et al. (2003) prikazan je na Slici 3.3.



Slika 3.3. Geološki profil Suska (preuzeto iz Bognar et al., 2003; priredio Schweitzer, 2000).

1. Vapnenci s crvenom glinom 2. Ventifakti 3. Pješčani slojevi s proslojcima pješčenjaka 4. Fini pijesak sa konkrecijama 5. Tefra 6. Crvenkaste gline sa proslojcima $CaCO_3$ 7. Finopjeskoviti les sa finim pijescima 8. Reliktni pedološki horizonti 9. Pjeskoviti les 10. Eolski pijesak 11. Proslojci ugljena

Podlogu otoka čine kredni i eocenski vapnenci, u čijim se pukotinama i kavernama nalazi fosilna *terra rossa,* poligenetsko crvenkasto paleotlo sačinjeno od gline i silta koje je nastalo krajem neogena ili u toplijim i vlažnijim razdobljima kvartara (Wacha, 2011). Identificirana su dva horizonta crvenog paleotla, čija se debljina lateralno mijenja (Slika 3.4). Prema Durnu (2003), *terra rossa* je nastala iz netopivih ostataka vapnenaca i dolomita iz karbonatne podloge u kombinaciji sa eolskom prašinom, vulkanskim materijalom te klastičnim sedimentima koju su na karbonatnu podlogu donešeni različitim mehanizmima transporta. Izražena crvena boja je produkt rubifikacije, pedogenetskog procesa gdje se iz primarnih željezovitih minerala (npr. klorit) nastaju sekundarni željezovi oksidi i oksihidroksidi (ferihidrit i hematit). Rubifikacija je karakteristična za mediteransku klimu i krški teren sa velikom drenažom (Durn, 2003).

Slika 3.4. Karbonatna podloga i crveno paleotlo – početak kvartarne les-paleotlo sekvence

(preuzeto iz Wacha et al., 2011).

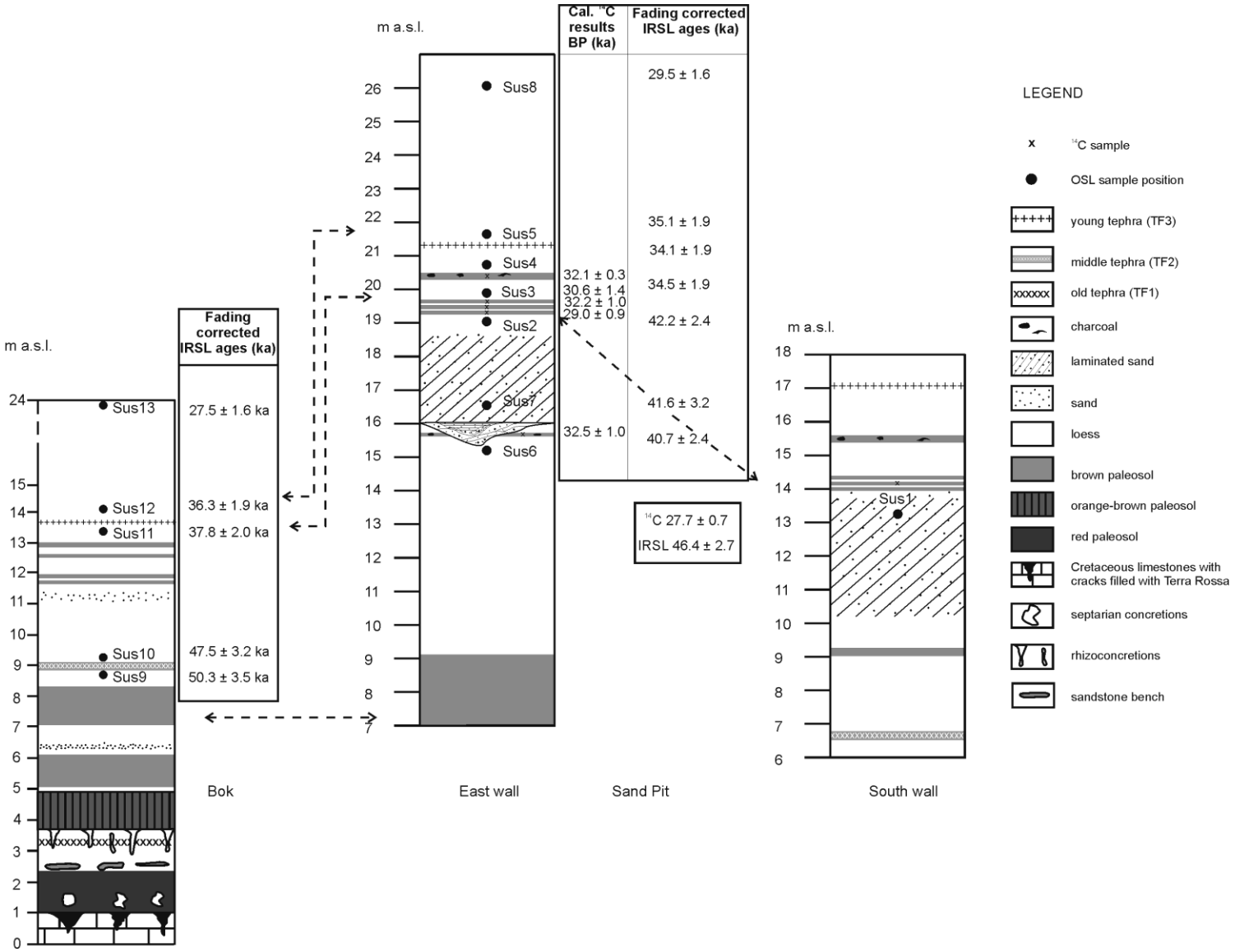
Cremaschi (1990) pretpostavlja da je crveno paleotlo na Susku koje je smješteno neposredno ispod lesa gornjopleistocenske starosti nastalo tijekom zadnjeg interglacijala (Riss-Würm). U crvenom paleotlu su vidljive konkrecije i kalcitne žile, čiji nastanak nije u potpunosti razjašnjen. Prema Mikulčić Pavlaković et al. (2011), konkrecije su rezultat topljenja karbonata u višim djelovima sekvence te njihove akumulacije u slabo propusnim slojevima poput crvenog paleotla. Na crvenim paleotlima nalazi se sloj pjeskovitog lesa koji sadrži litificirane pješčane "grede" u donjem dijelu. Prema Bognar i Zambo (1992), pješčana greda je produkt cirkulacije voda bogatih otopljenim $CaCO_3$ i kristalizacije kalcita na pri vrhu slabo propusnog sloja crvenog paleotla. Zbog znatne razlike u propusnosti dvaju slojeva, greda se rasprostire lateralno te ima oblik ploče. Donji dio les-paleotlo sekvence obilježen je sa tri sloja paleotla, debljine jednog metra, dva smeđe boje te jedno narančaste-smeđe boje. U srednjem dijelu sekvence prisutan je homogeni i laminirani pijesak u formi dina centimetarskih dimenzija (Wacha, 2011). Pijesak je indikator jačeg vjetra i kraćeg transporta. Prijelaz između pijeska i lesa je postepen. U gornjem dijelu sekvence nalaze se brojna smeđa paleotla (Slika 3.4), koja u sebi sadrže horizonte sa fragmentima ugljena (Wacha, 2011.). Prema Bognar-u et al. (2003), ugljen je produkt šumskih požara koji su mogli biti spontani ili uzrokovani ljudskom aktivnošću. U lesnim proslojcima također su prisutna tri sloja tefre, koje je opisala Mikulčić Pavlaković et al., (2011). Slojevi tefre lako su vidljivi na mnogim lokacijama duž otoka. Mineraloškim i geokemijskim analizama utvrđena je dobra korelacijska povezanost proslojaka tefre sa vulkanskom provincijom južne Italije.

Slika 3.5. Horizonti lesa i paleotla (BD1 i BD2, Slika 3.2) u gornjem dijelu sekvence (preuzeto iz Bognar et al., 2003)

Prema pedološkoj karti Republike Hrvatske (Martinović, 2000), tlo na otoku Susku spada u skupinu antropogenih tla, a sastoji se od vitisola i rendzina na eolskim pijescima i pjeskovitom lesu.

Slika 3.6. Vinogradi na antropogenom vitisolu

Određivanjem starosti lesnih formacija i paleotla bavila se Wacha (2011). Koristeći metode luminiscencije (optički i infracrveno stimulirana) te ^{14}C odredila je starosti sedimentacije lesa, paleotla i tefre na nekoliko reprezentativnih profila na otoku. Rezultati ovog diplmskog rada obuhvaćaju određivanje starosti dvaju najmlađih lesnih horizonata koji do sada nisu istraženi, te je za njihovo razumijevanje potrebno prikazati građu i starosti starijih slojeva lesa i paleotla. Slika 3.7. prikazuje do sada istražene sekcije (Bok-1, Bok, East wall, Sand pit, South wall) sa odgovarajućim starostima određenima pomoću luminiscencije i ^{14}C (Wacha, 2011). Najmlađi istraženi les u okviru Wachinih istraživanja nalazi se u sekciji Bok (Sus 13), starosti 27,5±1,6 ka (granica OIS-2 i OIS-3).



Slika 3.7. Istražene sekcije uz naznačene starosti i mjesta uzorkovanja (preuzeto iz Wacha, 2011)

4. Metode istraživanja

4.1. Terenska istraživanja

U svrhu prikupljanja uzoraka i podataka, u travnju 2014. godine organiziran je terenski rad u trajanju od pet dana na otoku Susku. Napravljena je geološka i pedološka prospekcija i uzorkovano je na više mjesta duž otoka. Detaljno su istražena i uzorkovana mjesta koja predstavljaju donji te gornji dio les-paleotlo sekvence.

Predmet ovoga rada je najgornji i najmlađi dio sekvence koji se nalazi na najvišoj poziciji otoka (Slika 4.1). Za odabir lokacije istraživanja ciljano je recentno tlo neporemećeno ljudskom aktivnošću. Kao indikator je odabrana flora, odnosno borova šuma (stabla porodice *Pinaceae*), koja preferentno raste na kiselom i neutralnom tlu. Lokacija istraživanja je nazvana "Svjetionik" (S-1). Na odabranom mjestu je iskopan pedološki profil (jama) do dubine 1,20 m za potrebe opisa i uzorkovanja (horizonti, njihova debljina, boja, broj, izraženost, prijelazi jednog horizonta u drugi; Slika 4.2). Kako bi potvrdili hipotezu o neprisustvu karbonata u tlu, uzorci su nakapani klorovodičnom kiselinom te nije došlo do reakcije, osim u slučaju najnižeg lesnog horizonta (matični supstrat). Nakon što su utvrđeni horizonti tla pristupilo se uzorkovanju. Uzorci su prikupljeni u porušenom stanju (svaki horizont reprezentira jedan uzorak) i pomoću Kubieninih kutija dimenzija 80x60x40 mm (Slika 4.2). Pri tome je naznačen smjer i orijentacija uzimanja uzorka kako bi se očuvao stratigrafski integritet potreban za mikromorfološke analize i izradu preparata. Detaljan opis lokacije uzorkovanja prikazan je u Tablici 4.1, a morfološki opis istraživanog profila u Tablici 5.1. U pedološkoj kutiji (Slika 4.3) vidljivo je kako se pojedini horizonti razlikuju po boji.

Slika 4.1. Lokacija istraživanja “Svjetionik”

Tablica 4-1. - Detaljan opis lokacije uzorkovanja

NAZIV LOKACIJE I OZNAKA PROFILA	**Susak, Svjetionik, S-1**
Datum opisa	9.4.2014.
Koordinate: x, y / **nadmorska visina** (m)	5444516, 4930007 / 82
Reljef	ravan (nagib <1%): zaravan
Ekspozicija	
Mikro reljef	ravno
Pozicija profila u reljefu - skica	Profil je otvoren kao pedološka jama na zaravni u sklopu najvišeg dijela otoka. U blizini (cca 50 m) je bio šumarak dobro razvijenih stabala bagrema.
Korištenje zemljišta (utjecaj čovjeka)	U prošlosti čitava zaravan bila pod vinogradima, a danas i zadnjih desetljeća značajnijeg utjecaja nema.
Vegetacija	- grmlje: patuljasto - kupina i veliko – borovica (*Juniperus*) - trave

Matični supstrat	les
Stjenovitost/kamenitost površine zemljišta (%)	0
Erozija (sada ili u prošlosti)	- u prošlosti: vodom i vjetrom
Stupanj erozije	- blaga (oštećeni površinski horizonti) do umjerena (odneseni površinski horizonti)

Slika 4.2. Pedološki profil “Svjetionik” i uzorkovanje Kubieninim kutijama

Slika 4.3. Uzorci iz pedološke jame u pedološkoj kutiji složeni po horizontima

A – akumulativni humusni horizont

C i C_2 – lesni horizonti zahvaćeni pedogenezom (mlađi)

B_b – zakopani kambični horizont

$2C_k$ – kalkarični lesni horizont (stariji)

Otprilike 200 m dalje od ove lokacije, iza šumarka bagrema, na blago obronačnom terenu višem 5 metara, te prekrivenom travom, kupinom i trstikom, sondiranjem je utvrđena karbonatna rendzina (A-AC-C profil unutar 100 cm) od vrha profila. Na toj je lokaciji (S-2) iskopana prikopka, iz koje je s dubine od 50 cm, iz C(C_2) horizonta uzet samo uzorak za određivanje starosti. Pretpostavka je da se ovdje nije razvilo beskarbonatno tlo zbog jače erozije vjetrom i vodom (u sadašnjosti, ne samo u prošlosti)

Slika 4.4. Lokacija istraživanja "Svjetionik-2", gdje je utvrđen najmlađi les na otoku

4.2. Laboratorijske metode i priprema uzoraka

Prikupljeni uzorci su obrađeni u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGema) te su im dodijeljeni laboratorijski brojevi, 4855-4859 (laboratorijski brojevi su ekvivalentni slijedu horizonata u profilu S-1). Kako su prikupljeni uzorci sadržavali znatan udio vlage, nužno ih je bilo osušiti na zraku. Nakon što su uzorci osušeni, sijani su kroz sito promjera < 2mm. Uzorci su zatim homogenizirani, četvrtani te sameljeni u ahatnom mlinu. Originalni uzorak (< 2mm) koji nije sameljen u ahatnom mlinu korišten je pri analizi mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu.

Osim analiza provedenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, uzorci su analizirani i na Agronomskom fakultetu (fizikalne, kemijske i granulometrijske analize).

Kompletna geokemijska analiza napravljena je u ACME Laboratories u Kanadi.

Starost sedimentacije je određena u Leibniz Institute for Applied Geosciences u Njemačkoj.

Tablica 4-2. - Prikupljeni uzorci i analize kojima su podvrgnuti

	Geo.kem	DCB	OKS	O.K	XRD	CEC+B	pH	$CaCO_3$	Hum	C	Gra	Kz	P	φv	φč	Kv	Mv	OSL
4855	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
4856	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+*
4857	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+*
4858	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
4859	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+**

Geo.kem - geokemijska analiza; DCB - ditionit-citrat-bikarbonat metoda; OKS - oksalatna metoda; O.K - otapanje karbonata; XRD - analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (originalni+teksturni preparati); CEC+B - kapacitet izmjene kationa i stupanj saturacije bazama; pH - određivanje pH (H_2O i KCl); $CaCO_3$ - određivanje udjela karbonata; Hum - određivanje udjela humusa; C - određivanje sadržaja ugljika (organskog i totalnog); Gra - granulometrija; Kz - retencijski kapacitet tla za zrak; P - poroznost; φv - volumna gustoća; φč - gustoća čvrstih čestica; Kv- retencijski kapacitet tla za vodu; Mv - momentalna vlaga; OSL - određivanje starosti pomoću optički stimulirane luminiscencije

* - starost je određena za uzorak ekvivalentan 4856 i 4857, uzet sa lokacije S-2

** - starost je određena za uzorak 4859 + 20 cm (uzorak je uzet pomoću sonde)

4.2.1. Geokemijska analiza

Kompletna geokemijska analiza napravljena je u komercijalnom laboratoriju ACME Analytical Laboratories u Kanadi, te su dobiveni podatci o glavnim elementima, elementima u tragovima te rijetkim zemljama (REE) koristeći metodu induktivne spregnute plazme - atomske emisijske spektrometrije (ICP emission spectrometry) prema propisima AQ200. Dobiveni su podatci o oksidima glavnih elemenata (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, MnO te Cr_2O_3), elemenatima 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) i elementima rijetkih zemalja (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu). Također je i određen gubitak žarenjem (LOI).

U zadnjih nekoliko godina, paleopedologija je napravila znatan pomak iz kvalitativne discipline u kvantitativnu. Upravo stoga, paleopedologija je dobila znatan zamah u istraživanju i klimatskim rekonstrukcijama, proučavanju ishodišta i transfera materijala, intenzitetu trošenja, količini oborina i pedogenezi. Paleotla se mogu analizirati kao cjelovite stijene, kao i većina geološkog materijala već postojećim tehnikama (Sheldon i Tabor, 2009).

Većina geokemijskih funkcija i omjera predložena je od strane Sheldona i Tabora (2009) koji su postavili u omjer određene elemente i objasnili njihovo značenje, te ponudili kvantitativne čimbenike koji indiciraju na određeni pedogenetski proces. Glavnim elementima smatraju se elementi, koji u najvećem postotku formiraju minerale i stijene: Ca, Fe, K, Mg, Na, Al, O, Si te u nešto manjoj količini Mn, P i Ti. U Tablici 4-3. prikazani su geokemijski omjeri i indeksi te pedogenetski procesi na koje upućuju.

Tablica 4-3. Geokemijski omjeri i njihovo značenje u pedogenetskim procesima (prema Sheldonu i Taboru, 2009)

Omjer	Formula	Pedogenetski proces
∑Baza / Al	(Ca+Mg+Na+K) / Al	Hidroliza
Gubitak baza	(Ca+Mg+Na+K) / Ti	Ispiranje
Glinovitost	Al / Si	Hidroliza
Provenijencija	Ti / Al	Acidifikacija
Ispiranje	Ba / Sr	Ispiranje, hidroliza

Ishodište materijala	La/Ce, Sm/Nd, U/Th	Acidifikacija

Nadalje, u kvantificiranju intenziteta trošenja korišteni su CIA (*chemical index of alteration*) predložen od strane Nesbitta i Younga (1982), te CIW (*chemical index of weathering*) prema Harnois (1988):

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

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

Kao pouzdan indikator kemijskog trošenja (prvenstveno hidrolize) korišten je omjer Al/Si. Hidroliza je dominantan proces pri kemijskom trošenju, gdje dolazi do disocijacije H_2O na H^+ te OH^- ione koji sudjeluju u dekompoziciji mineralne strukture i stvaranju sekundarnih minerala. Prema Sheldonu i Taboru (2009), omjer Al/Si je također mjera glinovitosti jer se aluminij nakuplja u mineralima glina, dok će matični silikatni materijal ostati osiromašen sa aluminijem.

Nadalje, pri kvantificiranju intenziteta trošenja pouzdan se pokazao omjer baza i titana. Trošenjem se bazni kationi (Ca, Mg, Na, K) ispiru, dok se titan akumulira. No, materijali sa vrlo malim razlikama u količini titana će pokazivati znatne razlike u procesu pedogeneze. Ovaj pristup daje najbolje rezultate za paleotla razvijenima na vapnencima ili materijale bogate kvarcom (Sheldon i Tabor, 2009).

Vrlo sličnu primjenu ima omjer zbroja baza i aluminija. S obzirom da se aluminij i titan kemijski gledano slično ponašaju tijekom pedogeneze (oboje su rezistentni), oba dva elementa će se pojaviti u znatnoj količini tamo gdje je trošenje bilo najintenzivnije, dok će ostali kationi biti isprani i transportirani.

Omjer Ti/Al reflektira ishodište materijala. Prema Sheldonu i Taboru (2009) oba su elementa relativno imobilna; titan biva uklonjen dominantno fizičkim i mehaničkim trošenjem, a aluminij kemijskim trošenjem. Na mobilnost oba elementa utječe pH, pa bi tako njihov omjer trebao biti konstantan pri neutralnom pH (5,5-8). Pri neutralnom pH, aluminij je malo mobilniji od titana. Oba elementa su najmobilnija pri kiselom pH. Kako niti jedan element neće biti premješten tijekom dijageneze, ovaj omjer je pouzdan indikator izvorišta materijala.

CIA (*chemical index of alteration)* prema Nesbitt i Young (1982) je mjera trošenja feldspata i njihove hidratacije pri čemu nastaju minerali glina (Formula 4-1). Povećani sadržaj gline uzrokovati će povećani sadržaj Al, dok će se količina Ca, K i Na smanjiti. CIA daje najbolje rezultate za silikatne materijale, zbog toga što se u vapnencima nalazi jako mala količina Al te se stoga CIA neće znato mijenjati tijekom pedogeneze.

Maynard (1992) smatr kako zakopavanjem tla ili sedimenta može doći do kalijskog metasomatizma te su stoga predložili da se iz CIA izuzme kalij. Prema tome, predložen je CIW (*chemical index of weathering)* od strane Harnois (1988), istovjetno kao CIA-K prema Maynardu (1992) (Formula 4-2). Sheldon et al. (2002) je ustvrdio dobru povezanost između CIW vrijednosti i prosječne precipitacije, dajući relaciju:

$P = 14{,}265 \times (CIW) - 37.632$ uz $R^2 = 0{,}73$ (4-3)

gdje je P prosječna godišnja precipitacija u mm, a R^2 pouzdanost. Stoga, CIW se smatra dobrim indikatorom paleoklimatskih uvjeta.

Nadalje, Sheldon et al. (2002) je uočio povezanost geokemijskog sastava tla i srednje godišnje temperature, te je dao relaciju:

$T(^{o}C) = -18{,}5 \times S + 17{,}3$ uz $R^2 = 0{,}37$; $\sigma = \pm 4{,}4\ ^{o}C$ (4-4)

S – salinizacija; (K+Na)/Al

Alkalni elementi (K i Na) tipično se nakupljaju u pustinjskim ili aridnim područjima, tako da će tla sa višim vrijednostima salinizacije rezultirati nižim vrijednostima srednje godišnje temperature.

