

# Geneza željezno-manganskih nodula u crvenom paleotlu na otoku Susku

---

Japelj, Luka

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:169:345292>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-21**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij geologije mineralnih sirovina i geofizičkih istraživanja

**GENEZA ŽELJEZNO - MANGANSKIH NODULA U CRVENOM PALEOTLU NA  
OTOKU SUSKU**

Diplomski rad

Luka Japelj

G 310

Zagreb, 2019.

**DIPLOMSKI ISPIT NA DIPLOMSKOM STUDIJU \_\_\_\_\_ – 21. 02. 2019.**

<b>Pristupnik</b>	<b>Članovi povjerenstva</b>	<b>Ocjena diplomskog rada</b>	<b>Ocjena obrane diplomskog rada</b>	<b>Potpis</b>
<b>Luka Japelj G 310</b>	Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor u trajnom zvanju.			
	Dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor u trajnom zvanju.			
	Dr. sc. Stanko Ružičić, docent.			
	UKUPNA OCJENA			

Tajnik povjerenstva za diplomske ispite:

## **ZAHVALJUJEM...**

*...prof. dr.sc. Goranu Durnu na predloženoj temi i sveukupnoj pomoći pri pisanju ovoga rada.*

*...dr. sc. Sreči Škapinu iz Instituta "Jozef Štefan" u Ljubljani na kvalitetnim i lijepim slikama pretražne elektronske mikroskopije.*

*...asistentu, dr. sc. Duji Smirčiću zbog pomoći pri fotografiranju i obradi mikromorfoloških uzoraka.*

*...svojoj obitelji i prijateljima zbog pružene potpore tijekom cjelokupnog trajanja studija.*

## **GENEZA ŽELJEZNO-MANGANSKIH NODULA U CRVENOM PALEOTLU NA OTOKU SUSKU**

Luka Japelj

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine  
Pierottijeva 6, 10002 Zagreb

### Sažetak

Fe/Mn-nodule uočene su u sloju crvenog paleotla (OIS 7), članu debele sekvence les-paleotlo na otoku Susku. Istraživanje nodula je provedeno kako bi se utvrdila njihova morfologija, sastav, te mehanizam postanka s ciljem utvrđivanja važnosti redoksimorfni procesa u crvenom paleotlu. Nakon detaljne mikromorfološke analize primjenom polarizacijskog mikroskopa, izdvojene nodule analizirane su primjenom pretražne elektronske mikroskopije (FESEM) s EDXS-om i rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Analizirane Fe/Mn-nodule mogu se podijeliti u tri skupine: 1) crne sjajne nodule, 2) crveno smeđe nodule, 3) konkrecije. Uz Fe/Mn-nodule utvrđena su i magnetska zrna. Nodule su ortične i disortične vrste, a opaženi tipovi nodula su: impregnacijski, tipični, koncentrični, agregatni (dendritični), te mješoviti tip koji pokazuje karakteristike više tipova nodula. Rendgenska difrakcija na prahu pokazala je kako su dominantne mineralne faze u crno sjajnim i crveno smeđim nodulama: goethit i hematit, a sporedne mineralne faze su: ferihidrit, maghemit i birnesit. Fe/Mn-oksidi u konkrecijama se nisu mogli pouzdano utvrditi primjenom rendgenske difrakcije na prahu zbog njihovog niskog udjela i slabog stupnja kristaliniteta. Slabi stupanj kristaliniteta Fe/Mn-oksida u konkrecijama indikator je toga da su one mlađe od crveno smeđih i crno sjajnih nodula, kojima je rendgenskom difrakcijom utvrđen viši stupanj kristaliniteta. Konkrecije su najbrojniji tip nodula u tlu, što ukazuje na to da je ciklička izmjena oksidativnih i reduktivnih Eh/pH uvjeta tijekom i poslije formiranja tla, uslijed fluktuacije razine podzemne vode, dominantni mehanizam postanka nodula u istraženom paleotlu. Magnetska zrna nisu in-situ postanka, te su vjerojatno naslijeđena iz lesnog supstrata iz kojeg je većim dijelom nastalo paleotlo.

Ključne riječi: željezno- manganske nodule, paleotlo, redoksimorfni procesi, mikromorfologija, FESEM, XRD, Susak, Hrvatska.

Diplomski rad sadrži: 68 stranica, 7 tablica, 47 slika i 23 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor RGNF  
Dr. sc. Ivan Sondi, redoviti profesor RGNF  
Dr. sc. Stanko Ružičić, docent RGNF

Datum obrane: 21. veljača 2019.

## **GENESIS OF IRON-MANGANESE NODULES IN RED PALEOSOL ON THE ISLAND OF SUSAK**

Luka Japelj

Thesis completed in: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering  
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,  
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

### Abstract

Fe/Mn-nodules had been observed in a layer of red paleosol (OIS 7), a member of thick loess-paleosol sequence on the island of Susak. Investigation of the nodules was done by studying their morphology, content, and mechanisms of formation in order to determine the significance of redoximorphic processes in the host paleosol layer. After detailed micromorphological analysis with polarizing microscope, nodules were analyzed by the means of scanning electron microscopy (FESEM) with EDXS probe and X-ray diffraction, and have been divided in three categories: 1) black shiny nodules, 2) red brown nodules, 3) concretions. Beside the three categories of nodules, presence of magnetic mineral grains was also noted. Observed nodules were of orthic and disorthic origin. Based on their internal fabric, the types of nodules were recognized: impregnative, concentric, aggregate (dendritic), and mixed type that shows the properties of several previously stated types. X-ray diffraction showed that the main phases in black shiny and red brown nodules are goethite and hematite, and secondary phases are ferrihydrite, maghemite and birnessite. Fe/Mn-oxides that build concretions could not be determined by X-ray diffraction because of their low content and crystallinity level. The low crystallinity level of concretions is a sign of their younger age of formation compared to black shiny nodules and red brown nodules, which have higher crystallinity level. Concretions are the most numerous type of nodules in the paleosol, which is an indication that cyclic alternations of oxidative and reductive Eh/pH conditions, caused by fluctuation of underground water level in the paleosol during wet and dry periods, were dominant cause of nodule formation. Magnetic mineral grains haven't formed in-situ, but were probably inherited from the loess substrate from which the paleosol formed.

Keywords: Iron- manganese nodules, paleosol, redoximorphic processes, micromorphology, FESEM, XRD, Susak, Croatia.

Thesis contains: 68 pages, 7 tables, 47 figures, and 23 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Goran Durn, Full Professor

Reviewers: PhD Goran Durn, Full Professor  
PhD Ivan Sondi, Full Professor  
PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor

Date of defense: February 21, 2019.

## Sadržaj

Sadržaj .....	iv
1. UVOD.....	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA OBILJEŽJA OTOKA SUSKA .....	2
2.1 Geografski položaj.....	2
2.2 Geološka obilježja.....	2
2.2.1 Kredne naslage .....	2
2.2.2 Kvartarne naslage .....	3
2.2.3 Pleistocenske naslage .....	3
3. METODE ISTRAŽIVANJA .....	5
3.1 Terenska istraživanja .....	5
3.2 Laboratorijska istraživanja.....	5
3.2.1 Analitička istraživanja .....	5
3.2.2 Analiza binokularom .....	7
3.2.3 Mikromorfologija .....	7
3.2.4 Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja .....	8
3.2.5 Rendgenska difrakcija na prahu .....	10
4. SASTAV TLA I NODULE .....	11
4.1 Sastav tla .....	11
4.2 Morfološke značajke nodula .....	12
4.3 Postanak i kemizam nodula .....	15
4.3.1 Fe oksidi .....	17
4.3.2 Manganski oksidi.....	21
4.4 Pojava nodula u tlima.....	25
4.4.1 Nodule u redoksimorfnim tlima .....	25
4.4.2 Nodule u vertisolima .....	25
4.4.3 Nodule u oksiolima.....	27

4.4.4	Nodule u lateritima .....	27
5.	REZULTATI .....	28
5.1	Rezultati prethodnih laboratorijskih istraživanja .....	28
5.2	Rezultati mikromorfoloških istraživanja .....	36
5.2.1	Mikromorfološki opis horizonata .....	36
5.2.2	Mikromorfološki opis Fe/Mn–nodula .....	37
5.2.3	Rezultati izdvajanja nodula s binokularom i Franzovim izodinamskim separatorom .....	45
5.3	Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (FESEM) i energijski razlučujuće/disperzivne rendgenske analize (EDXS).....	46
5.3.1	Crne sjajne nodule .....	47
5.3.2	Konkrecije .....	48
5.3.3	Crveno smeđe nodule .....	50
5.3.4	Magnetična frakcija .....	53
5.4	Rezultati rendgenske difrakcije na prahu.....	56
6.	DISKUSIJA .....	61
7.	ZAKLJUČAK.....	65
8.	POPIS KORIŠTENE LITERATURE .....	66

## POPIS SLIKA

<b>Slika 2.1</b>	Položajna karta, preuzeto sa <a href="https://www.google.com/maps">https://www.google.com/maps</a> .....	2
<b>Slika 2.2</b>	Geološka karta otoka Suska. Svijetlo žutom bojom označene su pleistocenske naslage, tamnozelenom bojom označena je formacija Liski (gornji cenoman–koanijak), a svijetlo zelenom bojom označen je formacija Milna (srednji–gornji cenoman). (Fuček i dr., 2014) .....	4
<b>Slika 4.1</b>	Mikromorfološka struktura tla. Tercijarni agregati ( <i>tertiary ped</i> ) sastoje se od sekundarnih agregata ( <i>secondary peds</i> ). Nadalje, sekundarni agregati građeni su od primarnih agregata ( <i>primary peds</i> ) koji se sastoje od pedoloških tvorevina ( <i>pedological features</i> ) i matriksa tla ( <i>s–matrix</i> ). U pedološke tvorevine spadaju:	



prevlake ( <i>void cutan</i> ), interkalarnih kristala, nodula. Matriks tla sastoji se od skeletalnih zrna, plazme, praznina ( <i>void</i> ). (Brewer, 1976).....	11
<b>Slika 4.2</b> (a) Ortične, (b) Disortične, (c) Anortične nodule (Stoops, 2003).....	12
<b>Slika 4.3</b> (a) Tipična nodula, (b) Koncentrična nodula, (c) Agregatna nodula, (d) Dendritična nodula, (e) Nukleidna nodula, (f) Geoidna nodula, (g) Radijalna nodula, (h) Alteromorfna nodula. (Stoops, 2003) .....	14
<b>Slika 4.4</b> Podtipovi ekvigranularnih (a, b, c) i nekvigranularnih (d, e) nodula. Prikazani tipovi su: (a) alotopni, (b) hipiidiotopni, (c) idiotopni, (d) porfirotopni, (e) poikilotopni. (Stoops, 2003) .....	15
<b>Slika 4.5</b> Redukcijski niz nekih komponenti u vodi. (Brookings, 1988) .....	16
<b>Slika 4.6</b> Eh–pH dijagram za sustav Fe–O–H pri tlaku p=1 bar, temperaturi T=25°C, i aktivitet željeza Fe=10 <sup>-6</sup> . (Brookings, 1988) .....	18
<b>Slika 4.7</b> Shematski prikaz najčešćih Fe–oksida u prirodi. Strukture su prikazane iz {0001}, odnosno {001} smjera gledanja. Struktura ferihidrita nije prikazana. Modificirano prema Guo, H., Bernard. A, 2013.....	19
<b>Slika 4.8</b> Eh–pH dijagram za sustav Mn–O–H pri tlaku P=1 bar, temperaturi T=25°C, i aktivitetu mangana M=10 <sup>-6</sup> . (Brookings, 1988) .....	22
<b>Slika 4.9</b> Strukture: Mg-birnesita, Na-birnesita, litoforita, todorokita (Dixon, 2002).....	24
<b>Slika 4.10</b> Gilgai mikroreljef (Stoops, 2003).....	26
Slika 5.1 A) Otvoreni profil crvenog paleotla na istraživanoj lokaciji. B) Označeni horizonti "Bwb1", "Bwb2", "Bwb3", te pozicija Kubeininih kutija u sloju (Durn, 2018).....	29
<b>Slika 5.2</b> Mikromorfološki preparati: Susak 1/2 (lijevo), Susak 1/4 (sredina), Susak 1/6 (desno). Crne točkice predstavljaju nodule. ....	38
<b>Slika 5.3</b> Ortična tipična nodula. Pokazuje srednji stupanj impregnacije zbog čega je smeđe boje. Dimenzije nodule su 0,25 x 0,3 mm. Oblik nodule je nepravilni, a rubovi pokazuju dobru zaobljenost.....	39
<b>Slika 5.4</b> Disortična, tipična/agregatna nodula. Pokazuje visok stupanj impregnacije zbog čega je gotovo crne boje. Dimenzije nodule su 0,29 x 0,25 mm. Oblik nodule podsjeća na peterokut. ....	39
<b>Slika 5.5</b> Ortična, koncentrična/agregatna nodula. Izmjena jače i slabije impregniranih područja tvori koncentričnu teksturu u unutrašnjosti nodule. Promjer nodule je oko 0.5 mm. Oblik nodule je ispupčeno koncentričan, zaobljenost je dobra. ....	40

