

Kapacitet kationske zamjene vodotočnih sedimenata drenažnog sustava Psunja

Lazić, Juraj

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:169:066718>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

**Kapacitet kationske zamjene vodotočnih sedimenata
drenažnog sustava Psunja**

Diplomski rad

Juraj Lazić
GI 307

Zagreb, 2019.

Zahvaljujem...

... mentorici prof. dr. sc. Marti Mileusnić na predloženoj temi, a osobito na ukazanom povjerenju, razumijevanju i pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

... kolegi Danijelu Ivaniševiću na ustupljenim materijalima i detaljnijem uvidu u metode istraživanja.

... laboratorijskom timu: dr. sc. Michaeli Hušková-Hasan, te tehničarima Branki Prša i Vinku Baranašić na neprocjenjivoj pomoći i usmjeravanju u laboratorijskom radu.

... Dijani i prijateljima na svim riječima i djelima potpore tijekom studija.

... Andrei, Ivanu i bratu Svenu, te ostalim članovima obitelji na vječnoj podršci i strpljenju.

KAPACITET KATIONSKE ZAMJENE VODOTOČNIH SEDIMENATA DRENAŽNOG
SUSTAVA PSUNJA

JURAJ LAZIĆ

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

Sažetak

Predmet istraživanja ovog rada su vodotočni sedimenti s područja gore Psunj. Cilj istraživanja je bio odrediti njihov kapacitet kationske zamjene te neke od parametara o kojima taj kapacitet ovisi. Svrha istraživanja je ispomoć u analizama za disertaciju Danijela Ivaniševića iz Hrvatskog geološkog instituta (HGI). 21 uzorak za ovo istraživanje odabrani su između više od 300 uzoraka vodotočnih sedimenata na temelju multivarijatne statističke analize kemijskog sastava koju je proveo Danijel Ivanišević. Provedene se sljedeće kemijske analize: određivanje kapaciteta kationske zamjene (Cu trien metodom); određivanje masenog udjela organske tvari (gravimetrijski, otapanjem u vodikovom peroksidu); određivanje udjela dobrokristaliziranih te lošekristaliziranih i amorfnih željezovih (oksi)hidroksida (gravimetrijski, otapanjem u ditionit-citrat-bikarbonatu, odnosno oksalatu). Koncentracije bakra za potrebe izračuna kapaciteta kationske zamjene izmjerene su pomoću spektrofotometra, dok je udio željeza određen atomsko-apsorpcijskom spektroskopijom (AAS). Prikazom korelacije rezultata laboratorijskih analiza opisana je veza kapaciteta kationske zamjene s udjelima organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida u vodotočnom sedimentu.

Ključne riječi: Psunj, vodotočni sedimenti, kapacitet kationske zamjene (CEC), organska tvar, željezovi (oksi)hidroksidi.

Diplomski rad sadrži: 47 stranica, 6 tablica, 17 slika, 3 priloga i 62 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Voditelj: Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Izv. prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić

Datum obrane: 15. veljače 2019.

CATION EXCHANGE CAPACITY OF STREAM SEDIMENTS FROM DRAINAGE SYSTEM
OF MT. PSUNJ

JURAJ LAZIĆ

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

Abstract

The subject of this research are stream sediments from the area of mountain Psunj. The goal of this research was to determinate their cation exchange capacity and to determine some of the parameters which this capacity depends on. The purpose of doing this research is helping out in the selected analyses for dissertation by Danijel Ivanišević (working for Croatian Geological Institute). 21 samples for this investigation are chosen out of 300 stream sediment samples using multivariant statistical analysis of chemistry content performed by Danijel Ivanišević. The following chemical analysis were conducted: determination of the cation exchange capacity (Cu trien method); determination of organic matter percentage (gravimetric, by dissolution in hydrogen peroxide); determination the crystallized and amorphous or poorly crystalline iron (oxy)hydroxides (gravimetric, by dissolution in dithionite-citrate-bicarbonate and in oxalate respectively). Concentration of copper is measured using spectrophotometer, while iron using atomic absorption spectroscopy (AAS). The relationship of the cation exchange capacity and organic matter and iron (oxy)hydroxides in the stream sediment is presented and discussed.

Keywords: Psunj, stream sediments, cation exchange capacity (CEC), organic matter, iron (oxy)hydroxides

Thesis contains: 47 pages, 6 tables, 17 figures, 3 appendixes and 62 references

Original in: Croatian

Thesis stored at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Marta Mileusnić, Full Professor

Reviewers: PhD Marta Mileusnić, Full Professor
PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor
PhD Sibila Borojević Šoštarić, Associate Professor

Date of defence: 15th of February, 2019.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijske osnove.....	3
2.1. Geografske karakteristike.....	3
2.2. Geološke karakteristike	5
2.2.1. Regionalni geološki odnosi.....	5
2.2.2. Litološke jedinice Psunja	7
2.2.3. Mineralne sirovine	13
2.3. Vodotočni sedimenti	15
3. Materijali i metode.....	19
3.1. Materijali	19
3.2. Metode.....	23
3.2.1. Određivanje kapaciteta kationske zamjene pomoću Cu-triena.....	23
3.2.2. Spektrofotometrija	24
3.2.3. Otapanje organske tvari pomoću H ₂ O ₂	25
3.2.4. Otapanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć DCB-a	26
3.2.5. Otapanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć amonijevog oksalata.....	27
3.2.6. Atomska-apsorpcijska spektroskopija (AAS)	28
3.2.7. Linearna regresijska analiza.....	30
4. Rezultati.....	33
4.1. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene	33
4.2. Rezultati analize organske tvari	34
4.3. Rezultati analize željezovih (oksi)hidroksida	35
5. Diskusija	37
6. Zaključak	42
Literatura	43

Popis tablica

Tablica 3.1. Popis uzoraka prema vrijednostima PCA bodova (prema Ivanišević, 2017).....	22
Tablica 3.3. Tumačenje vrijednosti Pearsonovog koeficijenta i koeficijenta determinacije.	31
Tablica 4.1. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene.....	33
Tablica 4.2. Rezultati analize organske tvari.....	34
Tablica 4.3. Rezultati analize željezovih (oksi)hidroksida.	35
Tablica 5.1. Omjer Fe_d/Fe_t i Fe_o/Fe_d	38

Popis slika

Slika 2.1. Prikaz položaja Psunja.	4
Slika 2.2. a) Položaj Slavonskih gora s obzirom na Panonski bazen i mega-blok Tisija, b) skica i podjela kompleksa Slavonski planina prema Jamičić-u, 1988 (modificirano prema Biševac i dr., 2013).....	6
Slika 2.4. Podjela jedinica drenažnog bazena prema a) Strahleru i, b) Pfafstetteru (preuzeto iz Ivanišević, 2017)	15
Slika 2.5. Shematski profil aluvijalne doline (prema Ottesen i Theobald, 1994)	16
Slika 3.1. Prikaz lokacije uzorka.....	20
Slika 3.2. Prikaz glavnih komponenti PCA u skupu podataka.	21
Slika 3.3. Priprema uzorak za analizu kapaciteta kationske zamjene Cu-trien metodom	24
Slika 3.4. Spektrofotometar Genesys 20.	24
Slika 3.5. Određivanje valne duljine maksimuma i kalibracijska krivulja sa standardima.....	25
Slika 3.6. a) Otapanje Fe (oksi)hidroksida DCB tretmanom u vodenoj kupelji; b) Set za filtriranje otopine.....	27
Slika 3.7. Tamne polibočice i “over-head” tresilica	28
Slika 3.8. Model atomskog apsorpcijskog spektrometra s osnovnim dijelovima. (modificirano iz Varian, 1997)	29
Slika 3.9. Atomski apsorpcijski spektrometar, PerkinElmer Analyst 700.....	30
Slika 5.1. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na uzorcima PC1 grupe.	39
Slika 5.2. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na uzorcima PC2 grupe.	40
Slika 5.3. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na anomalnim uzorcima.	41

Popis priloga

Prilog 1. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

Prilog 2. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

Prilog 3. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

1. Uvod

Predmet istraživanja ovog rada su vodotočni sedimenti s područja planine Psunj. Cilj istraživanja je bio odrediti njihov kapacitet kationske zamjene te neke od parametara (maseni udio organske tvari i Fe (oksi)hidroksida) o kojima taj kapacitet ovisi. Svrha istraživanja je ispomoć u analizama za disertaciju Danijela Ivaniševića iz Hrvatskog geološkog instituta (HGI) koji je uzorke odabrao između više od 300 uzoraka na temelju multivarijatne statističke analize kemijskog sastava.

Proučavanje vodotočnih sedimenata temelji se na premisi da sastav sedimenta predstavlja produkte atmosferskog trošenja i erozije drenažnog sustava, odnosno područja u kojem se oborine skupljaju i dreniraju u neko vodno tijelo. Kapacitet kationske zamjene, prikazuje mjeru „komunikacije“ sedimenata s otopinom koja ga okružuje. U toj komunikaciji kationa prvenstveno sudjeluju sitne čestice, gline i koloidi, te sekundarni (oksi)hidroksidi i organska tvar. U ovom je radu opisana uloga organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida u kationskoj izmjeni na 21 uzorku vodotočnih sedimenata Psunja.

U teorijskom dijelu rada opisane su geološke i geografske karakteristike Psunja. Prikazan je položaj Slavonskih gora u regionalnom smislu kao dio mega-bloka Tisija i južnog dijela Panonskog bazena, opisane su glavne litostratigrafske jedinice, te je dan pregled rudnih aktivnosti i mineralnih sirovina Psunja. Objašnjeni sustavi drenažnih bazena i glavne karakteristike vodotočnih sedimenata, budući da se koriste kao medij u kemijskoj analizi.

U materijalima opisan je terenski rad, te je dan kratki opis analiza provedene na Hrvatsko geološkom institutu i AMCE laboratoriju u Kanadi. Uzorci su prikupljeni u okviru projekta Osnovna geokemijska karta Republike Hrvatske od strane tima geokemičara HGI-a. Na temelju rezultata koncentracije 35 kemijskih elemenata, multivarijatnom statističkom analizom odabrani su uzorci za ovaj rad.

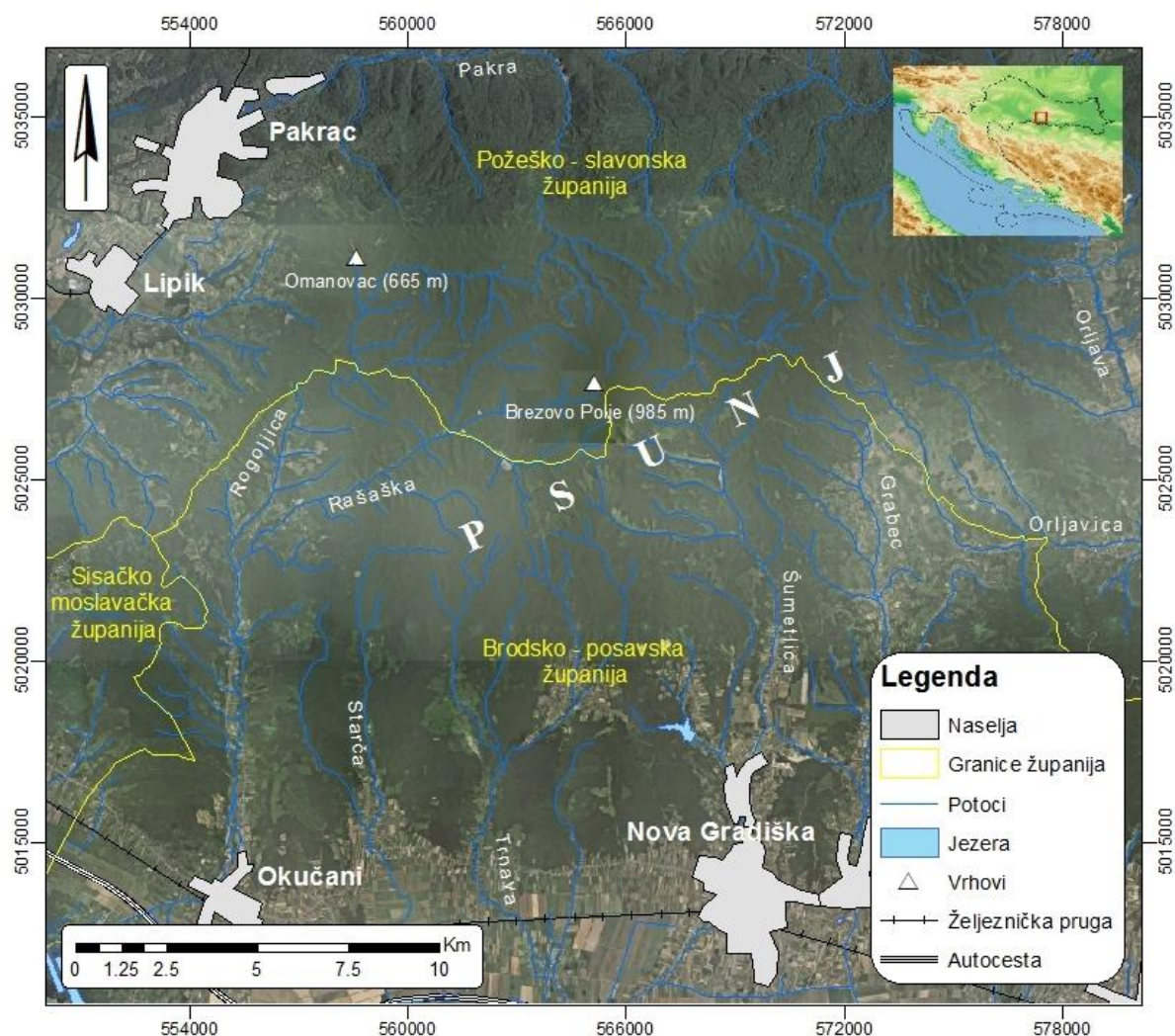
U metodama je opisan laboratorijski rad i kemijske analize provedene na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Određen je kapacitet kationske zamjene metodom Cu-trien, mjerenjem koncentracija bakra spektrometrijski; otapanjem vodikovim peroksidom određen je maseni udio organske tvari gravimetrijski; određen je maseni udio željezovih (oksi)hidroksida pomoću ditionit-citrat-bikarbonat (DCB) metode i metodom amonijevog oksalata, te su koncentracije željeza izmjerene plamenom tehnikom na atomsko-apsorpcijskom spektroskopu.

U nastavku rada prikazani su rezultati laboratorijskih mjerenja i statistička obrada podataka. Linearnom korelacijom pokušalo se objasniti povezanost kapaciteta kationske zamjene s glavnim komponentama vodotočnih sedimenata, organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida.

2. Teorijske osnove

2.1. Geografske karakteristike

Psunj je smješten u zapadnom dijelu istočne Hrvatske, te uz Papuk, Krndiju, Dilj i Požešku goru čini skupinu gorja poznato pod nazivom Slavonsko gorje, odnosno Požeško gorje (Poljak, 2001). Gorje se odlikuje relativno niskim reljefom (do 1000 m), pretežito kružnog oblika, s najvišim vrhom naziva Brezovo polje visine 985 m.n.v. na Psunju. Psunj ima značajke izrazitog reljefnog otoka (Magaš, 2013) odnosno visinski se ističe unutar niskog reljefa Slavonije. Reljef se sastoji od zvjezdazdasto raspoređenih kosa, okvirne dužine 10-ak km (Marina kosa, Lepa kosa, Smrakina kosa, Lipova kosa, Beljuška kosa, Tanka kosa, Crna Kosa, Dobra voda, Šibnjak, Gradina, Ivička kosa, itd.) između kojih su oštro usječene doline gorskih potoka (Šumetlica, Bačica, Medakuša, Orljava, Rogoljica, Pakra, itd.). Na zapadnoj strani Psunja ističu se vrhovi Omanovac (652 m.n.v.) i Konjska glava (815 m.n.v.), te doline potoka Rašaška, Vodostaj i V. Rijeka. Svi potoci pripadaju slivu Save u koju se ulijevaju preko Orljave i Pakre, na sjevernoj strani Psunja, i preko niza manjih potočića s južnih padina (Jamičić i dr., 1989). Klima je kontinentalna, umjereno topla i kišna, s redovitim pojavom mraza i snijega u hladnom dijelu godine, bez sušnog razdoblja u godini (Seletković i Katušin, 1992). Također, na klimu utječu Slavonske gore koje mogu pojačati, odnosno smanjiti oborine s obzirom na izloženost vjetru. Gore su pokrivene kompleksom bukovih i bukovo-jelovih šuma, a bitno je istaknuti Muški bunar, specijalni rezervat šumske vegetacije hrasta kitnjaka i bukovih prašuma na jugozapadnom dijelu Psunja. U nižim dijelovima, šume su pod puno većim antropogenim utjecajem pa su često isprekidane naseljenim i poljoprivrednim površinama. Zaostale oranice, pašnjaci i livade, unazad nekoliko godina polako zarašćuju šumskom vegetacijom (Škvorc i dr., 2011).



Slika. 2.1. Prikaz položaja Psunja.