Elementi u tragovima mogu različitim pedogenetskim procesima biti izgubljeni ili sadržani u tlu, pa se stoga njihovi omjeri često koriste u kvantificiranju intenziteta trošenja, ispiranja ili pri određivanju ishodišta materijala. Najčešće korišteni omjer je Ba/Sr, koji indicira ispiranje tijekom pedogeneze (Sheldon i Tabor, 2009). Oba elementa su sličnog atomskog radiusa i kemijskog afiniteta, ali je stroncij znatno više topiv, pa će stoga biti i lakše ispran (Vinogradov, 1959). Jako drenirana tla će imati niži Ba/Sr omjer pri vrhu profila, dok će u dubljim djelovima taj omjer rasti ako je prisutan B horizont (Sheldon, 2006). Glavni problem predstavlja vrlo mala količina u kojoj se barij i stroncij javljaju, te se relativno male razlike u njihovom omjeru mogu protumačiti kao značajne razlike u intenzitetu ispiranja.

Sheldon i Tabor (2009) predložili su i omjer U/Th kao potencijalni indikator ishodišta materijala. Uran i torij su relativno imobilni tijekom trošenja, osim u ekstremnim slučajevima (Li, 2000). U slučaju da pedogeneza nije intenzivna i ako nije prisutan značajan redoks gradijent u tlu, omjer urana i torija bi trebao biti konstantan.

4.2.2. Kapacitet adsorpcije kationa istupanj saturacije bazama

Kapacitet adsorpcije kationa (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) određeni su prema HRN ISO 11260 (2004). CEC (*Cation Exchange Capacity*) tla je negativan naboj čestica tla koji nastoji vezati pozitivne katione sprečavajući njihovo izluživanje. Negativni naboj tla je rezultat izomorfne zamjene u filosilikatima ili disocijacije organskih spojeva. Razlikuju se permanentni i varijabilni naboji. Permanentni naboj ovisi o valenciji i prirodi iona. Varijabilni naboj ovisi prvenstveno o pH reakciji i relaciji čvrsta faza tla – otopina tla te svim njihovim parametrima. Raspon sadržaja izmjenjivih kationa u tlu je različit. Uobičajeni kationi su: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Organska tvar i većina glina ima visok CEC, dok pijesak ima nizak. On je najviši u horizontu gdje se akumulira organska tvar ili na vrhu B horizonta gdje je sadržaj glina najveći. Izražava se u miliekvivalentima na 100g suhog izmjenjivača (meq/100g) ili cmol/kg.

4.2.3. Analiza željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu

DCB (ditionit-citrat-bikarbonat) metoda, prema Mehra i Jackson (1960), se koristi za otapanje željeznih oksida i hidroksida u tlu. Ditionit $[S_2O_4]^{-2}$ reducira željezne katione (Pansu et al., 2006) i tako otapa kristalizirane željezne okside (hematit, getit), nekristalizirane (ili loše kristalizirane) željezne okside (npr. ferihidrit i švertmanit), organske komplekse željeza i aluminija te manganske okside. Pri otapanju su korišteni sljedeći reagensi:

1. 0,3M otopina Tri-natrij-citrat-2hidrata($C_6H_5Na_3O_4 \times 2H_2O$) (M=294,1 g/mol)

2.1M otopina natrij-hidrogenkarbonata ($NaHCO_3$) (M=84,1 g/mol)

3. dvije odvage 0,5g natrij-ditionita (NaS_2O_4)

Izvaže se 1g osušenog i uprašenog uzorka te se stavlja u 100 ml kivetu. Uzorku se dodaje 40ml 0,3M otopina tri-natrij-citrat-2hidrata; 10ml 1M otopina Na-hidrogenkarbonata. Kiveta se tada grije na 80°C. Nakon 15 minuta, dodaje se 0,5 g Na-ditionita te se uzorak miješa idućih 15 minuta, te mu se opet dodaje 0,5 g Na-ditionita i postupak se ponavlja sve

dok uzorak ne poblijedi. Kiveta se nakon toga hladi, te centrifugira 5 minuta na 3000 okretaja, a bistra otopina se odlijeva u zasebne kivete ili tikvice.Uzorak koji se zalijepi na stijenke kivete, treba dispergirati i prenijeti na odvagani filter papir. Postupak ispiranja i centrifugiranja se ponavlja 3 puta.

4.2.4. Analiza željeza i mangana topivih u oksalatu

Oksalatna metoda se koristi za otapanjeloše kristaliziranih željeznih i manganskih oksida, prvenstveno aktivnih formi slobodnog željeza poput ferihidrita i organski vezanog željeza (Torrent et al., 1992). U kombinaciji sa DCB metodom pruža podatke o genezi tla. Priprema uzoraka obavlja se u mraku (foto-laboratorij) jer na svjetlu dolazi do brze redukcije te do otapanja spojeva dobro kristaliziranih spojeva. Pri pripremi korišteni su sljedeći reagensi:

1. $H_2C_2O_4$ (kruta tvar)

2. $(NH_4)_2C_2O_4$(kruta tvar)

Izvaže se 2g uprašenog uzorka te se stavlja u 100ml neprozirnu poli bočicu. Uzorku se dodaje 50 ml otopine oksalne kiseline i amonijevog oksalata, uzorak se trese na tresilici 2 sata, te se zatim filtrira na filter papiru plava vrpca koji je prethodno izvagan. Proces je potrebno izvoditi u mraku. Filtrat se skuplja u odmjernu tikvicu od 100ml, te se nadopuni destiliranom vodom do marke.

Svi uzorci su pripremljeni u 3 paralele. Sadržaj otopljenog željeza i mangana određen je pomoću AAS (*Atomic apsorbtion spectrometry,* Perkin Elmer AAnalyst 700).

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

Selektivno otapanje karbonata napravljeno je na uzorku 4859, na frakciji < 2 mm. Terenskim testom (nakapavanje sa HCl) se utvrdilo da u ostalim uzorcima karbonati nisu prisutni, što je potvrdila kemijska analiza. Uzorak 4859 je otapan u pH 4,5 NaOAc/HAc kako bi se otopili samo vapnenac i dolomit, dok bi u jačim kiselinama bili otopljeni i drugi minerali.

4.2.6. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Mineraloškom analizom rendgenske difrakcije na prahu analizirani su svi uzorci sa lokacije "Svjetionik". Rendgenogrami su snimljeni Phillipsovim difraktometrom, sa Cu$K\alpha$ zračenjem. Osim originalnih uzoraka (< 2mm), snimljeni su teksturni (orijentirani) preparati na kojima se nalazi frakcija reda veličine < 2μm za određivanje minerala glina. Frakcija < 2μm je vađena iz cilindra. Teksturni preparati pripremljeni su na keramičkim pločicama (Φ=12 mm), kroz koje prolazi uzorak u suspenziji. Za određivanje minerala glina teksturni preparati su tretirani na sljedeći način:

- Saturacija sa Mg i K
- Tretman sušenjem na zraku
- Solvatacija u glicerolu
- Tretman sa dimetil-sulfatom (DMSO)
- Solvatacija u etilen-glikolu
- Tretman žarenjem na 300 ºC
- Tretman žarenjem na 550 ºC
- Otapanje u HCl 1:1

Kako bi odredili orijentacionu količinu kvarca, plagioklasa, feldspata, klorita i kaolinita napravljena je semikvantitativna analiza. Semikvantitativni udjeli kvarca, plagioklasa i feldspata izračunati su pomoću baždarnih pravaca za karakteristične difrakcijske maksimume. Pri izračunu su također korišteni podatci o glavnim elementima iz geokemijske analize.

4.2.7. Fizikalno-kemijska analiza tla

Fizikalno-kemijska analiza tla provedena je u Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Na svim uzorcima je određena vrijednost pH s H_2O i KCl (HRN ISO 10390, 2005). Sadržaj kalcijevog karbonata određen je prema HRN ISO 10693 (2004). Određivanje sadržaja karbonata u tlu se temelji nadjelovanju HCl kiseline pri čemu se oslobađa CO_2:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Volumen oslobođenog CO_2 mjeri se u graduiranoj cijevi kalcimetra, te se preračunava u volumni % $CaCO_3$. U pedološkoj praksi se najviše koristi Scheiblerov kalcimetar. Ovisno o postotku karbonata u tlu se razlikuju tlakoja sadržavaju:

< 10 % $CaCO_3$ - slabo karbonatna

10 - 30 % $CaCO_3$ - srednje karbonatna

≥ 30 % $CaCO_3$ - jako karbonatna.

Sadržaj humusa je utvrđen prema Tjurinu (Škorić, 1986). Humus je visokomolekularni kompleksni produkt nastao reakcijama polimerizacije i kondenzacije iz mrtve organske tvari, uz sudjelovanje mikroorganizama. Dakle, on je produkt ne samo razgradnje, nego i sinteze međuprodukata koji nastaju prilikom razgradnje organske tvari. Humus utječe na fizikalne i kemijske značajke tla, na mikrobiološku aktivnost, a predstavlja i izvor hranjiva za biljke. Interpretacijske vrijednosti za količinu humusa u tlu (po Gračaninu) su: < 1 % - vrlo slabo humozno tlo; 1 - 3 % – slabo humozno tlo; 3 - 5 % – dosta humozno tlo; 5 - 10 % - jako humozno tlo i 10 % je vrlo jako humozno tlo.

Dalje je na uzorcima određena momentalna vlaga (Mv) uzorka i to tako da se od mase momentalno vlažnog tla oduzme masa apsolutno suhog tla, a dobivena vrijednost izražava se u masenim ili volumnim postotcima.

Retencijski kapacitet vode u tlu (Kv) određen je po Gračaninovoj metodi. Pretpostavka je da tlo zadržava vodu u sebi i to energijom čvrste faze i svojih pora (tzv. opnena i kapilarna voda). Na terenu se uzimaju cilindri nenarušenog uzorka. Nenarušeni uzorci se osuše i izvažu.

Zatim se tlo natopi vodom i ponovo izvaže. Količina vode u tlu se određuje na temelju razlike težina vlažnog i suhog uzorka. Dobivena vrijednost se izračuna na temelju poznatog volumena tla u cilindru (obično 100 cm^3) pa su jedinice u kojima se izražava ova vrijednost volumni postotci (% vol). Prema Gračaninu, retencijski kapacitet tla za vodu može se interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo malen < 25 % vol; malen 25 - 35 % vol; osrednji 35 - 45 % vol; velik 45 - 60 % vol i vrlo velik > 60 % vol (Gračanin, 1946; 1947; 1951).

Na uzorcima su određene volumna gustoća i gustoća čvrstih čestica. Volumna gustoća (φv) predstavlja omjer mase šupljkavog suhoga tla (sušenog na 105 °C) i poroznog volumena koje to tlo ima u prirodnom, nenarušenom stanju. Volumna gustoća se izražava u g/cm^3 .

Gustoća čvrstih čestica (φč) predstavlja omjer mase suhoga tla i neporoznog volumena koje to tlo ima, dakle volumena samo čvrstih čestica tla (mineralnih i organskih) bez zraka. Podatak o gustoći čvrstih čestica služi za izračunavanje poroznosti tla, a također daje informaciju o petrografskom sastavu te odnosu mineralnog i organskog dijela tla. Gustoća čvrstih čestica određuje se piknometarskom metodom u inertnoj tekućini: vodi, alkoholu ili ksilolu, a izračunava se iz odnosa količine tla i volumena istisnute tekućine. Gustoća čvrstih čestica se izražava u g/cm^3 .

Ukupni porozitet tla ili ukupni sadržaj pora u tlu (P) predstavlja zbroj svih šupljina u tlu bez obzira da li su one ispunjene zrakom ili vodom. On se izračunava iz gustoće volumne (φv) i gustoće čvrstih čestica (φč). Ukupna poroznost tla se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo porozna tla > 60 % vol; porozna tla 45 - 60 % vol; malo porozna tla 30 - 45 % vol i vrlo malo porozna tla < 30 % vol.

Retencijski kapacitet tla za zrak (Kz) predstavlja količinu zraka u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv). Kz se izračunava iz razlike ukupnog sadržaja pora (P) i retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv). Retencijski kapacitet tla za zrak (Kz) se može interpretirati prema sljedećim graničnim vrijednostima: vrlo mali < 4 % vol; mali 4 - 8 % vol; osrednji 8 – 12 % vol; velik 12 – 16 % vol i vrlo velik > 16 % vol.

4.2.8. Određivanje starosti sedimentacije pomoću optički stimulirane luminiscencije

Starost sedimentacije je određena u Leibniz Institute for Applied Geosciences u Njemačkoj, metodom infracrveno stimulirane luminescencije (IRSL). Metoda se temelji na mjerenju kumulativnog efekta prirodne radijacije na kristalne strukture minerala. Osnovni princip je taj da će veći broj zarobljenih elektrona ili oštećenja na kristalnog rešetci značiti da je sediment bio duže izložen radijaciji (Walker, 2005), pa se stoga metoda koristi za određivanje starosti sedimentacije, tj. zadnjeg izlaganja sunčevoj svjetlosti. Dva najpogodnija minerala za određivanje starosti optički stimuliranom luminescencijom su kvarc i feldspati. Starost sedimentacije određena je izrazom:

$$\textbf{Starost [a]} = \frac{\boldsymbol{De}\ [\boldsymbol{Gy}]}{\boldsymbol{Dr}\ [\frac{\boldsymbol{Gy}}{\boldsymbol{a}}]} \qquad \textbf{(4-5)}$$

a – godine

Gy – gray [SI]; absorpcija jednog džula energije zračenja po kilogramu mase

De – *equivalent dose*; mjera izloženosti radijaciji

Dr – *dose rate;* godišnja doza kojoj je okolni sediment izložen (radioaktivni raspad i kozmičko zračenje)

Sva mjerenja su izvršena na automatskom Risø TL/OSL-DA15 uređaju, sa $^{90}Sr/^{90}Y$ beta izvorom. Zrna feldspata su stimulirana infracrvenom diodom a luminiscencijski signal je detektiran u valnoj duljini plave boje pomoću kombinacije filtera Schott BG39/Corning 7-59.

5. Rezultati

5.1. Rezultati terenskih istraživanja

Detaljan opis morfoloških karakteristika profila "Svjetionik" prikazan je u Tablici 5.1.

Tablica 5-1. - Morfološke karakteristike profila "Svjetionik"

OZNAKA PROFILA: S-1							
Oznaka horizonta							
1. A	**2. C**	**3. C_2**	**4. B_b**	**5. $2C_k$**	**6.**	**7.**	**8.**
Dubina horizonta (cm)							
0-5	5-37	37-65	65-100	100-120 (220)*			
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**	
1	1	4	1	2			
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**	
3	?	2 **	1				
Trenutna vlaga tla **1**. jako suho **2**. suho **3**. malo vlažno **4**. vlažno **5**. mokro **6**. jako mokro							
4,3	4,3	4,3	3	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	2	2 ***	-	-			
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							
8	8	8	3	8			
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							
-	-	-	2,3	-			
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)							
-	-	-	2	-			
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							
-	-	-	2(?)	-			

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	1	1	2	1			
Cementiranost / zbijenost sloja tla – priroda (agens) **1.** CaCO3 **2.** Si **3.** Fe **4.** Fe-Mn **5.** Fe-SOM **6.** glina **7.** mehaničkozbijanje **8.** oranje **9.** drugo/nepoznato							
-	-	-	4,6	-			
Poroznost - Zastupljenost pora većih od 2 mm (broj po dm kvadratnom) **1**. Nema (0) **2**. vrlo malo (1-2) **3**. malo (2-5) **4**. dosta (5-20) **5**. puno (>20)							
2,3	3	3	1,2	1,2			
Znakovi biološke aktivnosti **1.** artefakti **2.** krotovine **3.** kanali (sisavci, gliste, insekti) **4.** karbonizacija **5.** ostalo **6.** nema							
3	1,3	1,3	-	-			
Korijenje - promjer (mm) **1**. vrlo sitni (<0.5) **2**. sitni (0.5-2) **3**. srednji (2-5) **4**. veliki (>5) **5**. svi							
1,2,3	1,2,3	1,2	1,2	1,2			
Korijenje <2mm / >2mm – zastupljenost (br. po dm^2) **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)							
4	4	3	2	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				4			
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				4			
Tip sekundarnih karbonata **1.** konkrecije (tvrđe 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			
Boja matriksa **Kontrast boje r. k. u odnosu na matriks** *(USDA 2002)* **- 1**. slabo izražen **2**. izražen **3**. jako izražen							
suho: **vlažno:** 7,5YR 3/2 **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** 10YR 4/3 **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** 10YR 4/2 **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** 7,5YR 2,5/3 **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** 2,5Y 6/4 **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** **kontrast:**	**suho:** **vlažno:** **kontrast:**
Redoksimorfna obilježja (RMF) – vrsta *(USDA 2002)* **** **1**. reducirani matriks (chroma ≤2, reakcija na dipiridil) **2**. redoks deplecije (value ≥4, chroma ≤2) gline ili Fe **3**. redoks koncentracije							
-			3	3			
Redoks koncentracije – vrsta *(USDA 2002 – moja modifikacija)* **1**. Fe mase (value i chroma >4) **2**. Fe-Mn mase (value i chroma >2 i ≤4) **3**. Mn mase (value i chroma ≤2) **4**. nodule/konkrecije Fe **5**. nodule/konkrecije Mn **6**. sve							
-			2	2			

Redoks koncentracije – veličina (mm) **1**. vrlo sitne (<2) **2**. sitne (2-6) **3**. srednje (6-20) **4**. velike (>20) **5**. sve					
-	1,2	1,2			
Redoks koncentracije – oblik **1**. zaobljene **2**. izdužene **3**. plosnate **4**. nepravilne **5**. angularne					
-	1,4	1,4			
Redoks koncentracije – 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	5	3			
RMF – granica u odnosu na matriks tla **1**. oštra (unutar 0.5 mm) **2**. jasna (unutar 0.5-2 mm) **3**. difuzna (unutar 2 ili više mm)					
-	1,2,3	1,2,3			
DODATNE NAPOMENE * profil otvoren do 120 cm, sondirano još do 200 cm - homogen lesni materijal čitavom dubinom ($2C_k$) ** granica između C_2 i B_b je više nakošena nego valovita te upućuje na blago obronačni paleoreljef *** artefakti: sitni i rastrošeni fragmenti cigle i metala, jedna veća krhotina alohtonog vapnenca **** RK relativno obilne, ali slabo uočljive okom (slab kontrast u odnosu na tamni B_b, i slaba izraženost u $2C_k$, gdje se često radilo o zonama akumulacije, a ne o masama)					
KLASIFIKACIJA TLA: rendzina na lesu, nekarbonatna, duboka, s reliktnim kambičnim horizontom u podlozi te tipičnim lesom ispod njega					

U Tablici 5.1 prikazane su morfološke karakteristke profila S-1. Sklop profila A-C-C_2-B_b-$2C_k$ sugerira da je istraženo tlo poligenetsko, sačinjeno od dva lesna horizonta: C (C_2) te $2C_k$, horizonta paleotla B_b te recentnog površinskog horizonta A. Prijelazi između horizonata su uglavnom oštri ili izraziti, osim između C_2 i B_b gdje je prijelaz difuzan. U trenutku opisivanja profila svi horizonti su bili malo ili srednje vlažni. U C(C_2) horizontu pronađena je vrlo mala količina artefakta: sitni fragmenti cigle i metala, te krhotina alohtonog vapnenca. Jedino je u horizontu B_b uočena umjereno izražena struktura (strukturni agregati veličine 1-5 mm), stoga jedino taj horizont možemo smatrati paleotlom, dok je u ostalim horizontima materija nevezana. Cementiranost u horizontu B_b prouzrokovano je glinom te Fe i Mn. U svim horizontima uočena je značajna količina korijenja, raspona veličine 0,5 do 5 mm (smanjuje se sa dubinom). Također, uočeni su znakovi biološke aktivnosti (kanali od glista). Terenskim testom sa 10% HCl utvrđeno je značajno prisustvo sekundarnih karbonata sitnih dimenzija u horizontu $2C_k$ (pseudomiceliji, konkrecije i praškaste disperzije). U horizontima

B_b i $2C_k$ uočena su redoksimorfna obilježja u obliku redoks koncentracija Fe i Mn. Redoks koncentracije su sitnih dimenzija, nepravilnog i zaobljenog oblika, te ih je u B_b znatno više nego u $2C_k$.