- Slika 5.6** Ortične, tipične nodule koje čine prevlaku po stijenci praznine u preparatu. Nodule pokazuju visok stupanj impregnacije i boja im je tamno smeđa/crna. .... 40
- Slika 5.7** AOrtična tipična nodula. Sadrži uklopke manjih mineralnih zrna među kojima se nalaze subangularna zrna kvarca, mala, izdužena zrna tinjaca (mus), te veliko angularno zrno biotita. Dimenzije nodule su oko 1 mm. Oblik nodule je nepravila, zaobljenost je srednja do dobra. Stupanj impregnacije je srednji u unutrašnjosti nodule, a visok na njezinim rubovima. Boja unutrašnjosti nodule je smeđa, dok su rubovi tamno smeđi. .... 41
- Slika 5.8** Ortična, tipična/agregatna nodula. Dimenzije nodule su 0,58 x 0,35 mm. Stupanj impregnacije je visok. Boja nodule je tamo smeđa/crna. Zasebne nodule imaju nepravilan oblik i slabu zaobljenost ..... 41
- Slika 5.9** . Na slici se vidi ortična tipična nodula (gore lijevo), ortična agregatna nodula (gore desno) i nakupina tipičnih nodula koje tvore prevlaku po stijenci pore (dolje lijevo). Velika tipična nodula ima promjer oko 0,3 mm. Stupanj impregnacije je srednji do visoki, boja se kreće od smeđe do tamno smeđe. Oblikom podsjeća na zaobljeni, iskrivljeni peterokut. Agregatna nodula ima približne dimenzije 0,38 x 0,20 mm, stupanj impregnacije je srednji, boja je smeđa. Nodule koje prekrivaju stijeku pore imaju dimenzije oko 0,1 mm. Stupanj impregnacije je visok, te im je boja tamno smeđa. Nepravilnog su oblika. .... 42
- Slika 5.10** Na slici se nalaze rizokonkrecija (lijevo) i ortična dendritična nodula (desno). Rizokonkrecija ima promjer 0,7 mm, a debljina kalcitne prevlake kreće se između 0,1 i 0,3 mm. Unutar kalcitne prevlake razabiru se pojedinačna kalcitna zrna, koja predstavljaju kalcificiranu staničnu strukturu nekadašnjeg korijena. Na unutrašnjem rubu kalcitnog vijenca nalazi se tanka prevlaka Fe/Mn nodula. Ortična dendritična nodula, desno od rizokonkrecije, sastoji se od nakupine manjih tipičnih nodula, čije dimenzije iznose oko 0,1 mm. Stupanj impregnacije je srednji do visoki. Boja se kreće od smeđe do tamno sme ..... 42
- Slika 5.11** Tri ortične koncentrične nodule. Promjer gornje nodule iznosi 0,18 mm, dok promjer donje dvije nodule iznosi oko 0,35 mm. Stupanj impregnacije triju nodula je srednji, no jasno su vidljivi koncentrični slojevi sa višeg stupnja impregnacije. Boja nodula kreće se od smeđe do tamno smeđe. .... 43
- Slika 5.12** Ortična koncentrična nodula. Promjer nodule iznosi približno 0,5 mm. Nodula je okruglog oblika, sa blago izobličenom donjom stranom. Rubovi nodule su

nepravilni. Stupanj impregnacije je visok, no vidljivi su svijetliji slojevi srednjeg stupnja impregnacije. Boja nodule je tamno smeđa do smeđa .....	43
<b>Slika 5.13</b> Ortična koncentrična/tipična nodula. Jezgra nodule pokazuje karakteristike koncentrične nodule, dok vanjski dio nodule pokazuje karakteristike tipične nodule. Vanjski dio nodule također sadrži uklopke minerala. Oblik nodule je eliptičan, sa nepravilnim rubovima. Dimenzije iznose 0,3 x 0,5 mm. Stupanj impregnacije visok je u jezgri nodule, no udaljavajući se od jezgre on slabi. Jezgra nodule je tamno smeđe boje, ok je ostatak nodule smeđe boje. ....	44
<b>Slika 5.14</b> Ortična dendritična nodula. Sastoji se od manjih nodula koje sadrže uklopke subangularnog kvarca. Dimenzije dendritične nodule su približno 0,5 x 0,4 mm. Stupanj impregnacije je visok. Boja nodule je crna .....	44
<b>Slika 5.15</b> Fe/Mn nodule u frakciji čestica većoj od 0,032 mm. Na slici se zamjećuje nekoliko zaostalih zrna kvarca i kalcita.....	45
<b>Slika 5.16</b> Nodule izdvojene iz koncentrata nakon magnetske separacije. Prikazane su: a) crveno smeđe nodule, b) crne sjajne nodule, c) nodule čokoladne boje, d) metalno sjajne nodule, e) školjkaste nodule. ....	46
<b>Slika 5.17</b> Crna sjajna nodula s označenim točkama EDXS analize i prikazanim rezultatima mjerenja. ....	47
<b>Slika 5.18</b> Presjek crne sjajne nodule sa slike 5.17. Na slici su također prikazane i točke EDXS analize, te rezultati mjerenja. ....	48
<b>Slika 5.19</b> Konkrecija.....	49
<b>Slika 5.20</b> Uvećani segment konkrecije sa slike 5.19. Označene su točke EDXS mjerenja, te su desno prikazani rezultati. ....	49
<b>Slika 5.21</b> Presjek konkrecije sa slike 5.19. Također su označene točke EDXS mjerenja, te su desno prikazani rezultati. ....	50
<b>Slika 5.22</b> Crvena sjajna nodula.....	51
<b>Slika 5.23</b> Uvećani segment površine nodule sa slike 5.22. ....	51
<b>Slika 5.24</b> Presjek nodule sa slike 5.22.....	52
<b>Slika 5.25</b> Uvećani segment presjeka sa slike 5.24. Na slici su također prikazane tri točke EDXS analize, te rezultati mjerenja. ....	53
<b>Slika 5.26</b> Magnetično zrno. ....	54
<b>Slika 5.27</b> Uvećani segment površine magnetičnog zrna sa slike 5.26. Također su prikazane točke EDXS analiza i rezultati mjerenja. ....	54

<b>Slika 5.28</b> Presjek magnetičnog zrna sa slike 5.26. Na slici su označene dvije točke EDS mjerjenja, te se pored slike nalaze rezultati provedenih mjerjenja. ....	55
<b>Slika 5.29</b> Presjek magnetičnog zrna. Na slici su također označene tri točke EDS mjerjenja. Rezultati mjerjenja nalaze desno od slike.....	56
<b>Slika 5.30</b> Difrakcijske slike crnih sjajnih nodula (linija crne boje), crveno-smeđih nodula (linija crvene boje) i silicijske pločice (linija sive boje). Dva široka difrakcijska maksimuma (od 8 do 23 i 56 do 70 u $^{\circ}\Theta$ ) na liniji sive boje potječu od silicijske pločice.....	57
<b>Slika 5.31</b> Difrakcijska slika crnih sjajnih nodula. Označene mineralne faze su getit, hematit, ferihidrit, maghemit i birnesit.....	58
<b>Slika 5.32</b> Difrakcijske slike dva tipa ferihidrita. Gornja linija predstavlja 6–line ferihidrit, a donja linija predstavlja 2–line ferihidrit (Izvor: <a href="https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD_6Fh_%2B_2Fh.jpg">https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD_6Fh_%2B_2Fh.jpg</a> ) ...	58
<b>Slika 5.33</b> Difrakcijska slika crveno-smeđih nodula. Označene mineralne faze su getit, hematit, ferihidrit, maghemit i birnesit.....	59
<b>Slika 5.34</b> Difrakcijska slika konkrecija. Označena mineralna faza je kvarc .....	60
<b>Slika 5.35</b> Difrakcijska slika magnetičnih zrna. Označena mineralna faza je magnetit. ....	60
<b>Slika 6.1</b> Formacija i transformacija željezovih oksida u površinskim uvjetima (Barron i Tórrrent, 2013).....	62

## POPIS TABLICA

<b>Tabela 4.1</b> Fizikalno kemijska svojstva Fe-oksida i hidroksida (Slovenec, 2002).....	21
<b>Tabela 4.2</b> Fizikalno kemijska svojstva nekih Mn oksid/hidroksida. (Mc Kenzie, 1989, Slovenec , 2002) .....	22
<b>Tabela 5.1</b> Granulometrijski sastav i odabrani fizikalni parametri u analiziranom paleotlu. Modificirano prema Durn et al., 2018. ....	30
<b>Tabela 5.2</b> Kemijska svojstva paleotla, modificirano prema Durn et al, 2017.....	31
<b>Tabela 5.3</b> Kvantitativni mineralni sastav frakcije <2 mm u uzorcima paleotla. Modificirano prema Durn et al., 2018. ....	33
<b>Tabela 5.4</b> Semi–kvantitativni mineralni sastav frakcije >2 $\mu$ m u uzorcima paleotla. X je oznaka bez brojčane vrijednosti, označava relativnu količinu mineralne vrste prema rendgenskoj difrakciji. Modificirano prema Durn et al., 2018.....	33

<b>Tabela 5.5</b> Rezultati kvantitativne analize lake i teške mineralne frakcije u horizontu Bwb3. U tablici su navedene kratice za: opâke minerale (OP), dolomit (Dol), biotit (Bi), klorit (Kl), ostale providne minerale teške frakcije (Ost.), amfibol (Amf), glaukofan (Gl), piroksene (Px), epidot/coisit (Ep/Ct), granate (Gr), rutil (Rt), turmalin (Tur), cirkon (Cir), titanit (Tit), kijanit (Kij), staurolit (Str), krom-spinele (Cr-Sp), neidentificirane minerale (x), ZTR (cirkon–turmalin–rutil) indeks, kvarc (Kv), Feldspati (Fs), muskovit (Mus), te litične fragmente (LF).....	35
<b>Tabela 5.6</b> Geokemijski indikatori trošenja u paleotlu.....	35

## 1. UVOD

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada bile su Fe/Mn nodule u profilu crvenog paleotla na otoku Susku. Otok Susak nalazi se u sjevernom Jadranu, te je najudaljeniji otok kvarnerskog arhipelaga. Otok je specifične geološke građe zbog debele sekvence les-paleotlo pleistocenske starosti koja leži na podini sačinjenoj od krednih vapnenaca, u čijim se pukotinama okršavanja nalazi litificirana terra rossa pretpostavljene eocenske starosti.

Stratigrafski najniži i najstariji član pleistocenske sekvence, sloj crvenog paleotla, istraživali su u svom radu Durn i dr. (2018), s ciljem da odrede njegovo porijeklo i mehanizam nastanka. U paleotlu su tijekom istraživanja uočene brojne Fe/Mn nodule koje nisu pobliže opisane, no pretpostavljeno je kako su pedogenog postanka, te da spadaju u skupinu redoksimorfnih pedotvorenina. Ovaj rad je svojevrsni nastavak prethodno provedenog istraživanja paleotla, s ciljem da pobliže razjasni problematiku nastanka spomenutih nodula.

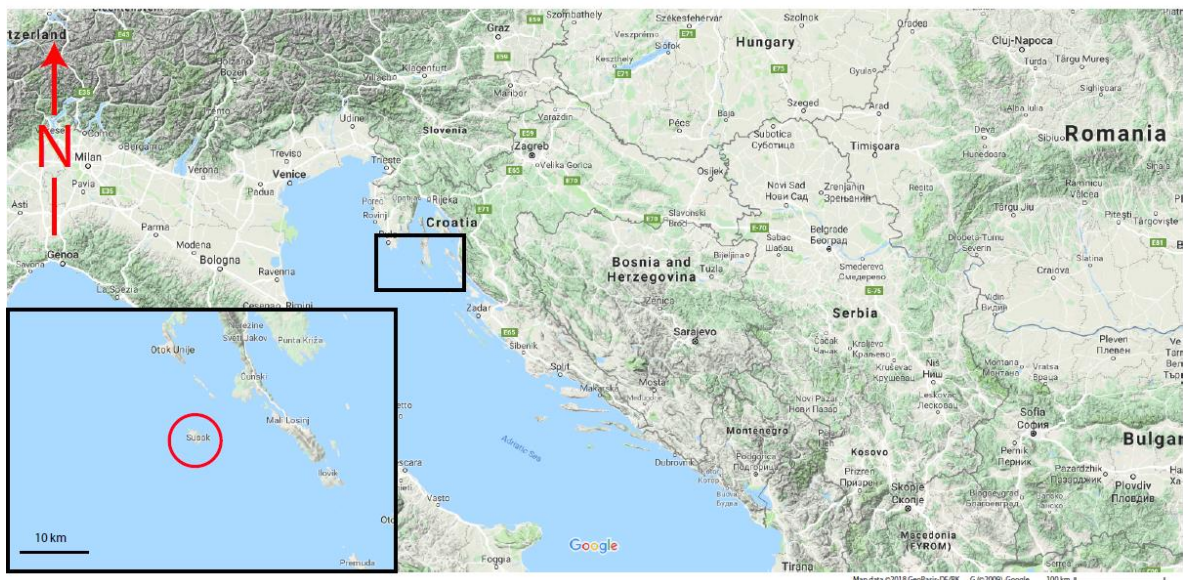
Podpoglavljja sa opisom i rezultatima terenskih i analitičkih istraživanja preuzeni su iz prethodno spomenutog rada (Durn i dr. 2018). Osim spomenutih poglavljja u radu se još nalaze:

- poglavljje sa kratkim opisom geografskih i geoloških značajka otoka Suska;
- poglavljje u kojem su opisane laboratorijske metode: magnetske separacije izodinamskim separatorom, separacije binokularom, mikromorfološke analize polarizacijskim mikroskopom, pretražne elektronske mikroskopije (FESEM) s EDS sondom (EDXS), te rendgenske difrakcije na prahu (XRD);
- poglavljje u kojem je dan teoretski uvid fizikalno/kemijsko morfološke značajke nodula, te značajke okoliša u kojima se pojavljuju;
- poglavljje u kojem su navedeni rezultati laboratorijskih istraživanja;
- diskusija;
- zaključak;
- popis korištene literature.

## 2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA OBILJEŽJA OTOKA SUSKA

### 2.1 Geografski položaj

Otok Susak nalazi se na  $44^{\circ}18'27''$  sjeverne geografske širine i  $14^{\circ}18'27''$  istočne geografske dužine po Greenwichu. Nalazi se u sjevernom Jadranu i najudaljeniji je otok u kvarnerskom arhipelagu, koji se nalazi u istoimenom zaljevu. Površina mu iznosi  $3,77 \text{ km}^2$ , najviša točka otoka smještena je na 57 metara nadmorske visine. Sa zapadne i južne strane otoka prostire se otvoreno more. Sjeverno se nalazi najbliži otok, Male Srakane, te otoci Velike Srakane i Unije. Sjeveroistočno od Suska nalazi se otok Lošinj. Klima ovog područja je tipična mediteranska, dugih i toplih ljeta, te kratkih i blagih zima.



Slika 2.1 Položajna karta, preuzeto sa <https://www.google.com/maps>.

### 2.2 Geološka obilježja

#### 2.2.1 Kredne naslage

Najstarije stijene na otoku Susku su gornjokredni vapnenci koji predstavljaju ostatke nekadašnje karbonatne platforme, paleogeografskog tijela koje je egzistiralo tijekom mezozoika na prostoru Perimediterana. Karbonatnu platformu karakteriziraju debele naslage karbonatnih stijena, debljine između 3500 i 5000 m (Vlahović i dr., 2005). Vapnenačke stijene na otoku pripadaju formaciji Milna, debelo uslojenim grejnstonima sa foraminiferama, radiolitnim rudistima i konrodontima, starosti gornji cenoman–koankan, te

formaciji Liski, tanko uslojenim grejntonima sa bentičkim foraminiferama, radiolitnim rudistima i konodontima, starosti srednji–gornji cenoman. Vapnenci pokazuju razvijen tipičan krški reljef. Nagib slojeva je između 17° i 25° prema jugoistoku (Fuček i dr., 2014).