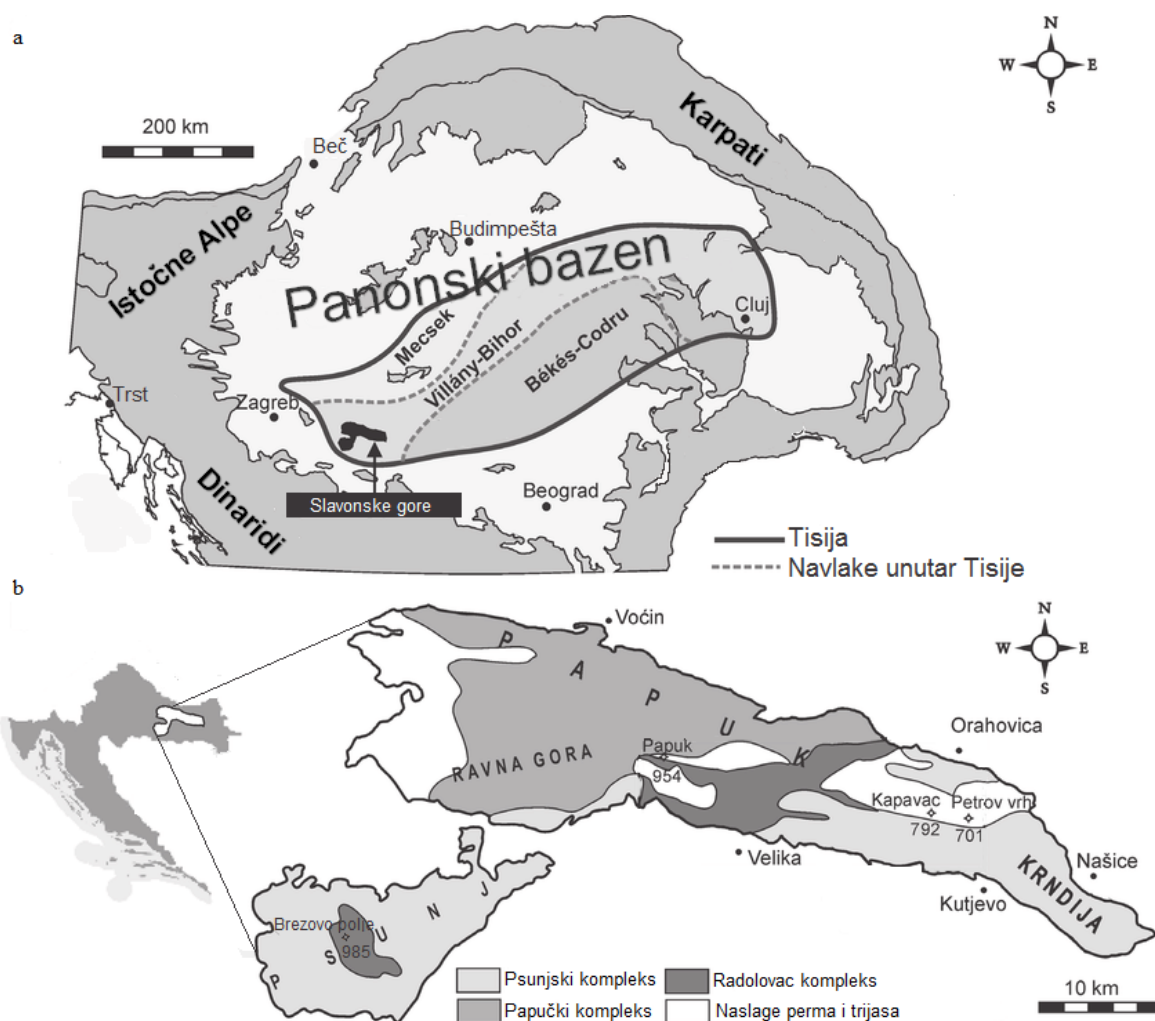
Južni dio Psunja pripada Brodsko-posavskoj županiji dok sjeverni dio pripada Požeško-slavonskoj županiji (Slika 2.1.). Veći gradovi, kao što su Pakrac i Lipik na zapadu, Nova Gradiška na jugu i Požega na sjeveru, povezani su prugom i prometnicama koje vode kroz manja mjesta. Prema Popisu stanovništva iz 2011. godine, navedena mjesta pripadaju manjim gradovima (Pakrac, Lipik; 5.000 – 10.000 stanovnika) i gradovima (Požega, Nova Gradiška; 10.000 – 20.000 stanovnika) dominantno hrvatske nacionalnosti. Gospodarski ovo područje bilo je poznato po razvijenoj drvenoj i metalnoj industriji (Jamičić i dr.,1989). Danas pogoni rade u ograničenim kapacitetima i polako obnavljaju infrastrukturu devastiranu početkom devedesetih godina 20. stoljeća.

2.2. Geološke karakteristike

Geološke karakteristike opisane su u tri dijela. Prvi dio prikazuje Psunj i Slavonsko gorje u regionalnom smislu, kao dio mega-bloka Tisije koji je prekriven naslagama Panonskog bazena. Drugi dio opisuje litološke jedinice Psunja, dok je u trećem dijelu dan kratki pregled mineralnih sirovina Psunja i njihova eksploatacija kroz povijest.

2.2.1. Regionalni geološki odnosi

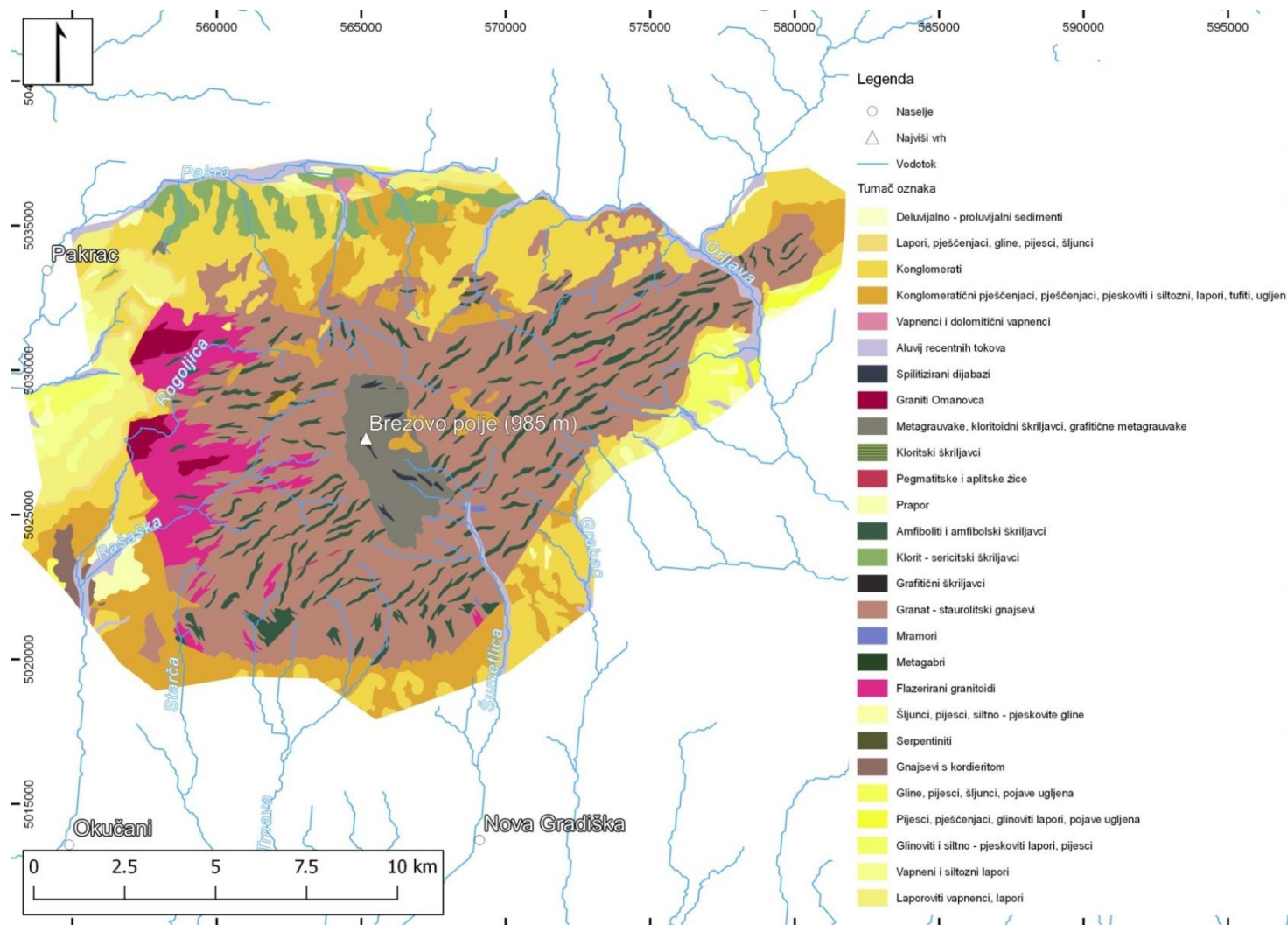
Slavonske gore, pa tako i Psunj, smještene su uz južni rub Panonskog bazena, u zoni konvergentne granice Unutarnjih Dinarida i mega-bloka Tisije. Slika 2.2. prikazuje položaj Slavonskih gora u odnosu na Panonski bazen te granice mega-bloka Tisije. Pred – neogenski regionalni odnosi su vrlo složeni te teški za interpretaciju budući da je većina područja prekrivena mlađim neogenskim i kvartarnim naslagama. Ipak prema Schmid i dr. (2008), Slavonske gore predstavljaju područje gdje je na površini otkrivena hercinska kristalinska osnova mega-bloka Tisije okružena sedimentima Panonskog bazena. Hercinska orogeneza (eng. *Hercynian*; *Variscan*) obuhvaća tektonske pomake i koliziju Gondwane i Laurazije za vrijeme paleozoika. Krajem silura (otprilike 420 milijuna godina) odvojen je niz kontinentalnih fragmenta od sjevernog ruba Gondwane, tzv. Gotički tereni (Dostal i dr., 2003), koji su subdukcijom Rheičkog oceana smješteni na južni rub Laurazije. Kasnije, tijekom karbona, subducirao se Paleotethys ocean između Gondwane i Laurazije, što je rezultiralo formiranjem Pangee. Ubrzo nakon toga početkom perma (otprilike 300 milijuna godina), krenula je i dezintegracija Pangee rotacijom Gondwane u smjeru obrnutom od kazaljke na satu. U kasnoj juri za vrijeme oksdorda (156 milijuna godina), na južnoj strani Laurazije odvojeni su mega blokovi Dacia, Tisija i AlCaPa (od Alpe – Karpati – Panonina) otvaranjem Alpskog tethysa (Schmid i dr, 2008). Krajem krede, s južne strane dolazi do kolizije Dinarida i Tisije čime se izdižu kristalinske stijene koje izgrađuju jezgre Moslavačke gore i Slavenskog gorja (Ustaszewski i dr. 2010).



Slika 2.2. a) Položaj Slavonskih gora s obzirom na Panonski bazen i mega-blok Tisija, b) skica i podjela kompleksa Slavonski planina prema Jamičić-u, 1988 (modificirano prema Biševac i dr., 2013).

Panonski bazen formirao se za vrijeme ranog miocena kontinentalnom kolizijom Euroazije i Panonskog fragmenta kore. Kompresijskim režimom došlo je do uzdizanja astenosfere što je uzrokovalo širenje i stanjivanje kore. U post – rifnoj fazi došlo je do subsidencije bazena zbog hlađenja litosfere (Royden, 1988; Tari i dr., 1992). Panonsko jezero nastalo je tijekom panona, kada se prekinula veza sa Tethysom i istočnim dijelom Paratetysa zbog uzdizanja Alpa i Karpata (Dolton, 2006). Krajem miocena, jezersko – brakična sedimentacija postepeno prelazi u jezersko – riječnu, dok u kvartaru naslage prekrivaju većinom aluvijalni sedimenti i les.

2.2.2. Litološke jedinice Psunja



Slika 2.3. Pojednostavljena geološka karta Psunja, M 1 : 100 000 (Ivanišević, 2017).

Opis litoloških jedinica Psunja, prikazanih na slici 2.3., temeljen je na tumačima Osnovne geološke karte za list Daruvar (Jamičić i dr., 1989) i list Nova Gradiška (Šparica i Buzaljko, 1983). S obzirom na starost tumača, naslage miocena opisane su prema novijim saznanjima.

Prekambrij

Jezgra Psunja izgrađena je od metamorfnog kompleksa od kloritnog do amfibolitnog facijesa, koje su naknadnom metamorfozom kataklizirane i retrogradno izmijenjene. Litološke jedinice nižeg metamorfizma pripadaju zoni klorit-sericitnih škrljavaca, dok višem metamorfizmu pripadaju jedinice različitih gnajseva, granita, amfibolita i amfibolskih škrljavaca. Stijene su izmijenjene za vrijeme bajkalske orogeneze uz čestu i jaku vulkansku aktivnost. Osim vulkanogenih stijena, postoje i pojave mramora, koje upućuju na karbonatnu sedimentaciju odnosno plitkomorski okoliš.

Gnajsevi prekrivaju najveću površinu Psunja, a međusobni se razlikuju po stupnju folijacije, škrljavosti, boranju, krupnoći zrna te količinskim odnosima mineralnih sastojaka. Boje su uglavnom svijetlo do tamnosive, zelenkaste, ali ona ovisi o zastupljenosti određenog minerala u stijeni. Glavni minerali gnajseva su kvarc, kiseli plagioklasi, biotit, dok količina muskovita varira. Osim glavnih, sekundarni minerali prema kojima su podijeljene litološke jedinice, a čine značajnije količine su granat, staurolit, kordijerit. Na zapadnom dijelu Psunja prisutni su gnajsevi sa kordijeritom, na kojima transgresivno leže naslage miocena. U centralnom dijelu i na južnim padinama Psunja zabilježene su pojave distena i igličastog silimanita. Od akcesornih minerala u stijenama se gotovo uvijek nalaze cirkon, apatit, te pirit vezan za hidrotermalne izmjene i limonit vezan za produkte trošenja.

Amfiboliti i amfibolski škrljavci javljaju se kao leće i proslojci od 10 do 50 m debljine unutar gnajseva. Stijene su tamnozelenkaste boje sa slabom izraženom folijacijom. Glavni mineralni sastojci, osim amfibolita, koji izgrađuju stijene su plagioklasi i vrlo često granat. Sastav plagioklasa varira u širokom rasponu od albita do bazičnih plagioklasa, što ovisi o sastavu protoline stijene i stupnju metamorfizma. Zbog tih varijacija, ali i drugih mineralnih varijacija npr. hornblende i kvarca, koje se zapažaju unutar iste pojave, teško je točno odvojiti amfibolitski facijes od facijesa amfibolitskih škrljavaca. Od opakih minerala vrlo su česti ilmenit, titanit i pirit, a od ostalih sastojaka epidot i coisit.

Unutar gnajseva, amfibolita i amfibolitskih škriljavaca, kao manje mase, leće ili žile nalaze se flazerirani granitoidi. Uglavnom su diskordantno utisnuti u stijene, tvoreći u njima žile i nepravilne tvorevine debljine i do nekoliko metara. Najviše su zastupljeni na zapadnim padinama Psunja te se protežu istočno prema vrhu Omanovac. Glavni sastojci su kvarc, kiseli plagioklas i alkalijski feldspat u manjim količinama. Udio muskovita je mali, biotit je gotovo uvijek izmijenjen u klorit, a plagioklasi prelaze u sericit i coisit, naročito uzduž ploha folijacije.

U središnjim dijelovima Psunja, u dolini rijeke Rašaške prisutne su manje mase metagabra (ortoamfibolita). To su krupnozrnate stijene, boje tamnosive do tamnozelene, sa strukturama magmatskih stijena. Glavni minerali su bazični do neutralni plagioklas, klinopirokseni i hornblenda, dok je od akcesornih minerala zapažen samo apatit. Ponekad se na krajnjim dijelovima zaobljenih zona javljaju postepeni produkti retrogradne metamorfoze kao što su gabri i amfibolitski škriljavci.

Mramori se pojavljuju vrlo rijetko kao tanji ili deblji ulošci u gnajsevima koji lateralno isklinjavaju. Veće količine nalaze se na južnim padinama Psunja kod Strmca. Ponekad se zapaža prvobitna slojevitost, ali su stijene uglavnom škriljave sa znatnom količinom orijentiranog muskovita.

Na istočnim padinama pojavljuju se pegmatitske i aplitne žile. Debljina žila varira od nekoliko milimetara do nekoliko decimetara, te se pojavljuju unutar amfibolita i gnajseva.

U središnjim dijelovima, sjeveroistočno od Brezovog polja, nalazi se tijelo sepeptinita dužine 1600 m i širine 300 m, s približnom orijentacijom istok – zapad. Sivozelenkaste su boje, od primarnih minerala prisutni su olivin, klinopiroksen i amfibolit, a od sekundarnih sepeptin i klorit.

Klorit-sericitni škriljavci zauzimaju prostor između sjevernih padina Psunja i južnog Papuka, s obje strane potoka Pakra i Orljava. To su sitnozrnate stijene zelenkaste boje, vrlo često borane i izrazite folijacije uzduž koje se lako lome u tanke pločice. Ako sadrže grafitnu komponentu, mogu biti gotovo crne boje. Glavni minerali su kvarc, klorit, muskovit, albit i sericit. Od akcesornih minerala rijetko se zapaža cirkon i apatit. U vršnim dijelovima serije zelenih škriljavaca dolaze grafitični škriljavci kao tanji proslojci.