5.2. Rezultati laboratorijskih istraživanja

5.2.1. Rezultati geokemijske analize

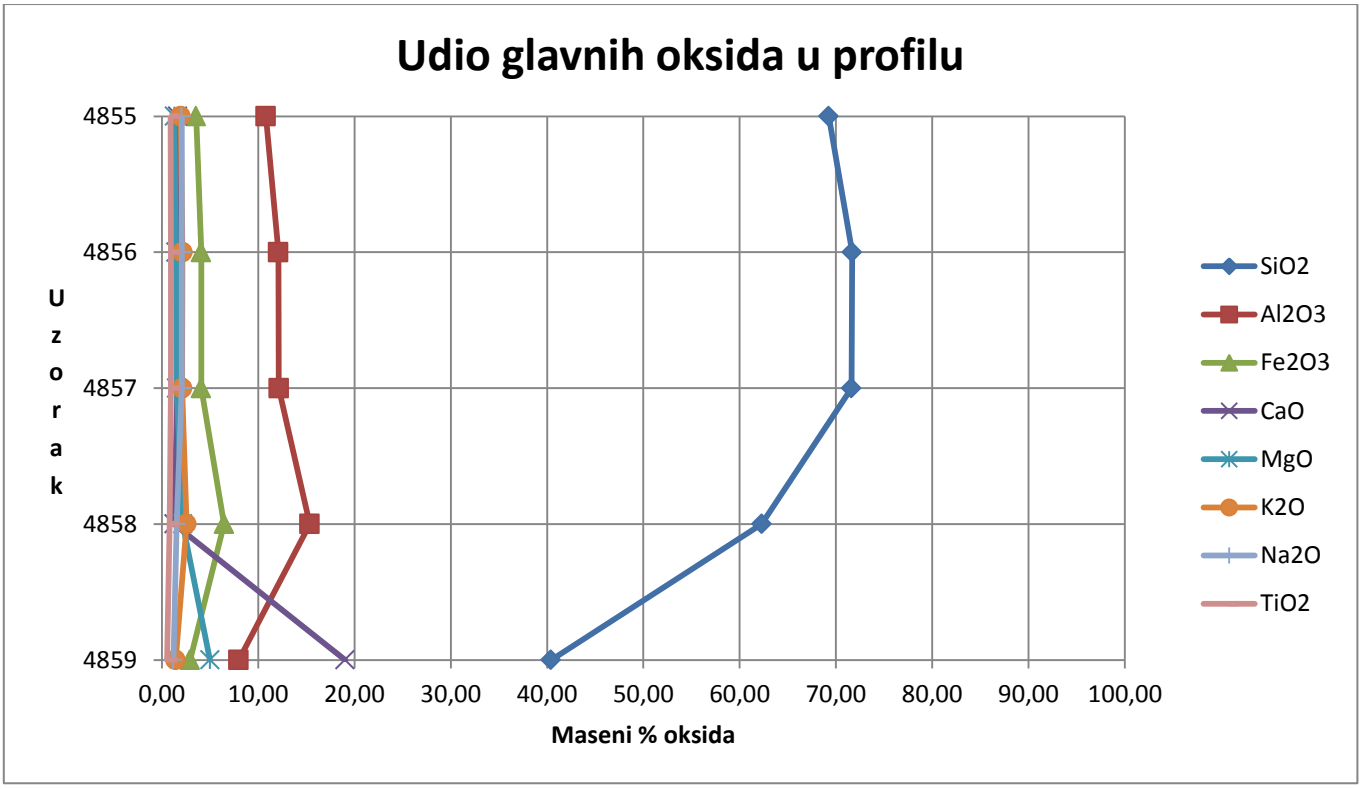
U Tablici 5-2. prikazani su rezultati geokemijske analize, te u Tablici 5-3. omjeri elemenata i geokemijske funkcije. Iako su pri računanju geokemijskih funkcija korišteni samo određeni oksidi i elementi, prikazani su rezultati kompletne geokemijske analize.

Tablica 5-2. - Udio glavnih elemenata (tež. %), elemenata u tragovima i REE (ppm) u uzorcima

	4855	**4856**	**4857**	**4858**	**4859**
SiO_2	69,25	71,65	71,61	62,29	40,41
Al_2O_3	10,97	12,08	12,13	15,35	7,96
Fe_2O_3	3,54	4,08	4,08	6,46	2,92
MgO	1,30	1,47	1,53	2,17	4,99
CaO	1,63	1,51	1,59	1,26	19,03
Na_2O	2,05	2,07	2,06	1,52	1,18
K_2O	1,95	2,13	2,10	2,54	1,41
TiO_2	0,88	0,92	0,92	0,80	0,53
P_2O_5	0,11	0,08	0,08	0,09	0,10
MnO	0,08	0,09	0,09	0,13	0,06
Cr_2O_3	0,015	0,017	0,015	0,020	0,010
LOI (%)	8,0	3,7	3,6	7,1	21,2
Ni	35	46	40	80	30
Sc	10	11	11	16	8
Ba	316	323	326	354	228
Co	7,5	10,1	9,8	15,5	7,6
Cs	3,3	3,6	3,9	6,7	3,3
Ga	10,4	13,8	12,3	16,3	7,8
Be	1	<1	3	2	2
Sr	141	137	136	114	210

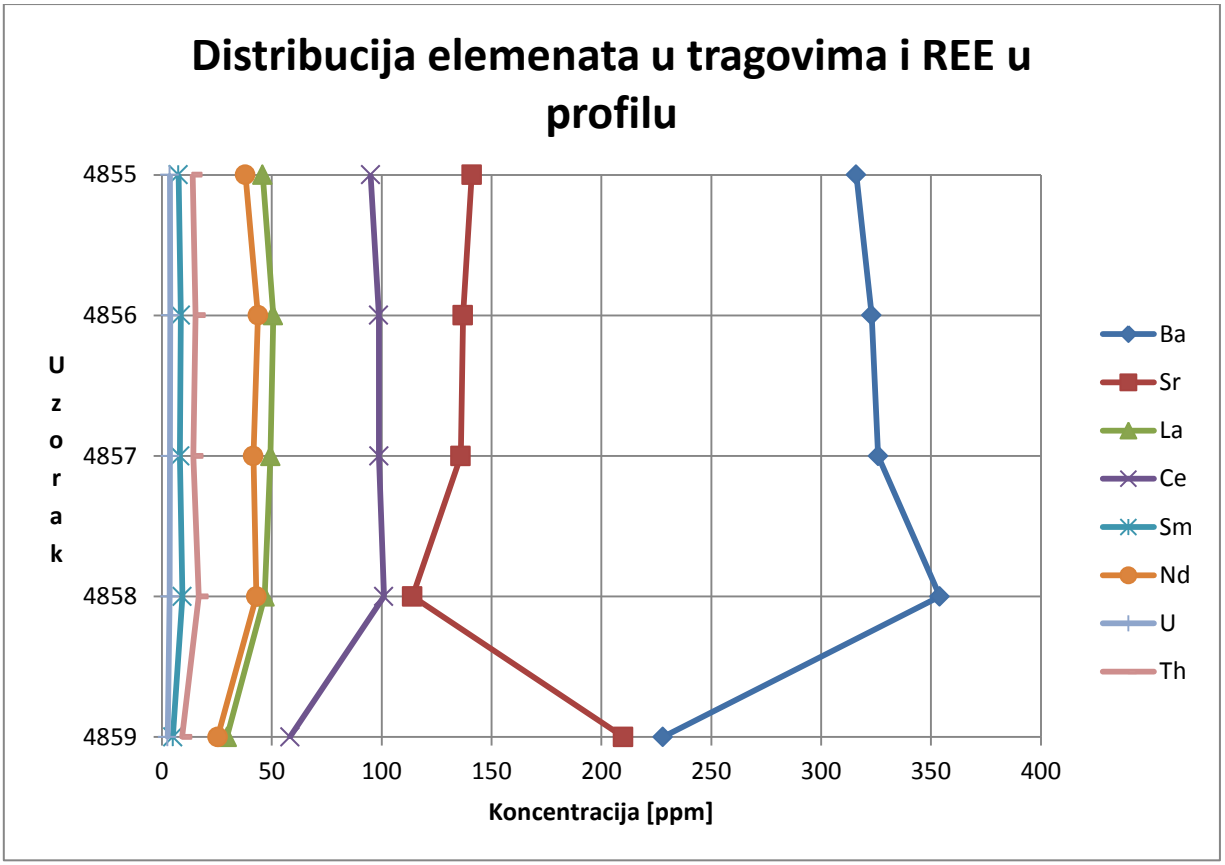
La	45,8	50,6	49,4	46,8	29,6
Ce	95	98,7	98,8	101	58,3
Sm	7,52	8,55	8,18	9,28	5,01
Nd	38	43,7	41,6	43	25,4
Hf	14,5	14,9	14,7	11,2	7,6
Nb	14,5	15,2	15,1	14,0	8,9
Rb	76,3	86,4	82,9	114,2	56,1
Sn	3	3	3	3	2
Th	13,9	15,3	14,3	16,7	9,2
U	3,6	3,8	3,7	3,5	2,3
Ta	1,2	1,2	1,2	1,3	0,7
V	64	76	73	109	53
W	1,9	2,5	2,1	2,9	1,3
Zr	34,2	37,6	38,0	44,1	26,0
Mo	0,2	0,3	0,3	0,5	0,4
Cu	182,5	81,2	21,3	23,4	7,3
Pb	12,7	11,0	10,0	20,4	7,3
Zn	47	43	41	66	29
As	5,8	7,2	7,3	16,1	6,6
Cd	0,1	0,1	<0,1	0,2	0,1
Sb	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Au (ppb)	1,1	1,1	0,9	8,9	<0,5
Hg	0,05	0,02	0,04	0,04	0,02

LOI – gubitak žarenjem (%)



Slika 5.1. Udio glavnih oksida u profilu (mas. %)

Vidljivo je da je u svim uzorcima najzastupljeniji SiO_2 čiji udio se smanjuje sa dubinom. Drugi po zastupljenosti je Al_2O_3, sa očekivano najvišom koncentracijom u uzorku 4858 (B_b horizont) koji sadrži znatan udio minerala glina. Gotovo identičan trend pokazuje i distribucija Fe_2O_3, također sa maksimumom u 4858. U znatno manjim udjelima i uskim rasponima vrijednosti pojavljuju se K_2O, Na_2O i TiO_2 (<3%). MgO i CaO također su prisutni u malim udjelima, osim u uzorku 4859 ($2C_k$ horizont) gdje je prisutna znatna količina karbonata (vapnenca i dolomita).



Slika 5.2. Distribucija elemenata u tragovima i REE u profilu

Najzastupljeniji element u tragovima je Ba, sa otprilike konstantnim koncentracijama u svim horizontima osim u $2C_k$, gdje dolazi do drastičnog pada. U zrcalnom trendu u odnosu na Ba pojavljuje se Sr, sa maksimumom u $2C_k$. Treći po zastupljenosti je Ce, a slijede La, Nd, Th, Sm i U. Vidljiv je jasan trend konstantne koncentracije po dubini sve do uzorka 4859, gdje se svi elementi osim Sr nalaze u minimalnoj koncentraciji.

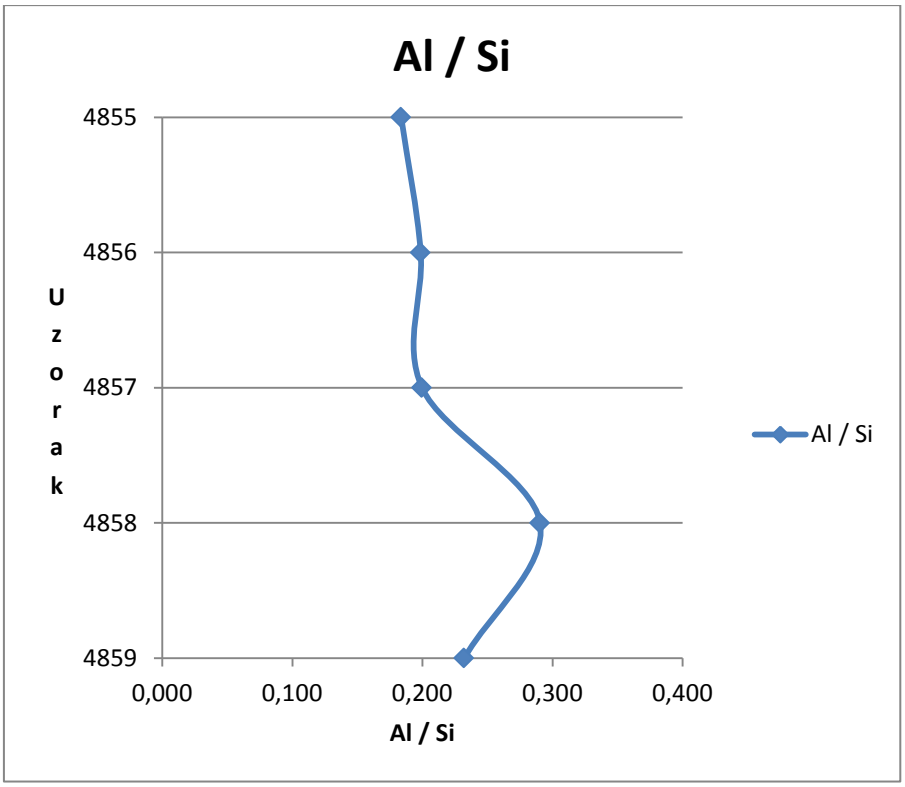
Prije računanja geokemijskih indeksa i omjera, potrebno je glavne elemente koji su izraženi kao maseni udio (w%) oksida pretvoriti u molarni sadržaj po masi uzorka (hmol/kg), gdje se maseni udio (w%) za okside, tj. ppm za elemente u tragovima dijeli sa molarnom masom. Pri tome, preferira se molarni ekvivalent elementa a ne oksida elementa (npr. Ca umjesto CaO, Na umjesto Na_2O). Geokemijski omjeri (Sheldon i Tabor, 2009) prikazani su u Tablici 5-3.

Tablica 5-3. - Geokemijski omjeri

	Al/Si	Ti/Al	∑Baza/Al	∑Baza/Ti	CIA	CIW	Ba/Sr	La/Ce	U/Th	Sm/Nd
4855	0,184	0,031	0,798	25,574	60,805	69,001	1,430	0,486	0,351	0,190
4856	0,199	0,029	0,740	25,410	63,069	71,686	1,504	0,517	0,337	0,188
4857	0,200	0,029	0,745	25,693	63,087	71,532	1,529	0,504	0,351	0,189
4858	0,290	0,020	0,595	29,864	70,619	80,828	1,981	0,467	0,284	0,207
4859	0,232	0,025	3,402	133,55	27,737	29,293	0,693	0,512	0,383	0,189

∑Baza = Ca+Na+K+Mg

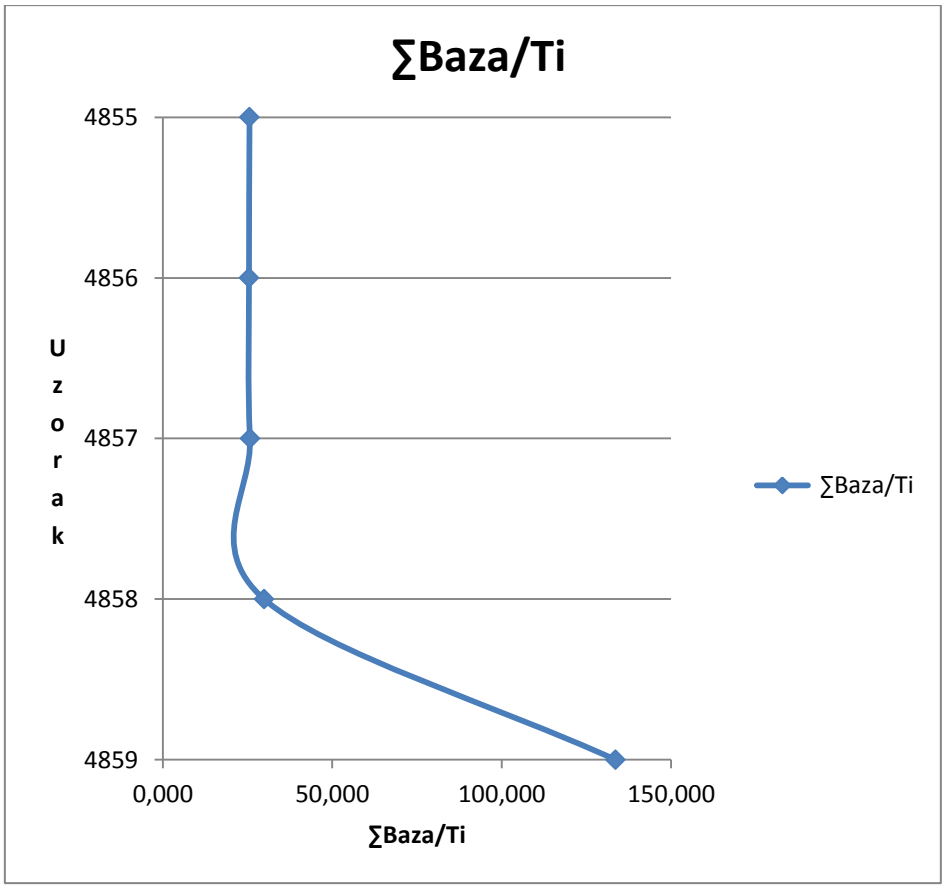
Kao pouzdan indikator kemijskog trošenja (prvenstveno hidrolize) korišten je omjer Al/Si. Distribucija Al/Si po dubini prikazana je na Slici 5.3.



Slika 5.3. Omjer Al/Si

Minimalna vrijednost Al/Si se nalazi u uzorku 4855 (0,184) a maksimalna u uzorku 4858 (0,290) što je u skladu sa očekivanjima. Naime uzorak 4858 sadrži najveću koncentraciju glinovitih materijala koji su bogati aluminijem pa je i za očekivati da je omjer Al/Si najveći u Bb horizontu.

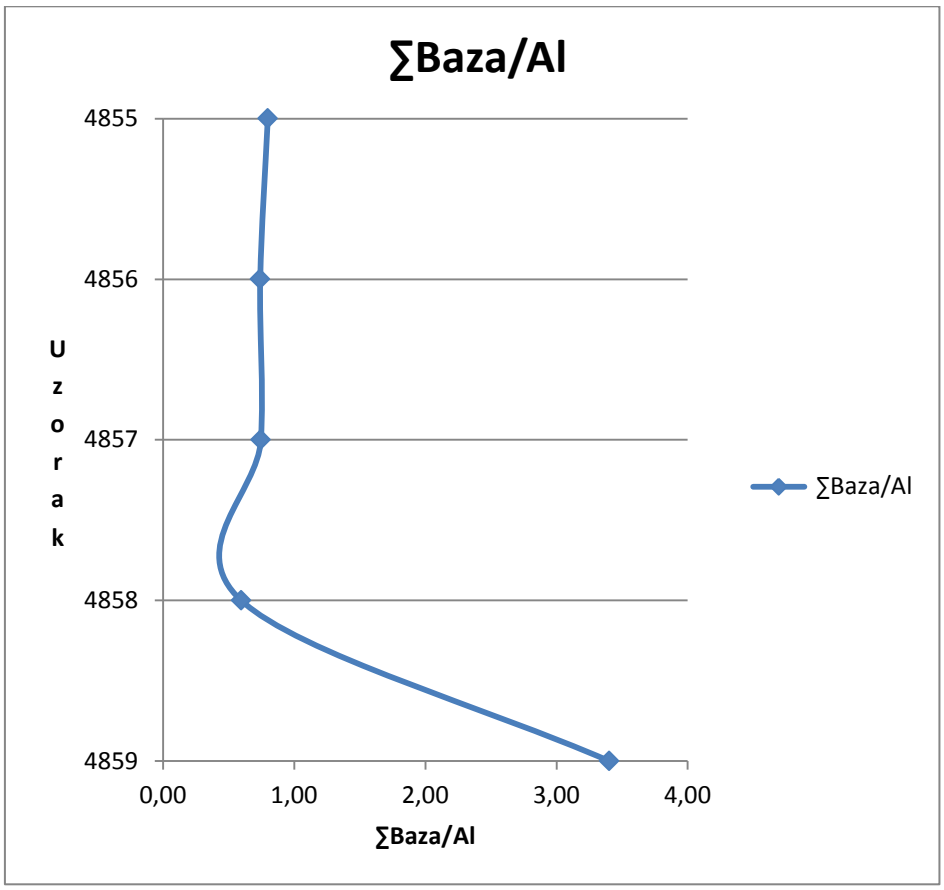
Pri kvantificiranju intenziteta trošenja pouzdan se pokazao omjer zbroja baza i titana. Na Slici 5.4. prikazani su dobiveni omjeri.



Slika 5.4. Omjer ∑Baza/Ti

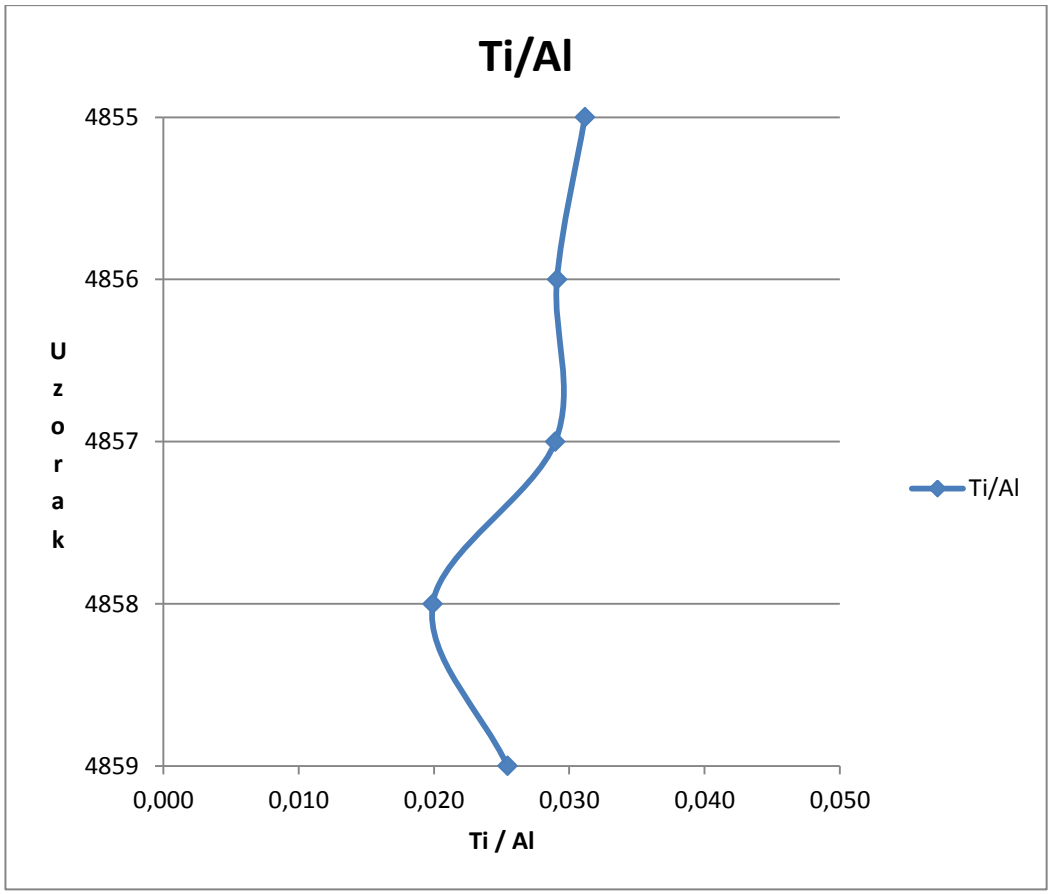
Najniža vrijednost dobivena je u uzorku 4858 (12,56). Zaključujmo da je u tom sloju došlo do najintenzivnijeg trošenja, a Ca, Mg, Na i K su isprani. Najviša vrijednost zabilježena je u lesnom horizontu $2C_k$, tj. u uzorku 4859 (94,39) koji nije bio izložen značajnom trošenju te sadrži znatnu količinu Ca iz karbonata, stoga je u njemu i viša koncentracija bazičnih kationa.