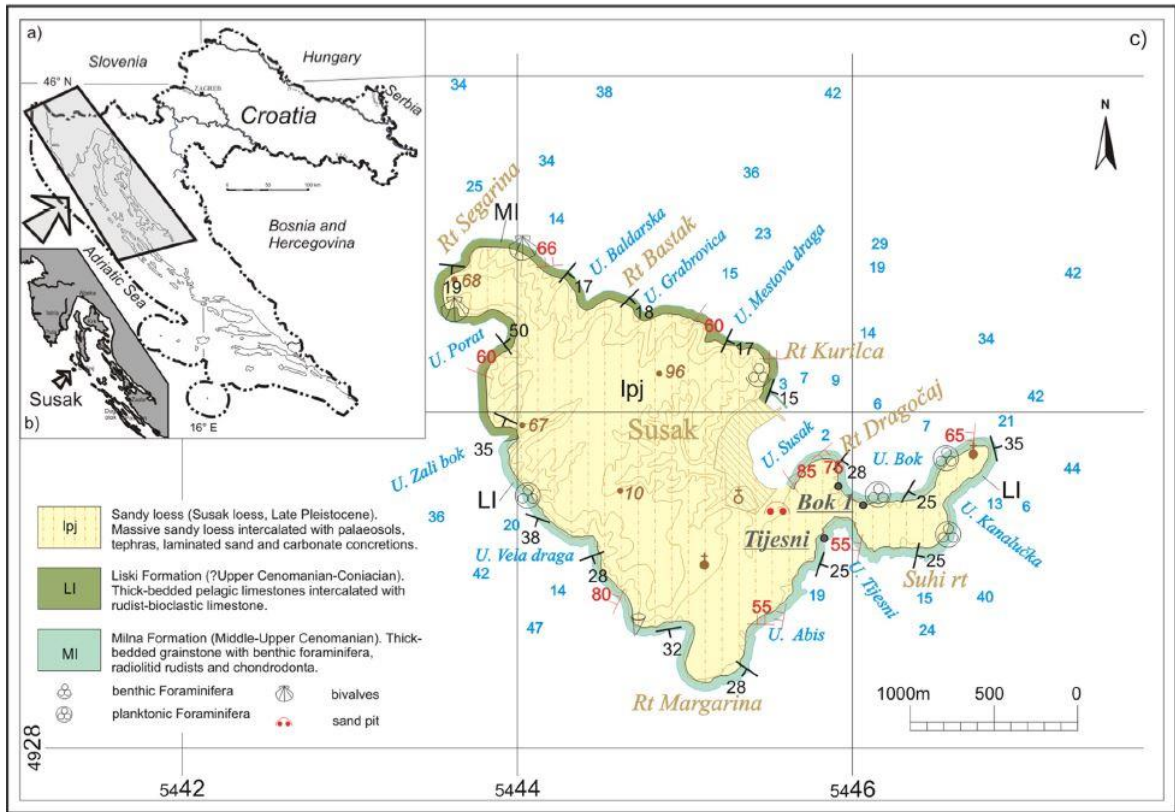
### **2.2.2 Kvartarne naslage**

U pukotinama krednih vapnenaca nalazi se terra rossa, fosilno paleotlo crvenkaste boje, nastalo krajem neogena i u vlažnim i toplim razdobljima kvartara, te sačinjeno od gline i silta (Wacha, 2011). Prema Durn (2003), *terra rossa* predstavlja poligenetsko paleotlo nastalo iz netopivih ostataka karbonatnih stijena podloge, te eolskog, vulkanskog i ostalog siliciklastičnog materijala koji je raznim mehanizmima dospio na karbonatnu podlogu. Okoliš postanka terra rosse asociran je sa mediteranskim klimatskim uvjetima, te razvijenom drenažnom mrežom u krškim stijenama, te neutralnom pH vrijednosti. Formacija terra rosse produkt je tri procesa: dekalifikacije, rubifikacije i monosialitizacije i /ili bisialitizacije (Durn, 2003).

### **2.2.3 Pleistocenske naslage**

Nad naslagama kredne podloge i terra rosse leži sekvenca paleotlo–les, koja mjestimično doseže debljinu od 90 metara. Sekvenca se sastoji od 11 slojeva paleotla, 4 sloja pijeska, 13 slojeva lesa i tri sloja vulkanske tefre (Bognar et al., 2003). Stratigragski najniži član paleotlo–les sekvence je sloj crvenog paleotla debljine 1 metar, te uz još dva sloja paleotla slične debljine, čija se boja kreće od narančasto-smeđe, čini donji dio sekvence. U srednjem djelu sekvence prisutan je homogeni i laminirani pijesak, koji čini dine centimetarskih dimenzija. Gornji dio sekvence pripada horizontima smeđeg paleotla, koji mjestimično sadrže fragmente ugljena, čije porijeklo nije razjašnjeno (Wacha, 2011). Tri sloja tefre u lesnim naslagama opisala je Mikulčić Pavlaković et al., (2011), te je nakon mineraloške i morfološke analize vulkanskih čestica predložila područje vulkanske provincije južne Italije kao izvorište piroklastičnog materijala.





**Slika 2.2** Geološka karta otoka Suska. Svijetlo žutom bojom označene su pleistocenske naslage, tamnozelenom bojom označena je formacija Liski (gornji cenoman–koanijak), a svijetlo zelenom bojom označen je formacija Milna (srednji–gornji cenoman). (prema Fuček i dr., 2014)

### **3. METODE ISTRAŽIVANJA**

#### **3.1 Terenska istraživanja**

Terenska istraživanja provedena su u zaljevu Bok u kojem je na krednim vapnencima smješteno crveno paleotlo na kojem se nalaze naslage lesa pleistocenske starosti. Osim spomenute sekvence les–paleotlo, predmet istraživanja također je bio materijal nalik na litificiranu terra rossu (*eng. litified terra rossa, LTR*). Ovaj materijal se na otoku obično pronalazi unutar pukotina u krednim vapnencima te je istraživana je dvije lokacije. Prva lokacija također se nalazi u zaljevu Bok, dok je druga lokacija na jugoistočnoj obali otoka, u zaljevu Tijesni.

Nakon što je otvoren pedološki profil, isti je detaljno opisan te su preliminarno utvrđene granice između prepoznatih horizonata (paleo)tla. Opis i uzorkovanje tla napravljeni su prema smjernicama Organizacije za prehranu i poljoprivredu pri UN-u (FAO, 2006) i prema Schoenberger et al. (2002). Iz sredine svakog prepoznatog horizonta paleotla uzeti su uzorci rastresitog materijala, te jezgre obujma 100 cm<sup>3</sup>. Pomoću Kubeinovih kutija, prikupljeno je 7 uzoraka koji će kasnije poslužiti za izradu mikromorfoloških preparata. Kredni vapnenci u podini kompleksa također su opisani i uzorkovani, kao i litificirana terra rossa koja ispunjava pukotine u vapnencima u zaljevu Bok i Tijesni. Svi su uzorci rastresitog materijala osušeni na zraku, te je dio prosijan na situ 2 mm. Uzorci litificirane terra rosse nisu predmet istraživanja u ovom radu.

Dva su uzorka skupljena za potrebe metode luminiscentnog datiranja, uzorak lesa i uzorak podležećeg crvenog paleotla. Također je prikupljen materijal za potrebe gama spektrometrije. Za mjerenje paleomagnetizma prikupljene su jezgre duž profila sekvence paleotlo-les, u razmacima od 2 cm za paleotlo i 10 cm za les.

#### **3.2 Laboratorijska istraživanja**

U potpoglavlju 3.2.1. prikazane su metode laboratorijskih istraživanja na kojima su se temeljila prethodna istraživanja. U potpoglavljima 3.2.2., 3.2.3 i 3.2.4. prikazane su metode istraživanja na kojima se temelji izrada ovog diplomskog rada.

##### **3.2.1 Analitička istraživanja**

Ispitivanja geokemizma, mineraloška analiza cjelokupnog volumena, te mineraloška analiza sitne frakcije izvršena je nad uzorcima litificirane terra rosse iz

pukotina u vapnenačkim stijenama. U uzorcima paleotla (frakcija čestica < 2 mm) provedene su: granulometrijska analiza, mineraloška analiza (frakcija čestica < 2 mm i < 2 μm), geokemijska analize i mikromorfološka analiza, te su u njima određena fizikalno–kemijska svojstva. Datiranje luminiscencijom i ispitivanje paleomagnetizma napravljeni su na uzorcima paleotla i lesa. Granulometrijska analiza napravljena je prosijavanjem uzoraka na sitima od: 2mm i 2μm, a zatim metodom sedimentacije nakon disperzije u otopini kalijevog pirofosfata (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, c = 0.4 M). Vrijednost pH tla u vodi i otopini KCl (c = 1 M) determinirana je u otopini omjera 1:2.5. Težinski udio CaCO<sub>3</sub> (w) određen je plinskom volumetrijom pomoću Scheibler aparature. Ukupni udio ugljika određen je metodom suhog izgaranja pomoću CHNS analizatora. Udio organskog ugljika izračunat je stohimetrijski po jednadžbi:

$$OC = TC - 0,12 \times w(CaCO_3) \quad (3.1)$$

gdje je: OC udio organskog ugljika, TC je ukupni udio ugljika. Kapacitet kationske izmjene određen je pomoću barijevog klorida prema standardu HRN ISO 11260. Uzorci jezgri (100 cm<sup>3</sup>) uprotrijebljeni su za mjerenje volumne gustoće (BD), a zatim su smrvljeni kako bi se izmjerila suha gustoća uzoraka (PD). Mjerenja su obavljena pomoću piknometra od 100 mL, a ukupna poroznost (TP) izračunata je pomoću izraza:

$$TP = \left(1 - \frac{BD}{PD}\right) * 100 \quad (3.2)$$

Mikromorfološka analiza obavljena je pomoću polarizacijskog mikroskopa Leica DM/LSP, u uvjetima sa uključenim i bez uključenog analizatora.

Kemijski sastav tla određen je u ACME laboratoriju u Kanadi. Oksidi i neki elementi određeni su emisijskom spektrometrijom s induciranom spregnutom plazmom (ICP-AES). Udio elemenata rijetkih zemalja (REE) i refraktornih elemenata određen je masenom spektrometrijom s induciranom spregnutom plazmom (ICP-MS). Željezo je u uzorcima obrađeno natrijevim ditionit citrat bikarbonatom (Fe<sub>d</sub>), te amonijevim oksalatom (Fe<sub>o</sub>), količina željeza je izmjerena atomskom apsorpcijskom spektroskopijom, uređajem Analyst 700.

Rendgenskom difrakcijom na prahu ispitani su originalni uzorci, te uzorci kojima su, u tretmanu sa 1 M otopinom NaOAc puferiranu na pH = 5 pomoću HOAc, otklonjeni karbonati. XRD postupak obavljen je difraktometrom Phillips (grafitni monokromator, CuKα zračenje, proporcionalni brojač). Sitna frakcija manja od 2 μm separirana je u sedimentacijskim cilindrima. Rendgenska difrakcija provedena je na orijentiranim i neorijentiranim uzorcima nakon slijedećih tretmana: a) sušenje na zraku, b) Mg–saturacija,

c) K-saturacija, d) K-saturacija i solvacija etilen-glikolom, e) K-saturacija i DMSO solvacija, f) Mg-saturacija i solvacija etilen glikolom, g) zagrijavanje na temp. 350 i 550 °C tijekom dva sata nakon saturacije kalijem i magnezijem.

Izdvajanje teške mineralne frakcije obavljeno je separacijom pripremljenih uzoraka u bromoformu ( $\text{CHBr}_3$ ) gustoće 2,85–2,88  $\text{gcm}^{-3}$ . Uzorci su prije tretmana bromoformom tretirani 10%-om otopinom HCl, kako bi se uklonili karbonati, prosijani kroz sita perforacija 0,09–0,125 mm, te uronjeni u ultrasoničnu kupku kako bi se razbila agregirana zrna. Izdvojene mineralne frakcije (laka i teška m.f.) poslužile su za izradu odgovarajućih mikroskopskih izbrusaka za svaku frakciju, te su pregledane polarizacijskim mikroskopom u vidu kvalitativne i semi-kvantitativne analize.

Gamma spektrometrija, luminiscentno datiranje uzoraka, te ispitivanja paleomagnetizma provedena su u njemačkj (LIAG).

### **3.2.2 Analiza binokularom**

Uzorci tla isprani su vodom, te prosijani sitom perforacije 0,063 mm. Materijal zaostao na situ podvrgnut je analizi pod binokularom kako bi se iz njega izdvojile nodule. Nodule su nakon analize binokularom podvrgnute Franzovim izodinamskim separatorom kako bi se izdvojila magnetska frakcija.

### **3.2.3 Mikromorfologija**

Mikromorfologija je laboratorijska metoda proučavanja neporemećenih uzoraka tla i paleotla u mikroskopom mjerilu, koristeći se povećalom ili mikroskopom. Mikromorfologijom se dobivaju podaci o sastavnicama tla, te o njihovom međusobnom odnosu u vremenu i prostoru. Cilj mikromorfološke metode je odrediti procese koji dovode do stvaranja tla, ili specifičnih tvorevina unutar samog tla, koje mogu biti prirodnog ili umjetnog postanka. Mikromorfološka istraživanja provode se na neporemećenim uzorcima, izvorne strukture, teksture i orijentacije. Najveća prednost ove metode je očuvanje uzoraka. Kemijske, fizikalne i mineraloške analitičke metode zahtijevaju prethodnu obradu uzoraka, u vidu prosijavanja, mljevenja, otapanja, itd., kako bi se uzorak doveo u stanje za izvršenje sukladne analize, dok se korištenjem mikromorfološke metode analizirani uzorak može uzastopno koristiti. Mikroskopska analiza tla i paleotla obavlja se na tankim mikroskopskim preparatima. Mikroskopski preparati su tanki izbrusci tla ili

paleotla, debljine oko 30  $\mu\text{m}$ , impregnirani ljepljivim sredstvom, te zalijepljeni za stakalce i naknadno izbrušeni do debljine potrebne da postanu prozirni.

Koraci mikromorfološke analize su: prikupljanje uzoraka, izrada mikroskopskih izbrusaka, analiza mikroskopskih izbrusaka i interpretacija rezultata.

### **3.2.4 Pretražna elektronska mikroskopija s emisijom polja**

Elektronska mikroskopija koristi se za istraživanje morfologije i veličine vrlo sitnih čestica, te obilježja minerala koja se mogu promatrati samo pomoću velikog uvećanja. Elektronski mikroskop ima mogućnost povećanja slike do 100000 puta, dok svjetlosni mikroskop uvećava promatrani objekt 1000 do 1500 puta. Razlog ovako velikom uvećanju leži u izrazito maloj razlučivosti elektronskog mikroskopa (0.1–0.2 nm), koju omogućava kratka valna duljina elektrona, znatno kraća od valne duljine fotona u vidljivom djelu svjetlosnog spektra.