Paleozoik

Paleozojski kompleks čine stijene niskog stupnja metamorfizma, magmatske te sedimentne stijene koje transgresivno leže na metamorfnom kompleksu Psunja. Magmaatske stijene prisutne su kao veće ili manje mase, leće ili žile u istočnom dijelu Psunja u dolini potoka Rogoljica, te na vrhu Omanovac. Graniti su svijetlosive do blijedožute boje, homogene teksture, bez izrazite folijacije. Glavni mineralni sastojci su kvarc, kiseli plagioklas, biotit, muskovit i alkalijski feldspat, najčešće mikroklin. Kao akcesorni mineralni zapaženi su cirkon i apatit, a kao produkti izmjene coisit, epidot i klorit.

Spiliti dolaze kao nekoliko manjih tijela u području Brezovog polja i na hrptovima koji se spuštaju prema Strmcu. Pojavljuju se kao nepravilne žile veličine od 10 do 40 m. Stijene se sastoje od albita, klorita, amfibolita, klinopiroksena, kalcita i magnetita.

Na sjeverom dijelu Psunja, u vršnom dijelu potoka Pakra, nalaze se biotitski gnajsevi i tinjčevi škriljavci koji kontinuirano prelaze u kloritske škriljavce. To su sivozelene stijene izrazite folijacije i jako često borane. Od glavnih minerala nalaze se klorit, sericit, kvarc, albit, a od akcesornih minerala apatit i cirkon.

Transgresivno na metamorfnom kompleksu, u centralnim dijelovima Psunja, leže grafitične metagrauvake koje se izmjenjuju sa grafitičnim slejtovima, kvarc – sericitnim škriljavcima i konglomeričnim pješčenjacima koji također sadrže grafitnu komponentu. Grafitna komponenta predstavlja terigeni materijal pretaloženi iz grafitnih škriljavaca psunjskog kompleksa. Boja navedenih stijena kreće se od crne, tamnosive do zelenkaste. Glavni minerali koji izgrađuju stijene su kvarc, listićasti muskovit i sericit, klorit i kloritoid. Kloritoid je tipičan mineral koji pripada uvjetima karakterističnim za prijelaz stijena iz zeolitskog u facijes zelenih škriljavaca.

Mezozoik

Prijelaz perm – trijas obilježen je naslagama konglomerata i kvarcnih pješčenjaka, na kojima leže vapnenci i dolomiti trijasa i jure. Na istočnim dijelovima Slavenskog gorja karbonatna sedimentacija traje do najdonje krede, nakon čega kreće emerzija sve do srednjeg miocena. Od mezozojskih naslaga, na sjevernim padinama Psunja, u dolini potoka Sivornica, kamenolomom su otkriveni vapnenci i dolomitični vapnenci, na osnovu habitusa svrstane u ret. Ukupna debljina gornjotrijaskih naslaga dobivena na osnovu izmjerenih stratimetrijskih profila iznosi oko 100 m.

Kenozoik

Nakon emerzije koja traje do srednjeg miocena, javljaju se riječni i jezerski, te kasnije i marinski sedimenti popraćeni vulkanskom aktivnošću. Najstariji otkriveni član miocena su sedimenti molasnog tipa za koje se smatra da su nekad prekrivali sve slavonske gore. Nalaze se u neposrednoj blizini vrha Brezovog polja, u dugačkom pojasu oko potoka Šumetlice, dok na zapadnoj strani izgrađuju strukture Bijele Stijene – Kričke. U bazi naslaga nalaze se brečokonglomerati i konglomerati te debeli slojevi šljunka (do 10 metara). Na njima leže pijesci, šljunci i siltovi te gline s proslojcima pješčenjaka, tufova i tufita. Terigeni materijal iz metamorfnih stijena loše je sortiran sa slabo izraženom slojevitošću. Nakon toga, naslage prelaze u dobro uslojene sitnozrnaste sedimente, pijeske, pjeskovite i siltozne lapore. Također se javljaju ugljevit gline i smeđi ugljen. Jamičić (1989) opisane naslage naziva „helvetskim naslagama” koje prema današnjoj klasifikaciji možemo svrstati u naslage otnanga i karpata. Ukupna debljina naslaga iznosi oko 150 m.

Sedimenti badena („Torton” prema Jamičić, 1989) transgresivno naliježu na starije članove, okružuju centralni dio Psunja, a ponekad se nalaze kao erozijski ostaci na vrhovima. U bazi sedimenata dolaze grublji, vapneni pješčenjaci koji postepeno prelaze u lapore i pjeskovite lapore. Na području Podvrškog nalazi se stotinjak metara debeo slijed konglomerata u više setova kose slojevitosti, koja upućuje na facijese prodelte i delte. Slični konglomerati pronađeni su na lokalitetu Bijele Stijene – Kričke, gdje se osim dobro zaobljenih valutica metamorfita, nalazi kršje litotamnija, školjaka i ježinaca. Ukupna debljina naslaga procijenjena je na 200 m.

Sarmatski sedimentni kontinuirano slijede na naslagama badena, a cjelovita sedimentacija je otkrivene na površini kod lokaliteta Bijele Stijene – Kričke. To su tanko uslojeni i laminirani lapori, pješčenjaci i laporoviti vapnenci, u kojima se često nalaze ulošci glina i pijeska. Također su zabilježene pojave bituminoznih lapora. Mineralni sastav u nevezanim sedimentima čine kvarc, feldspati i karbonati, dok od akcesornih minerala su prisutni apatit, cirkon, granat, te manje količine epidota, titanita, turmalina i rutila. Debljina naslaga na mjerenim profilima se kreće od 20 do 100 m.

Kontinuirano na sarmatskim naslagama, talože se donjopanonski sedimenti tzv. „Croatica slojevi”, koji se sastoje od izmjene tankopločastih laporovitih vapnenaca i vapnenih lapora. Boje su sive do žućkasto smeđe, dobro uslojeni, a ukupna debljina naslaga iznosi 100 m.

Sedimenti gornjeg panona odgovaraju facijesu „Banatica naslaga”. Sastoje se od brakičnih sedimenata slabe slojevitosti, s više glinovite komponente nego lapora. Boje su plavkastosive do žućkasto smeđe. Debljina naslaga iznosi nešto više od stotinjak metara.

Naslage donjeg pontaa, tzv. „Abichi slojevi”, talože se na sedimente panona u postupnom prijelazu. Nalaze se na jugozapadnim padinama Psunja, kod naselja Podvrško, te u strukturi Bijele Stijene – Kričke. Naslage se sastoje od glinovitih siltno – pjeskovitih lapora s ulošcima pijeska. Laporu su sive do plavkastosive boje, uglavnom neuslojeni. Budući da su naslage litološki slične naslagama gornjeg panona, teško je markirati granicu između ta dva nivoa. Pretpostavljena debljina naslaga varira između 200 i 350 m.

Konkordantno na naslagama donjeg pontaa taloženi su pjeskoviti sedimenti gornjeg pontaa, tzv. „Rhomboida naslage”. U bazi naslaga nalaze se lapori, s mjestimičnim proslojcima glina, na kojima leže pijesci. Pijesci su dobro sortirani, različite granulacije od sitnozrnatih do krupnozrnatih varijeteta, kose slojevitosti, te čine dominantan litološki član gornjopontskih naslaga. Unutar lapora i glina primjećuju se pojave vapnenačkih konkrecija, dok u vršnim dijelovima često se pojavljuju slojevi ugljena. Pijeske čine mineralna zrna kvarca, feldspata, različitih čestica stijena, listići muskovita, a od akcesornih minerala dominiraju epidot i granat. Debljina naslaga kreće se između 100 i 300 m.

Sedimenti pliocena, kao i sedimenti miocena, zauzimaju obodni dio gore, a većinom su prekriveni kvartarnim naslagama. Na osnovi litoloških karakteristika i fosilnog sadržaja, naslage se mogu podijeliti u tri dijela. Najniži nivo, donjopaludinski slojevi, sadrži tamnosive do smeđe gline, unutar kojih se javljaju sivi, kvarcom bogati pijesci. Srednjem nivo odgovaraju gline i pijesci s vapnenim i limonitnim konkrecijama. Najvišem nivou pripadaju pjeskovite gline, glinoviti pijesci i gline. Ukupna debljina ovih sedimenata iznosi oko 400 m.

Pliokvartarne naslage istaložene na erodiranoj podlozi gornjeg pliocena, izraženo su transgresivnog karaktera. Naslage se sastoje od pjeskovitih šljunaka, kvarcnih i siltnih pijesaka s proslojcima konglomerata, te pjeskovitih glina s lećama šljunaka. Slatkovodni sedimenti nalaze se kao erozijski ostaci na starijim stratigrafskim članovima.

Za vrijeme pleistocena taložen je prapor napuhivan s kopnenih i barskih površina. Sedimentacija prapora uvelike je ovisila o lokalnim klimatskim promjenama, tako da debljina naslaga varira između 1 i 25 m.

Deluvijalno – proluvijalni holocenski sedimenti predstavljaju produkte trošenja površinskih i bujičnih tokova neposredne podloge. Također, na karti su izdvojeni aluvij

recentnih tokova koji uključuju šljunke, pijeske i slit s primjesama glina. Debljina naslaga kreće se od 1 do 5 m.

2.2.3. Mineralne sirovine

Od mineralnih sirovina na Psunju, nemetali i kaustobioliti javljaju se u ekonomski značajnijim količinama, dok metalne pojave nisu isplative za eksploataciju (Jamačić i dr., 1989). Prva ispitivanja Psunjskih potoka proveli su Maksimović i Petrović (1955), pri čemu su primijetili značajnije količine šelita u nanosima Dubokog i Barskog potoka na jugoistoku Psunja. Sa scheelitom često dolazi i monacit, a ove asocijacije pronađene su u nanosima Rašaške, Šumetlice, Slobošine i pritocima Rogoljice (Marković, 2002). Također, unutar sedimenta pritoka Rogljice pronađeno je zlato u malim količinama. Rijetki minerali na ovom području predstavljaju rezistate trošene iz metamorfnog kompleksa, akumulirane u riječne, odnosno potočne nanose (Jamičić i dr., 1989).

Na području gore Psunj mogu se izdvojiti tri grafitne zone: Zona Brusnik (Sjeverna zona), Zona Brezovo Polje (Centralna zona) i Zona Rašaška – Omanovac (Zapadna zona) (Šinkovec i Krkalo, 1994). Ukupna duljina zone Brusnik je 10 km sa širinom zone 70 – 120 m. Izdanci se nalaze u dubokim dolinama gorskih potoka, unutar serije grafitičnih škrljavaca. Udio ugljika u slojevima iznosi od 10 – 25 %. Zona Brezovo Polje – Sivornica nalazi se na samom vrhu Psunja, gdje se nalaze razvijene zone grafitičnih škrljavaca i grafitičnih kvarcnih pješčenjaka u obliku nepravilnih slojeva i leća. Grafit iz rudnika Brezovo polje sadrži 50 – 55 % ugljika. Na Zapadnom dijelu Psunja nalazi se uska zona Rašaška – Omanovac. Slojevi su većinom prekrivene mlađim naslagama, te su otkriveni u dolini rijeke Rašaške u obliku tankih leća (Marković, 2002).

Prva istraživanja uranijeve mineralizacije na Psunju izveli su Braun i Dravec (1981). Radiometrijskom prospekcijom otkriven je niz anomalija u pojasu sjeverno i južno od Brezovog polja. Izmjerene vrijednosti gama-radioaktivnosti pokazale su kako ne postoji mineralizacija uranijem, a anomalne vrijednosti radioaktivnosti su odraz različite litologije na području. Osim anomalnih vrijednosti urana, pronađene su anomalne vrijednosti metala (Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Pb, Co) mjerene u potočnim nanosima: potoka Rekavice, Šibnjačkog potoka, pritoka Šibnjačkog potoka, Jelen i Crnac potoka, potoka Gornje Jezerce, Sredelj, Bukin, Sivornice, pritoke Sivornice, Crnog potoka, Šagovina, Šapovca, Đukinog potoka, Stare Reke, Rašaške Treće, Ribnjačkog potoka, Gradine, desnog pritoka Rekavice, potoka Jezersko i potoka Ostružnice.

Na jugoistočnim padinama Psunja, nalaze se ekonomski značajnije pojave talka unutar horizonta talk-kloritnih škriljavaca (Jamičić i dr., 1989). Također, Jurković (2003) navodi kako je talk primijećen unutar rudnika Koprivna. Pojave klorita na zapadnom Psunju nisu datirane, ali pripadaju postvariscijskom razdoblju.

Pojave kvarcita i kvarcnih žila pronađene su na sjeveroistočnim padinama i zapadnoj strani Psunja kod Omanovca (Marković, 2002).

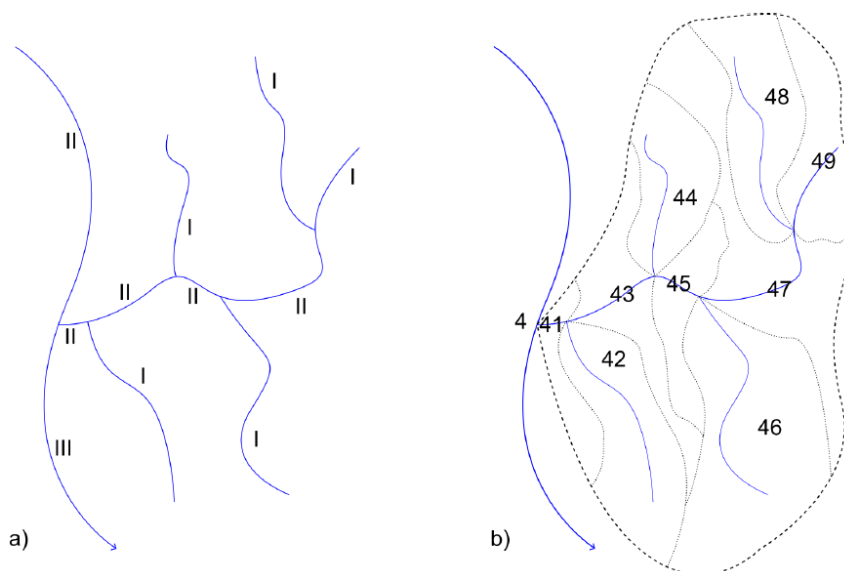
Registrirane su pojave tufova i tufita za koje se smatra da su nastali u uvjetima submarinskog vulkanizma, ali ih je većina posljedica vjetrom nošenog i odlaganog piroklastičnog materijala u prostore gdje se odvijala sedimentacija (Jamičić i dr., 1989).

Kao građevni i tehnički kamen na Psunju se koriste graniti, amfiboliti i amfibolitni škriljavci. U Bobarama, Širincima i Šagovini bili su u pogonu kamenolomi granita i metamorfita. Amfibolit je vađen u Perčini, Giletincima, Kopačiću i Koprivni. U dolini Rogoljice radila su dva kamenoloma, a u dolini Rašaške četiri na I-granitima (Jurković, 2003). Trenutno je aktivni kamenolom amfibolita Fukinac u Bobarama.

Na području Psunja također se eksploatira geotermalna voda. Prema stranicama bolnice Lipik, prvi pisani dokumenti datiraju iz 16. stoljeća u kojima se spominje lječilište u Lipiku pod nazivom „Lipička vrela”. Geotermalna voda iz Grofovog vrela izvire s dubine od 300 m i temperature 64 °C. Voda je obogaćena natrijevim, kalijevim, magnezijevim i kalcijevim kationima, a od aniona dominiraju hidrogenkarbonati, kloridi, sulfati i fluoridi. Kao takva, voda se koristi u balneološke svrhe i grijanje bolničkih prostorija. Osim toga, voda se koristi i za piće, poznatija kao mineralna voda „Lipički Studenac”.

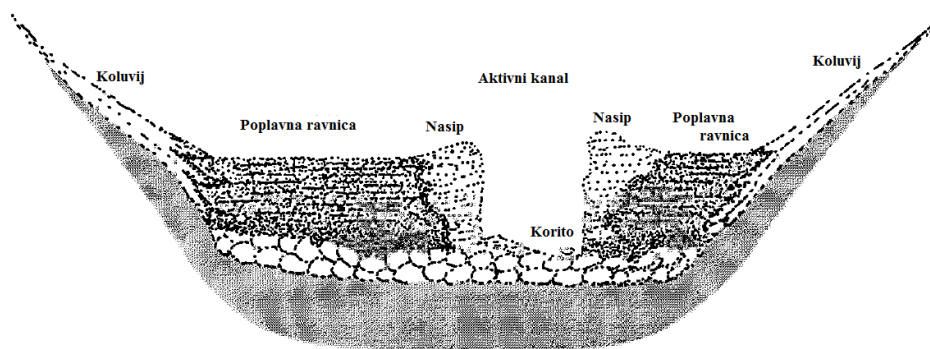
2.3. Vodotočni sedimenti

Vodotočni sedimenti (eng. *stream sediments*) često se koriste kao glavni medij uzorkovanja u istraživanjima geokemijske prospekcije. Sedimenti predstavljaju, na bilo kojem mjestu unutar drenažnog bazena, kompozitni materijal koji je deriviran procesom atmosferskog trošenja i erozije s jednog ili više izvora uzvodno toku (Carranza, 2009). Drenažni bazen (eng. *watershed, catchment, drainage*) predstavlja područje na kojem se oborine skupljaju i dreniraju u zajedničku točku, obično najniže nadmorske visine, te se ispuštaju u recipijente kao što je potok, rijeka, jezero i druga vodna tijela. Područje obuhvaća sve površinske vode nastale oborinama, topljenjem snijega i leda, kao i podzemnu vodu unutar bazena. Drenažni bazeni međusobno su odvojeni vododjelnicom, te se mogu hijerarhijski podijeliti u manje drenažne bazene. Prema Strahler-u (1957), drenažni bazeni prvog reda označava najmanje tokove bez pritoka, te spajanjem dva toka dobiva se drenažni bazen drugog reda (Slika 2.4.a). Kod podjele prema Pfafstetter-u, Verdin (1999) dijeli najveći drenažni bazen vodotoka u manje pod-bazene, odnosno drenažne bazene pritoka, i među-bazene između njih (Slika 2.4.b). Osnovni parametri drenažnog bazena su nagib padine, klima, tektonika područja i litologija, odnosno matične stijene i tlo unutar bazena (Ritter et al., 1995).