Vrlo sličnu primjenu ima omjer zbroja baza i aluminija. Stoga, njihove krivulje prate isti trend i izgledaju gotovo identično, sa minimumom i maksimumom u istoj točci (Slika 5.5.).



Slika 5.5. Omjer ∑Baza/Al

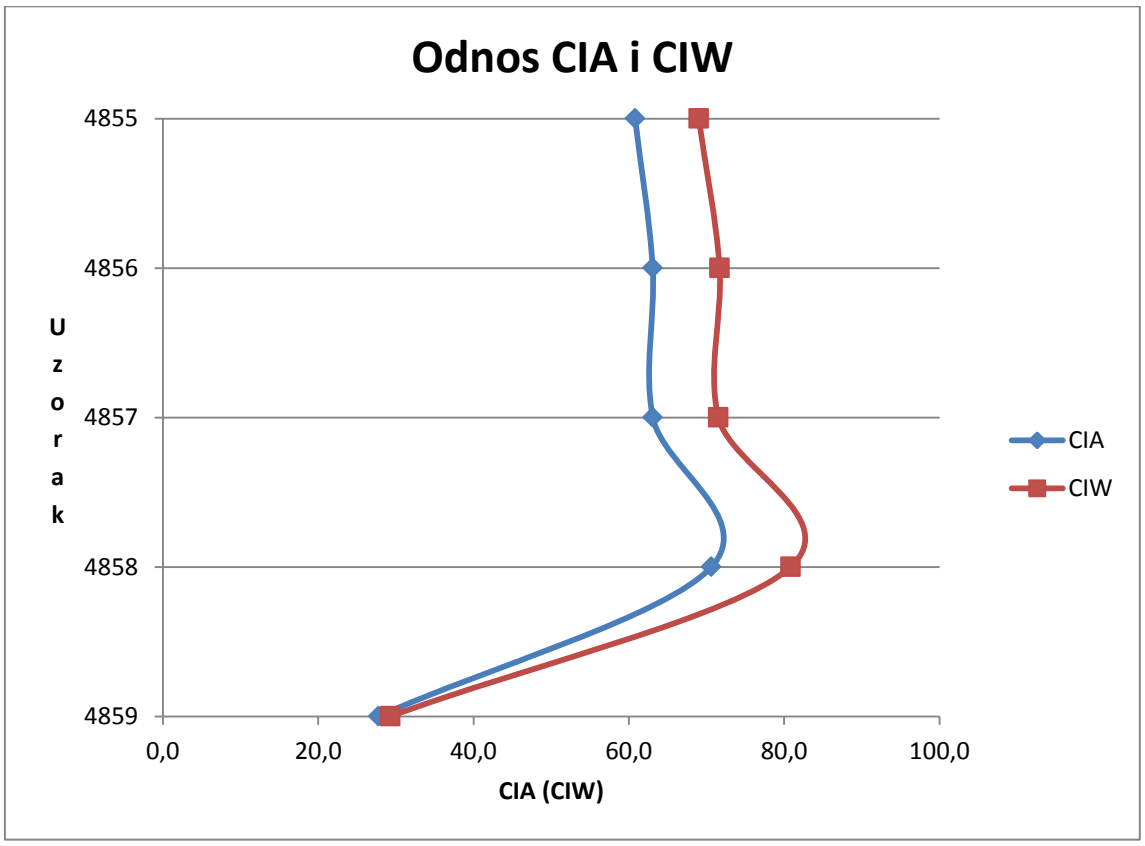
Omjer Ti/Al reflektira ishodište materijala, te ukazuje na proces acidifikacije tijekom pedogeneze. Dobivene vrijednosti prikazane su na Slici 5.6.



Slika 5.6. Omjer Ti/Al

Najviša vrijednost dobivena je u uzorku 4855 (0,052) a najniža vrijednost u uzorku 4857 (0,024). Vrijednosti se nalaze u jako malom rasponu i mogu se smatrati relativno niskima. S obzirom na (sub)recentnu starost poligenetskog tla i malen raspon vrijednosti Ti/Al, možemo smatrati da niti Al niti Ti nisu pretrpjeli jako trošenje (kemijsko i mehaničko) niti značajni transport, pa se njihov omjer kao indikator ishodišta materijala ne može smatrati pouzdanim. Nadalje, pri neutralnom pH (5,5-8) oba elementa bi trebala imati otprilike konstantan omjer po dubini, što se iz priloženih rezultata može isčitati, te zaključujemo da nije došlo do značajnih procesa acidifikacije.

CIA i CIW vrijednosti koriste se kao indikator intenziteta trošenja, te se mogu koristiti za određivanje paleoklimatskih uvjeta, točnije paleoprecipitacije. Vrijednosti CIA i CIW prikazane su na Slici 5.7.



Slika 5.7. Odnos CIA i CIW

Vidljivo je kako krivulje prate isti trend, te su identičnog oblika. Minimalne i maksimalne vrijednosti se nalaze u istim točkama za obje funkcije. Vrijednosti rastu sa porastom dubine, sve do uzorka 4859, gdje je zabilježena najniža vrijednost (27,737 za CIA te 29,293 za CIW) što indicira neznatno trošenje i izmjenu matičnog supstrata ($2C_k$ horizont). Porast obje vrijednosti u skladu je sa porastom količine Al i minerala glina, u uzorcima 4855, 4856 i 4857 vrijednosti su gotovo identične, te je u uzorku 4858 koji sadrži najviše gline zabilježen maksimum obje vrijednosti (70,619 za CIA te 80,828 za CIW). Stoga, možemo zaključiti kako je uzorak 4858 (B_b horizont) najviše izmijenjen u pedogenetskom smislu.

Iz CIW vrijednosti izračunata je prosječna količina padalina u vrijeme formiranja horizonata (Formula 4-3), prikazana u Tablici 5-4.

Tablica 5-4. - Prosječna godišnja količina padalina u vrijeme formiranja horizonata

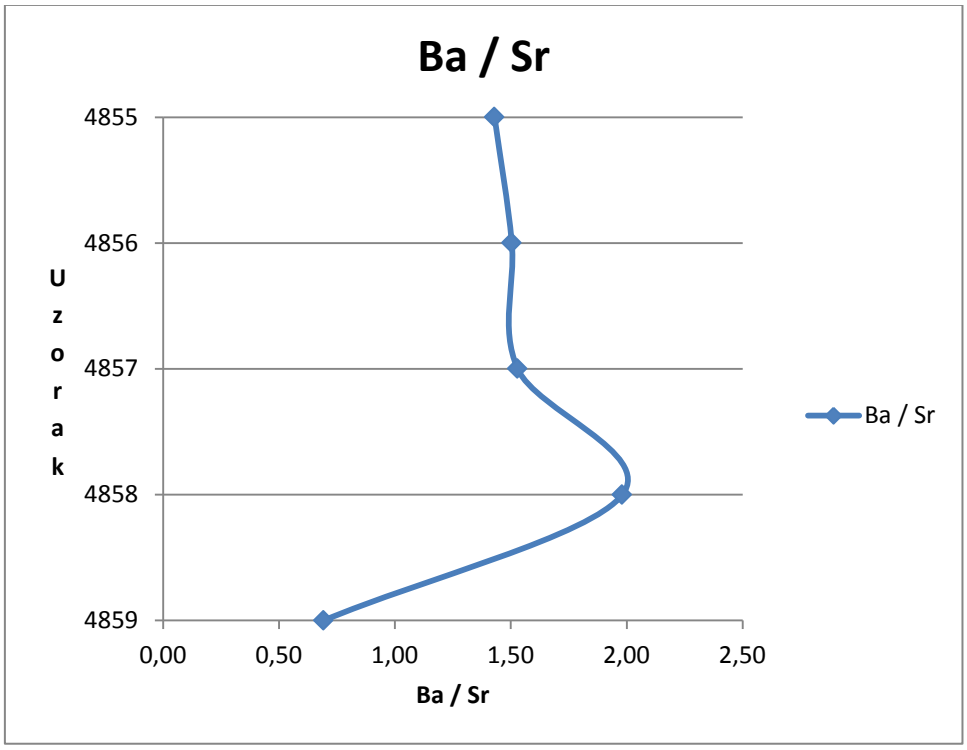
Uzorak	[mm]/god
4855	946
4856	984
4857	982
4858	1115

Nadalje, koristeći vezu između saliniteta i temperature koju predlaže Sheldon et al.(2002), izračunata je prosječna godišnja temperatura u vrijeme formiranja horizonata (Tablica 5-5). Dobivene vrijednosti treba razmatrati kao orijentacijske, uz značajnu mogućnost pogreške (Ơ= ±4,4 ºC).

Tablica 5-5. - Prosječna godišnja temperatura u vrijeme formiranja horizonata

Uzorak	T [ºC]
4855	7,9
4856	8,5
4857	8,6
4858	11

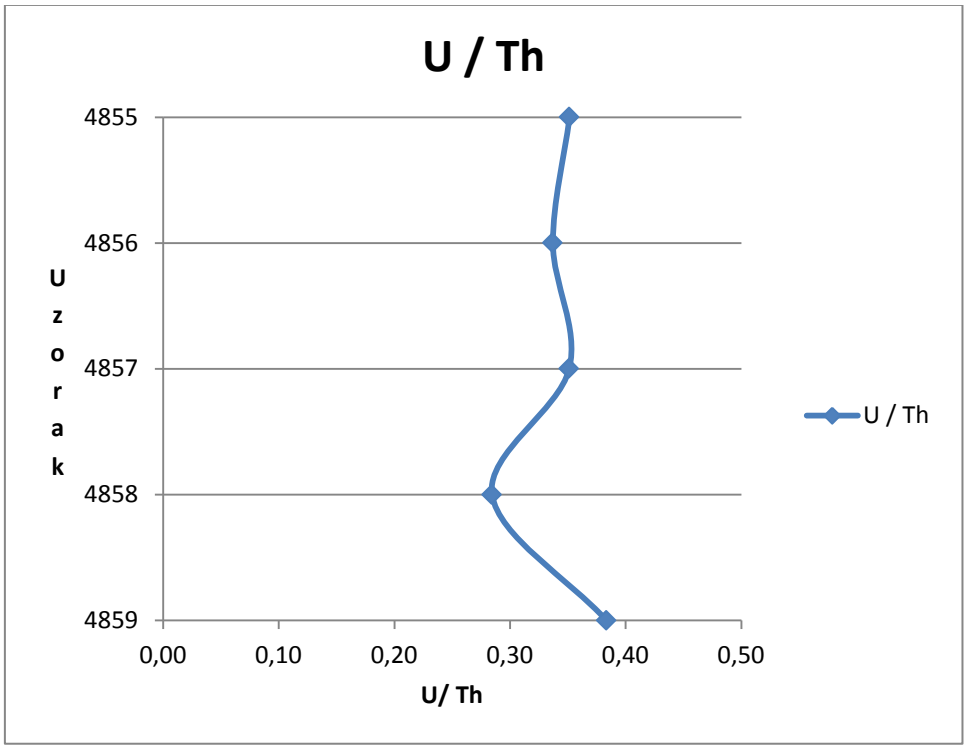
Kao indikator ispiranja tijekom pedogeneze, korišten je omjer Ba/Sr (Slika 5.8.)



Slika 5.8. Omjer Ba/Sr

Omjer barija i stroncija se nalazi u rasponu od 0,693 do 1,981. Maksimalna vrijednost se nalazi u uzorku 4858, što je pouzdan indikator drenaže i smjera u kojem se odvijala. Uzorci se nalaze u relativno uskom rasponu vrijednosti (izuzevši 4859) te krivulja ima istovjetan oblik kao i u ostalim geokemijskim funkcijama.

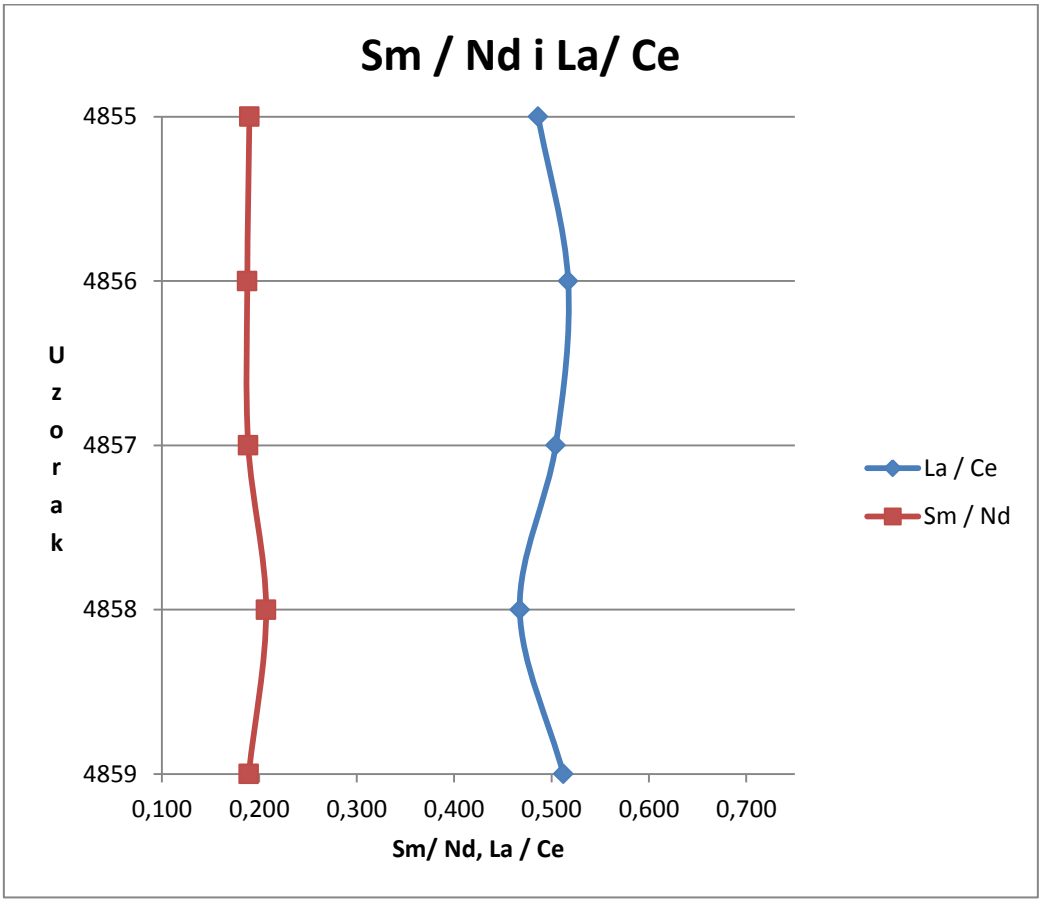
Omjer U/Th predstavlja potencijalni indikator ishodišta materijala (Slika 5.9.)



Slika 5.9. Omjer U/Th

Omjer urana i torija nalazi se u rasponu od 0,284 do 0,383. Maksimum se nalazi u uzorku 4859, a minimum u uzorku 4858. S obzirom na vrlo uzak raspon vrijednosti i relativno konstantan omjer u profilu, zaključujemo kako pedogeneza nije bila intenzivna te sa sigurnošću možemo utvrditi kako do značajnijeg transporta U ili Th nije došlo. Navedeno također ukazuje na isto porijeklo ishodišnog materijala za ovo poligenetsko tlo.

Omjeri Sm/Nd i La/Ce često se koriste za kvantificiranje provinijencije jer su relativno stabilni u uvjetima pedogeneze. S obzirom da se svi elementi slično ponašaju u kemijskom smislu (topivost, mobilnost), njihov omjer je otprilike konstantan po dubini. Omjeri Sm/Nd te La/Ce prikazani su na Slici 5.10.



Slika 5.10. Omjeri Sm/Nd i La/Ce

Distribucija Sm/Nd i La/Ce vrlo je slična po dubini profila (kao i distribucija U/Th) što jasno upućuje na isto porijeklo ishodišnog materijala za ovo poligenetsko tlo.

5.2.2. Rezultati određivanja kapaciteta adsorpcije kationa (CEC) i stupnja saturacije bazama (B)

Kapacitet izmjene kationa i stupanj saturacije bazama predstavljaju jedne od najvažnijih kemijskih značajki tla, o kojima ovise mnoga svojstva tla. Pri tome, važno je naglasiti da na obje vrijednosti znatno utjeće količina organskog ugljika u tlu te pH. U Tablici 5-6. prikazane su određene vrijednosti pH, ukupnog i organskog ugljika, humusa, oslobođenih i apsorbiranih kationa te stupanj saturacije bazama.

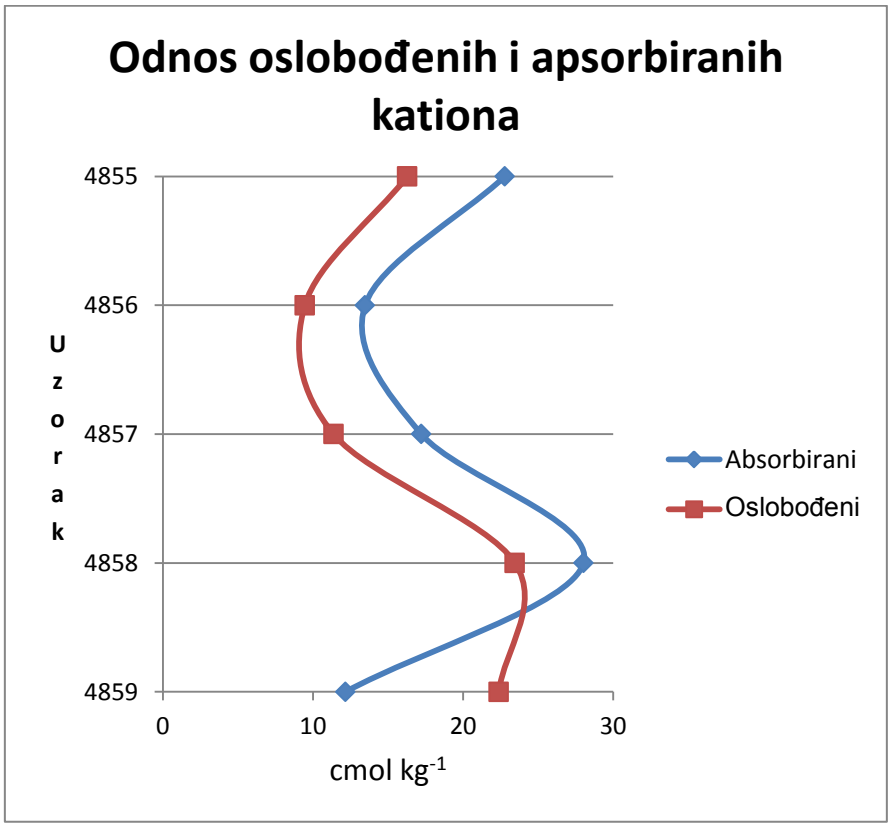
Tablica 5-6. - Osnovna kemijska svojstva tla

	pH		Humus (%)	Ugljik (%)		K	Na	Mg	Ca	CEC	B(%)
	KCl	H_2O		organski	ukupni	(cmol kg^{-1})					
4855	6,55	7,15	3,36	1,75	1,85	0,5	0,51	3,02	12,27	22,79	71,48
4856	6,98	7,92	0,80	0,21	0,34	0,18	0,32	2,62	6,33	13,47	70,19
4857	6,98	8,16	0,57	0,25	0,35	0,18	0,5	2,58	8,10	17,22	66,02
4858	6,86	8,25	0,91	0,24	0,37	0,31	1,21	4,78	17,16	28,03	83,67
4859	8,29	8,88	0,39	2,18	5,41	0,17	1,27	1,25	19,70	12,17	183,93

$$B = \frac{K+Na+Mg+Ca}{CEC} \times 100\ (\%) \qquad \textbf{(5-1)}$$

Uzorci se nalaze u relativno malom rasponu pH (H_2O) koji raste sa dubinom. Minimalna vrijednost pH (H_2O) zabilježena je u uzorku 4855 (7,15) dok je maksimum u uzorku 4859 (8,88). Tako je potvrđeno da je pronađeno neutralno tlo bez umjetne kalcifikacije. Svi uzorci su neutralni, osim uzorka 4859 koji je slabo alkaličan (zbog znatne količine $CaCO_3$). Uzorak 4855 sadrži znatnu količinu humusa (3,36%), tipičnu za A horizont koji karakterizira jaka biološka aktivnost (biljke, korijenje, životinje). U ostalim uzorcima je prisutna neznatna količina humusa (< 1%). Organski ugljik je najveći u uzorcima 4855 (1,75%) i 4859 (2,18%), dok je u ostalim uzorcima njihov sadržaj zanemariv (< 1%). Uzorak 4859 sadrži znatnu količinu ukupnog ugljika (5,41%) što indicira na prisustvo karbonata.

U uzorku 4855 zabilježena je visoka vrijednost CEC-a (22,79 cmol kg^{-1}) koju uzrokuje povećana koncentracija organske tvari u A horizontu. U dubljim djelovima profila CEC vrijednost raste kako raste i količina glinovitog materijala te doseže maksimum u uzorku 4858 (28,03cmol kg^{-1}), gdje je i najveći sadržaj glinovite frakcije (26,3% < 2µm, vidi poglavlje 5.2.5). Najniža CEC vrijednost zabilježena je u uzorku 4859 (12,17 cmol kg^{-1}), što se pripisuje visokom sadržaju $CaCO_3$ (26,9%) te niskom sadržaju gline (4,8 % < 2µm). Vrijednosti stupnja saturacije bazama, kao i CEC, znatno variraju duž profila. Minimum se nalazi u uzorku 4857 (66,02%), dok je maksimum u uzorku 4858 (83,67%). Anomalno visoka vrijednost zabilježena je u uzorku 4859, koji je saturiran sa 183,93% te je očito da Ca u ovom uzorku potječe iz karbonata, a ne iz glina. Odnos oslobođenih (ΣCa, Mg, Na, K) i apsorbiranih (CEC) kationa prikazan je na Slici 5.11.