U pretražnoj elektronskoj mikroskopiji elektroni su ubrzani obično pod naponom od 30 kV, a povećanje se može mijenjati u rasponu od 20 do 100000 puta. Oštro fokusirani snop elektrona je, prilikom skeniranja, upravljan elektromagnetskim lećama i kreće se po površini ispitivanog uzorka uzduž niza međusobno paralelnih linija. Istovremeno se, u puno većem mjerilu, iscrtava identičan raster na fluorescentnom zaslonu katodne cijevi.

Intenziteti (broj) uzorkom emitiranih sekundarnih elektrona i unatrag elastično raspršenih elektrona registriraju se detektorom i potom pojačavaju, a služe za moduliranje intenziteta snopa elektrona u katodnoj cijevi i stvaranje slike površine uzorka. Slika stvorena na zaslonu katodne cijevi je sekundarna elektronska slika područja površine uzorka skenirana pomoću primarnog snopa.

Sekundarni elektroni su elektroni podrijetlom iz vanjskih nivoa atoma uzorka koji su nakon sudara s elektronima primarnog snopa izbačeni iz uzorka. Energija ovih elektrona je mala (do 50 eV) i samo oni elektroni pobuđeni nekoliko nm ispod površine uzorka uspiju izaći iz uzorka i doći do detektora. Doprinos ovih elektrona elektronskoj slici odnosi se isključivo na topografiju. Broj ovih elektrona po jedinici površine uzorka veći je za one dijelove površine koji su okomiti na snop ili blago nagnuti, dok je za dijelove površine koji su više nagnuti ili zaklonjeni manji. Dijelovi koji emitiraju više sekundarnih elektrona na fluorescentnom zaslonu su svjetliji. Tako se, uslijed kontrasta, postiže trodimenzijski izgled slike uzorka. Ako uzorak nije električni vodič, površina uzorka mora biti prevučena tankim filmom (debljine  $\approx 2$  nm) električnog vodiča kao što su npr. C, Au, ili Pt, što se

postiže naporivanjem u vakumu. Nedostatak skenirajućeg elektronskog mikroskopa je nemogućnost prikaza realnih boja uzorka, koje su često vrlo važne pri istraživanju materijala.

Pretražni elektronski mikroskopi kao dodatak imaju energijsko disperzivni spektrometar rendgenskih zraka, odnosno spektrometar koji razlaže rendgenske zrake po energiji (engl. *energy dispersive spectrometer; EDS*). Udaranjem fokusiranog elektronskog snopa o površinu uzorka dolazi do emisije x-zraka. Emitirane x-zrake omogućuju elementnu analizu u odabranoj točki male širine ( $< 10$  nm).

Nakon udara fino fokusiranog snopa elektrona u uzorak, uzorak se pobuđuje na emisiju rendgenskih zraka čija je energija karakteristična za elemente koji se nalaze u uzorku, a intenziteti tih zraka karakteristični su za udjele tih elemenata. Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno mjesto (vakancija), koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona iz ljuske veće energije u ljusku niže energije emitira se jedan kvant energije ili x- zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Detektor je spojen s višekanalnim analizatorom naponskih impulsa pa se njihovom elektroničkom analizom dobiva spektar rendgenskih zraka razložen po energiji (EDX spektar – eng. *energy dispersive X-ray spectra*) i brojčane vrijednosti udjela pojedinih elemenata.

Na točnost EDS detektora može utjecati mnogo faktora. Mnogim elementima mogu se preklapati njihovi pikovi (npr. Ti  $K\beta$  i V  $K\alpha$ , Mn  $K\beta$  i Fe  $K\alpha$ ). Točnost spektra također može biti pod utjecajem prirode uzorka. X-zrake se mogu generirati od bilo kojeg atoma u uzorku koji je dovoljno pobuđen od nadolazeće zrake. Te rendgenske zrake emitirane su u svim smjerovima, te se ne emitiraju iz uzorka. Vjerojatnost da x-zraka pobjegne od uzorka i tako postane dostupna za detektiranje i mjerenje ovisi o energiji x-zraka, te količini i gustoći materijala kroz koji prolaze. To može rezultirati u smanjenoj točnosti u nehomogenim i hrapavim uzorcima.

Svi elementi od atomskog broja 4 (Be) do 92 (U) u principu mogu biti detektirani, iako nisu svi instrumenti opremljeni za „lagane“ elemente ( $Z < 10$ ). Kvantitativna analiza (određivanje koncentracija prisutnih elemenata) podrazumjeva mjerenja linija intenziteta za svaki element u uzorku i za iste elemente u kalibracijskim standardima poznatog sastava.

Prostorna rezolucija je regulirana penetracijom i širenjem elektronske zrake u uzorku. Zbog toga što elektroni penetriraju s aproksimativno konstantnom masom, prostorna rezolucija je funkcija gustoće. U slučaju silikata (gustoće oko  $3 \text{ g/cm}^3$ )

nominalna rezolucija je oko 2  $\mu\text{m}$  u normalnim uvjetima, no za kvantitativnu analizu minimalna veličina zrna mora biti nekoliko mikrometara.

Intenzitet rendgenskih zraka se mjeri brojanjem fotona i preciznost je ograničena statističkom pogreškom. Za glavne elemente obično nije teško dobiti relativnu preciznost bolju od 1%, no ukupna analitička točnost je obično bliže  $\pm 2\%$ , zbog ostalih faktora kao što su odstupanja u sastavu standarda i pogreške u različitim korekcijama koje se vrše na neobrađenim podacima.

Mnogi minerali sadrže kisik vezan različitim kationima. Česta je praksa računati udio kisika u uzorku mjerenjem postotaka kationa i računanjem kisika stehiometrijski. To je generalno točnije nego analiziranje za kisik. Računanje kisika stehiometrijski vuče potrebu za poznavanje valentnog stanja kationa s kojima je kisik vezan. Ta informacija nije dostupna iz EDS analize.

Morfološke značajke Fe/Mn nodula i magnetičnih zrna analizirane su primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa s emisijom polja (*eng. Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM; Zeiss Supra 35 VP, Njemačka*) u institutu Jožef Štefan u Ljubljani, Slovenija. Kemijski sastav Fe/Mn nodula i magnetičnih zrna istražen je primjenom spektrometra za energijski razlučujuću/disperzivnu rendgensku analizu (*eng. Energy Dispersive X-Ray spectrometer, EDXS; Inca 400, Oxford instruments, Velika Britanija*) s kojim je opremljen prethodno naveden pretražni elektronski mikroskop.

### **3.2.5 Rendgenska difrakcija na prahu**

Mineralni sastav odabranih Fe/Mn nodula i magnetičnih zrna je određen metodom rendgenske difrakcije na prahu. Korišten je rendgenski difraktometar D4 Endeavor (Bruker AXS, Njemačka), s Cu  $\alpha$  zračenjem te Sol-x energijsko disperzivnim detektorom (Bruker AXS, Njemačka). Obzirom na malu količinu uzorka, svi su snimljeni na „zero background“ silicijskom nosaču. Dio uzoraka snimljen je od 10 do 80° (u 2 $\Theta$ ) uz korak od 0,02 stupnja s vremenom snimanja od 9 sekundi. Drugi dio uzoraka snimljen je od 3 do 80° (u 2 $\Theta$ ) uz korak od 0,04 stupnja s vremenom snimanja od 12 sekundi. Mjerenja su provedena u institutu Jožef Štefan u Ljubljani, Slovenija.

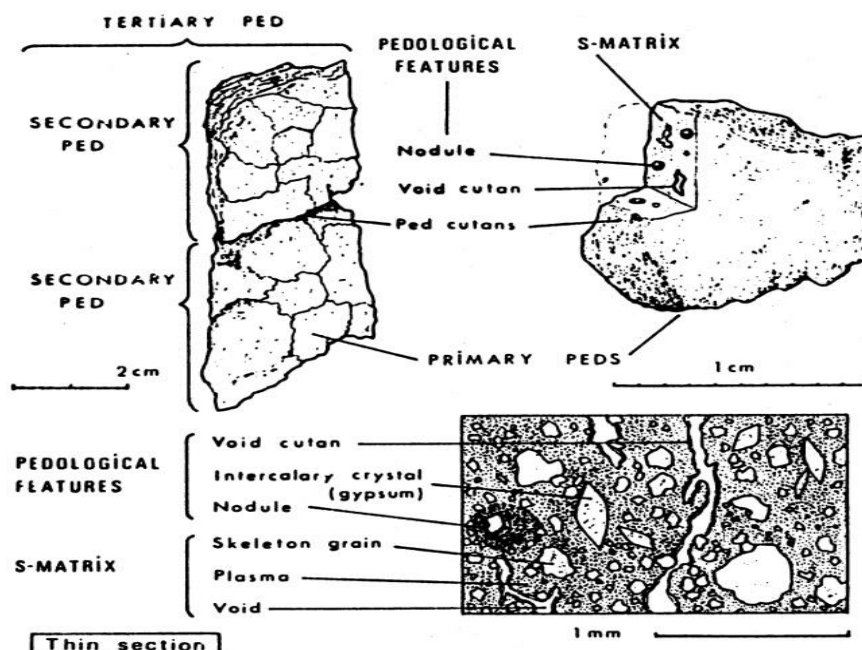
## 4. SASTAV TLA I NODULE

### 4.1 Sastav tla

Tla i paleotla sastoje se, u mikroskopskom mjerilu, od finog, sitnozrnatog matriksa (*Soil matrix, S-matrix*) i pedotvorenina koje uglavnom nastaju tijekom formiranja tla. (Brewer, 1976). S-matriks se sastoji od (Slika 4.1):

- Plazme: sitnih glinovitih čestica ( $<2\ \mu\text{m}$ ) i organske materije koloidnih dimenzija;
- Skeletalnih zrna: silikatnih zrna, silta i sekundarnih kalcitnih zrna obavijenih S-matriksom;
- Pora: mogu biti ispunjene vodom ili zrakom. Makropore su veće od  $2\ \mu\text{m}$  i predstavljaju kanale nastale utjecajem flore i faune, te ostale frakture u tlu. Mikropore su sve pore manje od  $2\ \mu\text{m}$ .

Pedotvorenine su tijela unutar tla koja se vidno razlikuju od okolnog S-matriksa. Pravilno determiniranje vrste pedotvorenine u uzorku može znatno olakšati razumijevanje procesa i uvijeta koji su doveli do nastanka tla.

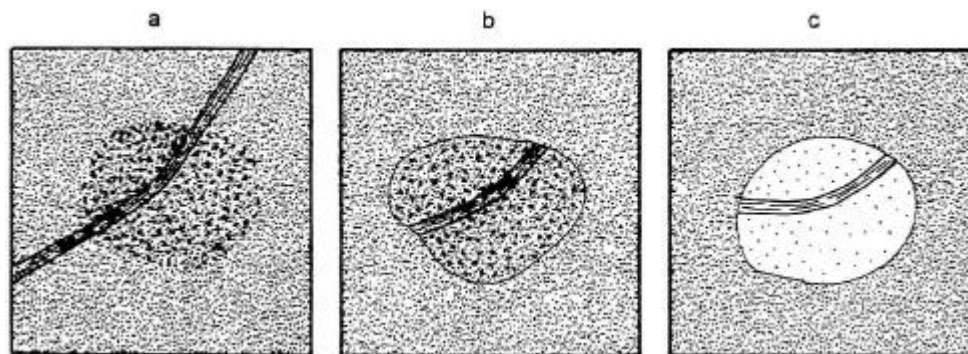


**Slika 4.1** Mikromorfološka struktura tla. Tercijarni agregati (*tertiary ped*) sastoje se od sekundarnih agregata (*secondary peds*). Nadalje, sekundarni agregati građeni su od primarnih agregata (*primary peds*) koji se sastoje od pedoloških tvorenina (*pedological features*) i matriksa tla (*s-matrix*). U pedološke tvorenine spadaju: prevlake (*void cutan*), interkalarnih kristala, nodula. Matriks tla sastoji se od skeletalnih zrna, plazme, praznina (*void*). (Brewer, 1976)



U mikromorfološkom opisu uzoraka nekoliko različitih pojmova je objedinjeno pod nazivom; globule. Globule stoga obuhvaćaju trodimenzionalne pedološke tvorevine kao što su: nodule, konkrecije, šare i pjege. Definirane su kao približno ekvidimenzionalne tvorevine čiji postanak nije povezan sa površinama ili prazninama okolne materije, te se ne sastoje od pojedinačnih kristala i kristalnih proraštanja. Nodule su uglavnom masivne teksture što ukazuje na kontinuirani rast. Konkrecije su tip nodula sa koncentričnom teksturom koja ukazuje na polifazni nastanak i sezonski rast. Pjege i šare predstavljaju inicijalni stadij u rastu nodule, odnosno konkrecije. (Retallack, 2001)

Nodule mogu biti pedogenog postanka, tj. formiraju se u horizontu tla tijekom njegovog nastanka, ili mogu biti prisutne kao naslijeđena komponenta u tlu. Ortične nodule nastaju *in-situ*. Granica sa okolnim materijalom može biti postupna ili oštra (Slika 4.2 a). Materijal od kojeg se sastoje isti je kao i materijal horizonta. Disortične nodule, podvrsta ortičnih nodula, također su formirane *in-situ*, ali su izbačene iz svog prvotnog položaja, npr. zbog utjecaja flore i faune, te su oštrim granicama odjeljene od okolnog materijala (Slika 4.2 b). Anortične nodule naslijeđene su iz izvornog materijala, no također mogu biti pedogenog postanka, npr. nodule u sedimentu koji je deriviran iz tla. Odjeljene su oštom granicom od okolnog materijala, a materijal od kojeg se sastoje razlikuje se od materijala u horizontu (Slika 4.2 c). (Stoops, 2003)



Slika 4.2 (a) Ortične, (b) Disortične, (c) Anortične nodule (Stoops, 2003)

## 4.2 Morfološke značajke nodula

Nodule možemo podijeliti na osam tipova, uzimajući u obzir njihove teksturne značajke. Navedene vrste međusobno se ne isključuju, odnosno, u jednoj noduli moguća je kombinacija više vrsta ovisno o njezinim teksturnim značajkama. Za pravilnu klasifikaciju

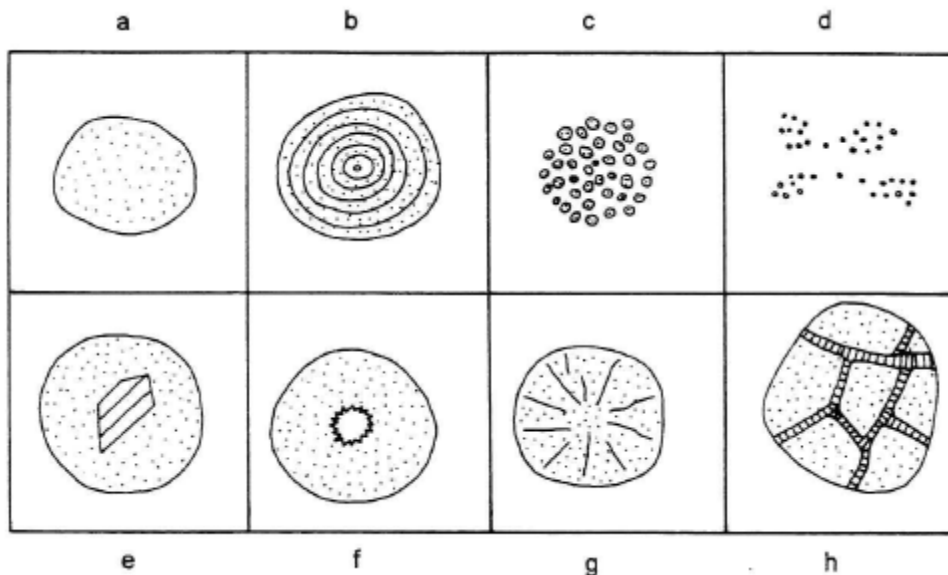
nodule potrebno je prikupiti što točnije podatke o njezinoj veličini, obliku, teksturi i granici za okolnim materijalom. (Stoops, 2003).