Slika 2.4. Podjela jedinica drenažnog bazena prema a) Strahleru i, b) Pfafstetteru (preuzeto iz Ivanišević, 2017).

Glavni izvor sedimenta su stijene izložene atmosferilijama i njihovi pokrovni materijali, stoga će sastav vodotočnih sedimenata prikazivati produkte trošenja, erozije, transporta i taloženja. Atmosfersko trošenje i erozija selektivno djeluju na drenažni bazen. U višim predjelima, površina drenažnog bazena može biti prekrivena tlima u različitim stadijima zrelosti, zbog intenzivnog kemijskog, mehaničkog i biološkog trošenja, za razliku od dolinskih supstrata koji će biti manje alteriran. Erozija površinskim tokom od kiše, kojim bi se materijal trebao manje više jednako transportirati na hipsometrijski niža mjesta, ovisi o intenzitetu oborina i udaljenosti od lokalnih oluja koje samo u par sati mogu uvelike promijeniti sastav vodotočnog sedimenta. Dreniranje podzemne vode kroz naslage ovisit će o poroznosti, permeabilitetu, kemijskom susceptibilitetu naslaga, kao i o kemiji podzemne vode. Na primjer, u dijelovima jakog kemijskog trošena i duboke cirkulacije podzemne vode, stvaraju se uvjeti u kojima je moguć transport metala iz matičnog supstrata u vodotok. Ipak, najveći dio dendritičnog materijala dolazi iz erozije vodotočnih kanala. Materijali u zidovima kanala predstavljaju mjesta slabe otpornosti, te se uslijed velikih voda i protoka erodiraju i dalje transportiraju do mjesta taloženja. Materijal može biti transportiran po dnu vodotoka (eng. *bed load*) ili u suspenziji. Slika 2.5. prikazuje mjesta gdje se odvija taloženje: (1) duž korita (eng. *thalweg*), gdje ostaju najgrublje čestice, (2) uz korito, gdje je smanjen utjecaj vode te se stvaraju nanosi (eng. *bar, levee*) šljunka i pijeska, (3) na poplavnoj ravnici (eng. *flood plain*) za vrijeme velikih voda kada se talože samo fine čestice iz suspenzije (Ottesen i Theobald, 1994). Sukladno, drenažni sedimenti se mogu klasificirati prema medijima uzorkovanja kao: vodotočni sediment (eng. *stream sediment*), sediment riječne obale (eng. *overbank sediment*), naplavni sediment (eng. *floodplain sediment*), jezerski sediment (eng. *lake sediment*), sediment u suspenziji i razni precipitati.



Slika 2.5. Shematski profil aluvijalne doline (prema Ottesen i Theobald, 1994).

Glavne sastavnice drenažnih sedimenta su mineralni i stijenski detritus, gline, sekundarni (oksidni)hidroksidi i organska tvar. Detritus reflektira kompoziciju rezistentnih minerala i sekundarnih minerala koji su proizvedeni trošenjem. Kemijski gledano, elementi detritusa povezani s bazičnim stijenama, željezovim i magnezijevim mineralima, uključujući Co, Ni, V, Cr, Sc, Ti, Mn i Cu tvore minerale visoke specifične težine, te kao takvi talože se na najdubljem dijelu korita (Landergrén, 1943). Isto tako, inkompatibilni elementi Zr, Nb, U, Th, Be i elementi rijetkih zemalja koji su povezani s kiselim stijenama, koncentriraju se u akcesornim mineralima kao što su cirkon, torit i monacit, također se talože unutar dubokog dijela korita. Budući da su elementi povezani s bazičnim stijenama podložni abraziji i kemijskom trošenju, otpuštati će sekundarne sitnozrnate produkte u suspenziju, koji će se kasnije taložiti u mirnijim okolišima. Ostali elementi povezani s kiselim stijenama kao što su Ba, Pb, Sr i Rb nalaze se kao sporedni elementi u stjenotvornim mineralima poput feldspata, tinjaca, karbonata i sulfata (Ottesen i Theobald, 1994).

Iako vodotočni sediment sadrži vrlo malo glina, one igraju veliku ulogu u izmjeni iona s otopinom, posebno ako sediment sadrži bubreće gline, npr. smektit. Koloidi su čestice veličine od 0,1 do 1 μm , dok se gline definiraju kao čestice manje od 4 μm , i kao grupa minerala filosilikata (Tucker, 2001). Gline su stabilne u suspenziji te prelaze velike udaljenosti do mirnijih okoliša, ili ostaju zarobljene u organskom materijalu duž korita i poplavne ravnice. Zbog svoje velike specifične površine, gline na vodotočni sediment djeluju posrednički, kao podloga za precipitaciju sekundarnih (oksi)hidroksida i organske komponente iz suspenzije (Jenne i Zachara, 1987).

Pod sekundarnim oksidima smatra se skup različitih minerala koji nastaju u oksidativnim uvjetima. To su primarno željezovi i manganovi (oksi)hidroksidi, ali i oksidi karbonata, fosfata i sulfata. Sekundarni oksidi nastaju kao rezultat promjene Eh i pH vrijednosti, najčešće kao uzrok miješanja podzemne i površinske vode i atmosferskog kisika. Ti procesi odvijaju se u stijenama koje su izložene jakim oborinama, tlima i vodotočnim sedimentima (Carpenter i Hayes, 1980; Chao i Theobald, 1976). Sekundarni oksidi, iz tog razloga, mogu se naći u obliku in-situ precipitata, kao posljedicu lokalne kemije vode, te u obliku dendritične komponente kao posljedica kemije vode nekog drugog dijela unutar drenažnog sustava. Osim kao dendritična komponenta, sekundarni oksidi pojavljuju se kao nodule ili konkrecije, kao kora ili ovojnica na različitim zrnima ili kao cement koji učvršćuje sediment. Oksidi željeza i mangana stvaraju visoke površinske

naboje, imaju mali volumen i veliku specifičnu površinu za precipitate, te su zbog toga odlični sakupljači metala i elemenata u tragovima (Ottesen i Theobald, 1994).

Organska tvar ima značajnu ulogu u vodotočnim sedimentima, posebice u šumskim područjima, dijelovima niskog protoka i mirnije sedimentacije. Organski detritus, većinom biljni ostatci, dolazi u vodotok površinskim tokom tijekom oborina. Nakon toga, organska tvar u vodotočni sediment može doći sedimentacijom iz detritusa, transportom i obaranjem iz suspenzije ili aktivnošću vodene flore i faune. Taloženje se obično odvija u izoliranim bazenima uz aktivni kanal, ili organska tvar ostaje zarobljena u nasipima i poplavnim ravnicama vodotoka. Raspadanjem organskog detritusa nastaju fluvinske i humusne kiseline koje imaju važnu ulogu u transportu i taloženju metala. Kiseline kompleksacijom i zamjenom iona omogućuju transport metala u suspenziji, ali isto tako, otopljena organska tvar ima tendenciju adsorbirati se na površinu minerala, čime privlači druge mobilne metale iz sedimenta (Ottesen i Theobald, 1994).

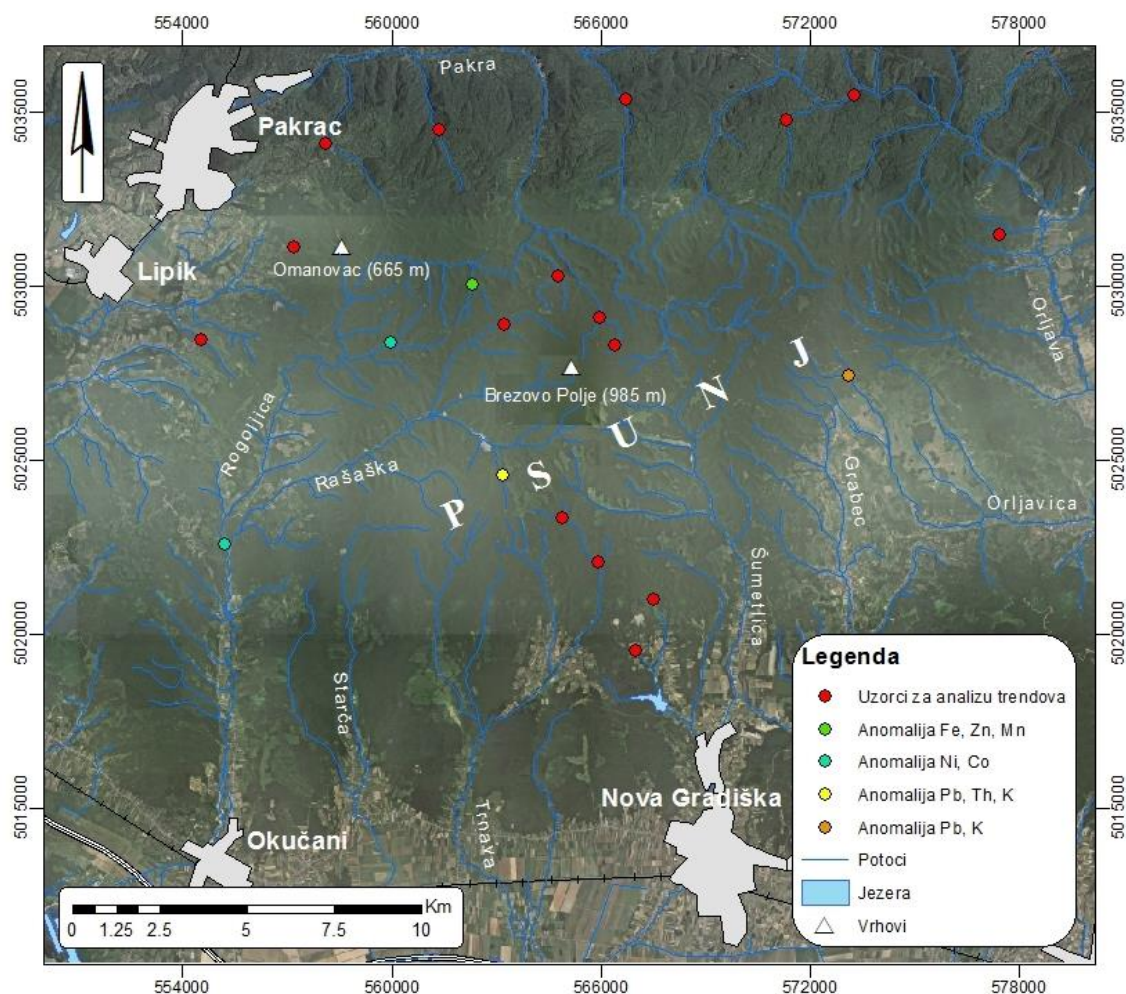
Analiza podataka u geokemijskoj prospekcijskoj temelji se na pretpostavci da vodotočni sedimenti predstavljaju kompozitni uzorak sedimenta i jalovine iz drenažnog bazena uzvodno od mjesta uzorkovanja. Polaznim vrijednostima (eng. *baseline values*) označava se koncentracija određenog elementa u mediju, bez obzira na njegovo prirodno ili antropogeno porijeklo u okolišu. Pozadinske vrijednosti (eng. *background, ambient values*) označavaju koncentraciju određenog elementa u okolišu koji je posljedica isključivo prirodnih faktora kao što su geologija, klima, a nazivaju se još i normalnim vrijednostima (Hawkes i Webb, 1962). U tom smislu, anomalne vrijednosti predstavljaju odstupanje vrijednosti određenog elementa u odnosu na polazne i/ili pozadinske vrijednosti tog istog elementa u istom mediju (Rose i dr., 1979). Kako bi se odredile anomalne vrijednosti, postavljaju se granične vrijednosti (eng. *threshold*) između pozadinskih, polaznih i anomalnih vrijednosti raznim multivarijantnim statističkim metodama. Pouzdanost anomalije izražava se kontrastom, odnosno omjerom anomalne i pozadinske koncentracije određenog elementa. Visoke vrijednosti kontrasta mogu upućivati na blizinu ležišta, odnosno izvora anomalnih koncentracija (Ottesen i Theobald, 1994).

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

Materijali potrebni za ovaj rad dobiveni su od Hrvatskog geološkog instituta. Uzorke su prikupili dr. sc. Josip Halamić i dr. sc. Mirko Belak u ljetu 1990. godine. Nakon obrade uzoraka i kemijske analize elemenata provedene u laboratoriju ACME u Kanadi, Ivanišević (2017) je pristupio statističkoj analizi rezultata, na temelju koje su odabrani uzorci za daljnje laboratorijske analize.

Istraživano području Psunja iznosi ukupno 372 km², na kojem je ukupno prikupljeno 361 uzoraka vodotočnog sedimenta, vode i stijena. Lokacije uzorkovanja vodotočnog sedimenta nastajalo se smjestiti bliže ušćima zbog reprezentativnosti drenažnog bazena, a opet dovoljno daleko kako bi se izbjegla kontaminacija od strane vodotoka koji se ulijeva u uzorkovani vodotok. Uzorci su prikupljeni plastičnom lopaticom te su pohranjeni u plastične vrećice kako bi se izbjegla kontaminacija metalima. Kompozitni uzorci prikupljani su po dužini vodotoka do najviše 30-tak metara. Masa uzorka iznosila je 1,5 kg, te je kod svakog uzorka opisana boja, granulometrijski sastav, kapacitet, širina i brzina vodotoka, vegetacija i mogućnost eventualne kontaminacije. Nakon terenskog rada, uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi te je četvrtanjem smanjenja masa do otprilike 100 g. Uzorci su prosijani kroz plastično sito 0,063 mm te kao takvi poslani na kemijsku analizu u ACME laboratorij u Kanadi (Ivanišević, 2017). Terenski opis odabranih 21 uzorka i lokacije uzorkovanja prikazane su u prilogu 1., 2. i 3., te na slici 3.1.

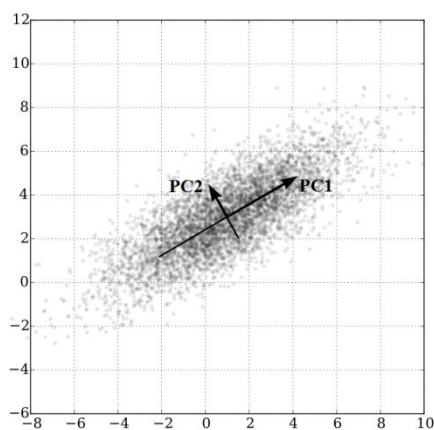


Slika 3.1. Prikaz lokacije uzorka.

Metoda induktivno spregnute plazme (eng. *Inductively coupled plasma; ICP*) omogućava preciznu analizu nutrijenata, toksičnih elemenata i ostataka biljaka unutar sedimenta. Metoda se temelji na emisijskoj spektrometriji, te je moguće odrediti većinu elemenata periodnog sustava, čak i elemente s niskom donjom granicom detekcije. Osim toga, činjenica da instrument mjeri cijeli skup elementa istovremeno, čini metodu relativno brzom, jeftinom i popularnom u geokemijskim istraživanjima (Niskavaara, 1995). Otopljeni uzorak se pomoću nebulizatora propušta u argonsku plazmu u obliku aerosolna na temperaturi 6.000 – 10.000 K. Elektromagnetskom indukcijom zavojnice nastaje radiofrekvencija koja zagrijava protok atoma argona čineći induktivno spregnutu argonsku plazmu. Unutar plazme, kemijski elementi se ioniziraju stvarajući karakteristične energijske emisije (Rollinson, 1993). Nakon toga, rešetka spektrometra raspršuje fotone svjetlosti prema njihovoj valnoj duljini ili energiji, te detektira masenim (eng. *mass spectrometry*, MS) ili atomskim emisijskim (eng. *atomic emission spectrometry*, AES)

spektrometrom. ICP AES metodom analiziran je sadržaj 35 elemenata u 361 uzorku vodotočnog sedimenta. Uzorci su otopljeni u smjesi kiselina H_2O -HF- HClO_4 - HNO_3 , u omjeru 2:2:1:1, a potom osušeni. Zatim su tretirani 50% HCl uz zagrijavanje, te nakon toga prebačeni u posude za analizu (ACME, 2015). Za potrebe rada preuzeti su podaci o ukupno otopljenom željezu, te su prikazani u tablici 4.3 s ostalim rezultatima analize željeza.