Slika 5.11. Odnos oslobođenih i apsorbiranih kationa [cmol kg^{-1}]

5.2.3. Rezultati analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu

Uzorci 4855-4859 otapani su u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu kako bi u njihovim ekstraktima odredili količinu željeza i mangana. U Tablici 5-7. prikazani su rezultati dobiveni za željezo:

Tablica 5-7. - Vrijednosti ukupnih, dobro i loše kristaliziranih željeznih oksida i njihovi omjeri

	Fe_t (w%)	Fe_d (w%)	Fe_o (w%)	Fe_d / Fe_t	Fe_o / Fe_d
4855	3,54	0,454	0,158	0,13	0,35
4856	4,08	0,588	0,232	0,14	0,40
4857	4,08	0,603	0,231	0,15	0,38
4858	6,46	1,698	0,445	0,26	0,26
4859	2,92	0,288	0,080	0,10	0,28

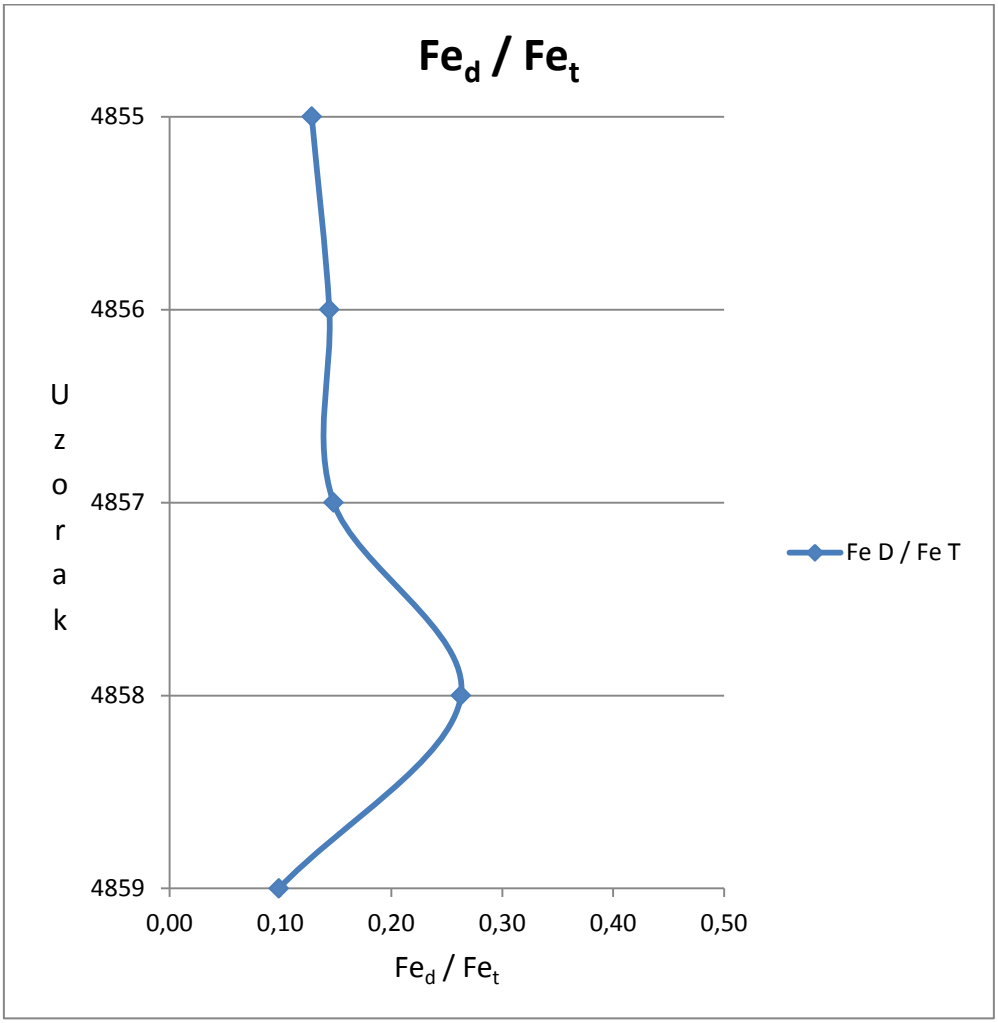
Fe_t – ukupno željezo (Fe_2O_3)

Fe_d – željezo ekstrahirano sa ditionit-citrat-bikarbonatom

Fe_o – željezo ekstrahirano sa oksalatom

Vidljivo je da količina željeza generalno raste s porastom dubljine, sve do uzorka 4859 (horizont $2C_k$) koji očekivano sadrži najmanju količinu s obzirom da se radi o matičnom supstratu (les). Nizak sadržaj željeza u lesu a povećani sadržaj u tlu je uobičajen za takve sekvence. Najveći sadržaj željeznih oksida je u uzorku 4858, tj. u B_b horizontu za koji je karakteristična značajna iluvijacija, znatno *in situ* trošenje te transport željeza iz gornjih horizonata. Količina željeza otopljenog u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu prati isti trend kao i ukupna količina željeza iz geokemijske analize, sa minimumom i maksimumom u istom uzorku.

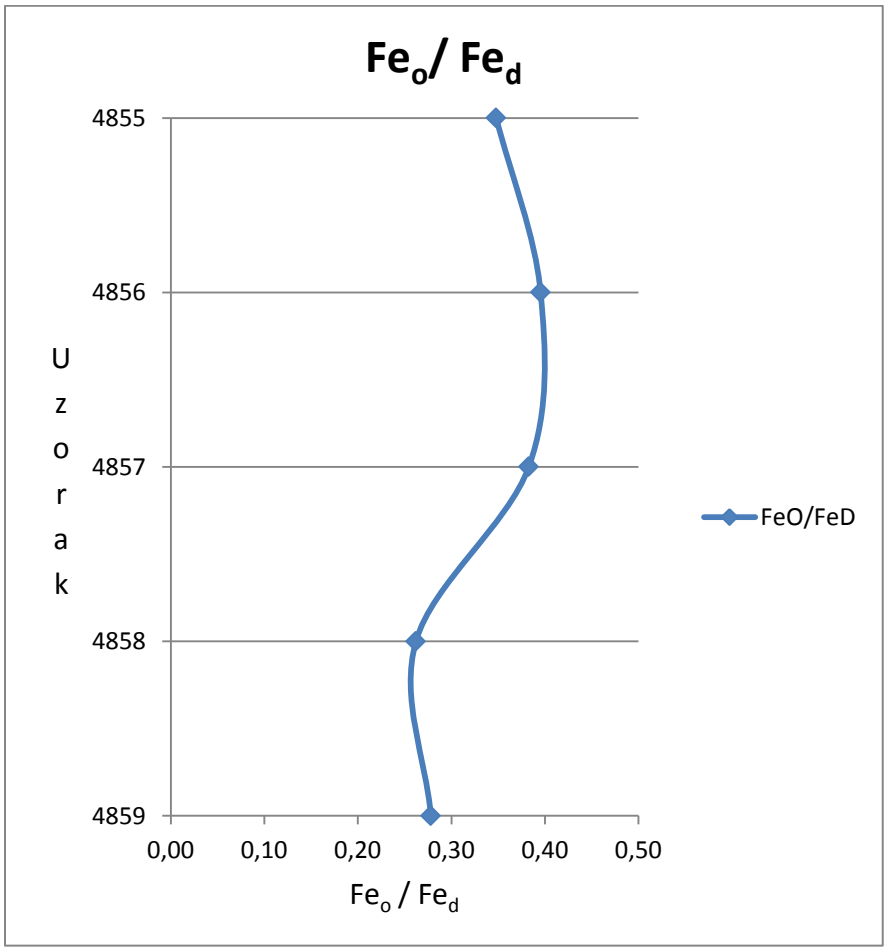
Nadalje, pri interpretaciji intenziteta i vremena trošenja često je korišten omjer ditionitnog željeza i ukupnog željeza (Fe_d / Fe_t). Navedeni omjer također nam govori u kojem je obujmu željezo iz silikata prešlo u željezo u oksidima. Omjer Fe_d / Fe_t prikazan je na Slici 5.12.



Slika 5.12. Omjer ditionitnog i ukupnog željeza

Jasno je izražen trend porasta Fe_d, sa maksimalnom vrijednošću omjera u uzorku 4858 (horizont B_b). Taj podatak indicira na značajno trošenje primarnih željezovitih. Vrijednosti u ostalim uzorcima pokazuju relativno slične vrijednosti, sa očekivanim minimumom u uzorku 4859 (horizont $2C_k$).

Stonehouse i Arnaud (1970) predložili su omjer željeza otopljenog u oksalatu i u ditionit-citrat-bikarbonatu (Fe_o / Fe_d) kao kriterij za razlikovanje loše i dobro dreniranih tla. Tako se tla sa omjerom Fe_o / Fe_d <0,35 smatraju dobro dreniranim. Nadalje, omjer između oksalat i ditionit topivog željeza kvantificira udjele više i manje aktivnih frakcija željeza, te ukazuje na procese koji su se u tlu odvijali (McKeague i Day, 1966). Omjer Fe_o / Fe_d prikazan je na Slici 5.13.



Slika 5.13. Omjer oksalatnog i ditionitnog željeza

Prema Stonehausovom i Arnaudovom kriteriju, tlo je dobro drenirano. Iz omjera oksalat i ditionit topivog željeza vidljivo je da je omjer dobro i loše kristaliziranih Fe-oksida otprilike 2:1 (sa maksimumom u uzorku 4858, B_b horizont).

Nadalje, otapanjem u ditionit citrat bikarbonatu i oksalatu određena je količina manganskih oksida u ekstraktima. Iako je princip određivanja isti, željezo i mangan se drastično razlikuju prema količini i načinu pojavljivanja. U Tablici 5-8. prikazani su rezultati dobiveni za mangan.

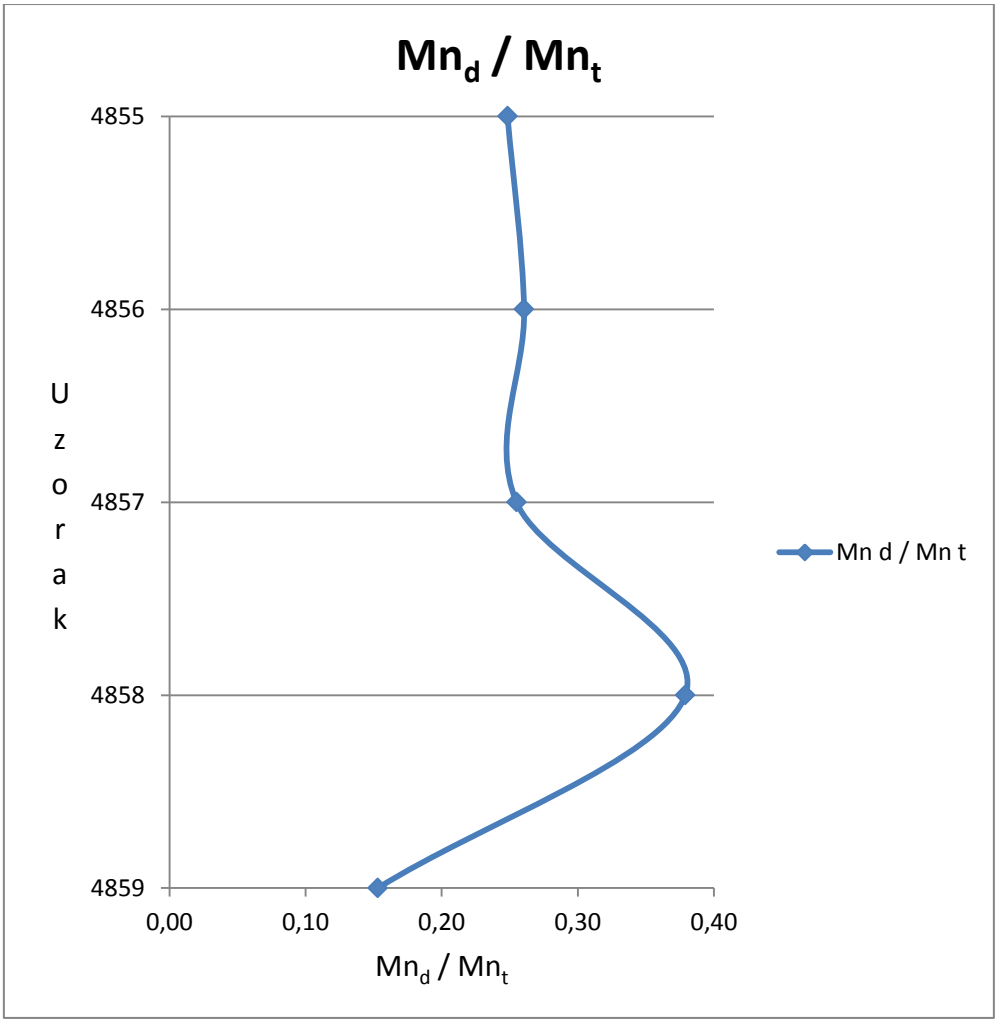
Tablica 5-8. - Vrijednosti ukupnih, dobro i loše kristaliziranih manganskih oksida i njihovi omjeri

	Mn_t (w%)	Mn_d (w%)	Mn_o (w%)	Mn_d / Mn_t	Mn_o / Mn_d
4855	0,08	0,0199	0,0194	0,25	0,97
4856	0,09	0,0234	0,0223	0,26	0,95
4857	0,09	0,0229	0,0233	0,25	1,00
4858	0,13	0,0493	0,0482	0,38	0,98
4859	0,06	0,0092	0,0032	0,15	0,35

Mn_t – ukupni mangan (MnO)

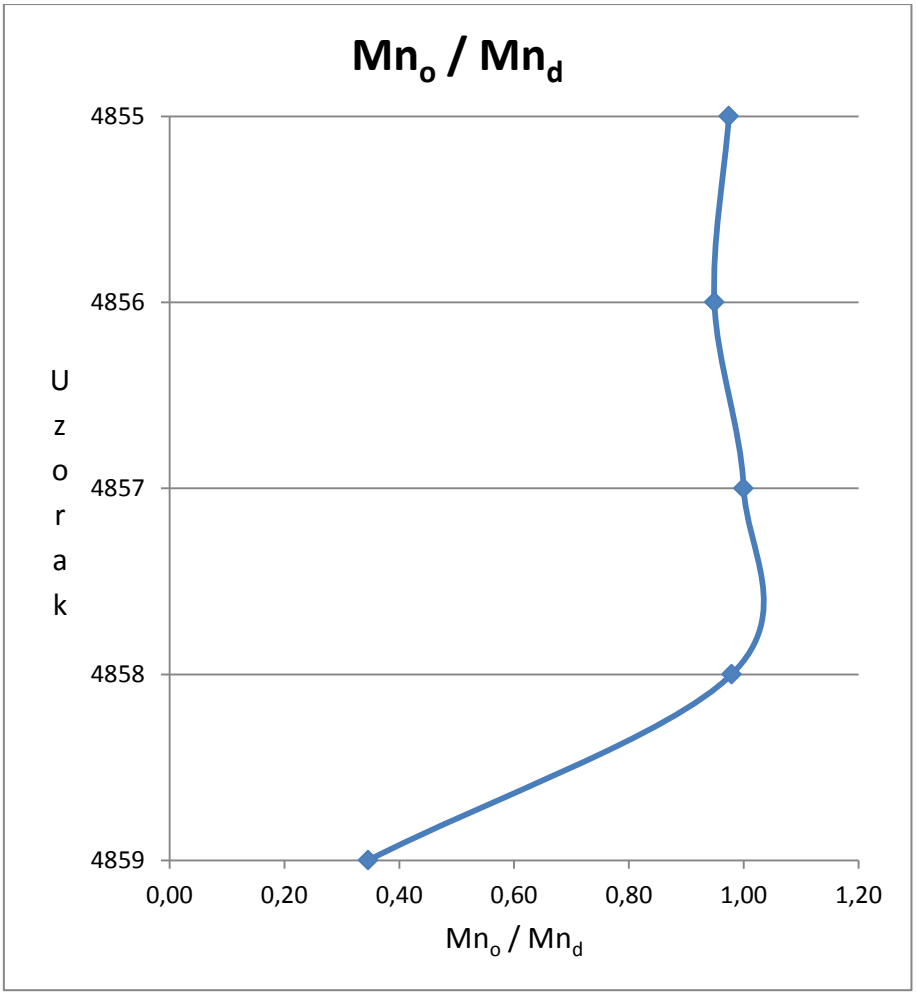
Mn_d – mangan ekstrahiran sa ditionit-citrat-bikarbonatom

Mn_o – mangan ekstrahiran sa oksalatom



Slika 5.14. Omjer ditionitnog i ukupnog mangana

Vidljiv je generalni trend porasta količine mangana sa dubinom. Očekivano, najveća količina mangana nazali se u uzorku 4858 (horizont B_b), a najniža u uzorku 4859 ($2C_k$ horizont) što je istovjetno trendu željeza, te potvrđuje zaključke o smjeru i intenzitetu iluvijacije.



Slika 5.15. Omjer oksalatnog i ditionitnog mangana

Nadalje, duž cijelog profila željezovi oksidi se dominantno pojavljuju u formi dobro kristaliziranih minerala (hematit, getit) dok je za manganske okside karakteristična loša kristalizacija (Slika 5.15). Prema tome, većina mangana u tlu je vezana za organske ili anorganske komplekse, tvoreći dobro kristalizirane minerale u vrlo malom postotku. Jedino u uzorku 4859 (horizont 2C$_k$) prevladavaju dobro kristalizirani manganski oksidi, vjerojatno zbog prisustva feromanganskih nodula ili konkrecija tipičnih za les, te zbog činjenice da navedeni horizont nije intenzivno trošen niti izmijenjen.

5.2.4. Rezultati selektivnog otapanja karbonata u 4,5 pH NaOAc/Hac puferu

Selektivno otapanje karbonata napravljeno je na uzorku 4859 (frakcija < 2 mm). Otapano je 65,9694 g uzorka, te je otopljeno 27,46 g dok je 38,50 g ostalo neotopljeno. Iz navedenoga, udio karbonata u uzorku iznosti 41,63 %. Udio karbonata je usporediv sa gubitkom žarenja iz geokemijske analize, te vrijedi približna relacija 2 × LOI = % karbonata (LOI=21,2 %, Tablica 5-2).

5.2.5. Rezultati fizikalne analize tla

Fizička svojstva tla ispitana su na uzorcima 4856, 4857, 4858 i 4859. Na uzorku 4855 nije bilo moguće izvršiti ispitivanja jer je to površinski sloj vrlo male debljine (5cm).

Tablica 5-9. - Fizikalna svojstva tla

Uzorak	Dubina (cm)	Mv (% vol)	Kv (%vol)	Φv (g/cm^3)	Φč (g/cm^3)	P (% vol)	Kz (% vol)
4856	5-37	21,9	30,9	1,53	2,74	44,2	13,3
4857	37-65	24,5	35,6	1,37	2,72	49,7	14,1
4858	65-100	29,4	35,4	1,48	2,73	46,0	10,6
4859	100-120	15,3	41,3	1,32	2,65	50,0	8,8

Mv- momentalna vlaga; Kv- retencijski kapacitet za vodu; Φv - volumna gustoća; Φč - gustoća čvrstih čestica; P- poroznost; Kz - kapacitet za zrak

Prema Gračaninovom kriteriju, uzorci 4856-4858 imaju mali, a uzorak 4859 ima osrednji retencijski kapacitet za vodu. Uzorci 4856 i 4857 imaju mali, a uzorci 4858 i 4859 veliki retencijski kapacitet za zrak. Prema vrijednostima poroznosti, tlo smatramo poroznim (srednje porozno).

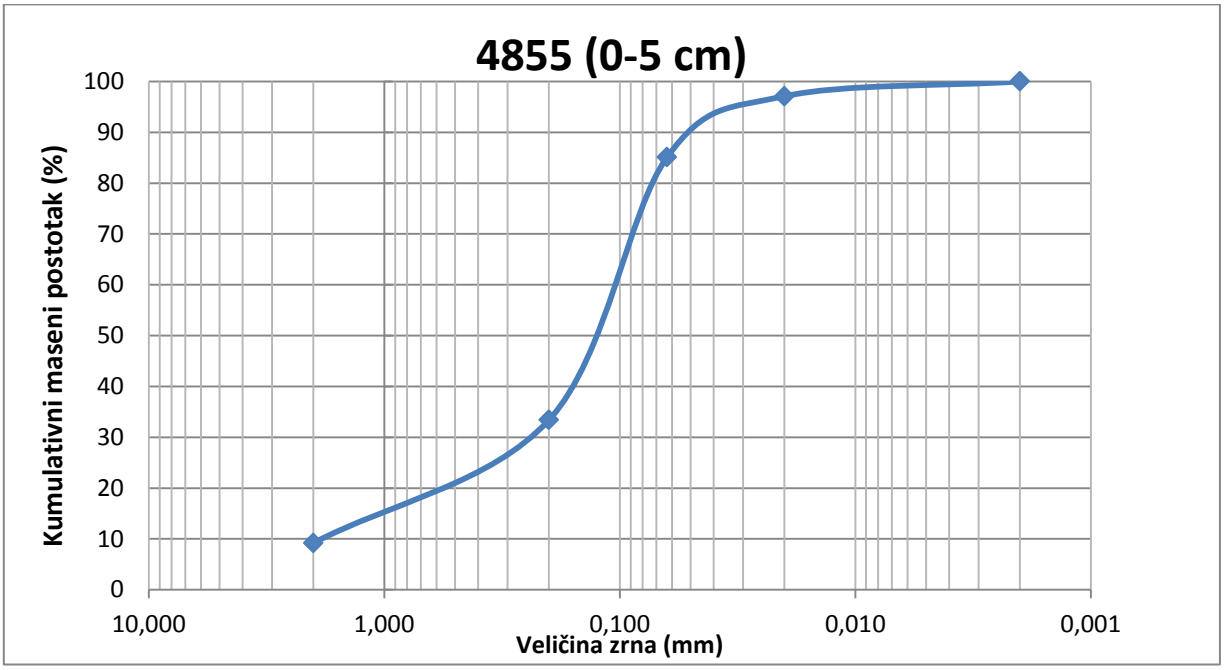
Rezultati granulometrijske analize izraženi kao postotni sadržaj čestica određene frakcije prikazani su u Tablici 5-10.