Obzirom na teksturne značajke Stoops(2003) razlikuje slijedećih osam tipova nodula (Slika 4.3):

- Tipična nodula: homogena nodula bez izraženih teksturnih motiva;
- Koncentrična nodula (konkrecija): nodula koncentrične teksture, ukazuje na polifazni rast;
- Agregatna nodula: ovaj tip predstavlja agregat manjih, uglavnom tipičnih nodula. U podtip ove vrste spadaju i dendritične nodule: koje se također sastoje od manjih, tipičnih nodula, čiji je prostorni razmještaj drugačiji.
- Nukleidna nodula: nodule koje su se formirale oko jezgre koja ne mora nužno biti pedogenog postanka.
- Geoidna nodula: nodule sa šupljinom u svojoj unutrašnjosti. Uglavnom su rijetka pojava u tlima.
- Radijalna nodula: nodule sa radijalnim pukotinama u svojoj unutrašnjosti. Nastaju onda kada dolazi do promjene volumena nodule, npr. isušivanjem. Radijalne nodule se također rijetko pojavljuju u tlima.
- Alteromorfna nodula: ove nodule karakteristične su zbog svoje pseudomorfne teksture, koja podsjeća na teksturu neke druge komponente tla, kao npr. fragment biljke, ili mineralno zrno.

Ukoliko ove nodule nisu formirane *in-situ*, svrstava ih se u krupnu frakciju tla (pijesak, silt).

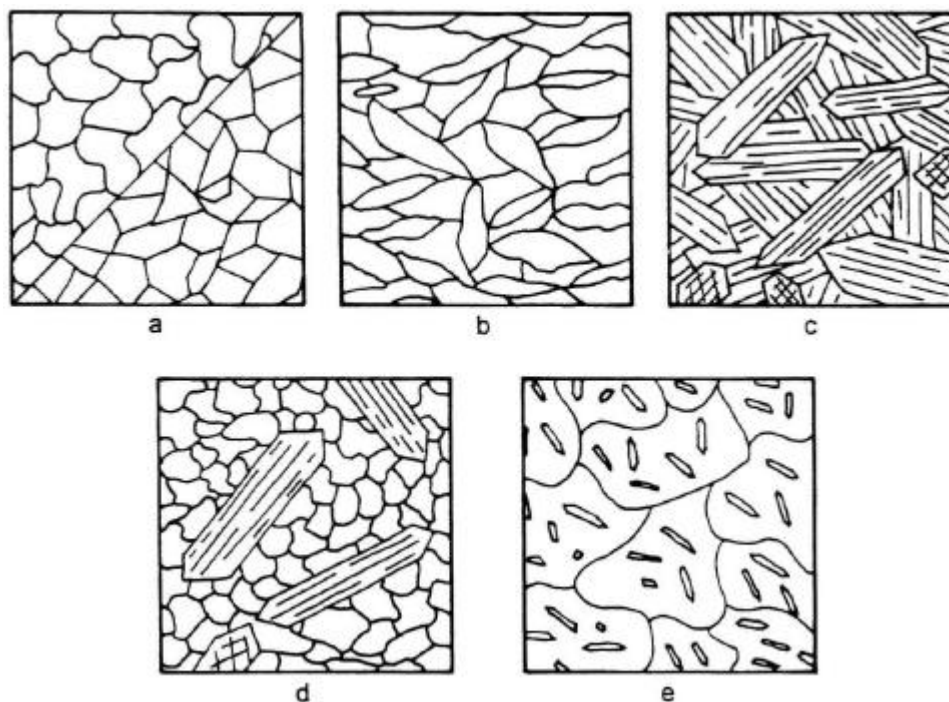
Impregnacijski tip nodule predstavlja akumulaciju sitnih nakupina Fe/Mn oksida u matriksu tla, uglavnom nepravilnog oblika. Ovaj tip nodule nije prikazan na slici 4.3



**Slika 4.3** (a) Tipična nodula, (b) Koncentrična nodula, (c) Agregatna nodula, (d) Dendritična nodula, (e) Nukleidna nodula, (f) Geoidna nodula, (g) Radijalna nodula, (h) Alteromorfna nodula. (Stoops, 2003)

Kristalinske nodule nastaju kristalizacijom sitnih kristala kalcita ili gipsa. Klasifikacija ovakvih nodula (slika 4.4) razlikuje se od klasifikacije nodula s-matriksa (Stoops, 2003). Dije se u dvije glavne skupine:

- Ekvigranularne nodule: kristali od kojih se sastoji nodula su približno jednake veličine. Ekvigranularne nodule nadalje se mogu podijeliti u tri podtipa:
  - Ksenotopni tip: sastoje se od anhedralnih kristala, nerazvijenih i nepravilnih ploha. Česti tip u kalcitnim nodulama.
  - Hipidiotopni tip: subhedralni kristali. Česti tip u gipsnim nodulama.
  - Idiotopni tip: euhedralni kristali, razvijenih i pravilnih ploha. Rijetko se pojavljuju.
- Neekvigranularne nodule: sastavljene od kristala koji su različitih veličina. Uglavnom u noduli predvladavaju dvije veličine kristalića. Prema distribuciji sitnih i krupnih kristala neekvigranularne nodule dijele se u dva podtipa:
  - Porfirotopni tip: ekvivalent porfirne strukture efuzivnih stijena. U porfirotopnom tipu nodula krupniji kristali nalaze se u "matriksu" sačinjenom od sitnijih kristala.
  - Poikilotopni tip: sitni kristali obavijeni su krupnim kristalima.



**Slika 4.4** Podtipovi ekvigranularnih (a, b, c) i nekvigranularnih (d, e) nodula. Prikazani tipovi su: (a) alotopni, (b) hiipiidiotopni, (c) idiotopni, (d) porfirotopni, (e) poikilotopni. (Stoops, 2003)

### 4.3 Postanak i kemizam nodula

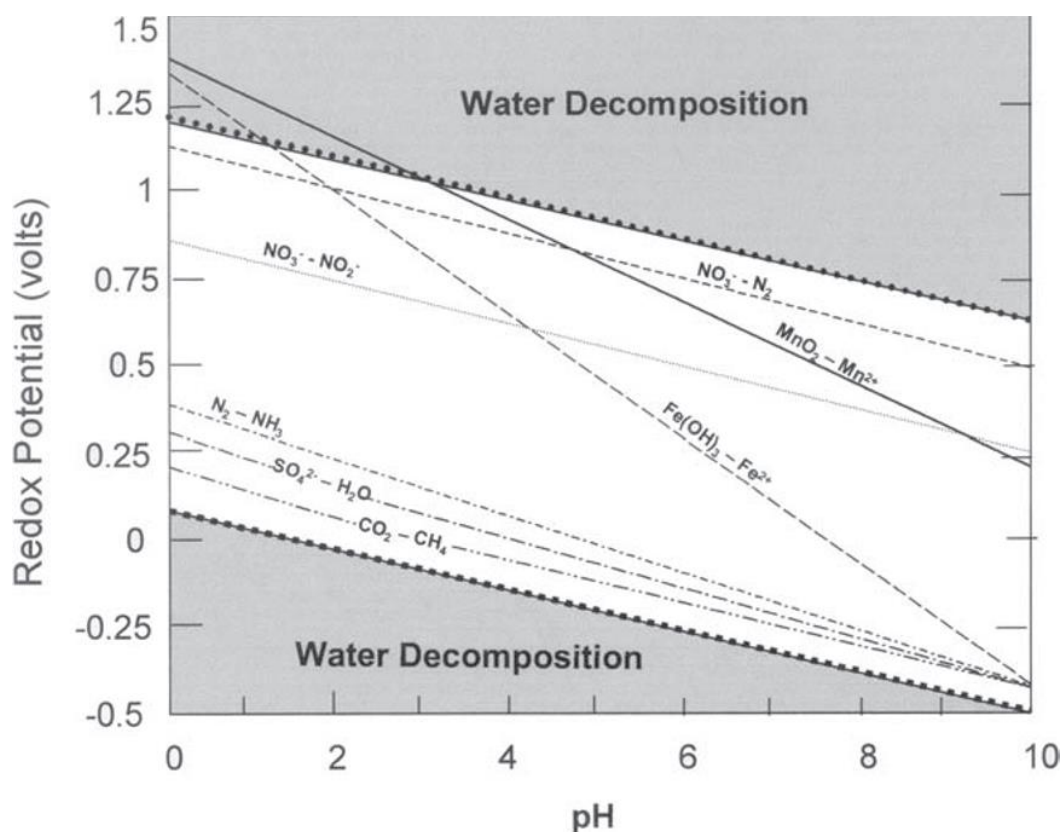
Željezno-manganske nodule (dalje u tekstu Fe/Mn nodule) su redoksimorfne pedološke tvorevine, koje nastaju cikličkim izmjenama vlažnih i suhih perioda zbog čega dolazi do fluktuacije razine podzemne vode u tlu. Tijekom izmjene se uspostavljaju oksidativni (desaturacija vodom) i reduktivni (saturacija vodom) uvjeti, koji mobiliziraju željezo i mangan u tlu. Ovi metali mobiliziraju se iz mineralnih konstituenata agregata tla ako:

- je tlo saturirano stagnirajućom, kisikom siromašnom vodom (uspostava anaerobnih uvjeta);
- postoji prisustvo organske materije i mikrobiološka aktivnost;
- temperatura nije niska i omogućava odvijanje životne aktivnosti ( $> 5^{\circ}\text{C}$ ).

Prema Brooksings (1988), posredstvom mikrobiološke aktivnosti razlaže se organska tvar, te dolazi do transfera elektrona prema pogodnom elementu ili komponenti u tlu. Redukcija se tada odvija određenim redosljedom koji je definiran Eh/pH svojstvima tla. Kisik se reducira prvi, a nestankom slobodnog kisika i uspostavom anaerobnih uvjeta se potom reducira dušik (slobodni  $\text{NO}_3^-$  u otopini reducira se u  $\text{N}_2$ , a potom u  $\text{NH}_3$ ). Slijedeći elementi u redukcijskom nizu su mangan (redukcija  $\text{Mn}^{4+}$  ili  $\text{Mn}^{3+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$ ) i

željezo ( $\text{Fe}^{3+}$  prelazi u  $\text{Fe}^{2+}$ ). Željezo i mangan potječu prvenstveno iz oksida, hidroksida i oksihidroksida tih metala (u daljnjem tekstu koristiti će se termin oksidi) koji se nalaze u sitnoj frakciji tla (npr. hematit, goethit, birnesit). Otapanjem ovih minerala tlo poprima sivu boju, a glinovite čestice postaju mobilnije s obzirom da više nisu slijepljene Fe/Mn oksidima. Slijedeća reducirana komponenta u nizu su sulfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) koji se reduciraju u sumporovodik  $\text{H}_2\text{S}$ . Posljednji u nizu je  $\text{CO}_2$  koji se reducira u metan,  $\text{CH}_4$  (slika 4.5).

Migracijom željeza i mangana kroz profil tla oni mogu dospjeti na aerobnu sredinu i ponovo oksidirati tvoreći okside željeza i mangana. U tlu to mogu biti pore u kojima je zarobljen zrak, ili područja osiromašena organskom materijom i biološkom aktivnošću. U tom slučaju željezo, zbog nižeg elektropotencijala (Eh), oksidira prije mangana (Sposito, 1989).



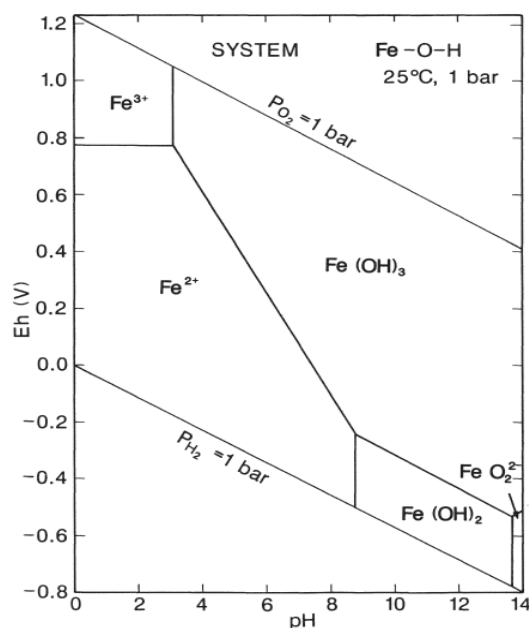
Slika 4.5 Redukcijski niz nekih komponenti u vodi. (Brookings, 1988)

Oksidi (kao što je navedeno, pod tim zbog jednostavnosti smatramo okside, hidrokside i oksihidrokside) imaju izraženo svojstvo izomorfne zamjene, gdje na mjesto jednog kationa u kristalnoj strukturi mogu ući drugi kationi sličnog ionskog radijusa, te istog, ili različitog naboja. Kristalnu strukturu oksida čine ioni kisika i hidroksida koji imaju približno jednaki ionski radijus ( $\text{O}^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$ ,  $\text{OH}^- = 1.33 \text{ \AA}$ ), te su raspoređeni u

gustu kubičnu ili heksagonsku slagalinu čije oktaedrijske i/ili tetraedrijske šupljine zauzimaju kationi. Prevladavajući tip kemijske veze je ionski, rjeđe kovalentni, a povećanje udjela  $\text{OH}^-$  iona nad ionima kisika snižava simetriju, te vodi ka slojevitoj strukturi, s van der Waalsovom vezom između slojeva. Oksidi i hidroksidi najčešće kristaliziraju u kubičnom, heksagonskom, tetragonskom i rompskom sustavu. Gustoća varira o vrsti kationa i tipu strukture. Indeks loma i točka taljenja su visoki. Većina oksida intenzivno je obojana, dok su bezbojni: oksidi magnezija, aluminijska, modifikacija  $\text{SiO}_2$ . Većina oksida i hidroksida sekundarni su egzogeni minerali, nastali razlaganjem primarnih endogenih, ili drugih sekundarnih minerala u vodenoj otopini.