Nakon prikupljenih rezultata kemijske analize ICP-a i dodatnih kemijskih i mineraloških analiza na HGI, pristupilo se statističkoj obradi podataka. Analiza glavnih komponenata (eng. *principal component analysis*, PCA) je multivarijatna statistička metoda koja se bavi tumačenjem strukturne matrice varijanci skupa varijabli, pomoću malog broja njihovih linearnih kombinacija. Dobivaju se koherentni podskupovi koreliranih varijabli koje su relativno nezavisna jedan od druge (Tabachnik, 2007). Drugim riječima, metodom se reduciraju podaci čime se ističu smjerovi u kojima je varijabilnost podataka najizraženija. Broj komponenti jednak je broju varijabli, s tim da prva glavna komponenta (PC1) zahvaća najveći dio varijabilnosti skupa podatak, druga glavna komponenta (PC2) zahvaća nešto manje varijabilnosti, i tako dalje. Glavne komponente prikazuju se pomoću svojstvenih vektora (eng. *eigenvectors*) koji definiraju smjerove varijabilnosti unutar skupa podataka, s pridruženim vrijednostima, svojstvenim vrijednostima (eng. *eigenvalues*) koje opisuju varijabilnost duž određenog smjera. PCA uključuje odnose svih varijabli, te ih definira preko međusobno okomitih koordinatnih osi s obzirom na najveću varijabilnost skupa podataka (Slika 3.2.).



Slika 3.2. Prikaz glavnih komponenti PCA u skupu podataka.

Analizom glavnih komponenti dobivaju se bodovi (eng. *scores*) i opterećenja (eng. *loadings*) koji ovise o smjeru glavne komponente. Bodovi i opterećenja mogu biti negativni i pozitivni, te se pridružuju vrijednostima kemijskih elemenata za svaku glavnu

komponentu koja je korištena u analizi (Ivanišević, 2017). Glavni kemijski elementi korišteni u analizi su svi oni čija je izmjerena koncentracija u uzorku veća od 0,1%, dok se sporednim elementima smatraju koncentracije u razmaku od 100 mg/kg do 0,1 %. U geologiji se glavnim elementima smatraju O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, P i Ti, koji zajedno čine više od 99 % ukupnog sadržaja elemenata u Zemljinoj kori (Alloway, 2013). Na temelju PCA koncentracije 24 kemijskih elemenata izdvojene su 4 grupe sa po 15 uzoraka. Svaku grupu najbolje opisuje 5 uzoraka, zatim 5 uzoraka sa srednjim vrijednostima bodova, te 5 uzoraka koji najslabije opisuju grupu, ali joj ipak pripadaju. Prve dvije glavne komponente (PC1 i PC2) objašnjavaju 82% varijabilnosti skupa podataka (Ivanišević, 2017). U ovom radu analizirano je po 4 uzoraka iz grupe PC1 i PC2 koji ih najbolje opisuju, te po 4 uzorka koji najslabije opisuju grupe, ukupno 16 uzoraka.

Ostalih 5 uzoraka odabrani su zbog anomalnih koncentracija elemenata Fe, Zn, Mn, Ni, Co; Pb, K i Th. Ivanišević (2017) je na temelju multivarijatne statističke analize dobio ukupno 12 uzoraka čije koncentracije pojedinih elemenata značajno odstupaju od centra podataka (eng. *outliers*) sukladno litologiji područja na kojem su uzorkovani. Tablica 3.1. prikazuje uzorke na kojima su provedene kemijske analize opisane u sljedećem poglavlju s obzirom kojoj PCA grupi pripadaju, te anomalne uzorke.

Tablica 3.1. Popis uzoraka prema vrijednostima PCA bodova (prema Ivanišević, 2017).

PC1	Jači član grupe	Slabiji član grupe	PC2	Jači član grupe	Slabiji član grupe
	PS 136	PS 174		PS 353	PS 198
	PS 138	PS 72		PS 350	PS 112
	PS 252	PS 190		PS 340	PS 47
	PS 146	PS 244B		PS 344	PS 68
Anomalni uzorci		Anomalni element			
	PS 205	Fe, Zn, Mn			
	PS 202	Ni, Co			
	PS 232	Ni, Co			
	PS 272	Pb, Th, K			
	PS 402	Pb, K			

3.2. Metode

Laboratorijska istraživanja provedena su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGema) na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine. Uzorci prikupljeni iz potoka Psunja, prethodno su osušeni i prosijani na frakciju manju od 0,125 mm. Nakon dodjele laboratorijskih brojeva (Tablica 4.1.), na ukupno 21 uzorku provedene sljedeće analize: kapacitet kationske zamjene; maseni udio organske tvari; maseni udio željezovih (oksi)hidroksida selektivnim otapanjem pomoću DCB-a; maseni udio amorfnih i slabokristaliziranih željezovih (oksi)hidroksida određenog pomoću amonijevog oksalata.

3.2.1. Određivanje kapaciteta kationske zamjene pomoću Cu-triena

Kapacitet kationske zamjene (skraćeno CEC; od eng. *Cation exchange capacity*) je mjera za kapacitet izmjene kationa između pojedinih faza sedimenta (minerali glina, sekundarni oksidi, organska tvar) i otopine u kontaktu. Količina kationa dostupnih za izmjenu karakteristična je za pojedinu tvar pri određenoj pH vrijednosti. Iako se određivanje CEC-a pomoću amonijevog acetata smatra standardnom metodom (Mackenzie, 1951), novija istraživanja pomoću srebrovih kompleksa (Dohrmann i Echle, 1994) i bakrovih kompleksa (Bergaya i Vayer, 1997) pokazala su se brža i vrlo precizna. Metoda se temelji na zamjeni prirodnog međuslojnog kationa bakrovim trietilentetraminom (Cu-trien). Kompleks ima visoki afinitet za negativno nabijene površine minerala glina stoga je kompletna zamjena kationa brza.

Za svaki uzorak izvode se tri paralele. Približno 1 gram sedimenta prelije se s 10 ml demineralizirane vode te se uzorak ostavi 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Nakon što je uzorak dispergiran, dodaje se 8 ml 0,01 M otopine Cu-triena te se ostavi par minuta da reagira. Otopina se filtrira kroz filter papir plave vrpce u volumetrijsku tikvicu od 50 ml, ispire nekoliko puta demineraliziranim vodom i nadopuni do oznake (Slika 3.3.). Nakon pripreme uzoraka, analiza se izvodi spektrofotometrom. Iz dobivenih podataka o koncentraciji uzoraka, izračunava se količina kationa koja se zadržala u sedimentu, odnosno CEC uzorka. CEC se obično izražava u miliekvivalentima na 100 grama uzorka, gdje je ekvivalent jedinica za opisivanje količine kemijske tvari u reakciji, koja ovisi o sastavu i reakciji. Drugim riječima, ekvivalentom se definira masa tvari koja će reagirati s jediničnim brojem čestica u jednom molu tvari (tzv. Avogadrov broj; $6,022 \cdot 10^{23}$ elektrona u jednom molu tvari).



Slika 3.3. Priprema uzorak za analizu kapaciteta kationske zamjene Cu-trien metodom (foto: Lazić, 2018).

3.2.2. Spektrofotometrija

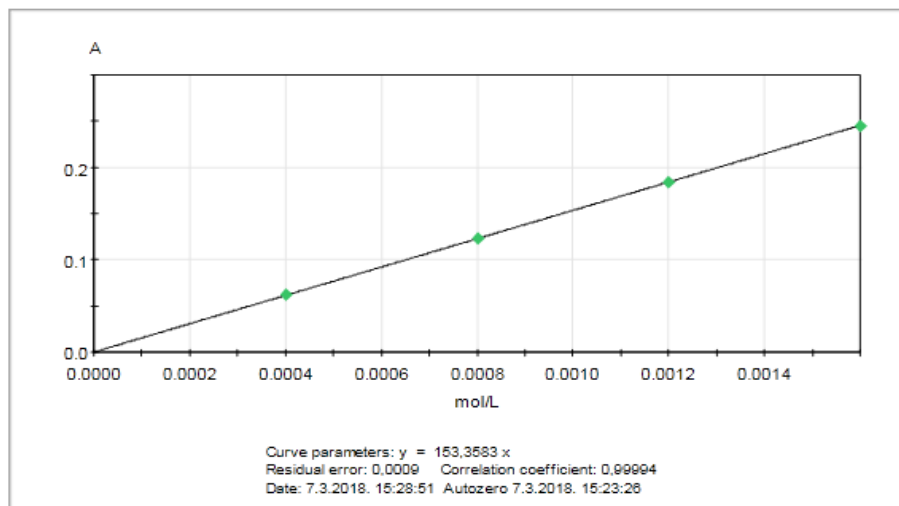
Spektrofotometrija proučava utjecaje elektromagnetnog zračenja na tvari. Metoda se temelji na emitiranju, odnosno apsorpciji zračenja određenih valnih duljina za određene čestice. Instrumenti za analizu koriste zračenje ultra-ljubičastog i vidljivog spektra što odgovara rasponu energije od 1 do 100 eV. Promjenom energetskog stanja unutar elektrona uzrokuju se oscilacije energije koje su vidljive na detektoru (Kowalski i dr., 1991).



Slika 3.4. Spektrofotometar Genesys 20 (foto: Lazić, 2018).

Mjerenje uzoraka za analizu kapaciteta kationske zamjene pripremljeni Cu-trien metodom izvedeno je pomoću spektrofotometra Genesys 20 (Slika 3.4.) Mjerenja započinje određivanjem standarda analizom najveće koncentracije što je u našem slučaju bilo 0,0016 mol/L. Uređaj određuje valnu duljinu koja odgovara otopljenoj tvari, tzv. maksima, analizirajući raspon valnih duljina u jednakim intervalima. U sljedećem koraku

potrebno je napraviti kalibracijsku krivulju pomoću uzoraka poznatih koncentracija: 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 mmol/l (Slika 3.5.). Nakon toga, može se krenuti s mjerenjem uzorka. Preko Lambert-Beer-ovog zakon, iz dobivenih vrijednosti apsorbance lako se određuje koncentracija uzoraka.



Standards

No.	Concentration [mol/L]	Ordinate [A]	Error [A]	Used
1	0,0004	0,062	0,001	Yes
2	0,0008	0,124	0,001	Yes
3	0,0012	0,184	0,000	Yes
4	0,0016	0,245	-0,001	Yes

Slika 3.5. Određivanje valne duljine maksimuma i kalibracijska krivulja sa standardima.

3.2.3. Otapanje organske tvari pomoću H₂O₂

Otapanje organske tvari temelji se na oksidaciji veza u organskim molekulama tla i stvaranju oksida elemenata. Peterson (1911) je prvi primijetio gubitak mase nakon otapanja uzorka vodikovim peroksidom (H₂O₂). Usporedbom rezultata dobivenih izgaranjem, zaključio je kako vodikov peroksid uništava i do 90% organske tvari u uzorku. Kasnije Robinson (1922) predstavlja tretman vodikovim peroksidom te se njegova uporaba i danas koristi za osnovne geokemijske analize.

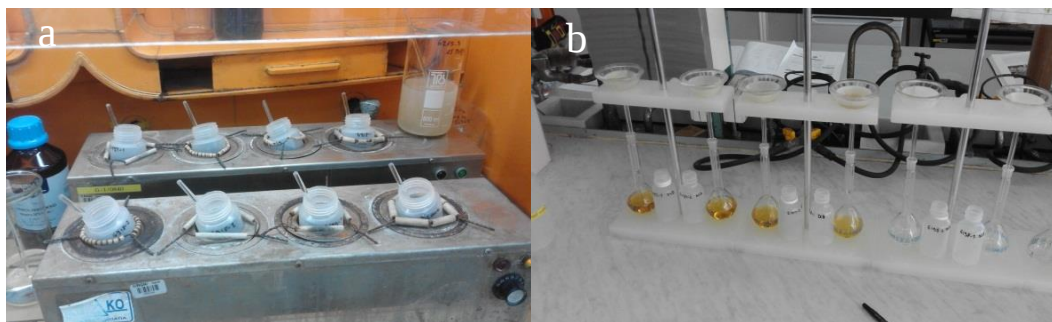
Za određivanje količine organske tvari, izvaganih 1 g sedimenta prenosi se u volumetrijsku čašu od 1 L, te se postupno dolijeva 15% otopina vodikovog peroksida. Kod dodavanja vodikovog peroksida može doći do burne egzotermne reakcije u slučaju većih količina organske tvari, što uzrokuje mjehuriće i zagrijavanje. Nakon prestanka reakcije na

sobnoj temperaturi, otopina se isparava na vodenoj kupelji na 80°C te ponovno dolijeva vodikov peroksid sve do prestanka reakcije. Nakon toga, postupak se ponavlja nekoliko puta s demineraliziranom vodom kako bi se ostatak uzorka isprao. Tek kada je uzorak potpuno suh, očitava se masa te se izračunava gubitak, odnosno udio organske tvari. Radi provjere pouzdanosti podataka, svaki četvrti uzorak izvodio se u tri paralele. U ovom slučaju, postupak je trajao oko 7 dana.

3.2.4. Otapanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć DCB-a

Postupak otapanja željezovih oksida prvi su opisali Mehra i Jackson (1960) kao modifikaciju ranije objavljenih radova od strane Aguilera i Jackson (1953). Tretman se temelji na postizanju reduktivne sredine pri čemu se povećava mobilnost iona željeza i oni prelaze iz uzorka u otopinu. Natrijev ditionit pospješuje prelazak Fe^{3+} u Fe^{2+} , dok natrijev hidrogenkarbonat regulira pH vrijednost otopine te stabilizira reakciju. Mineralne vrste Fe-(oksi)hidroksida (najčešće goethit, hematit i maghemit) ekstrahirane ovim načinom označavamo sa Fe_d (ditionit topivo željezo).

Za svaki uzorak izvode se tri paralele. Jedan gram uzorka stavlja se u tvrdu plastičnu kivetu od 100 ml te se pomiješa s 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata (NaHCO_3). Kivete s uzorcima griju se na vodenoj kupelji na 80°C (Slika 3.6.a). Nakon 15 minuta, dodaje se prethodno odvaganih 0,5 g natrijevog ditionita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) uz konstantno miješanje staklenim štapićem. Reakcija je burna i stvara se pjena, dok boja uzorka blijedi. Dodavanje ditionita ponavlja se dok uzorci ne postanu sivkasti u intervalima od 15 min. Natrijev ditionit je jako reduktivno sredstvo sklono samozapaljenju, stoga treba oprezno rukovati s njim, a vaganje se izvodi prije same upotrebe. Nakon što se utvrdi da je reakcija završila, uzorci se izvade iz vodene kupelje te ih je potrebno ohladiti prije centrifugiranja. Nakon 10 min. centrifuge na 4000 okretaja u minuti (rpm; eng. *revolutions per minute*), pažljivo se dekantira supernatant u volumetrijske tikvice od 100 ml kroz filter papir plave vrpce (Slika 3.6.b). Odvojeni talog pomiješa se s 20 ml 0,1 M magnezijevog klorida (MgCl_2) kako bi se uzorak isprao. Nakon ponovnog centrifugiranja i dekantiranja otopine, filtrati se nadopunjuju demineraliziranom vodom do volumetrijske oznake. Spremni uzorci prenose se u polietilenske bočice i pohranjuju u hladnjak do analize željeza atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.



Slika 3.6. a) Otopanje Fe (oksi)hidroksida DCB tretmanom u vodenoj kupelji; b) Set za filtriranje otopine (foto: Lazić, 2018).

3.2.5. Otopanje željezovih (oksi)hidroksida uz pomoć amonijevog oksalata

Uklanjanje amorfnih (oksi)hidroksida željeza postiže se pomoću amonijevog oksalata metodom koju su opisali Blume i Schwertmann (1969). Reagens otapa slabokristalizirane željezovite minerale, većinom ferihidrit i organski-vezano željezo (Cornell i Schwertmann, 2003), dok dobrokristalizirani oksidi i hidroksidi zaostaju u uzorku. Željezo otopljeno ovom metodom označava se s Fe_o (oksalat topivo željezo). Prilikom otapanja treba paziti na svjetlost koja utječe na reagens te ubrzava otapanje. Stoga se postupak provodi u mraku, bez zagrijavanja uz konstantan pH 3,2. Tim uvjetima postiže se spora reakcija koja pogađa čestice velikih specifičnih površina i loše uređene unutarnje strukture.

Za eksperiment bitno je koristiti tamne polietilenske bočice (Slika 3.7.) koje ne propuštaju svjetlost. Otopina se priprema u volumetrijskoj boci od 1000 ml otapajući 10,9 grama oksalne kiseline ($H_2C_2O_4$) i 16,1 gram amonijevog oksalata $((NH_4)_2C_2O_4)$ u demineraliziranoj vodi. Svaki uzorak izvodi se u tri paralele te slijepa proba u svakoj drugoj seriji. Oko jedan gram uzorka izvaže se u polibočicu te se u mraku doda 25 ml otopine amonijevog oksalata. Uzorci se ostavljaju na “over-head” tresilici 2 sata (Slika 3.7.), nakon čega slijedi centrifugiranje 10 minuta pri 3800 rpm. Nakon što talog padne na dno, dekantira se supernatant kroz filter papir plave vrpce u volumetrijsku tikvicu od 50 ml, te nadopuni demineraliziranom vodom do oznake. Za vrijeme prelijevanja otopina u mraku može biti upaljeno slabo crveno svijetlo poput onoga u fotografskoj tamnoj sobi. Nakon pripreme, uzorci se prebacuju u polietilenske bočice i pohranjuju u hladnjak do analize željeza atomskom apsorpcijskom spektroskopijom.