Tablica 5-10. - Mehanički sastav tla

		%-ni sadržaj čestica promjera mm					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	**Sitni pijesak**	**Krupni prah**	**Sitni prah**	**Glina**	
Laboratorijski broj i dubina (cm)		**2,0-0,2**	**0,2-0,063**	**0,063-0,02**	**0,02-0,002**	**<0,002**	
4855	0-5	9,2	24,2	51,7	12,0	2,9	Prl
4856	5-37	0,7	23,5	56,0	11,8	8,0	Prl
4857	37-65	0,3	22,0	54,7	13,0	10,0	Prl
4858	65-100	0,5	17,8	42,7	12,7	26,3	Prl
4859	100-120	6,2	21,0	53,3	14,7	4,8	Prl

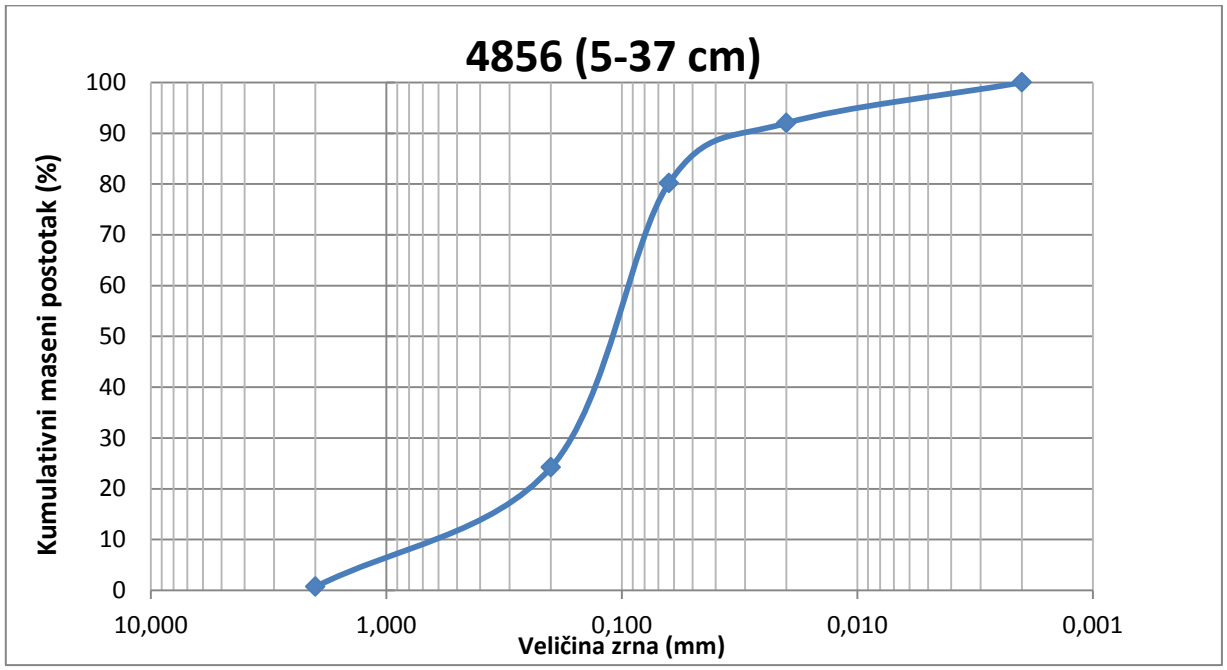
Prl – Praškasta ilovača

Uzorak 4855 sadrži 2,9% čestica veličine gline, 12% čestica veličine sitnog praha, 51,7% čestica veličine krupnog praha, 24,2% čestica veličina sitnog pijeska i 9,2% čestica veličine krupnog pijeska. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak 4855 prikazana je na Slici 5.16.



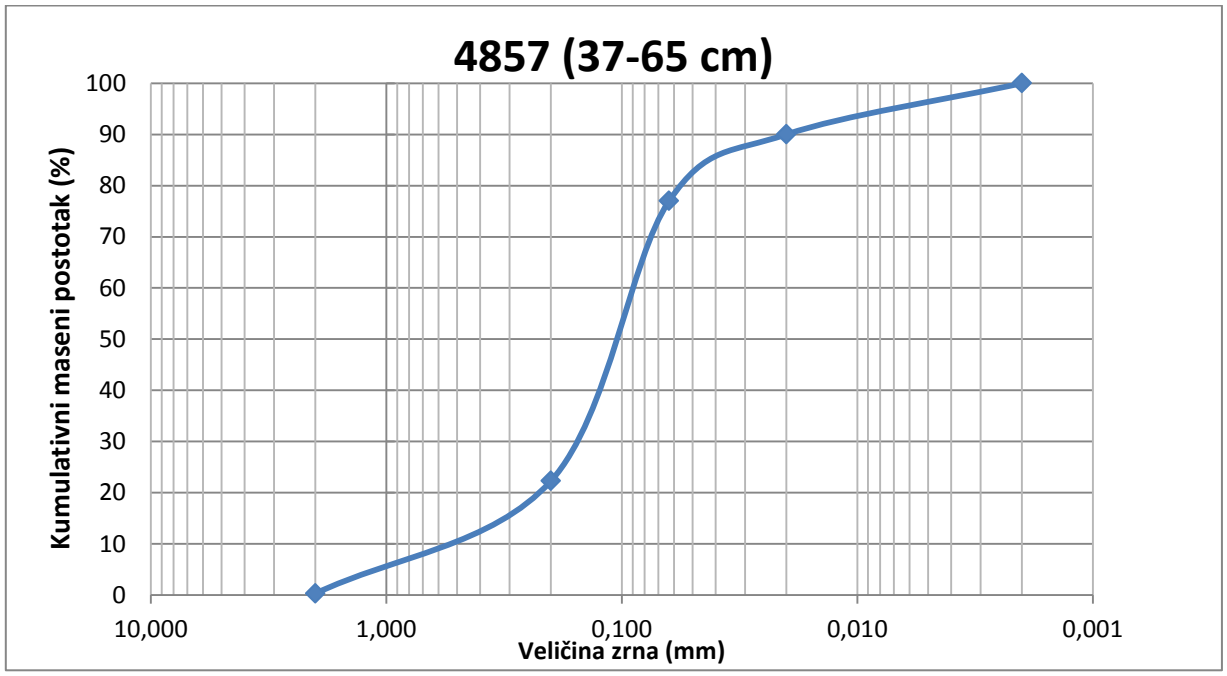
Slika 5.16. Kumulativna granulometrijska krivulja A horizonta

Uzorak 4856 sadrži 8% čestica veličine gline, 11,8% čestica veličina sitnog praha, 56% čestica veličine krupnog praha, 23,5% čestica veličine sitnog pijeska te 0,7% čestica veličine krupnog pijeska. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak 4856 prikazana je na Slici 5.17.



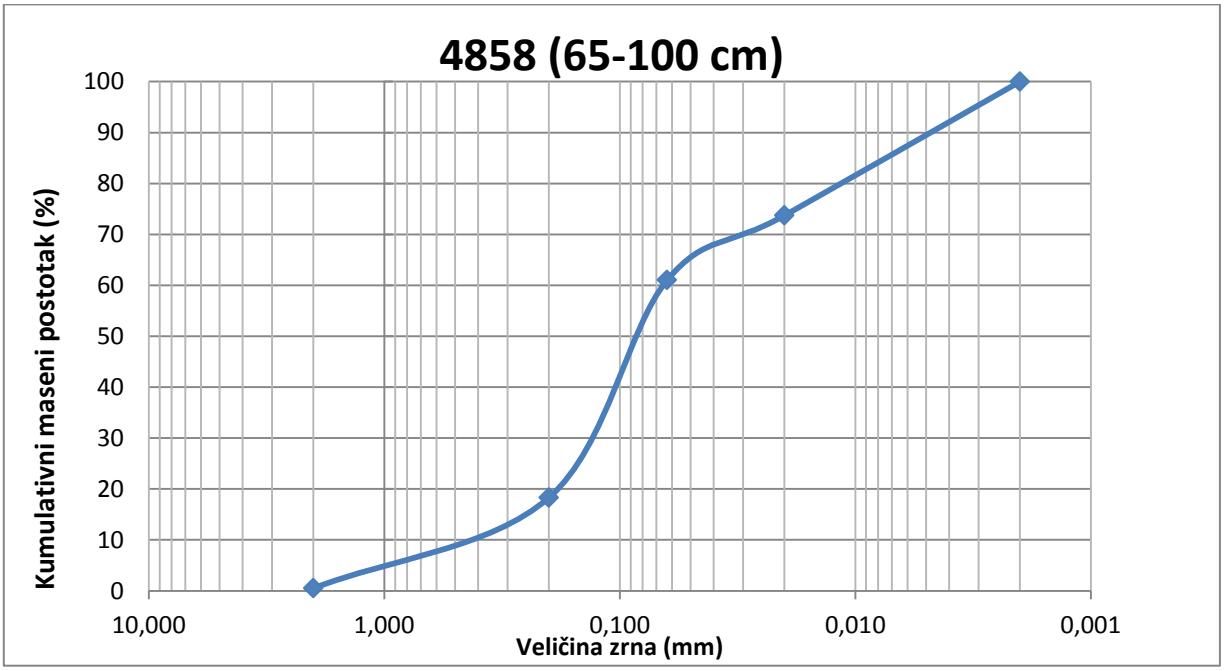
Slika 5.17. Kumulativna granulometrijska krivulja C horizonta

Uzorak 4857 sadrži 10% čestica veličine gline, 13% čestica veličine sitnog praha, 54,7% čestica veličine krupnog praha, 22% čestica veličina sitnog pijeska i 0,3% čestica veličine krupnog pijeska. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak 4857 prikazana je na Slici 5.18.



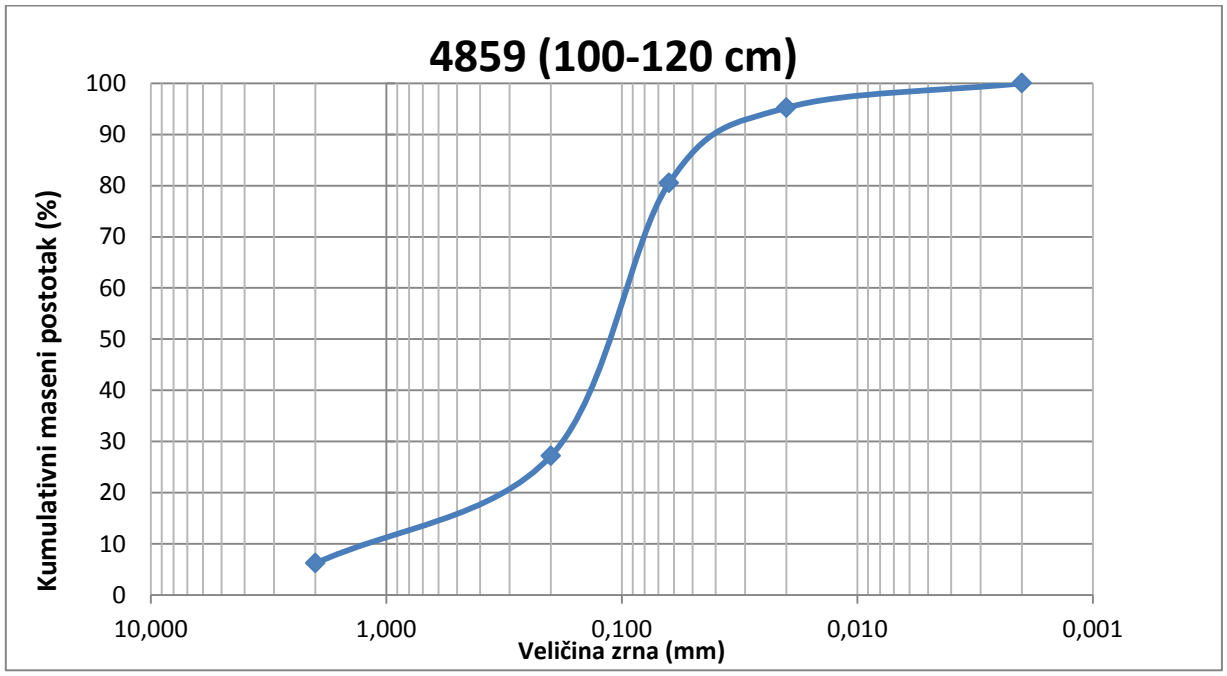
Slika 5.18. Kumulativna granulometrijska krivulja C_2 horizonta

Uzorak 4858 sadrži 26,3% čestica veličine gline, 12,7% čestica veličine sitnog praha, 42,7% čestica veličine krupnog praha, 17,8% čestica veličina sitnog pijeska i 0,5% čestica veličine krupnog pijeska. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak 4858 prikazana je na Slici 5.19.



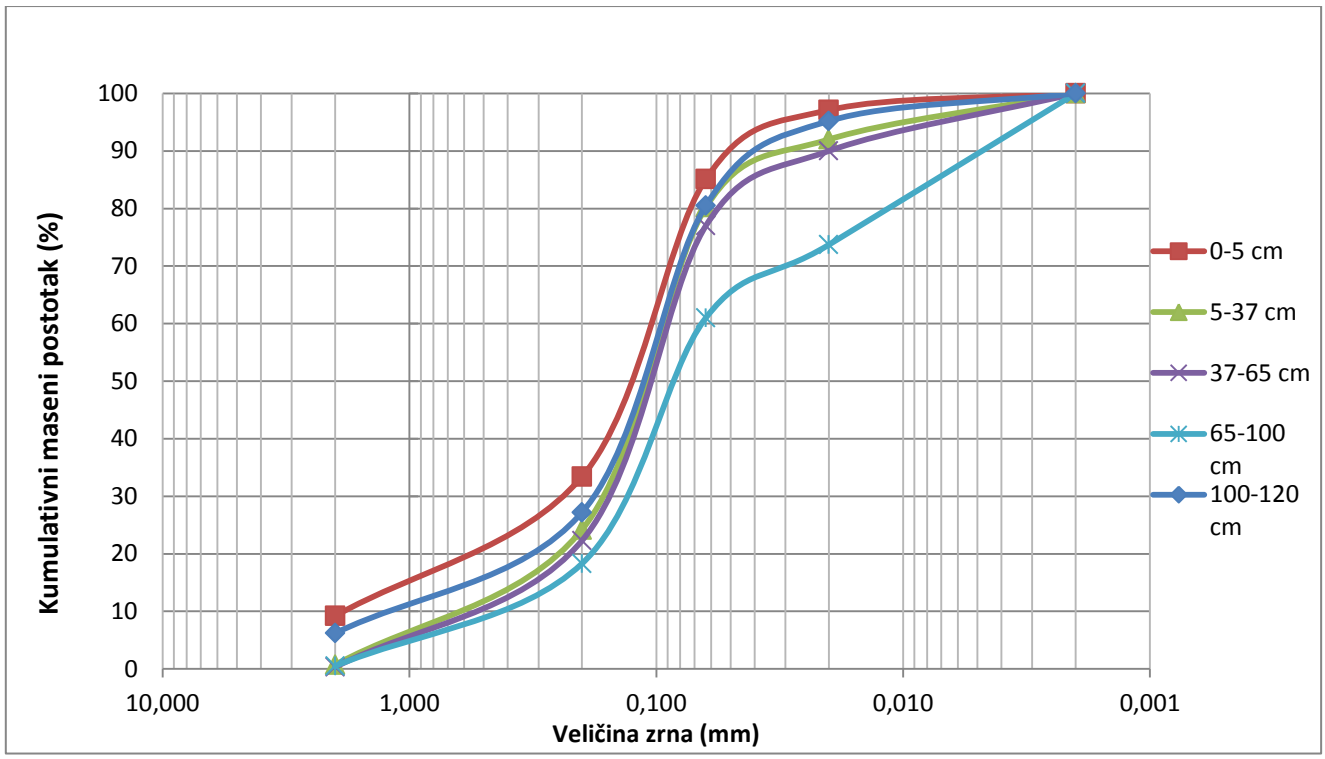
Slika 5.19. Kumulativna granulometrijska krivulja B_b horizonta

Uzorak 4859 sadrži 4,8% čestica veličine gline, 14,7% čestica veličine sitnog praha, 53,3% čestica veličine krupnog praha, 21% čestica veličina sitnog pijeska i 6,2% čestica veličine krupnog pijeska. Kumulativna granulometrijska krivulja za uzorak 4859 prikazana je na Slici 5.20.

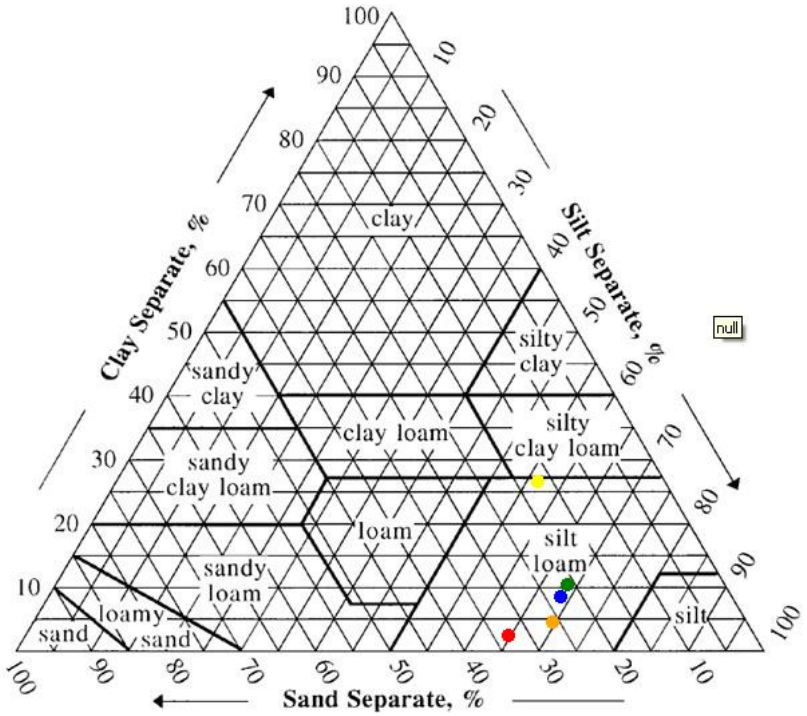


Slika 5.20. Kumulativna granulometrijska krivulja $2C_k$ horizonta

Svi horizonti imaju otprilike ujednačen granulometrijski sastav, te se jedino horizont B_b ističe sa znatno višim udjelom glinovite frakcije. Usporedni prikaz granulometrijskog sastava prikazan je na Slikama 5.19 i 5.20.



Slika 5.21. Usporedni prikaz kumulativnih granulometrijskih krivulja



Slika 5.22. Trokomponentni glina-pijesak-silt dijagram (4855*, 4856*, 4857*, 4858*, 4859*)

5.2.6. Rezultati određivanja starosti pomoću optički stimulirane luminiscencije

Uzorci za određivanje starosti su prikupljeni sa lokacija S-1 i S-2. Na lokaciji S-1 uzorak je prikupljen sa dubine od 120 cm, iz $2C_k$ horizonta. Na lokaciji S-2 uzorak je uzet sa dubine od 50 cm, iz horizonta C (pretpostavljamo da on predstavlja ekvivalent uzorcima 4856 i 4857). Kako bi se izbjegla svjetlosna kontaminacija, uzorci su uzeti pomoću svjetlosno nepropusnog cilindra. Uzorak je tretiran sa 10% HCl kako bi se uklonili karbonati, Na-oksalatom kako bi se spriječila koagulacija te sa H_2O_2 kako bi se otopila organska materija. Uzorak je tada usitnjen na dimenzije sitnog silta (4-11 μm) čime se moglo pristupiti mjerenju.

Tablica 5-11. - Starosti uzoraka S-1 i S-2

Uzorak	Horizont	Nadmorska visina (m)	Dubina (cm)	De (Gy)	Dr (mGy/a)	**Starost (ka)**
S-1	$2C_k$	80	120	48,37±2,43	3,00±0,20	**16,1±1,3**
S-2	C (C_2)	87	100	10,12±0,54	3,46±0,22	**2,9±0,2***

* - Uzorak sa lokacije S-2 je bioturbiran i prorastao korijenjem, što vrlo vjerojatno uzrokuje podcijenjenu starost.

5.2.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Primjenom rendgenske difrakcije na prahu analizirani su svi uzorci sa lokacije "Svjetionik". Pojašnjenje simbola koji se koriste za označavanje mineralnih faza prikazano je u Tablici 5-12.

Tablica 5-12. - Simboli mineralnih faza

Simbol	Značenje
Cal	Kalcit
Dol	Dolomit
Qtz	Kvarc
M	Tinjčasti mineral
Pl	Plagioklas
Kfs	K-feldspat
Kln	Kaolinit
Chl	Klorit
Amp	Amfibol
Sp	Spinel
S	Smektit
Chl-Vrm	Miješanoslojni klorit-vermikulit
MM	Miješanoslojni mineral
AC	Amorfna komponenta
Ill	Illit
IM	Illitični materijal
Ill/S	Illit-smektit
X	Neodređeni mineral na 9,3 2Θº

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u dvije tablice (Tablice 5-13 i 5-14). Uzorci u tablicama su poredani prema dubini. Prva tablica prikazuje analizu globalnih uzoraka a druga analizu glinovite frakcije.

Na Slici 5-23. prikazane su difrakcijske slike frakcije čestice gline svih uzoraka. Na Slici 5-24. prikazane su difrakcijske slike glinovite frakcije u uzorku 4858 (Bb horizont) i to neorijentirani i orjentirani uzorci nakon primjenjenih tretmana. Slika 5-25. prikazuje difrakcijske slike originalnog uzorka 4859 ($2C_k$ horizont), netopivih ostataka i frakcije čestica gline u tom uzorku.