### 4.3.1 Fe oksidi

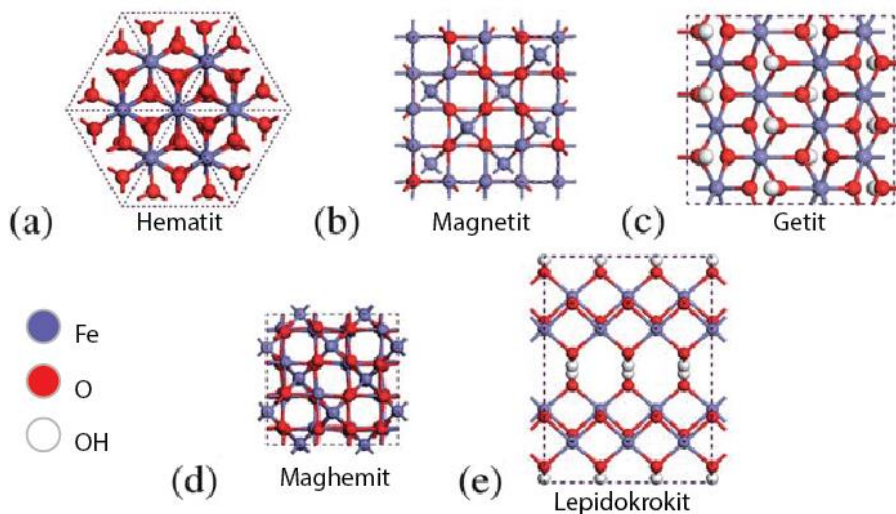
U prirodi su najčešća oksidacijska (valentna) stanja željeza:  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r = 0.69 \text{ \AA}$ ) i  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r = 0.77 \text{ \AA}$ ). U Zemljinoj kori se dvovalentno željezo nalazi u endogenim mineralima: alumosilikatima, oksidima, sulfidima i karbonatima. Atmosferskim trošenjem u oksidativnim uvjetima blizu površine nastaju slabo topive oksidativne forme. Za vrijeme dugotrajnih vlažnih perioda, u sredini podzasićenoj kisikom, oksidi se tope, a željezo mobilizira. Ioni se zatim raspršuju u profilu tla dok ne dođe do ponovne saturacije kisikom. Prelaskom iz reduktivne u oksidativnu okolinu opet se mijenja oksidacijsko stanje, te metali prelaze natrag u svoje slabo topive forme i kristaliziraju iz otopine. Na slici 4.6 prikazan je Eh–pH dijagram za sustav Fe–O–H. Polja stabilnosti različitih oksidativnih stanja nalaze se između dvije glavne dijagonalne linije razgraničenja. Iznad gornje dijagonalne linije razgraničenja pretpostavlja se potpuna saturacija sustava kisikom pri danim uvjetima. Saturacija kisikom pada, te ispod donje dijagonalne linije saturacija kisikom iznosi 0. Najveća polja stabilnosti imaju oksidativna stanja iona  $\text{Fe}^{3+}$ , koji je u površinskim uvjetima uvijek hidratiziran u kompleks  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , te  $\text{Fe}^{2+}$  čija je stabilnost na površinskim uvjetima obrnuto proporcionalna pH vrijednosti sredine, odnosno, u neutralnim sredinama postojan je onda kada je zasićenost kisikom veoma mala, dok je u kiselim sredinama postojan i u kisikom zasićenoj sredini.



**Slika 4.6** Eh-pH dijagram za sustav Fe-O-H pri tlaku  $p=1$  bar, temperaturi  $T=25^\circ\text{C}$ , i aktivitet željeza  $\text{Fe}=10^{-6}$ . (Brookings, 1988)

Oksidi željeza prepoznatljivi su po svojoj boji koja varira od žute, žuto-smeđe, crvene, do crne, ovisno o tome koji se oksid nalazi u sustavu Fe-O-H (ili  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ). Željezni oksidi međusobno se razlikuju po kristalnoj strukturi i kemijskom sastavu. Kristalna rešetka ovih minerala sastoji se od O i OH iona raspoređenih u gustu heksagonsku (goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$ , hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ili kubičnu (lepidokrokit  $\gamma\text{-FeOOH}$ , maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) slagalinu. Ioni trovalentnog željeza se nalaze u međuprostoru između većih atoma kisika, na način da su oktaedarski okruženi sa 6 atoma kisika kao u hematitu  $[\text{FeO}_6]$ , ili 3 atoma kisika i 3 OH iona kao u goethitu  $[\text{FeO}_3(\text{OH})_3]$ . Tetraedarska koordinacija željeza i kisika u formi  $[\text{FeO}_4]$  pojavljuje se u magnetitu i maghemitu ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ), te ovi minerali spadaju u grupu inverznih spinela, odnosno,  $\text{R}^{2+}$  i polovina  $\text{R}^{3+}$  zauzimaju oktaedrijske, a druga polovina  $\text{R}^{3+}$  tetraedrijske šupljine (Slovenec, 2002). U oksidima željeza može doći do izomorfne zamjene trovalentnog željeza u oktaedarskoj koordinaciji s kationima drugih metala, koji su sličnog ionskog radijusa i istog, ili sličnog naboja. Najčešći trovalentni kationi koji supstituiraju  $\text{Fe}^{\text{III}}$  su:  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{III}}$ , dok su dvovalentni kationi: Ni, Co, Cu, Zn, Ti. Prilikom izomorfne zamjene ne dolazi do izmjene kristalnog sustava, zbog čega su u prirodi česte serije čvrstih otopina sa "čistim" mineralnim vrstama kao krajnjim članovima. Serije čvrstih otopina česte su između goethita  $\alpha\text{-FeOOH}$  i dijaspora  $\alpha\text{-AlOOH}$ , te između hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i korunda  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Odio krajnjih članova u seriji čvrstih otopina utječe na svojstva kao što su: veličina jedinične ćelije, boja,

topivost, magnetičnost itd (Sposito, 1989). Generalna fizičko kemijska svojstva navedena su u tablici 4.1.



**Slika 4.7** Shematski prikaz najčešćih Fe–oksida u prirodi. Strukture su prikazane iz {0001}, odnosno {001} smjera gledanja. Struktura ferihidrita nije prikazana. Modificirano prema Guo i Bernard (2013).

Hematit (slika 4.7 a) je uz goethit najrašireniji oksid željeza pri površini, te glavni nosioc crvenog pigmenta u prirodi. Oblici pojavljivanja hematita su raznoliki, pojavljuje se u obliku sivih kristala, sivo-crnih ljuškastih masivnih agregata, te gustih kriptokristalastih agregata crvene boje. Hematit, kao i goethit, nastaje iz ferihidrita, nukleacijom i rastom unutar nanometarskih agregata ferihidrita (Slovenec, 2002). Dehidracija ferihidrita je nužna za nastanak hematita, stoga je on čest mineral u vlažnim/semivlažnim tropskim i suptropskim klimatskim područjima, te na području Mediterana, gdje tlu daje karakterističnu crvenu boju. Distribucija ova dva minerala može ovisiti o regionalnim čimbenicima kao što su klimatska obilježja, topografija i razvijenost drenažnog sustava, te će, sukladno okolnostima, hematit nastati tamo gdje je favourizirana dehidracija ferihidrita nad disolucijom, koja pogoduje nastanku goethita (Sposito, 1989).

Magnetit (slika 4.7 b) je najrašireniji oksid željeza u hipogenim uvjetima. Nalazi se u dobro oblikovanim oktaedrijskim kristalima te u masivnim i sitnozrnastim agregatima. Posjeduje jako svojstvo magnetičnosti koje zagrijavanjem slabi. Magnetit je u sedimentnim stijenama i tlima raznolikog porijekla (Slovenec, 2002). Uglavnom je naslijeđen iz endogenih magmatskih i metamornih stijena, ali može percipitirati u alkalnim okolišima iz mješanih  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  otopina oksidacijom preko zelene patine ili  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ili interakcijom  $\text{Fe}^{\text{II}}$  iona sa ferihidritom. Pri površini također može nastati visokotemperaturnom



redukcijom  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oksida, što je čest slučaj tijekom šumskih požara. Postojanje pedogenog magnetita u prirodi je zabilježeno, on nastaje posredstvom bakterija koje u svojim specijaliziranim staničnim djelovima, magnetosomima, dovode u reakciju ferihidrit i  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , te nastali magnetit koriste za prostornu orijentaciju (Sposito, 1989). Magnetit može oksidirati u hematit ili maghemit (slika 4.7 d).

Goethit (slika 4.7 c) je hidroksid željeza koji nastaje sporim trošenjem ili hidrotermalnom alteracijom minerala željeza (pirita, hematita, siderita, Fe-silikata), te iz metastabilnog minerala prekursora, ferihidrita. Goethit hidrotermalnog postanka u hidrotermalnim ležištima nalazi se u obliku sitnih vlaknastih kristalića, te bubrežastih i grozdastih agregata tamnosive boje. Jedan je od najraširenijih minerala pri zemljinoj površini, gdje se nalazi u amorfnim ili slabo kristaliziranim prašnastim agregatima. Pojavljuje se u aerobnim i anaerobnim tlima svih regija. Prisutnost goethita u sedimentima, sedimentnim stijenkama i tlu je prepoznatljiva po karakterističnoj žuto-smeđoj boji, koja je produkt procesa limonitizacije, do koje dolazi tamo gdje je goethit u doticaju s vodom i kisikom. Limonit je skupni naziv za žuto-smeđi, prašnasti agregat sačinjen od raznolikih Fe oksida (i hidroksida) nastalih trošenjem ili hidrotermalnom alteracijom minerala željeza (Slovenec, 2002).

Ferihidrit je hidroksid željeza koji se često nalazi uz goethit. Ferihidrit se nalazi u tlima umjerenih i hladnih klimatskih područja, oksidacijskim horizontima, kanalima i jarcima u nizinskim tlima. Često je smatran "mladim" Fe-oksidom, jer nije trajno stabilan, nego se s vremenom pretvara u goethit ili hematit. Percipitira direktno iz otopina brzo otopljenih  $\text{Fe}^{\text{III}}$  soli, te oksidacijom otopina  $\text{Fe}^{\text{II}}$  soli. Do nastanka ferihidrita može doći i u blizini tvari sa velikom afinitetom za Fe-okside, kao što su: organska materija, silikati i fosfati, stupanj uređenosti kristalne strukture je tada nizak, a preobrazba ferihidrita u stabilniju mineralnu fazu je onemogućena. Podizanjem razine vlažnosti i deficita kisika u tlu se ferihidrit spremno otapa (Sposito, 1989).

Lepidokrokit (slika 4.7 e) se formira oksidacijom otopljenog  $\text{Fe}^{2+}$ , direktno, ili preko zelene patine kao metafaze. Kristali lepidokrokita pločasti su po  $\{010\}$  ili ljuskasti, a najčešće se nalazi u finoljuskastim, vlaknatim ili masivnim agregatima. Lepidokrokit je zastupljen u redoksimorfnim tlima raznolikih klimatskih područja, gdje se formira posredstvom biološke redukcije. Njegova prisutnost prepoznatljiva je po narančastim nijansama boje (Sposito, 1989).

Tabela 4.1 Fizikalno kemijska svojstva Fe-oksida i hidroksida (Slovenec, 2002)

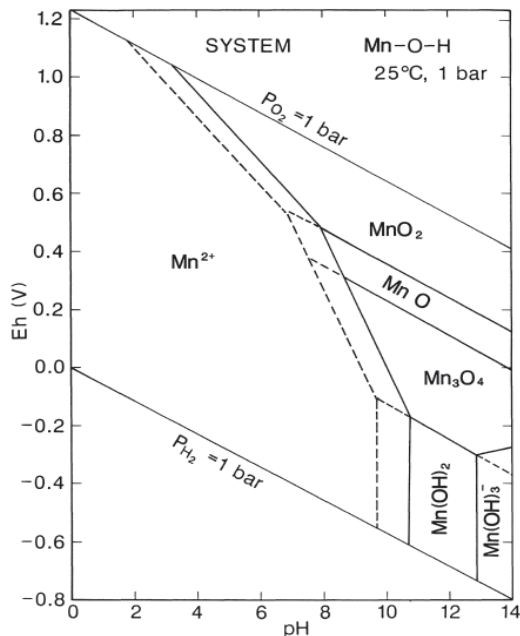
Mineral	Hematit	Maghemit	Magnetit	Getit	Lepidokrokrit	Ferihidrit
Kemijska formula	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$
Kristalni sustav	Heksagonski (trigonski)	Kubični	Kubični	Rompski	Rompski	Heksagonski
Kristalni razred	$\bar{3}m$	432	$m\bar{3}m$	mmm	$mm2$	/
Dimenzije jedinične ćelije (nm)	a=0,50340, c=1,752	a=0,834, c=2,5014	a=0,839	a=0,388, b=0,9956, c=0,30215	a=0,4608, b=1,254, c=0,307	a=0,296, c=0,949
Habitus	Romboedrijski, pinakoidni, bubrežasti u rudama. Česti crveni agregati.	Prevlaka po magnetitu. Rijetko mali oktaedrijski kristali.	Oktaedarski kristali. Masivni, sitnozrnati agregati.	Bubrežasti, grozdasti agregati. Fino dispergirani getit žute je boje (limonit).	Finoljuskasti, vlaknasti i masivni agregati.	Slabo kristalizirane sitno zrnate pojave.
Boja	Metalno siva, crvena	Smeđe-crvena	Željeznocrna	Crna, žuta	Crvena, crveno smeđa	Žuto-smeđa, smeđa
Gustoća (g/cm)	5,26	5,26	5,1	4,28	4,1	3,96

#### 4.3.2 Manganski oksidi

U Eh–pH dijagramu za sustav Mn–O–H (slika 4.8) najveće polje stabilnosti pripada oksidativnom stanju  $\text{Mn}^{2+}$  koje je kiselom okolišu stabilno neovisno o količini kisika u sustavu, dok u neutralnom okolišu opstaje ako u sustavu postoji deficit kisika. Pri neutralnim pH vrijednostima mangan sa kisikom tvori spoj  $\text{MnO}_2$ , koji je stabilan u okolišu koji je potpuno zasićen, ili blago podzasićen kisikom. Padom saturacije sustava kisikom i povećanjem pH vrijednosti stabilne su forme MnO i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . U alkalnim okolišima sa izraženim deficitom kisika u sustavu stabilne su hidroksidne forme,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  i  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ .

Manganski oksidi tvore oktaedarske koordinacije, u kojima je mangan okružen atomima kisika. Oktaedri su povezani u lance paralelne osi z, u filomangatima su preko bridova povezani u slojeve, dok su u tektomangatima povezani samo preko vrhova, te čine trodimenzionalne tunelaste strukture. U oba tipa struktura mangan je četverovalentan. Manganski oksidi u tlu nalaze se u obliku malih amorfnih čestica sa velikom specifičnom površinom. Čak i u malim koncentracijama je prisutnost manganskih oksida u tlu lako prepoznatljiva, zbog izražene tamno sive boje sa plavim odsjajem. Pojavljuju se kao prevlake na plohamu raznih površina u tlu (pukotine, kanali, praznine), ili u obliku čistih i

mješovitih Fe/Mn nodula, na mjestima gdje je pH vrijednost okoline povišena i vladaju oksidativni uvjeti koji pogoduju stabilnosti krutih oksidativnih faza (Mc Kenzie, 1989) Generalna fizikalno–kemijska svojstva nekih uobičajenih manganskih oksida navedena su u tablici 4.2.



**Slika 4.8** Eh–pH dijagram za sustav Mn–O–H pri tlaku  $P=1$  bar, temperaturi  $T=25^{\circ}\text{C}$ , i aktivitetu mangana  $M=10^{-6}$ . (Brookings, 1988)

**Tabela 4.2** Fizikalno kemijska svojstva nekih Mn oksid/hidroksida. (Mc Kenzie, 1989, Slovenec, 2002)

Mineral	Manganit	Piroluzit	Litioforit	Todorokit	Birnesit
<b>Kemijska formula</b>	$\gamma\text{-MnOOH}$	$\beta\text{-MnO}_2$	$(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	$(\text{Ba,Ca})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot \text{h}_2\text{O}$	$(\text{Na,Ca})_{0,5}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
<b>Kristalni sustav</b>	Monoklinski	Tetragoski	Heksagoski (trigonski)	Monoklinski	Monoklinski
<b>Kristalni razred</b>	2/m	4/mmm	$\bar{3}m$	2/m	2/m
<b>Dimenzije jedinične ćelije (nm)</b>	a=0,891, b=0,523, c=0,574	a=0,442, c=0,287	a=0,292, c=2,816	a=0,975, b=0,284, c=0,859	a=0,515, b=0,284, c=0,737
<b>Habitus</b>	Prizmatični, stupičasti kristalići izduženi po osi z.	Zrnati, prašnasti, radijalno-igličasti agregati. Bubrežaste prevlake.	Bubrežasti agregati i prevlake.	Igličasti, masivni, vlaknasti agregati.	Sitnokristalasti, sferični, celularni agregati.
<b>Boja</b>	Metalno siva,	Crna, plavocrna.	Plavocrna.	Sivocrna.	Crna.

	crna.				
<b>Gustoća (g/cm)</b>	4,38	5,1	4,1	3,65	3,4

Manganit je manganski hidroksoksid čija je struktura slična strukturi dijaspora, u kojoj atomi kisika tvore gustu heksagonsku slagalinu sa  $R^{3+}$  kationionima, koji se nalaze u iskrivljenim oktaedrijskim šupljinama. Atomi kisika i  $R^{3+}$  formiraju lance paralelne osi  $z$ , koji su međusobno povezani vodikovim vezama. Manganit je stabilna niskotemperaturna polimorfna modifikacija  $MnOOH$ . Postanak manganita je niskotemperaturno hidrotermalni, no nalazi se i u sedimentnim ležištima. Često alterira u piroluzit (Slovenec, 2002)

Piroluzit je manganski oksid čija se struktura sastoji od jednostrukih lanaca oktaedara  $[MnO_6]$ , koji su međusobno povezani zajedničkim bridovima. Lanci su paralelni  $z$  osi, a povezani u smjeru  $x$  i  $y$  osi preko zajedničkih bridova. Piroluzit nastaje pri oksidativnim uvjetima u sedimentima i korama trošenja. Stabilan je pri površinskim uvjetima i nerijetko se pojavljuju pseudomorfoze piroluzita po ostalim manganskim mineralima kao što su manganit, rodohrozit, itd. (Slovenec, 2002)

Todorokit  $[(Ba, Ca)Mn_3O_7 \cdot H_2O]$  je tektomanganat gdje su  $[MnO_6]$  oktedri preko bridova spojeni u lance paralelne osi  $z$ , a povezani u smjeru  $x$  i  $y$  osi preko zajedničkih bridova. Za razliku od piroluzita, struktura todorokita se sastoji od trostrukih lanaca oktaedara između kojih se nalaze šupljine u koje su smješteni veliki kationi kao:  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i molekule vode. Todorokit je uobičajen mineral u površinskim okolinama, kao i na oceanskom dnu, gdje se javlja u obliku manganskih nodula (Mc Kenzie, 1989).

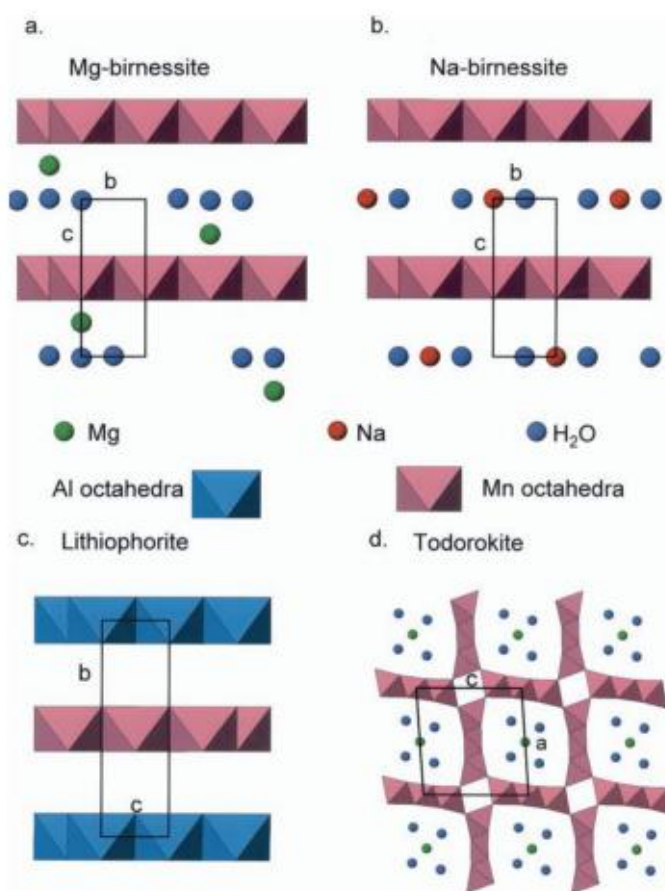
Birnesit  $[(Na,Ca)(Mn^{3+}, Mn^{4+})_7O_{14} \cdot 2.8H_2O]$  spada u filomanganate, ima slojevitu strukturu u kojoj su  $[MnO_6]$  oktaedri međusobno povezani preko bridova. Negativni strukturni naboj nastao zbog vakantnih mjesta u oktaedrima nadomješten je ulaskom kationa i molekula vode u međuslojni prostor. Kationi u međuslojnom prostoru mogu biti jednovalentni i dvovalentni (Dixon, 2002)

Litioforit  $[Al_2LiMn_2^{4+}Mn^{3+}O_6(OH)_6]$  je filomanganat sa Al–hidroksidnim međuslojem. U hidroksidnom sloju se aluminij može supstituirati litij, koji okupira trećinu svih aluminijskih pozicija (Mc Kenzie, 1989).

Strukture todokorita, birnesita i litioforita prikazane su na slici 4.9.

Smjesa kriptokristalastih Mn–oksida i vernadita, amornog oksida mangana ( $MnO_2 \cdot H_2O$ ), poznata je pod imenom *vad*. Često je *vad* koloid, ili kristalizirani metakoloid–

smjesa različitih oksida mangana različitog stupnja kristaliniteta. Vad obično sadrži primjese Pb, K, Ba, Co, Cu i drugih oksida. Nalazi se u obliku rahlih ili gustih zemljastih agregata, nodula, konkrecija, bubrežastih tvorevina, itd. (Dixon, 2002).



Slika 4.9 Strukture: Mg-birnesita, Na-birnesita, litoforita, todorokita (Dixon, 2002)

Mn–oksidi bitan su izvor nutrijenata u tlu, s obzirom na to da je mangan jedan od esencijalnih elemenata potrebnih za normalno funkcioniranje organizma živih bića. Ovisno o pH vrijednosti tla koncentracija mangana pri reduktivnim uvjetima može doseći toksične razine, dok pri oksidativnim uvjetima mangan može biti "zaključan" u formi oksida i nedostupan živim bićima.

Svojstvo adsorpcije još je jedna bitna stavka Mn-oksida. Velika mogućnost adsorpcije proizlazi iz:

- velike specifične površine manganskih čestica;
- pH ovisnog naboja na plohama, bridovima, i mjestima slomljenih Mn–O veza;
- permanentog naboja, nastalog supstitucijom  $Mn^{4+}$  za  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{2+}$ , koji se manifestira u međuslojnom prostotu.

Sve navedeno čini Mn-oksidi učinkovitim adsorbentom aniona slabih kiselina (molibati, fosfati, sulfati) i slabo hidroliziranih kationa (Ba, Cu, Co, Ni, Zn, Pb), koji se snažno adsorbiraju na nabijene površine oksida, koji tome čine svojevrsnu zamku za onečišćivače u okolišu.

#### **4.4 Pojava nodula u tlima**

U potpoglavljima: 4.4.1., 4.4.2., 4.4.3., 4.4.4., ukratko su opisane vrste tla u kojima je česta pojava nodula, te oblik pojavljivanja nodula u njima. Literatura korištena pri opisu je: Stoops (2001, 2003) i Retallack (2001).

##### **4.4.1 Nodule u redoksimorfnim tlima**

Nodule u redoksimorfnim tlima spadaju u impregnacijske pedotvorevine, odnosno, javljaju se na mjestima gdje je redoks potencijal okoline omogućio precipitaciju iz otopine. Uz nodule se mogu javiti hipo- i kvazi- prevlake uz stjenke pora ili mineralnih zrna. Nodule mogu biti različitih boja, ovisno o svom mineralnom sastavu. Crvenkasta, žućkasta i smeđa boja nodula potječu od Fe oksida, dok su nosioci tamno sivo/crne boje Mn oksidi.

Vrsta i položaj nodula, kao i ostalih pedotvorenina u redoksimorfnim tlima, mogu dati podatke o trajanju saturiranosti tla vodom. Dugotrajna saturacija tla vodom i izraženi reduktivni uvjeti formiraju željezovite nodule u kojima dominiraju minerali lepidokrokrit i goethit, dok se u oksidativnoj sredini formiraju hematit i goethit. Koncentrične nodule nastaju izmjenom suhих i vlažnih ciklusa i fluktuacijom visine vodenog stupca u tlu.

U izrazito reduktivnim uvjetima gdje dolazi do redukcije sulfata ( $\text{SO}_4^-$ ) dolazi do formiranja pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Ako su u tlu prisutni karbonati, u reakciji sa reduciranim željezom nastaje siderit ( $\text{FeCO}_3$ ).

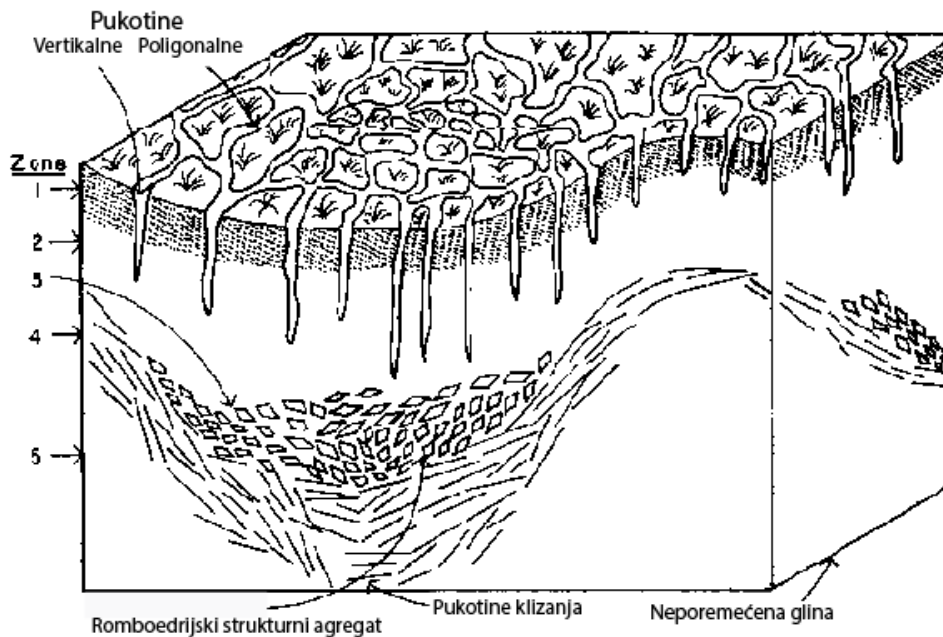
##### **4.4.2 Nodule u vertisolima**

Vertisoli su tla koja sadrže značajan udio glina iz grupe smektita, koje su karakteristične po svojstvu bubrenja tijekom sezonskih vlažnih uvjeta. Ova tla nastaju alteracijom matičnih neutralnih i bazičnih stijena, a pojavljuju se u raznolikim klimatskim uvjetima, od područja aridne i borealne klime, pa do tropskih područja. Izmjena vlažnih i suhих ciklusa zajednički je faktor u svim klimatskim područjima pojave vertisola.