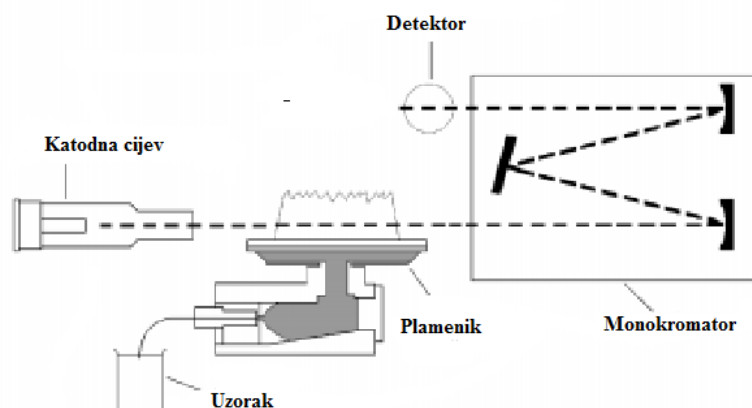


Slika 3.7. Tamne polibočice i “over-head” tresilica (foto: Lazić, 2018).

3.2.6. Atomska-apsorpcijska spektroskopija (AAS)

Osnovni principi atomska-apsorpcijske spektroskopije su: 1) Svi atomi mogu apsorbirati svjetlo; 2) Valna duljina svjetlosti koja će se apsorbirati je karakteristična za pojedini element; 3) Odabrani elementi kada su izloženi izvoru svjetlosti određene valne duljine, smanjuju svjetlost u količini proporcionalnoj koncentraciji čestica koje apsorbiraju svjetlost (iz Varian, 1997). Ovom metodom određuje se koncentracija elemenata u tragovima s vrlo velikom preciznošću, obično ispod 1% vrijednosti relativne standardne devijacije (RSD). Valne duljine svjetlosti koje se koriste prilikom mjerenja iznose od 180 nm do 850 nm.

Kao izvor svjetlosti koristi se šuplja katodna cijev, koja se sastoji od katode načinjene od analiziranog elementa i anode otporne na visoke temperature (volfram, titan). Prolaskom struje kroz lampu, ionizira se inertni plin (najčešće argon) unutar lampe, te elektroni udaraju u materijal katode. Kada se katoda vrati u osnovno stanje, emitira se karakteristično zračenje (snop monokromatske svjetlosti) koje je usmjereno prema raspršivaču. Raspršivač pomoću plamena visoke temperature pretvara ione iz uzorka u plinovito slobodno stanje. Za plamen se koristi smjesa zraka i acetilena ili suboksida i acetilena. Uzorak ulazi u raspršivač u obliku aerosoli i izgara u ravni prolaska zračenja. Nakon toga, zračenje prolazi kroz monokromator koji izolira zračenje određene valne duljine. On propušta svjetlo dalje na fotosenzitivan detektor koji će poslati električni signal prema uređaju za registraciju (Slika 3.8.). Uređaj registrira promjene u apsorbanci koje se preko Lambert-Beer-ovog zakon transformiraju u koncentraciju mjerenog uzorka.



Slika 3.8. Model atomskog apsorpcijskog spektrometra s osnovnim dijelovima.
(modificirano iz Varian, 1997).

Lambert-ov zakon objašnjava kako se svjetlost koja prolazi kroz medij apsorbira u jednakim dijelovima unutar medija. Beer-ov zakon povezuje količina apsorbirane svjetlosti i broj apsorbirajućih čestica unutar uzorka u proporcionalni odnos. U skladu sa zakonima, optičku gustoću, odnosno apsorbancu A možemo izraziti preko formule:

$$A = \log \frac{l_0}{l_t} = a \cdot b \cdot c, \quad (3-1)$$

gdje je l_0 početni intenzitet svjetla (cd); l_t intenzitet svjetla nakon prolaska kroz uzorak (cd); a apsorpcijski koeficijent (l/molcm); b duljina puta svjetlosti kroz medij (cm); c koncentracija apsorbirajućih čestica (mol/l). Apsorpcijski koeficijent a ovisi o valnoj duljini svjetlosti, temperaturi i tipu otapala, te je karakterističan za pojedini element. Budući da duljina puta b ovisi o plameniku te je poznata, jednostavnim računom može se dobiti koncentracija apsorbirajućih čestica unutar uzorka.

Mjerenje koncentracije željeza obavljena su na atomsko apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer Analyst 700 (Slika 3.9.). Prije samog mjerenja, uređaju je potrebno zadati kalibracijsku krivulju. Standardi za kalibraciju pripremaju se razrjeđivanjem standarda poznate koncentracije, u ovom slučaju MULTI standard koncentracije 1000 ppm, sa 0,1 M otopinom dušične kiseline (HNO_3). Nakon uspostavljanja kalibracijske krivulje, izvede se mjerenja željeza na uzorcima pripremljenim DCB i oksalatnom metodom. Jedini nedostatak plamene tehnike je što ne može pouzdano registrirati koncentracije veće od 50 ppm, te se stoga povećavaju greške mjerenja prilikom dodatnih razrjeđenja uzorka.



Slika 3.9. Atomski apsorpcijski spektrometar, PerkinElmer Analyst 700 (foto: Lazić, 2018).

3.2.7. Linearna regresijska analiza

Regresijske analize provode se kako bi se kvantitativno izrazila korelacija, odnosno ovisnost između dvije ili više varijabli koje se žele istražiti. Dobivenim modelom može se predvidjeti podaci za koje nedostaju mjerenja, ili se model koristi kako bi se dobili određeni podaci, konstante koje tu ovisnost opisuju. Model jednostavne regresije sadrži jednu ovisnu varijablu (eng. *response*) i neovisnu varijablu (eng. *explanatory*) koja je opisuje. Multivarijatna regresija opisuje ovisnost jedne varijable preko više neovisnih varijabli. Rezultati se prikazuju u dijagramu rasipanja, odnosno u koordinatnom sustavu koji se sastoji od parova varijabli i točaka vrijednosti od kojih se skup sastoji. Iz rasporeda vrijednosti može se zaključiti o obliku, smjeru i jakosti veze. Model linearne regresije definiramo jednadžbom pravca oblika:

$$y = a_1 \cdot x_1 + \dots + a_n \cdot x_n + b, \quad (3-2)$$

gdje je y ovisna varijabla, x neovisna varijabla, a koeficijent smjera pravca, b odsječak na y osi, a n broj neovisnih varijabli. Parametri regresijskog modela su varijanca i standardna devijacija.

Varijanca (σ^2) pokazuje mjere odstupanja, odnosno raspršenost vrijednosti skupa od aritmetičke sredine. Izražava se kao prosječno kvadratno odstupanje vrijednosti od aritmetičke sredine skupa, odnosno prema formuli:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}. \quad (3-3)$$

Standardna devijacija (σ) izražava se kao pozitivan korijen iz varijance, te ona označava prosječno odstupanje vrijednosti od aritmetičke sredine skupa:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}. \quad (3-4)$$

Reprezentativni regresivni model ima sposobnost objasniti kretanje ovisne varijable y uz pomoć odabrane neovisne varijable x . Ova reprezentativnost izražava se preko koeficijenta determinacije R^2 , koji se temelji na analizi varijance (Pivac i Šego, 2014). Prema tome, preko standardnih devijacija varijabli x i y , te njihove međusobne kovarijance σ_{xy} , može se izraziti koeficijent determinacije:

$$R = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n}}{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n}}, \text{ odnosno} \quad (3-5)$$

$$R^2 = \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_x^2 \sigma_y^2}. \quad (3-6)$$

Vrijednost R naziva se još Pearsonov koeficijent korelacije te on izražava jakost i smjer linearne korelacije varijabli. Smjer može biti pozitivan ili negativan, a s obzirom na vrijednost tumači se jakost korelacije varijabli u određenom smjeru. Koeficijent determinacije R^2 daje informaciju koliko rasipanja izlaznih vrijednosti potječe od funkcijske zavisnosti, a koliko od tzv. rezidualnog ili neobjašnjelog rasipanja. Tumačenje vrijednosti Pearsonovog koeficijenta i koeficijenta determinacije prikazano je u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Tumačenje vrijednosti Pearsonovog koeficijenta i koeficijenta determinacije.

Pearsonov koeficijent, R	Tumačenje	Koeficijent determinacije, R^2	Tumačenje
0	Nema korelacije	0	Odsutnost veze
0 – 0,5	Slaba korelacija	0,00 – 0,25	Slaba veza
0,5 – 0,8	Srednje jaka korelacija	0,25 – 0,64	Veza srednje jakosti
0,8 – 1	Jaka korelacija	0,64 – 1	Čvrsta veza
1	Potpuna korelacija	1	Potpuna veza

U ovom radu provedena je linearna regresijska analiza na podacima o kapacitetu kationske zamjene i njihove korelacije s udjelom organske tvari, udjelom Fe_t , Fe_d i udjelom Fe_o prikazanih u diskusiji.

4. Rezultati

4.1. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene

Tablica 4.1. prikazuje rezultate dobivene Cu-trien metodom. Nakon analize pomoću spektrofotometra, dobiveni podaci o koncentraciji otopine prikazuju razliku zaostalih kationa u uzorku s obzirom na početnu koncentraciju otopine. Kapacitet kationske zamjene, dakle, računa se iz razlike koncentracija prije i nakon tretmana.

Tablica 4.1. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene.

Uzorak	Laboratorijski broj	CEC, mmol/100g	CEC, mmeq/100g
PS 47	6197	3,22	6,45
PS 68	6198	3,6	7,2
PS 72	6199	2,8	5,6
PS 112	6200	3,79	7,58
PS 136	6201	1,82	3,64
PS 138	6202	3,24	6,49
PS 146	6203	3,58	7,17
PS 174	6204	2,97	5,94
PS 190	6205	3,37	6,75
PS 198	6206	2,44	4,87
PS 202	6207	4,07	8,14
PS 205	6208	3,54	7,07
PS 232	6209	4,18	8,36
PS 244B	6210	4,58	9,17
PS 252	6211	3,24	6,49
PS 272	6212	3,23	6,46
PS 340	6213	2,26	4,51
PS 344	6214	3,48	6,97
PS 350	6215	2,39	4,79
PS 353	6216	2,17	4,34
PS 402	6217	2,89	5,78
Srednja vrijednost			6,35
Medijan			6,49
Minimalna vrijednost			3,64
Maksimalna vrijednost			9,17

Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene iznose od 3,6 do 9,2 mmeq/100 g uzoraka, sa srednjom vrijednošću 6,4 mmeq/100 g. Svaki uzorak se izvodio u 3 paralele, a srednja vrijednost standardne devijacije svih mjerenja iznosi 3,4.

4.2. Rezultati analize organske tvari

Maseni udio organske tvari izražen je na temelju mase uzorka prije i poslije tretmana vodikovim peroksidom. Rezultati analize prikazani su u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Rezultati analize organske tvari.

Uzorak	Laboratorijski broj	Maseni udio organske tvari, %
PS 47	6197	1,64
PS 68	6198	8,59
PS 72	6199	0,41
PS 112	6200	5,41
PS 136	6201	0,68
PS 138	6202	3,92
PS 146	6203	3,83
PS 174	6204	0,19
PS 190	6205	0,26
PS 198	6206	2,32
PS 202	6207	2,9
PS 205	6208	2,93
PS 232	6209	4,39
PS 244B	6210	2,2
PS 252	6211	2,08
PS 272	6212	0,19
PS 340	6213	2,51
PS 344	6214	1,82
PS 350	6215	0,19
PS 353	6216	0,89
PS 402	6217	1,05
Srednja vrijednost		2,3
Medijan		2,08
Minimalna vrijednost		0,19
Maksimalna vrijednost		8,59

Maseni udio u uzorcima iznosi između 0,19 i 8,59 %, sa srednjom vrijednošću 2,3 %. Prilikom izvedbe mjerenja PS 68 uzorka pojavile su se tehničke greške s opremom, vrijednost masenog udjela očekivano odskake, tako da vjerojatno nije reprezentativna.

4.3. Rezultati analize željezovih (oksi)hidroksida

Rezultati analize Fe (oksi)hidroksida, dobiveni mjerenjem koncentracije željeza pomoću AAS-a nakon otapanja u DCB i oksalatu su prikazani u tablici 4.3. Podaci o ukupnom otopljenom željezu preuzeti su od HGI, dobiveni su ICP AAS metodom, te su tu prikazani radi usporedbe.

Tablica 4.3. Rezultati analize željezovih (oksi)hidroksida.

Uzorak	Laboratorijski broj	Ukupno otopljeno željezo, Fe _t , %	Ditionit topivo željezo, Fe _d , %	Oksalat topivo željezo, Fe _o , %
PS 47	6197	2,37	0,51	0,19
PS 68	6198	3,02	0,88	0,23
PS 72	6199	1,59	0,41	0,24
PS 112	6200	3,72	0,94	0,45
PS 136	6201	6,09	0,89	0,32
PS 138	6202	4,76	0,85	0,36
PS 146	6203	4,66	1,34	0,59
PS 174	6204	1,07	0,18	0,11
PS 190	6205	1,82	0,57	0,27
PS 198	6206	1,87	0,39	0,22
PS 202	6207	4,60	1,05	0,42
PS 205	6208	4,09	0,62	0,27
PS 232	6209	5,08	0,91	0,52
PS 244B	6210	2,36	0,79	0,24
PS 252	6211	5,65	0,49	0,55
PS 272	6212	5,84	0,45	0,29
PS 340	6213	6,11	0,22	0,13
PS 344	6214	6,90	0,27	0,18
PS 350	6215	7,23	0,20	0,37
PS 353	6216	6,82	0,42	0,33
PS 402	6217	4,08	0,50	0,26
Srednja vrijednost		4,27	0,61	0,31
Medijan		4,60	0,51	0,27
Minimalna vrijednost		1,07	0,18	0,11
Maksimalna vrijednost		7,23	1,34	0,59

Vrijednosti masenog udjela ukupno otopljenog željeza variraju između 1,07 i 7,23 %, sa srednjom vrijednošću 4,27 %. Vrijednosti masenog udjela željeza dobivenog DCB metodom nalaze se između 0,18 i 1,34 %, dok maseni udio željeza dobivenog oksalatnom metodom varira između 0,11 i 0,59 %. Također, srednje vrijednosti masenog udjela željeza pokazuju veći udio Fe_d 0,61 % u odnosu na Fe_o 0,31 %. Osim kod dva uzorka (PS 252; PS 350), vrijednosti analiza masenog udjela željeza ispale su u očekivanom odnosu $Fe_t > Fe_d > Fe_o$. Svaki uzorak izmjeren je u tri paralele, te je prikazana srednja vrijednost. Srednja vrijednost standardne devijacije mjerenja DCB metodom iznosi 1,96, dok kod oksalatne metode iznosi 2,56.

5. Diskusija

Kapacitet kationske zamjene izražava mjeru izmjene kationa između glina, sekundarnih (oksi)hidroksida i organske tvari unutar sedimenta i otopine u kontaktu. Ovo svojstvo omogućava sedimentu retenciju kationa kao i difuzijske procese nabijenih i nenabijenih čestica unutar otopine u kontaktu. Stoga u vodotočnim sedimentima, kapacitet kationske zamjene može imati značajan utjecaj na kemijsko stanje vodotoka (Malcom i Kennedy, 1970). U pedologiji, CEC tla se koristi kao relativna mjera plodnosti, pri čemu se promatra dostupnost kationa, odnosno nutrijenata koje biljka može izmijeniti sa sedimentom. Sukladno tome, najviše vrijednosti CEC-a nalaze se kod humusa. Također u zaštiti okoliša, proučavanjem CEC dobivaju se podaci o mobilnosti određenih kationa i metala koji predstavljaju onečišćenje.