Svi analizirani uzorci sadrže kvarc, plagioklas, kalijski feldspat, amfibol, tinjčaste minerale, kaolinit, klorit i amorfnu tvar (Tablice 5-13 i 5-14). Uzorak 4859 uz navedene mineralne faze sadrži i kalcit, dolomit, smektit i mješanoslojni illit/smektit. Uzorak iz B_b horizonta (4858) koji je najbogatiji glinovitom frakcijom sadrži uz prethodno navedene minerale mješanoslojni klorit/vermikulit, mješanoslojni illit/smektit i neindetificirani mješanoslojni mineral glina. U svim uzorcima se na 9,3 2Θº pojavljuje mineral kojeg nije moguće s pouzdanošću odrediti. Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina svih uzoraka su tinjčasti minerali i klorit, a kaolinit je prisutan u malom udjelu (Tablica 5-13). Važno je utvrditi da u uzorcima 4855 do 4857 u frakciji čestica glina nisu utvrđene druge mineralne faze filosilikata, dok uzorak 4858 uz prethodno navedene sadrži mješanoslojni klorit/vermikulit, mješanoslojni illit/smektit i nepravilno interstratificirani mješanoslojni mineral glina. Evidentno je da su to mineralne faze koje su nastale trošenjem tijekom pedogeneze iz matičnog supstrata (iz klorita i tinjčastih minerala). Činjenica da uzorak 4859 kao znatnu mineralnu fazu u frakciji čestica glina sadrži smektit upućuje da Bb horizont (uzorak 4858) vjerojatno nije nastao iz $2C_k$ horizonta (uzorak 4859).

Tablica 5-13. - Mineralni sastav i semikvantitativni udjeli minerala u frakciji čestica < 2mm

Uzorak	Cal	Dol	Qtz	Pl	Kfs	Amp	X	Sp	M	Kln	Chl	Chl/Vrm	S	Ill/S	MM	AC
4855	-	-	33	23	+	+	?	?	++	+	+	-	-	-	?	+
4856	-	-	32	22	+	+	?	?	++	+	+/++	-	-	-	?	+
4857	-	-	32	22	+	?	?	?	+/++	+	+/++	-	-	-	?	+
4858	-	-	23	20	?	+	?	-	+/++	+	+/++	+/++	-	+	+	+
4859	41* (Cal>Dol)		12	15	+	+	?	-	+	+	+	-	+	+	?	+

+ označava malen udio minerala

++ označava znatan udio minerala

+++ označava dominantan udio minerala

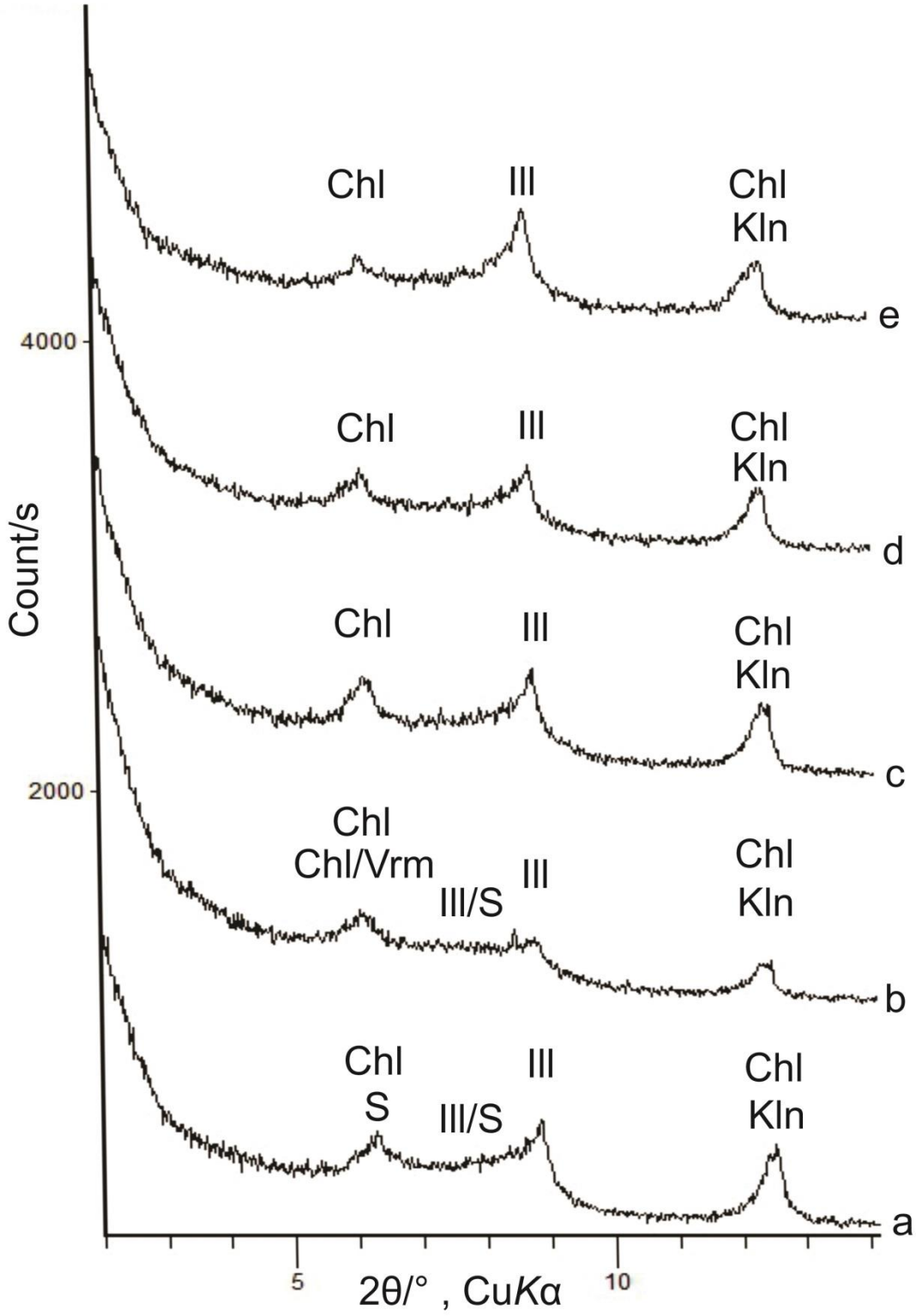
? označava mineral čiji je udio vrlo malen, pa se ne može sa potpunom sigurnošću utvrditi

***** - podatak poznat iz selektivnog otapanja karbonata (5.2.4.)

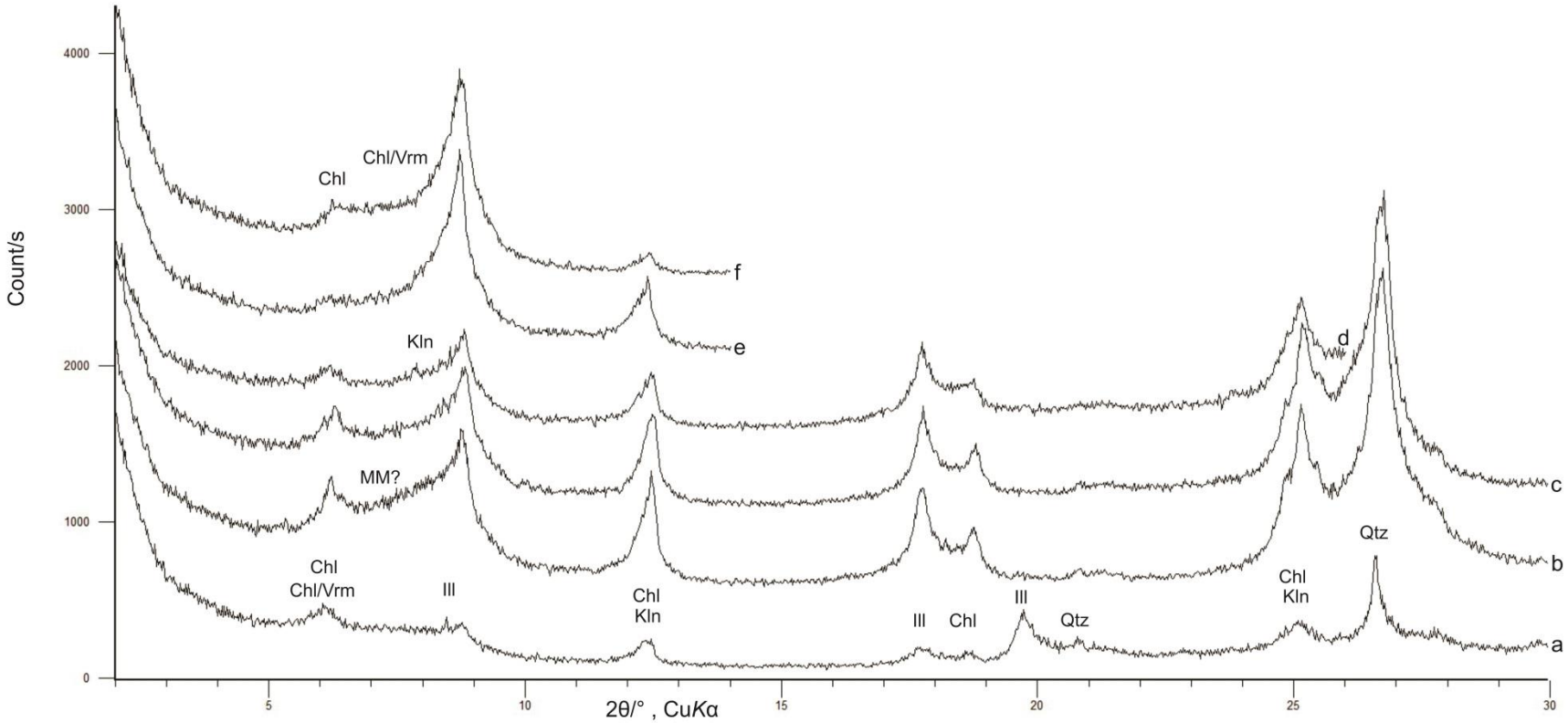
Tablica 5-14. - Mineralni sastav i semikvantitativni udjeli minerala u frakciji čestica < 2μm

Uzorak	Cal	Dol	Qtz	Pl	Kfs	Amp	X	Sp	M	Kln*	Chl	Chl/Vrm	S	Ill/S	MM	AC
4855	-	-	+	?	?	-	-	-	+++	+	++/+++	-	-	-	?	+
4856	-	-	+	?	?	-	-	-	++/+++	+	+++	-	-	-	?	+
4857	-	-	+	?	?	-	-	-	++/+++	+	+++	-	-	-	?	+
4858	-	-	+	-	-	-	-	-	++	+	++/+++	+/++	-	++	++	+
4859	-	-	+	-	-	-	-	-	+/+++	+	+++	-	++	?	?	+

* - Orijentirani uzoraci tretirani dimetil-sulfatom (DMSO) ukazuju na dobro kristalizirani kaolinit



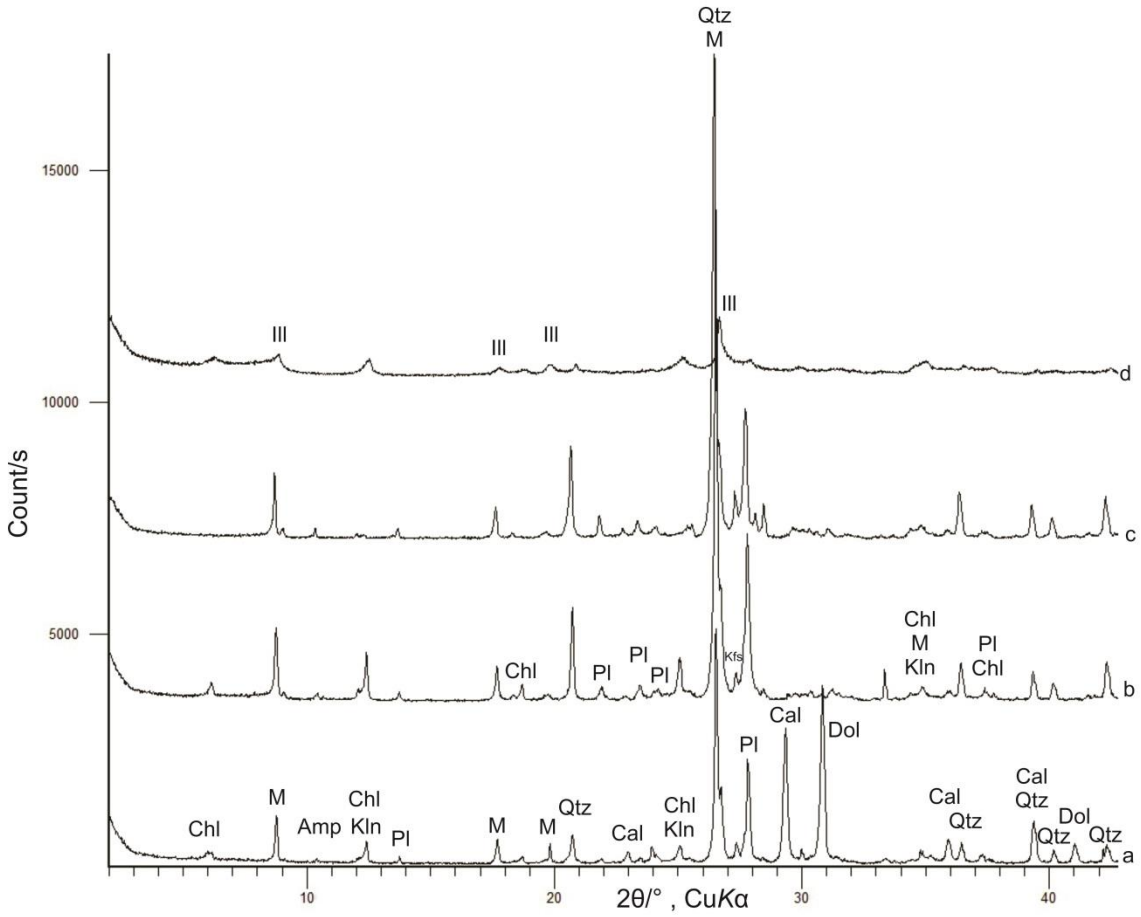
Slika 5.23. Rendgenske difrakcijske slike glinovitih frakcija (< 2μm) netretiranih uzoraka: a- 4859; b- 4858; c- 4857; d- 4856 i e- 4855



Slika 5.24. Rendgenske difrakcijske slike uzorka 4858 (<2μm) te orijentiranih uzoraka:

a- netretirani uzorak <2μm; b- saturiran sa K; c- tretiran etilen-glikolom; d- saturiran sa K i tretiran sa DMSO; e- saturiran sa K i žaren na 300 ºC;

f- saturiran sa K i žaren na 550 ºC

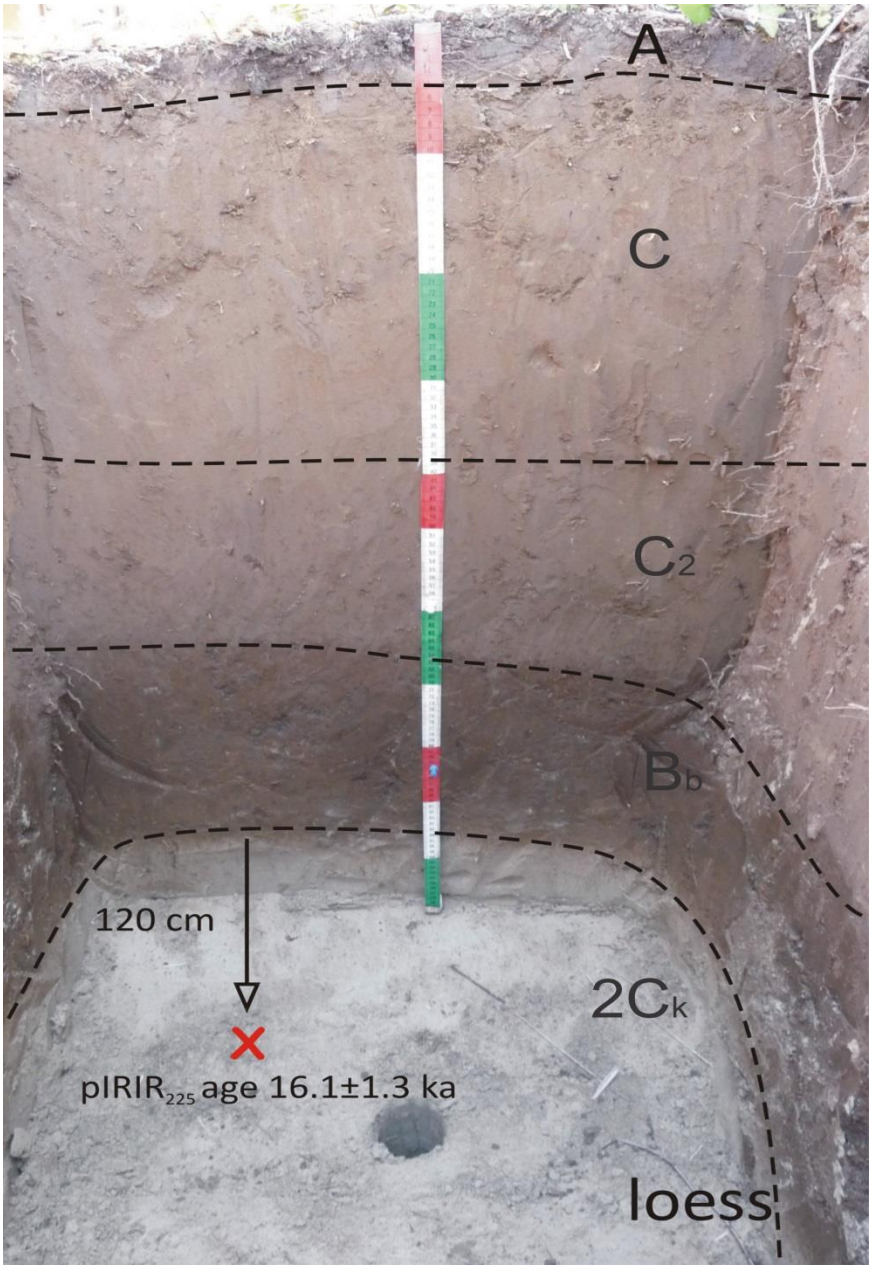


Slika 5.25. Rendgenske difrakcijske slike uzorka 4859:

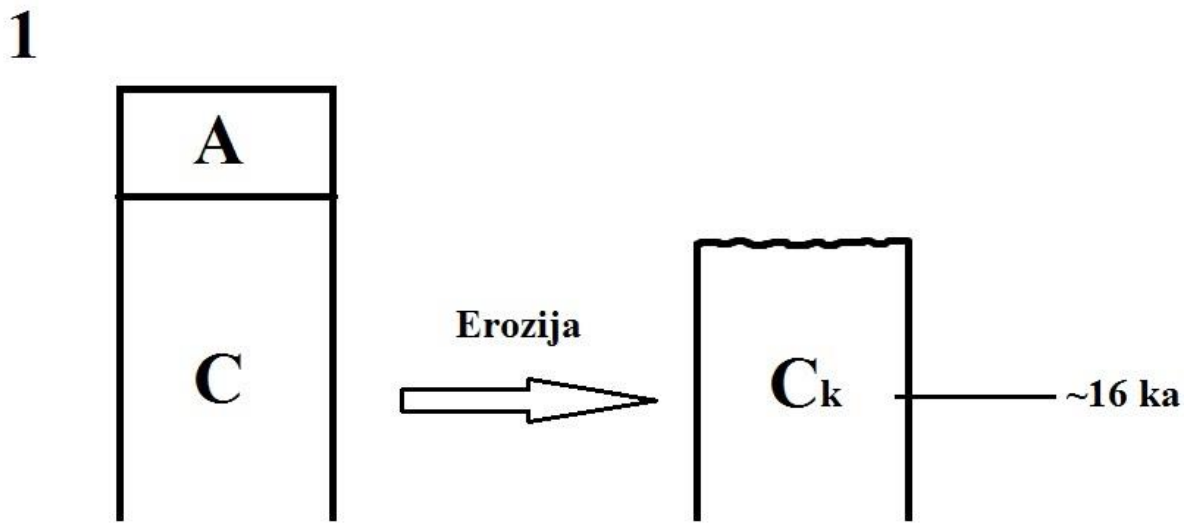
a- netretirani originalni uzorak (< 2mm); b- netopivi ostatak (pH 4,5 NaOAc/HAc);
c- netopivi ostatak (HCl 1:1); d- netretirani uzorak glinovite frakcije (< 2 μm)

6. Diskusija

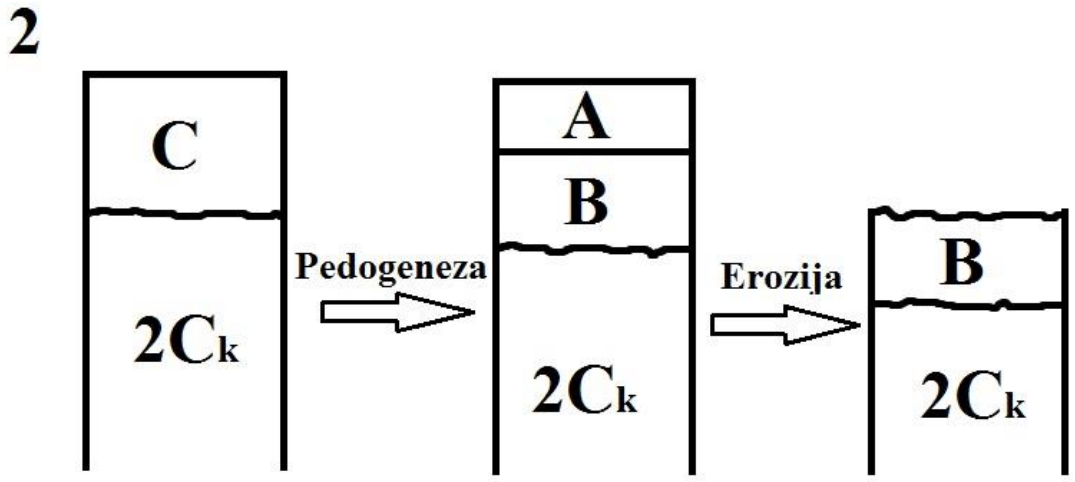
Istraženi profil "Svjetionik" predstavlja poligenetsko tlo kompleksnog postanka i građe. Na temelju rezultata laboratorijskih i terenskih istraživanja napravljena je cjelovita rekonstrukcija profila kroz vrijeme i procesa koji su na njega djelovali (Slike 6.1 i 6.2).