Kao što je i prije navedeno, glavne sastavnice vodotočnih sedimenta su stijenski detritus (u koji su uključeni i sekundarni minerali poput minerala glina, i sekundarnih (oksi)hidroksida) i organska tvar. Stijenski detritus sadržan je od rezistentnih minerala i minerala nastalih trošenjem. Budući da CEC obično raste sa smanjivanjem veličine čestice, može se pretpostaviti da će CEC uvelike ovisiti o količini i vrsti minerala glina, Fe (oksi)hidroksida, organske tvari i koloidnih čestica. Npr., smektitne gline zbog svoje male veličine, a time i velike specifične površine, imaju velike vrijednosti CEC-a (80-100 meq/100 g) te se obično nalaze u sitnijim frakcijama glina ($< 0,2 \mu\text{m}$), dok će se illit i kaolinit, s manjim vrijednostima CEC-a (15 – 40 meq/100g za illit; 3 – 15 meq/100g za kaolinit) nalaziti u krupnijim glinama (od $0,2$ do $2 \mu\text{m}$) (Malcom i Kennedy, 1970). Osim primarnih minerala, veći dio dendritične komponente čine sekundarni spojevi Fe, Mn i Al. Prisutnost željeza unutar sedimenta ovisi o faktorima kao što su litološka podloga, pH – Eh uvjeti, kemizam vode u kontaktu, salinitet, temperatura, veličina čestica. U većini slučajeva, željezo je sadržano u obliku sekundarnih (oksi)hidroksida kao kore ili ovojnice na različitim zrnima detritusa (Ure i Berrow, 1982). Kada željezo dođe u kontakt s vodom, Fe^{3+} se reducira u Fe^{2+} čime postaje mobilno u otopini. Generalno, željezo je stabilno u otopini prilikom redukativnih, odnosno kiselih uvjeta, dok će rastom pH vrijednosti formirati okside i hidrokside, na primjer goethit, limonit. Organska tvar u vodotočnom sedimentu većinom dolazi iz ostataka biljaka. Raspadom organske tvari stvaraju se fluvinske i humusne kiseline u otopini. Zamjenom iona s okolinom, kiseline omogućuju transport kationa koji su inače slabo mobilni u alkalnim uvjetima, te će ih na taj način mobilizirati. Suprotno tome, raspadnuta organska tvar u vodotoku većinom se adsorbira na

površine minerala čime privlači ostale katione u otopini. Osim ostataka biljaka, alge i bakterije također sudjeluju u izmjeni kationa unutar sedimenta (Ottesen i Theobald, 1994).

Prema rezultatima kemijskih analiza (poglavlje 4) pristupilo se linearnoj korelaciji vrijednosti CEC-a s masenim udjelom organske tvari i željeza dobivenog različitim metodama (Slike 5.1. - 5.3.). Linearnom korelacijom pokušalo se objasniti koliku ulogu imaju različite faze vodotočnog sedimenta u kapacitetu kationske zamjene. Uzorci su grupirani s obzirom na PCA (objašnjena u poglavlju 3.1.). Također, napravljena je usporedba između oksalat i ditionit topivo željeza (Fe_o/Fe_d) koja pomaže pri karakteriziranju geneze sedimenta, odnosno sazrijevanje Fe oksida i hidroksida (McKeague i Day, 1971; Blume i Schwetmann, 1969). Budući da smo različitim metodama dobili vrijednosti željeza u dobrokristaliziranoj i slabokristaliziranoj fazi, iz omjera se može pretpostaviti stupanj kristaliniteta željezovih (oksi)hidroksida u sedimentu. Prema Schwertmann-u (1964) željezo dobiveno oksalatnom metodom predstavlja udio ferihidrita u odnosu na ukupne Fe (oksi)hidrokside. Prema tome, omjer Fe_d/Fe_t prikazuje koliko je željeza sadržano u formi (oksi)hidroksida u odnosu s drugim mineralnim fazama koje mogu sadržavati željezo. Vrijednosti omjera Fe_d/Fe_t i Fe_o/Fe_d prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.1. Omjer Fe_d/Fe_t i Fe_o/Fe_d .

Uzorak	Omjer Fe_d/Fe_t , (%)	Omjer Fe_o/Fe_d , (%)
--------	-------------------------	-------------------------

PC1

PS 136	0,15	0,36
PS 138	0,18	0,43
PS 252	0,09	1,12
PS 146	0,29	0,44
PS 353	0,06	0,78
PS 350	0,03	1,91
PS 340	0,04	0,57
PS 344	0,04	0,67

PC2

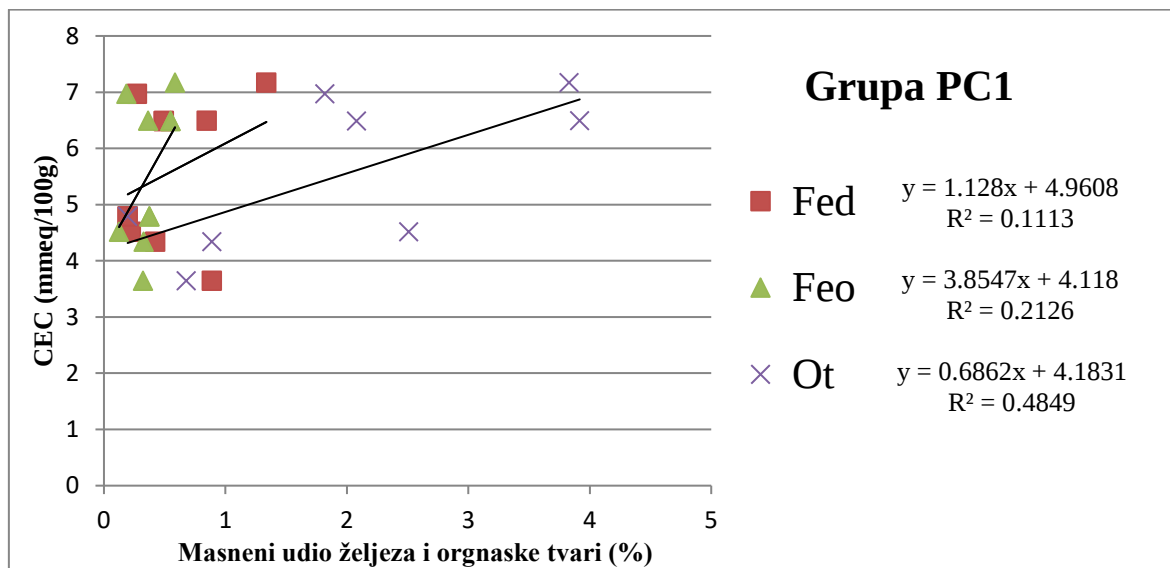
PS 174	0,17	0,61
PS 72	0,26	0,59
PS 190	0,31	0,47
PS 244B	0,33	0,31
PS 198	0,21	0,56

PS 112	0,25	0,48
PS 47	0,21	0,38
PS 68	0,29	0,26

Anomalni uzorci

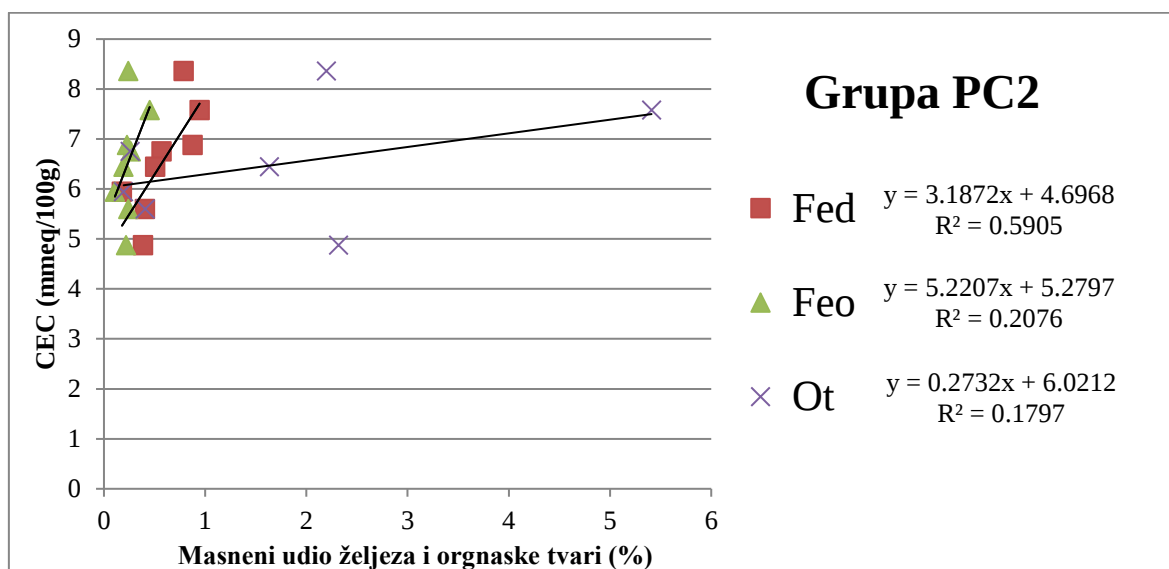
PS 205	0,15	0,44
PS 202	0,23	0,4
PS 232	0,18	0,57
PS 272	0,08	0,65
PS 402	0,12	0,53

Za uzorke grupe PC1, prema koeficijentu determinacije na slici 5.1. jasno se vidi vrlo slaba do slaba veza između CEC-a i željeza. Također je vidljivo da vrijednost koeficijenta korelacije s organskom tvari iznosi $R^2=0,48$ što predstavlja vezu srednje jakosti. Prema tome, organska tvar ima veći utjecaj na kapacitet kationske zamjene nego sekundarni (oksi)hidroksidi željeza kod ovih uzorka. Također, iz odnosa Fe_d/Fe_t i Fe_o/Fe_d u tablici 5.1., vidljivo je da se manji dio željeza nalazi u formi (oksi)hidroksida, pri čemu prevladavaju slabokristalizirani oksidi. Valja naglasiti da vrijednosti masenog Fe_d i Fe_o za uzorke PS 252 i PS 350 nisu korištene u regresijskoj analizi.



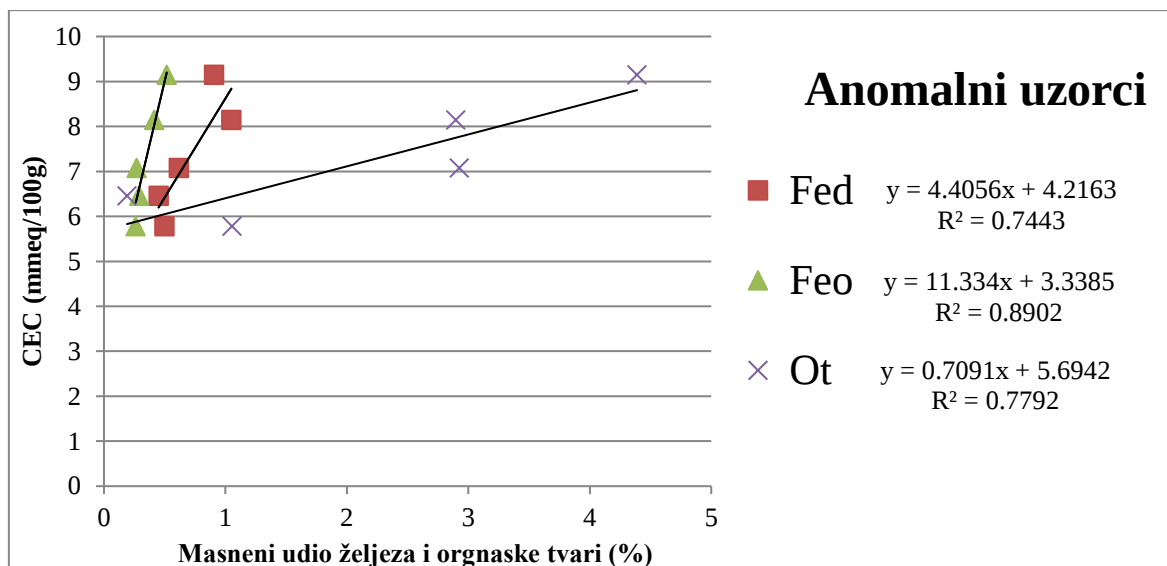
Slika 5.1. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na uzorcima PC1 grupe.

Linearna korelacija provedena na uzorcima grupe PC2 pokazuje nešto drugačije rezultate od prethodne grupe. Na slici 5.2. vidljiva je slaba korelacija željeza dobivenog oksalatnom metodom, dok vrijednosti dobivene ditionit-citrat-bikarbonat metodom prikazuju vezu srednje jakosti sa CEC-om. Prema podacima iz tablice 5.1., otprilike četvrtina ukupnog željeza nalazi se u formi oksida, pri čemu nešto više prevladavaju dobrokristalizirani oksidi. Ta činjenica potencijalno objašnjava veću korelaciju ditionit topivog željeza sa CEC-om. Ovoj grupi uzoraka pripada PS 68 s nepouzdanim masenim udjelom organske tvari, te taj uzorak nije korišten u analizi. Čak i nakon toga, vrijednosti koeficijenta determinacije za organsku tvar ostao je poprilično nisko. Stoga se može zaključiti da organska tvar ima najmanju ulogu u kapacitetu kationske zamjene sedimenta u ovoj grupi uzoraka.



Slika 5.2. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na uzorcima PC2 grupe.

Na slici 5.3. vidi se linearna korelacija na anomalnim uzorcima. Rezultati prikazuju čvrstu vezu između CEC-a i masenih udjela željeza, kao i udjela organske tvari. Prema omjerima ditionit topivog željeza i ukupnog željeza, može se zaključiti da je veći dio željeza vezan u mineralima koji ne spadaju u grupu (oksi)hidroksida. Više vrijednosti omjera Fe_o/Fe_d (od 0,4 -0,65 %) upućuju da unutar oksida prevladavaju slabokristalizirane forme, te je možda zato vrijednosti koeficijenta korelacije sa CEC-om kod Fe_o veća od Fe_d .



Slika 5.3. Linearna korelacija kapaciteta kationske zamjene s organskom tvari i željezom na anomalnim uzorcima.

Osim udjela organske tvari i Fe (oksi)hidroksida, na izmjenu kationa utječu i ostale karakteristike sedimenta (npr. granulometrijski sastav te prisustvo minerala glina), ali i vrsta kationa koja se izmjenjuje. U istraživanju Shafie i dr. (2012), na vodotočnim sedimentima rijeke Langat pokušala se pronaći korelacija između pH vrijednosti, saliniteta, električne provodljivosti, CEC-a i određenih kationa. Interpretacijom rezultata vidi se kako glavnu ulogu u izmjeni Ca^{2+} i Mg^{2+} ima udio organske tvari, dok je kod izmjene kationa Na^+ i K^+ glavni čimbenik bio salinitet. Lupker i dr. (2016) su proveli slična na rijeci Ganga-Brahmaputra. Rezultati su pokazali jaku varijabilnost CEC-a s česticama u stupcu vode iznad, koji je povezan sa efektom sortiranja prema veličini i mineralogiji čestica s dubinom. Također, visok reljef u području Himalaja ne pogoduje razvijanju glina što rezultira generalno krupnozrnatijim sedimentima s relativno manjim vrijednostima CEC-a (Galy i dr., 2008). Još u ranim geokemijskim istraživanjima Tamura i Jacobs (1960) pokazali su kako ilitne gline pokazuju veliki afinitet prema Cs^+ ionima. Prema tome, teško je donijeti točan zaključak o utjecaju organske tvari i Fe (oksi)hidroksida na CEC u uzorcima, bez provedenih dodatnih kemijskih analiza i ostalih karakteristika vodotočnih sedimenata koje bi mogle utjecati na izmjenu kationa.

6. Zaključak

Gora Psunj smještena je u istočnoj Hrvatskoj te zajedno sa Papukom, Krndijom, Požeškom i Dilj gorom pripada skupini Slavonskih gora. Geološki, Psunj se može jednostavno podijeliti na metamorfnu jezgru koja je prekrivena mlađim sedimentima, većinom ostacima nekadašnjeg Panonskog mora. Sastav vodotočnih sedimenata rezultat je različitih procesa atmosferskog trošenja, erozije i procjeđivanja vode kroz naslage na području drenažnog bazena.

Kapacitet kationske zamjene vodotočnih sedimenata ima ulogu stabilizatora kemijskog sastava vodotoka, te s obzirom na uvjete koji prevladavaju, igra glavnu ulogu u retenciji i/ili transportu određenih kationa unutar vodotoka.

Na 21 uzorku vodotočnog sedimenta provedena su mjerenja kapaciteta kationske zamjene i masenog udjela organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida. Udjeli Fe (oksi)hidroksidi dobiveni su DCB metodom i metodom amonijevog oksalata, čime se izrazio odnos između dobrokristaliziranih i slabokristaliziranih Fe (oksi)hidroksida u uzorcima. Prema dobivenim podacima od Hrvatskog geološkog instituta, o udjelu ukupnog željeza dobivenog ICP AAS tehnikom, prikazan je odnos u kojoj su mjeri ukupni ioni željeza zastupljeni u obliku (oksi)hidroksida, a koliko u drugim fazama. Prema rezultatima, manji dio željeza nalazi se u formi (oksi)hidroksida, dok je udio slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih formi podjednak. Linearnom korelacijom rezultata prikazana je ovisnost udjela organske tvari i Fe (oksi)hidroksida s kapacitetom kationske zamjene. Uzorci odabrani za analizu trendova pokazali su srednje jakosti veze između CEC-a i udjelom organske tvari (PC1), te CEC-a s udjelom slabokristaliziranih Fe (oksi)hidroksida (PC2). Ostale proučavane faze pokazale su slabu do nikakvu vezu sa CEC-om. Kod grupe anomalnih uzoraka vidi se relativno jaka korelacija kapaciteta kationske zamjene i s organskom tvari i sa Fe-(oksi)hidroksidima. S obzirom na to da na kapacitet izmjene kationa sedimenta s okolinom utječu i ostale karakteristike kao što su prisutnost minerala glina, granulometrijski sastav, pH vrijednost, salinitet itd., a koje nisu određivane, na temelju ovih analiza teško je donijeti konačan zaključak koji je presudan čimbenik u kapacitetu kationske zamjene vodotočnih sedimenata Psunja.

Literatura

- Aguilera, N. H., Jackson M. L. (1953): *Iron Oxide Removal from Soils and Clay*, Soil Science Society of America Proceedings 17, 359-364.
- Aitchison, J. (1997): *The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis is simple*, The III Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology, International Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE), Barcelona, 3-35.
- Alloway, B. J. (2013): *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, Springer, Dordrecht, 613.
- Bergaya, E., Vayer, M. (1997): *CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex*, Applied Clay Science 12, 275-280.
- Biševac, V., Krenn, E., Finger, F., Lužar-Oberiter, B., Balen, D. (2013): *Provenance of Paleozoic very low- to low-grade metasedimentary rocks of South Tisia (Slavonian Mountains, Radlovac Complex, Croatia)*, Geologica Carpathica 64, 3 – 22.
- Blume, H.P., Schwertman, V. (1969): *Genetic evaluation of profile distribution of Al, Fe and Mn oxides*, Soil Science Society of America Proceedings 33, strana 438 - 444.
- Braun, K., Dravec, J. (1981): *Istraživanje nuklearnih sirovina u SRH, II faza. Radiometrijska i geokemijska istraživanja na području Psunja*, Fond stručnih dokumenata Geološkog zavoda, 7825, Zagreb.
- Chao, T. T., Theobald, P.K. (1976): *The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration*, Economic Geology 71, strana 1560-1569.
- Carpenter, R. H., Hayes, W. B. (1980): *Annual accretion of Fe-Mn oxides and certain associated metals in a stream environment*, Chemical Geology 29, strana 249-260.
- Carranza, E. J. M. (2009): *Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS*, Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry, vol 11., 5 poglavlje, 115.
- Cornell R. M., Schwertmann U. (2003): *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, second edition Wiley-VCH, Weinheim, 664.
- Dohrmann, R., Echle, W. (1994): *Eine kritische Betrachtung der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu) zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und Vorstellung eines neuen methodischen Ansatzes*, Izvješće DTTG, 213-222.

- Dostal, J., Vozár, J., Keppie, J. D., Hovorka, D. (2003): *Permian volcanism in the Central Western Carpathians (Slovakia): Basin-and-Range type rifting in the southern Larussian margin*, International Journal Earth Science 92, 27–35.
- Dolton, G. L. (2006): *Pannonian Basin Province, Central Europe (Province 4808) – Petroleum Geology, Total Petroleum Systems, and Petroleum Resource Assessment*, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 47.
- Egozcue, J.J., Lovell, D., Pawlowsky-Glahn, V. (2013): *Testing Compositional Association*, Technische Universität Wien, 28–36.
- Galy, V., France-Lanord, C., Lartiges, B (2008): *Loading and fate of particulate organic carbon from the Himalaya to the Ganga-Brahmaputra delta*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 1767–1787.
- Hawkes H., Webb J. E. (1962): *Geochemistry in mineral exploration*. Harper, New York, 415.
- Hylander, L., D., Pinto, F., N., Guimaraes, J., D., Meili, M., Oliveira, L., J., Silva E., C. (2000): *Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: Influence of season and water parameters*, The Science of the Total Environment 261, 9 – 20.
- Ivanišević, D. (2017): *Geokemijske anomalije i trendovi u vodotočnom sedimentu psunjskih drenažnih bazena*, Prvi rezultati istraživanja. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
- Ivanišević, D. (2017): *Pregled dosadašnjih spoznaja kao uvod u geokemijsko istraživanje psunjskih drenažnih bazena*, Uvod u temu disertacije, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
- Kowalski, Z., Kubiak, W. W., Migdalski, J. (1991): *Instrumentalne metody analizy chemicznej*, AGH University of Science and Technology, Krakow, skripta.
- Jamičić, D., Vragović, M., Matičec, D. (1989): *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1 : 100 000, list Daruvar*, Sav. geol. zavod, Beograd.
- Jenne, E. A., Zachara, J. M. (1987): *Factors influencing the sorption of metals*, iz Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems, Pergamon Press, Oxford.
- Jurković, I. (2003): *Metalogenija južne Tisije – Moslavačka gora, Psunj, Papuk, Krndija*, Rudarsko-geološko-naftni zbornik 15, 1–17.
- Landergren, S. (1943): *Geokemiska studies over granesbergfältets jarmalmer (Geokemijska studija željezne rude)*, Švedska znanstvena naklada., 172, 1-71.

- Lupker, M., France-Lanord, C., Lartiges, B. (2016): *Impact of sediment-seawater cation exchange on Himalayan chemical weathering fluxes*, Earth Surface Dynamics, 26.
- Mackenzie, R.C. (1951): *A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay*, Journal of Colloid Science 6, 219-222.
- Magaš, D. (2013): *Geografija Hrvatske. Sveučilište u Zadru*, Odjel za geografiju i Meridijani izdavačka kuća, Zadar
- Maksimović, S., Petrović, J. (1955): *Mineraloško ispitivanje nanosa rijeka slavonskih planina*, Fond Instituta za geološka istraživanja, 2519, Zagreb.
- Malcolm, R., Kennedy, V., C. (1970): *Variation of cation exchange capacity and rate with particle size in stream sediment*, Journal (Water Pollution Control Federation), vol 42., 153 – 160.
- Marković, S. (2002): *Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja*, Zavod za geologiju, Zagreb, 544.
- McKeague, J.A., Day, D.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.
- Mehra, O. P., Jackson, M. L. (1960): *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*, Clay Minerals 7, 317-327.
- Niskavaara, H. (1995): *A comprehensive scheme of analysis for soils, sediments, humus and plant samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)*, Special Paper 20, Geological Survey of Finland, Rovaniemi, 167-175.
- Ottesen, R. T., Theobald, P. K. (1994): *Stream Sediments in Mineral Exploration*, iz: Hale, M., Plant, J. A. (ur.): *Drainage Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 147–184.
- Pawłowsky-Glahn, V., Egozcue, J. J. & Tolosana-Delgado, R. (2015): *Modeling and Analysis of Compositional Data*, John Wiley & Sons, Chichester, 247.
- Peterson, P. P. (1911): *Effect of heat and oxidation on the phosphorus of the soil*, Wisconsin Agricultural Experiment Station, Research Bulletin 19, 16.
- Pivac S., Šego B. (2014): *Statistika*, Alka script, Zagreb.
- Poljak, Ž. (2001): *Požeško gorje*, iz: *Hrvatske planine*, Golden marketing, Zagreb.
- Popis stanovništva Republike Hrvatske* (2011), Državni zavod za statistiku, Zagreb, web izvor. URL: <http://www.dzs.hr/>
- Robinson, G. W. (1922): *Note on the mechanical analysis of humus soils*, Journal of Agricultural Science 12 (England), strana 287-291.

- Ritter, D. F., Kochel, R. C., Miller, J. R. (1995): *Process Geomorphology*, William C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa.
- Rollinson, H.R., (1993): *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*, Longman Scientific and Technical, New York.
- Rose, A. W., Webb, J. S., Hawkes, H. E. (1979): *Geochemistry in mineral exploration*, Academic Press, London.
- Royden, L. H. (1988): *Late cenozoic tectonics of the Pannonian Basin System*, u: A Study in Basin Evolution, AAPG Mem, vol. 45, 27 – 48.
- Schmid, S. M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M. & Ustaszewski, K. (2008): *The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units*, Swiss J Geosci 101, 139–183.
- Schwertman, U. (1964): *The differentiation of iron oxides in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate*, z. Pflanzenernähr. Deung. Bodenk., 105, 194 – 201.
- Seletković, Z., Katušin, Z. (1992): *Klima Hrvatske*, iz: Rauš, Đ. (ur.): *Šume u Hrvatskoj*, Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatske šume, p. o. Zagreb, Zagreb.
- Shafie, N., A., Aris, A., Z., Puad, N., H., P. (2012): *Influential factors on the levels of cation exchange capacity in sediment at Langat river*, Arab Journal of Geosciences, Saudi Society for Geosciences, Springer.
- Termomineralna voda*, Specijalna bolnica za medicinsku rehabilitaciju Lipik, Lipik, web izvor. URL: <http://www.bolnica-lipik.hr/>
- Strahler, A. N. (1957): *Quantitative analysis of watershed geomorphology*, American Geophysical Union Transactions, 38, 6, 912–920
- Šinkovec, B., Krkalo, E. (1994): *Graphite deposits from Mt. Psunj in Slavonija (Eastern Croatia)*, Geologia Croatica 47, Zagreb.
- Škvorc, Ž., Franjić, J., Krstonošić, D., Sever, K., Alešković, I. (2011): *Vegetacijska obilježja bukovih šuma Psunja, Papuka i Krndije*, Croatian Journal of Forest Engineering, 32, 157-176.
- Šparica, M. & Buzaljko, R. (1983): *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1 : 100 000, list Nova Gradiška*, Sav. geol. zavod, Beograd.
- Tabachnick, B., Fidell, L. S. (2007): *Using Multivariate Statistics*, Pearson Education, Boston.

- Tari, G., Horváth, F., Rumpler, J. (1992): *Styles of extension in the Pannonian Basin*, Tectonophysics 208, 203–219.
- Templ, M., Hron, K., Filzmoser, P., Gardlo, A. (2016): *Imputation of rounded zeros for high-dimensional compositional data*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 155, 183-190.
- Tucker, M. E. (2001): *Sedimentary petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*, 3rd edition, Blackwell Science, Oxford.
- Ure, A., Berrow, M. (1982): *The elemental constituents of soils*, Enviromantal chemistry, Royal soc. Chem., London, 94 – 203.
- Ustaszewski, K., Kounov, A., Schmid, S. M., Schaltegger, U., Krenn, E., Frank, W., Fügenschuh, B. (2010): *Evolution of the Adria–Europe plate boundary in the northern Dinarides, from continent–continent collision to back-arc extension*, Tectonics vol. 29, TC6017.
- Varian Australia Pty Ltd (1997): *Introducing Atomic Absorption Analysis*, Varian Australia Pty Ltd, Publication number 8510055700
- Verdin, K. L., Verdin, J. P. (1999): *A topological system for delineation and codification of the Earth's river basins*, Journal of Hydrology 218, 1–12.

Prilog 1. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

Uzorak PS 47	Koordinate x: 5 032 610	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,4	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Prevladava bjelogorica podređeno crnogorica
Lokalitet Đurinac Potok	y: 6 460 440 z: 250	Sediment/Boja Siltozno - šljunkoviti pijesak/Smeđkasto siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 68	Koordinate x: 5 034 688	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,3	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Trojaci	y: 6 456 359 z: 290	Sediment/Boja Siltozno - šljunkoviti pijesak/Smeđe siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Lagana	Moguća kontaminacija/napomene Ne/Loš uzorak zbog kratkog toka.
Uzorak PS 72	Koordinate x: 5 034 035	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,6	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Bjelogorica, livada
Lokalitet Drijenski Potok	y: 6 454 410 z: 328	Sediment/Boja Glinoviti silt/Sivo žuta	Boja vode Bistra	Brzina toka Lagana	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 112	Koordinate x: 5 034 718	Geološka jedinica Klorit-sericitski škriljavci	Širina potoka 0,2	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Dobročinac Potok	y: 6 449 830 z: 290	Sediment/Boja Siltozna glina/Žuto smeđa	Boja vode Bistra	Brzina toka Lagana do slaba	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 136	Koordinate x: 5 027 655	Geološka jedinica Metagrauvake, klor. škriljavci	Širina potoka 0,8	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Čungar	y: 6 449 360 z: 810	Sediment/Boja Glinovito pjeskoviti silt/Smeđe siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 138	Koordinate x: 5 028 438	Geološka jedinica Metagrauvake, klor. škriljavci	Širina potoka 1	Kapacitet potoka Veći	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Graorska torina	y: 6 448 940 z: 726	Sediment/Boja Šljunkoviti pijesak/Smeđe siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Velika	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 146	Koordinate x: 5 029 665	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,8	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Lovnjaš Potok	y: 6 447 758 z: 620	Sediment/Boja Pjeskoviti silt/Žućkasta	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-

Prilog 2. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

Uzorak PS 174 Lokalitet Rakovac	Koordinate x: 5 033 943 y: 6 444 460 z: 270	Geološka jedinica Klorit-sericitski škriljavci Sediment/Boja Pjeskoviti silt/Smeđkasto siva	Širina potoka 0,4 Boja vode Bistra	Kapacitet potoka Nizak Brzina toka Umjerena	Vegetacija Visoka bjelogorica Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 190 Lokalitet Brusnik	Koordinate x: 5 033 600 y: 6 441 183 z: 279	Geološka jedinica Metagrauvake Sediment/Boja Glinoviti silt/Svijetlo siva	Širina potoka 0,3 Boja vode Bistra	Kapacitet potoka Nizak Brzina toka Lagana	Vegetacija Niska bjelogorica Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 198 Lokalitet Zavlaka	Koordinate x: 5 030 660 y: 6 440 198 z: 275	Geološka jedinica Granično područje Granita Omanovca i miocena Sediment/Boja Siltozni pijesak/Smeđe siva	Širina potoka 0,5 Boja vode Bistra	Kapacitet potoka Nizak Brzina toka Lagana	Vegetacija Bjelogorica Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 202 Lokalitet Sastavak Rogoljice i Rašaške	Koordinate x: 5 022 140 y: 6 438 069 z: 204	Geološka jedinica Gnajsevi s kordijeritom Sediment/Boja Glinoviti silt/Smeđkasto siva	Širina potoka 5 Boja vode Žuta	Kapacitet potoka Umjeren Brzina toka Lagana	Vegetacija Livada Moguća kontaminacija/napomene Da/Uzvodno naselje. U potoku mnogo stari predmeta
Uzorak PS 205 Lokalitet Potok Vranica	Koordinate x: 5 029 495 y: 6 445 302 z: 570	Geološka jedinica Granat-staurolistske gnajsevi Sediment/Boja Siltozno pjeskoviti šljunak/Smeđe siva	Širina potoka 1 - 1,5 Boja vode Bistra	Kapacitet potoka Umjeren Brzina toka Umjerena do velika	Vegetacija Bjelogorica Moguća kontaminacija/napomene Ne/Uzrokovana grublja frakcija.
Uzorak PS 232 Lokalitet Srneći Potok	Koordinate x: 5 027 840 y: 6 442 930 z: 450	Geološka jedinica Granat-staurolistske gnajsevi Sediment/Boja Siltozni pijesak/Smeđe siva	Širina potoka 1,1 Boja vode Bistra	Kapacitet potoka Nizak Brzina toka Lagana	Vegetacija Visoka bjelogorica Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 244B Lokalitet Potok Dokšinac	Koordinate x: 5 028 030 y: 6 437 520 z: 193	Geološka jedinica Vapneni i siltozni lapori Sediment/Boja Siltozni pijesak/Žućkasto siva	Širina potoka - Boja vode -	Kapacitet potoka Suh Brzina toka -	Vegetacija Livada Moguća kontaminacija/napomene Da/Eventualna kontaminacija kroz umjetna gnojiva sa oranica.

Prilog 3. Terenski opis, lokacija i koordinate uzoraka.

Uzorak PS 252	Koordinate x: 5 028 297	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,6	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Trnkovac Potok	y: 6 446 198 z: 685	Sediment/Boja Pjeskoviti silt/Smedkasto siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Velika	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 272	Koordinate x: 5 023 970	Geološka jedinica Amfiboliti i amfibolski škriljavci	Širina potoka 0,9	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Džakin Potok	y: 6 446 070 z: 641	Sediment/Boja Malo pjeskoviti silt/Siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 340	Koordinate x: 5 022 710	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,6	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Rikavica p. - izvorišni dio	y: 6 447 779 z: 585	Sediment/Boja Malo Siltozni pijesak/Siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Velika	Moguća kontaminacija/napomene Ne/Zbog velike brzine toka vode pjeskoviti stream.
Uzorak PS 344	Koordinate x: 5 021 420	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 0,4	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Oštrenjak	y: 6 448 780 z: 409	Sediment/Boja Siltozno šljunkoviti pijesak/Smede siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 350	Koordinate x: 5 048 880	Geološka jedinica Otnang/Karpat	Širina potoka 0,3	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Niska bjelogorica
Lokalitet Pajkovac	y: 6 449 810 z: 240	Sediment/Boja Glinoviti silt/Tamno siva	Boja vode Sivkasta	Brzina toka Lagana	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 353	Koordinate x: 5 020 340	Geološka jedinica Amfiboliti i amfibolski škriljavci	Širina potoka 0,5	Kapacitet potoka Nizak	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Orjače	y: 6 450 329 z: 349	Sediment/Boja Pjeskoviti silt/Smede siva	Boja vode Bistra	Brzina toka Slaba	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-
Uzorak PS 402	Koordinate x: 5 026 650	Geološka jedinica Granat-staurolistski gnajsevi	Širina potoka 1,1	Kapacitet potoka Umjeren	Vegetacija Visoka bjelogorica
Lokalitet Orjače	y: 6 456 065 z: 435	Sediment/Boja Malo Siltozni pijesak/Sivo smeđa	Boja vode Bistra	Brzina toka Umjerena	Moguća kontaminacija/napomene Ne/-