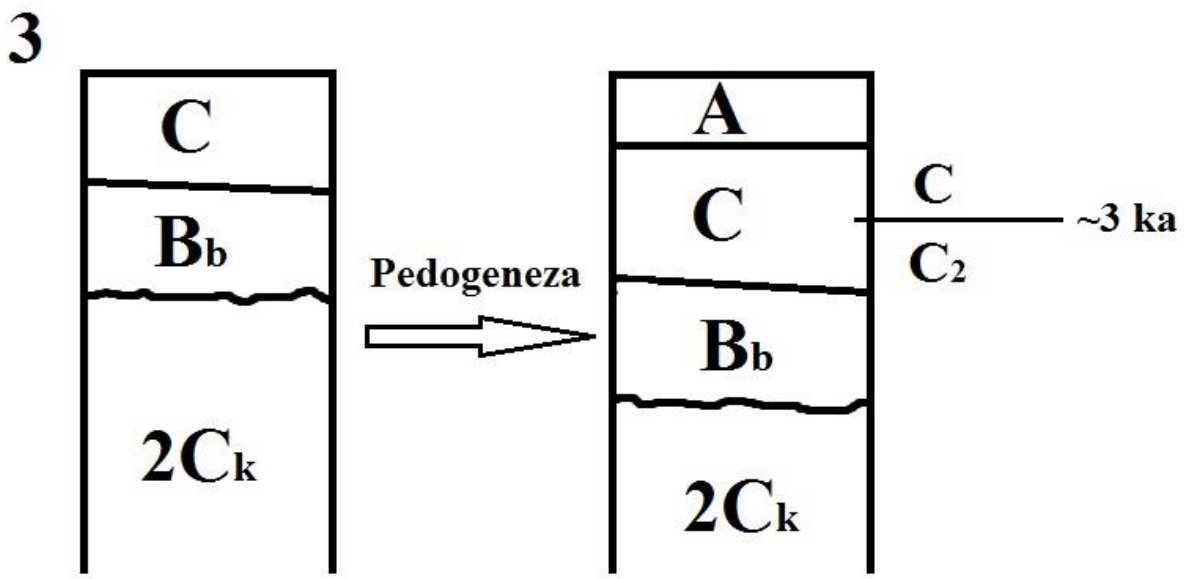
Slika 6.1. Profil Svjetionik. Na profilu je označena starost lesa utvrđena primjenom optički stimulirane luminiscencije (Tablica 5-11)



Slika 6.2.1. Početna faza razvoja poligenetskog tla



Slika 6.2.2. Napredna faza razvoja poligenetskog tla i nastanak B horizonta



Slika 6.2.3. Zadnja faza razvoja poligenetskog tla

Tijekom toplijeg, vlažnijeg i stabilnijeg mikroklimatskog perioda započinje pedogeneza u lesnom matičnom supstratu, te nastaje slabo razvijeni A horizont (Slika 6.2.1). Tijekom vremena u A horizontu dolazi do značajne vertikalne redistribucije otopljenih karbonata, te njihove sekundarne akumulacije u lesu ($2C_k$). Nadalje, slabo razvijeni A horizont biva erodiran a na les (sada $2C_k$ horizont) se napuhuje novi les tijekom hladnijih perioda. Starost sedimentacije lesa u kojem je razvijen $2C_k$ horizont iznosi 16,1±1,3 ka (Tablica 5-11).

Na $2C_k$ horizont se nakuplja mlađi les (horizont C) unutar kojeg daljnjom pedogenezom nastaje umjereno razvijeno tlo izgrađeno od A i B horizonata (C horizont u potpunosti nestaje) (Slika 6.2.2). Ova faza pedogeneze je bila znatno duža i time omogućila razvoj B horizonta. Ponovo dolazi do znatnog ispiranja karbonata te njihove akumulacije u $2C_k$ horizontu, dok se u B horizontu nakupljaju gline isprane iz A horizonta. Slabo razvijeni A horizont biva erodiran, dok B ostaje sačuvan kao paleotlo (Slika 6.2.2). U horizontima B i $2C_k$ dolazi do formiranja redoksimorfnih koncentracija u obliku Fe i Mn masa (znatno više u B, koji je bogat željezom), što ukazuje na djelomično reduktivne uvjete, tj. povremeno zasićenje tla vodom.

Na B horizontu se nakuplja najmlađi les C, te B horizont postaje B_b (*eng. burried)* (Slika 6.2.3). Debljina najmlađeg lesa (horizont C) ukazuje na hladniji period mikroklime uz jak donos materijala. Granica između C i B_b je blago nagnuta, što ukazuje na blago nagnuti

paleoreljef. U C horizontu započinje pedogeneza te dolazi do formiranja A horizonta koji je prisutan i danas kao površinski sloj tla. Ukoliko ekstrapoliramo podatke dobivene za starost lesa na lokaciji S-1 na lokaciju S-2, starost C (C_2) lesa iznosi 2,9±0,2 ka (Tablica 5-11), no ta vrijednost je vjerojatno podcijenjena zbog bioturbacije i prisustva korijenja.

Logično bi bilo očekivati da je B_b paleotlo nastalo iz $2C_k$ lesa, no nekoliko činjenica ukazuje na drugačiji matični materijal. Prisutan je značajan litološki diskontinuitet između dva horizonta: sadržaj krupnog pijeska u $2C_k$ (6,2%) znatno je veći nego u B_b (0,5%, Tablica 5-10), te je prisutna razlika u gustoći čvrstih čestica (2,65 u $2C_k$ te 2,73 u B_b, Tablica 5-9). Nadalje, analizom mineralnog sastava utvrđen je smektit u $2C_k$, dok u B_b nije prisutan. U B_b horizontu prisutni su klorit-vermikulit i nepravilno interstratificirani mješanoslojni mineral glina kojih u $2C_k$ horizontu nema (Tablica 5-13). Stoga, B_b horizont ovog poligenetskog tla je nastao iz lesa koji je vrlo sličan (ili istovjetan) najmlađem lesu (dokaz tome je litološki kontinuitet između C, C_2 i B_b).

Les u C(C_2) horizontu sadržni znatnu količinu glinovitog materijala (8-10%, Tablica 5-10) i tamne je boje (10YR 4/2, Tablica 5-1), te je stoga tijekom terenskih istraživanja pogrešno klasificiran kao B horizont. Laboratorijskim ispitivanjima utvrđeno je da se zbog nepostojanja razvijene strukture tla ne može smatrati B horizontom, već C horizontom koji se nalazi u ranom stadiju pedogeneze. Nadalje, jedino horizont B_b ima umjereno izraženu blokovito-subangularnu strukturu, dok je u ostalim horizontima materijal strukturno nevezan.

Razmatrajući mineraloški i kemijski sastav horizonata u profilu, jasno je da su horizonti A, C(C_2) i B_b u genetskoj vezi te da su njihovi matični materijali sličnog sastava (Tablica 5-14 i Tablica 5-2). Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina u uzorcima iz ovih horizonata su tinjčasti minerali i klorit, a kaolinit je prisutan u malom udjelu. U uzorcima 4855 do 4857 (A, C(C_2), B_b horizonti) u frakciji čestica glina nisu utvrđene druge mineralne faze filosilikata, dok uzorak 4858 uz prethodno navedene sadrži mješanoslojni klorit/vermikulit, mješanoslojni illit/smektit i nepravilno interstratificirani mješanoslojni mineral glina. Evidentno je da su to mineralne faze koje su nastale trošenjem tijekom pedogeneze iz matičnog supstrata (iz klorita i tinjčastih minerala).

Horizont $2C_k$ bitno je različit prema udjelu glavnih oksida, te sadrži znatno manje SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 i MgO, a više CaO (u obliku sitnih sekundarnih karbonata: konkrecija, praškastih disperzija i pseudomicelija). Uz navedeno, distribucija elemenata u tragovima i REE potvrđuje isti trend ujednačenosti sastava u horizontima A, $C(C_2)$ i B_b te značajan skok ili pad u horizontu $2C_k$ (Slika 5.2). Shodno tome, geokemijski omjeri koji indiciraju na određene pedološke procese također daju logične i konzistentne rezultate. Omjer Al/Si (Slika 5.3) ukazuje na iluvijaciju iz viših horizonata u horizont B_b. Posebno zanimljivim pokazali su se CIA i CIW vrijednosti (Slika 5.7) koje dokazuju da je B_b horizont najviše izmijenjen u pedogenetskom smislu, ali također indiciraju na pedogenetske promjene koje se trenutno događaju u horizontima C i C_2, iz kojih će se s vremenom razviti strukturirano tlo (novi B horizont).

Korisnim se pokazala i usporedba količina padalina i temperatura u prošlosti sa današnjim uvjetima (Tablice 5-4, 5-5 i 6-1). Teoretske relacije su prihvatljive s obzirom da se radi o profilu poligenetskog tla (sub)recentne starosti. S obzirom da za otok Susak ne postoje službeni podatci o količini padalina, kao orijentacijske vrijednosti se mogu koristiti podatci sa obližnjih otoka (Cres i Mali Lošinj). U Tablici 6-1.* prikazane su prosječne godišnje količine padalina u zadnjih pet godina na Cresu i Malom Lošinju.

Tablica 6-1.* Prosječna godišnja količina padalina na Cresu i Malom Lošinju

Godina	Cres [mm]/god	Mali Lošinj [mm]/god
2014	1450,3	1420,8
2013	1245,2	1145,0
2012	1105,9	941,0
2011	685,7	581,8
2010	1520,4	1488,2

*Podatci su preuzeti od Državnog hidrometeorološkog zavoda

Iz priloženih podataka jasno je vidljiva dobra povezanost između današnjih količina padalina sa onima u vrijeme formiranja tla (Tablica 5-4). Iako su vrijednosti orijentacijske, indiciraju na to da se klima tijekom trenutnog interglacijala nije značajnije mijenjala, iako su prisutne znatne godišnje oscilacije.

Nadalje, sa stranica Državnog hidrometeorološkog zavoda preuzeti su podatci o srednjoj godišnjoj temperaturi u Rijeci i na Malom Lošinju, za period od 1961. do 2014. godine. Tako je u navedenom periodu prosječna godišnja temperatura u Rijeci bila 14 ºC, te na Malom Lošinju 15 ºC. Dobivene vrijednosti (Tablica 5-5) su niže od današnjih ali se nalaze u okviru moguće pogreške. Najviša vrijednost temperature dobivena je za paleotlo B_b (11 ºC), te ako uzmemo u obzir vremenski okvir formiranja poligenetskog tla (16 ka do danas), moguće je da je paleotlo B_b nastajalo tijekom holocenskog klimatskog optimuma (prije 9 do 5 ka) kada je došlo do porasta temperature na sjevernoj hemisferi. Dobiveni rezultati o količini padalina i temperaturi u vrijeme formiranja tla usporedivi su sa današnjom situacijom, te možemo smatrati da su klimatske prilike bile slične današnjima (semiaridna ili humidna klima, ~800 mm/god uz 10-12 ºC).

Hipotezi da je pedogeneza bila umjerena te da nije bilo naglih i ekstremnih klimatskih promjena idu u prilog omjeri U/Th, Sm/Nd i La/Ce (Slike 5.9 i 5.10), koji se nalaze u vrlo uskom rasponu vrijednosti te je njihov omjer otprilike konstantan po dubini. Navedeni omjeri ipak prvenstveno ukazuju da izvorišni materijal svih horizonata tla ima istu provinijenciju .

Razmatrajući ostala kemijska svojstva, rezultati podupiru sve dosadašnje zaključke. Vrlo visoka vrijednost CEC-a nalazi se u A horizontu, koji sadrži najmanje glinovite frakcije, no sadrži znatnu količinu organske materije (humusa) što uzrokuje visoku vrijednost CEC-a, unatoč niskom sadržaju gline. U horizontima C, C_2 i B_b porast vrijednosti CEC-a u skladu je sa porastom sadržaja gline (Tablica 5-10).

Otapanjem u ditionit-citrat-bikarbonatu dokazano je prisustvo dobro kristaliziranih Fe-oksida (hematit, getit) koji nisu uočeni na rendgenskim snimkama. Očekivano, najveća količina dobro kristaliziranih Fe-oksida nalazi se u horizontu B_b (Fe_d / Fe_t = 0,26). S obzirom da je analizom mineralnog sastava utvrđen dominantan udio klorita u B_b horizontu, pretpostavlja se da je klorit najvažniji izvor željeza koje sudjeluje u formiranju oksida. Tome u prilog ide i prisustvo klorit-vermikulita (miješanoslojni mineral), koji nastaje destabilizacijom i trošenjem klorita (Rubinić et al., 2013). Dok je za Fe-okside karakteristično pojavljivanje u formi dobro kristaliziranih minerala, Mn-oksidi se dominantno pojavljuju u loše kristaliziranim formama (vezani za organske ili anorganske komplekse), osim u horizontu $2C_k$ gdje su prisutne feromanganske nodule i konkrecije.

7. Zaključak

Lokacija "Svjetionik" predstavlja do sada najmlađi istraženi profil na otoku Susku. Detaljnim terenskim i laboratorijskim istraživanjima utvrđene su mineraloške, geokemijske, pedološke i pedofizikalne značajke lesa i paleotla koje su omogućile rekonstrukciju profila i procesa koji su na njega djelovali. Optički stimuliranom luminiscencijom potvrđeno je da su dva istražena lesna horizonta doista najmlađi u stratigrafskom smislu. Uzorak lesa iz $2C_k$ horizonta koji se nalazi u podlozi poligenetskog profila S-1 pripada OIS-2 stadiju te dokazuje da se hladna klima zadnjeg glacijalnog maksimuma (krajem pleistocena) krenula mijenjati prije otprilike 16 000 godina. Nadalje, dokazano je da jedini reliktni horizont paleotla B_b nije nastao iz najstarijeg dostupnog lesa ($2C_k$) već da je nastao dugotrajnijom pedogenezom iz lesa koji je sastavom vrlo sličan najmlađem lesu (C i C_2), a danas više nije prisutan (vjerojatno zbog male debljine te potpune konzumacije/asimilacije tijekom pedogeneze). Moderno tlo (A horizont) razvijeno je na lesu starom 3 000 godina (C i C_2), no ta vrijednost je vrlo vjerojatno podcijenjena. Zanimljivo je kako se na lokaciji S-1 razvio bezkarbonatni profil (izuzevši les u njegovoj podlozi) dok je 200 metara dalje na lokaciji S-2 sondiranjem utvrđeno prisustvo sekundarnih karbonata u svim horizontima. Pretpostavka je da se na S-2 nije razvilo beskarbonatno tlo zbog jače erozije vjetrom i vodom (u sadašnjosti, ne samo u prošlosti). Manje vjerojatna teorija uključuje antropogeni utjecaj, tj. obradu ili ravnanje terena (artefakti u C_2 horizontu - sitni i rastrošeni fragmenti cigle i metala, jedna veća krhotina alohtonog vapnenca). Prisustvo lesa, paleotla i tla u istom profilu (poligenetsko tlo) dokazuje kako je generalno topla i vlažna klima trenutnog interglacijala bila isprekidana hladnijim periodima sa jačim vjetrovima.

S obzirom da je sav istraženi materijal (sub)recentne starosti, nužno je bilo izaći iz domena klasične geologije i poslužiti se novim metodama istraživanja (ponajviše kvantitativnom paleopedologijom). Poseban osvrt treba posvetiti geokemijskim omjerima koje predlažu Sheldon i Tabor (2009). Njihovi zaključci o povezanosti geokemijskih omjera određenih elemenata i pedoloških procesa pokazali su se iznimno korisnim pri izradi ovoga rada. Rezultati mineraloške analize također su se pokazali izuzetno korisnim jer se temeljem utvrđenog mineralnog sastava jasno mogao izdvojiti B_b horizont koji sadrži mineralne faze nastale procesima trošenja primarnih filosilikata (klorit i tinjčasti minerali) a to su

mješanoslojni klorit/vermikulit, mješanoslojni illit/smektit i nepravilno interstratificirani mješanoslojni mineral glina. Također, rezultati geokemijskih analiza (npr. oksalat i ditionit topivo željezo i mangan) odlično se mogu korelirati sa rezultatima drugih istraživanja, tvoreći potpuniju sliku o pedogenetskim procesima pri formiranju poligenetskog profila Svjetionik.

Glavni zaključci proizašli iz ovog rada su:

(1) Istraženo tlo je poligenetsko. Dokaz tome je prisustvo dva lesna horizonta ($2C_k$ i C) i horizonta paleotla B_b. Na temelju mineraloških, morfoloških i granulometrijskih istraživanja utvrđeno je kako paleotlo B_b nije nastalo iz $2C_k$ lesa niti iz C lesa, već iz lesa koji danas više nije prisutan u tlu i koji je sastavom vrlo sličan lesu iz C horizonta. Poligenetsko tlo je definirano kao nekarbonatna rendzina na lesu, sa reliktnim kambičnim horizontom u podlozi te tipičnim lesom ispod njega.

(2) Istraživanjima u sklopu ovoga rada određene su starosti sedimentacije najmlađih lesnih horizonata koji su istraženi do sada na otoku Susku (dosadašnja istraživanja su obuhvatila les starosti od 18 do ~115 ka). Starost lesa u podlozi poligenetskog tla ($2C_k$) je 16,1±1,3 ka (OIS-2), dok je starost mlađeg lesa iz C horizonta 2,9±0,2 ka (vjerojatno podcijenjena vrijednost).

(3) Temeljem utvrđenog mineralnog sastava jasno je izdvojen horizont B_b koji sadrži mineralne faze nastale procesima trošenja primarnih filosilikata (klorit i tinjci) a to su mješanoslojni klorit/vermikulit, mješanoslojni illit/smektit i nepravilno interstratificirani mješanoslojni mineral glina. Također, visoke vrijednosti CEC-a, Fe_d / Fe_t i CIA dokazuju da je horizont B_b najviše izmijenjen u pedogenetskom smislu.

(4) Prisustvo lesa, paleotla i tla u istom profilu (poligenetsko tlo) dokazuje kako je generalno topla i vlažna klima trenutnog interglacijala bila isprekidana hladnijim periodima sa jačim vjetrovima. Na temelju elementarne geokemije, uspoređeni su današnji klimatski trendovi (temperatura, precipitacija) sa onima u vrijeme formiranja tla, te se može smatrati kako je klima u vrijeme formiranja tla bila vrlo slična današnjoj klimi.

8. Popis literature

BETTIS, E.A., MUHS, D.R., ROBERTS H.M., WINTLE, A.G. (2003): Last glacial loess in the conterminous U.S.A – Quaternary Science Reviews vol 22 : 1907-1946

BOGNAR, A., SCHWEITZER, F. & SZÖŐR, G. (2003): Susak – environmental reconstruction of a loess island in the Adriatic. – Budapest (Geographical Research Institute, Hungarian Academy of Sciences); 141p

BOGNAR, A., ZAMBO, L., (1992): Some new data of the loess genesis on Susak island. In: Bognar, A. (Ed.), Proceedings of the International Symposium ―Geomorphology and Sea. University of Zagreb, Croatia, 65-72.

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

CREMASHI, M. (1987): Loess deposits of the Po plain and the adjoining Adriatic basin (Northern Italy). In: Pécsi, M. and French, H.D. (eds.): Loess and Periglacial Phenomena: 125-140, Budapest (Akademiai Kiado)

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

DURN, G. (2003): Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. – Geologia Croatica 56/1: 83-100

HARNOIS, L. (1988): The CIW index: a new chemical index of weathering – Sedimentary geology 55: 319-322

HAYS, J.D., IMBIRE, J., SHACKLETON, N.J. (1976): Variations in Earth's orbit : Peacemake of the Ice Ages – Science 194: 1121-1132

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

MAMUŽIĆ, P. (1965): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Lošinj L 33-155. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd

MARTINOVIĆ, J. (2000): Tla u Hrvatskoj. Državna uprava za zaštitu prirode i okoliša, Zagreb, Hrvatska: 269p

MAYNARD, J.B. (1992): Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols – Journal of Geoloy 100: 279-289

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

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

McKEAGUE J.A., DAY J.H. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Canadian Journal of Soil Science 46:13-22

MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., CRNJAKOVIĆ, M., TIBLJAŠ, D., ŠOUFEK, M., WACHA, L., FRECHEN, M. & LACKOVIĆ, D. (2011): Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island Of Susak (Northern Adriatic, Croatia). – Quaternary International, 234/ 1-2: 32-49.

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

PYE, K. (1995): The nature, origin and accumulation of loess – Quatenary Science Reviews vol. 14, 7-8 : 653-667

RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S., TADEJ, N. (2013): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia – Elsevier, Catena 113: 138-149

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

SHELDON, N.D., RETTALACK, J.D., TANAKA, S. (2002): Geochemical Climofunctions from North American Soils and Application to Paleosols across the Eocene-Oligocene Boundary in Oregon. Department of Geological Sciences, University of Oregon, U.S.A: 687-696

SHELDON, N.D. (2006): Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary - Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 231: 315-321

ŠKORIĆ, A. (1986): Postanak, razvoj i sistematika tla. Zagreb, Fakultet poljoprivrednih znanosti.

STONEHOUSE, H.B., St.ARNAUD, R.J (1970): Distribution of iron, clay and extratable iron and aluminum in some Saskatchewan soils – Canadian Journal of Soil Science: 283-292

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 litostratigraphic division of these rocks – Nafta 62 (1-2): 25-32

VINOGRADOV, A.P. (1959): Geochemistry of Core and Dispersed Chemical Elements in Soils. New York: 33p

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIČ I., MATIČEC,D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleaogeography, main events and depositional dynamics – Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 220: 330-360

WACHA, L., MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., FRECHEN M., CRNJAKOVIĆ, M., NOVOTHNY, A. (2011): Luminescence dating of Upper Pleistocene loess from the Island of Susak – Quaternary International 234: 23-43

WALKER, M. (2005): Quaternary Dating Methods. John Wiley & Sons, London: 286p

Web izvori:

International Commision on Stratigraphy

http://www.stratigraphy.org/

Pristupljeno u svibnju 2015.

Državni hidrometeorološki savez

http://www.dhmz.htnet.hr/

Pristupljeno u lipnju 2015.