Morfološke karakteristike ovih tala su velika gustoća i izražene pukotine za vrijeme suhих perioda, glinasta tekstura, blokovska ili prizmatska morfologija agregata tla, čiji se

izgled može usporediti za lučenjem bazaltnih stijena. Za vertisole je specifična pojava tzv. *gilgai* mikroreljefa (slika 4.10). Pukotine u tlu nastale procesom argilitizacije, odnosno stezanjem minerala glina tijekom sušnog razdoblja, zapunjavaju se rastresitim materijalom. Kasnije, tijekom vlažnog razdoblja i ponovnog širenja minerala glina, zapunjeni prostor pukotina više ne može primiti bubreće tlo, pa se ono posljedično uzdiže u prostoru oko raspucane zone, formirajući sustav blagih udubljenja i uzdignuća.

### Gilgai mikroreljef



Slika 4.10 Gilgai mikroreljef (modificirano prema Stoops, 2003)

U vertisolima su najviše zastupljene koncentrične i impregnacijske Fe/Mn nodule, te kalcitne nodule. Fe/Mn nodule nastaju u vertisolima zbog sposobnosti tla da zadržava vodu i stvara vodom saturiranu okolinu u kojoj prevladavaju redukcijski uvjeti pogodni za mobilizaciju željeza i mangana. Prilikom završetka vlažnog ciklusa i dehidracijom okoline mijenja se redoks potencijal, te oni sa kisikom u reakciji oksidacije daju okside. Koncentrične nodule nastaju u izmjenjivim vlažnim i suhim uvjetima. Osim koncentričnih i impregnacijskih nodula, česte su i tipične, dendritične i agregatne nodule.

Kalcitne nodule uglavnom su mikritne, te mogu biti ortične, disortične i anortične. Kalcitne nodule mogu biti in-situ porijekla, no mogu biti i naslijeđene u tlu. Proces argilitizacije (bubrenje i stezanje minerala glina) izbacuje nodule iz njihovog prvotnog položaja, zbog čega su disortične nodule najčešći tip u vertisolima. Oko kalcitičnih nodula se u vlažnim uvjetima može stvoriti ovoj (*eng. coating*) sastavljen od Fe/Mn oksida, koji

može poslužiti kao svojevstan zaštitni ovoj oko nodule, spriječavajući rekristalizaciju i promjene u izotopskom sastavu ugljika.

#### **4.4.3 Nodule u oksiolima**

Oksisoli nastaju u vršnom dijelu saprolitne kore trošenja matične stijene. Oksična tla siromašna su mineralima koji su bogati alkalijama, kao npr. feldspati ili tinjci. Sitna mineralna frakcija (<0,002mm) ovih tala sastoji se od minerala glina niskog aktiviteta i oksida željeza (hematit, goethit) i aluminijske (gibbsit). Srednjezrnatu mineralnu frakciju (0,004–0,063 mm) čine zrna rezistentnih mineralnih, dominantno kvarca. Oksisoli su tla izražene crvenkaste i smeđkaste boje koja potječe od oksida željeza (hematit). Zbog ovog svojstva se oksisoli u literaturi mogu naći pod imenima crvena zemlja, crveno tlo, terra rosa, lateritna tla, itd. Oksisoli se nalaze na starim stabilnim kontinentalnim terenima, platoima i terasama sa slabim nagibom i nastaju trošenjem u uvjetima tropske vlažne klime. Njihova struktura je granularna, a zrna mogu biti dobro diferencirana u prostoru, ili slijepljena u jedan masivni agregat. Zrna se sastoje od listića minerala glina, koji se slijepljeni sitnijim česticama oksida, a između njih se nalaze submikroskopske pore, veličine nekoliko desetaka nanometara. Pore pridonose sposobnosti oksisola da zadržavaju vodu.

U oksisolima su tipične željezne i aluminijske nodule. Željezne nodule su anortične i disortične, oštih granica prema okolnom materijalu. Željezne nodule u oksisolima naslijeđeni su pedogeni materijal iz lateritne kore trošenja. Nodule pedogenog postanka nastaju u slabo dreniranim područjima u profilu tla, ortične su, bez jasno definirane granice između nodule i okolnog materijala tla.

Aluminijske nodule u oksisolima su pedogenog postanka, najčešće su zastupljene gibbsitom ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Nastaju direktnom precipitacijom iz otopine u veoma trošenim profilima, koji vuku porijeklo iz kiselih magmatskih stijena.

#### **4.4.4 Nodule u lateritima**

Laterit je prirodni materijal nastao sekundarnim procesima trošenja matičnog materijala koji su doveli do stvaranja profila tla obogaćenog oksidima željeza i aluminijske. Kako bi došlo do obogaćenja materijala oksidima željeza i aluminijske, treba doći do zadovoljenja nekoliko uvjeta:



– prisustvo obilne količine vode koja kemijski troši silikatne minerale i izlužuje alkalije;

- postojanje raširenog sustava pukotina u materijalu;
- učinkovit sustav odvodnje vode i erodiranog materijala.

Lateritni profil sastoji se od četiri sloja, počevši sa najnižim slojem to su: matična stijena (stijena nezahvaćena procesima trošenja), saprolitni sloj (trošena stijena sa još uvijek vidljivim matičnom strukturom), lateritni sloj, površinski šljunčani sloj (sadrži karakteristike oksisola).

Lateritni sloj se dijeli u dva podsloja: sloj mekog laterita koji se difuzno stapa sa podležućim saprolitnim slojem i nadležućim slojem tvrdog laterita, te sloj tvrdog laterita koji može biti nodularne ili vermikularne strukture. Treći, šljunkom bogati podsloj, ponekad se pojavljuje iznad podsloja tvrdog laterita. On je alohtonog postanka, sastoji se od transportiranih željezovitih nodula.

Površinski trošni šljunčani sloj sadrži nodule alohtonog postanka. S obzirom na porijeklo samog površinskog sloja, sastav i vrsta nodula u njemu je heterogena. Najčešći tipovi nodula u ovom sloju su tipične, koncentrične i nukleidne nodule.

Tvrđi lateritni podsloj najbogatiji je nodulama, te njegova struktura može biti u potpunosti nodularna, ili može biti vermikularna. U donjem dijelu podsloja nodule su velike i nisu obavijene prevlakama, dok su u gornjem dijelu nodule manje te obavijene kaolinitno-getitnim prevlakama. Nodule u ovom sloju su ortične, njihov sastav podudara se sa sastavom matriksa kojim je nodula obavijena, a granice između matriksa i nodule su difuzne. U vermikularnoj strukturi se između nodula nalaze kanalići koji su ispunjeni glinovitom ili getitnom ispunom.

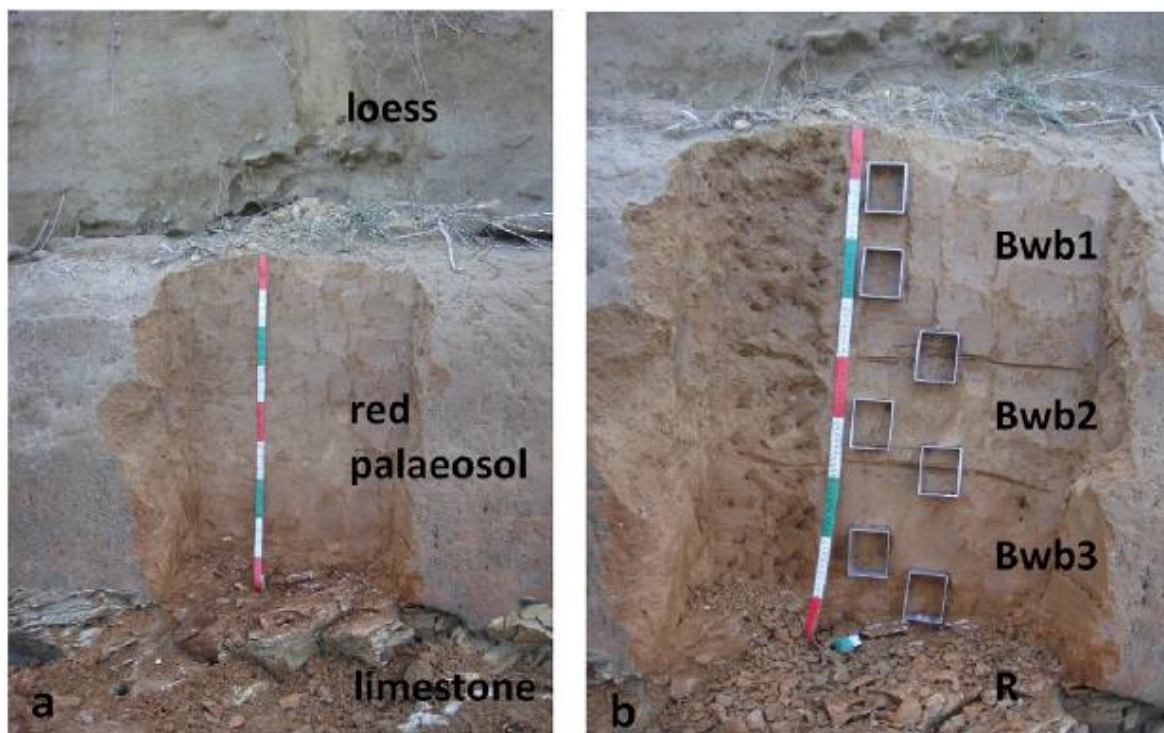
## **5. REZULTATI**

### **5.1 Rezultati prethodnih laboratorijskih istraživanja**

Rezultati prethodnih laboratorijskih istraživanja preuzeti su iz Durn i dr., (2018).

Istraživani profil paeotla na lokaciji u zaljevu Bok podijeljen je u tri horizonta: Bwb1–Bwb2–Bwb3–R (slika 5.1 a, b). Slovo "B" u nazivu sva tri horizonta označava gubitak matične strukture stijene zbog utjecaja pedogeneze. Slovo "w" indicira razvoj boje tla. Profil paleotla prekriven je kvartarnim naslagama, stoga horizonti u imenu sadrže slovo

"b", što označava engleski izraz *buried* (zatrpan). Slovo "R" označava neporemećene stijene (vapnenci) u podini paleotla



Slika 5.1 A) Otvoreni profil crvenog paleotla na istraživanoj lokaciji. B) Označeni horizonti "Bwb1", "Bwb2", "Bwb3", te pozicija Kubeinovh kutija u sloju (Durn i dr., 2018).

Boja tla kreće se u rasponu od žućkasto–crvene do smeđe. Struktura istraživanog paleotla prvenstveno je masivna sa slabo izraženom sekundarnom, ekvidimenzionalnom, blokovitom strukturom. Mikromorfološkim istraživanjem uočeno je kako su praznine u agregatu tla malobrojne, te su to većinom pukotine u obliku kanalića. Pedološke tvorevine brojne su i pridonose kompleksnosti mikrostrukture tla, a nalaze se u blizini pukotina i praznina. Uočeno je postojanje brojnih nepovezanih mikropukotina čiji oštri i sviježi rubovi ukazuju na recentni postanak, odnosno, vjerojatno su nastale prilikom uzorkovanja tla.

Zrna krupnijih (2–0,2 mm) i sitnijih (0,2–0,063 mm) dimenzija obilna su i slabo trošena. Zrna kvarca su svježija, te slabo do nimalo zaobljena. Sortiranost materijala je slabe do srednje vrijednost. Sekundarni kalcit uočen je cijelom dubinom profila. Pri vrhu profila došlo je do rekristalizacije otopljenog kalcita iz lesa, te je pritom nastao tanki očvrsnuli sloj. Sekundarni kalcit u paleotlu nalazi se u obliku pedoloških tvorevina: nodula, prevlaka, hipo prevlaka, ispunjenja. Sudeći prema mikroskopskim uzorcima, dominantna forma kalcita u profilu je mikrit, mikrokristalinski kalcit. Sparit, odnosno kristalinski kalcit, se u profilu nalazi unutar praznina.

Redoksimorfne tvorevine, one koje nastaju tijekom periodičke stagnacije vode u profilu tla, zastupljene su nodulama i konkrecijama impregniranih Fe/Mn mineralnim fazama. Zapažene pedološke tvorevine su raznolike, no prema svojem obliku i teksturnim značajkama mogu se podijeliti u dvije grupe: one koje su nastale in-situ, te one koje su naslijeđene ili transportirane na mjesto gdje se nalaze. Redoksimorfne tvorevine su, uz nodule, zastupljene hipoprevlakama (rijede kvaziprevlakama, vrlo malo pravih prevlaka).

Glinene prevlake malobrojne su i ne prekrivaju unutrašnjosti pukotina, ne predstavljaju in-situ tvorevine.

Rezultati granulometrijske analize i odabranih fizikalnih parametara paleotla prikazani su u tablici 5.1. Granulometrijska analiza uzoraka pokazala je kako se tlo najvećim udjelom sastoji od čestica veličine silta (0,063–0,002 mm). Udio čestica veličine silta u otkrivenom profilu paleotla pada sa porastom dubine, sa 68,4% u horizontu Bwb1, na 60.6% u horizontu Bwb3. Udio čestica veličine gline (<0,002 mm) raste sa dubinom, kao i omjer glina/silt. Ukupni udio pijeska (udio krupnog pijeska + udio sitnog pijeska) blago pada sa dubinom, dok se omjer količine krupnog i sitnog pijeska mijenja neznatno. Nakon analize dobivenih rezultata zaključeno je kako se izvorišni materijal, iz kojeg je paleotlo nastalo, sigurno velikim udjelom sastojao od eolskog materijala. U prilog tome idu veliki udio frakcije čestica siltnih dimenzija (0,063–0,002 mm), te činjenica kako je paleotlo prekriveno lesom. Proces pedogeneze u eolskom materijalu uključuje smanjenje količine silta i povećanje količine gline s dubinom. Vrijednosti volumne gustoće ( 1,43 gcm<sup>-3</sup> u Bwb1 i Bwb3, 1,48 gcm<sup>-3</sup> u Bwb2) i stvarne gustoće (2,67 gcm<sup>-3</sup> u Bwb1 i Bwb3, 2,65 gcm<sup>-3</sup> u Bwb2) odgovaraju vrijednostima u literaturi za les i paleotla derivirana iz lesa.

**Tabela 5.1** Granulometrijski sastav i odabrani fizikalni parametri u analiziranom paleotlu. Modificirano prema **Durn et al., 2018.**

Horizont	Dubina (cm)	Distribucija frakcija u tlu(%)					glina/ ukupni silt (%)	Krupni pijesak/sitni pijesak (%)	Volumna gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Suha gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Poroznost (%)
		Krupni pijesak (2-0,2 mm)	Sitni pijesak (0,2-0,063 mm)	Krupni silt (0,063-0,02 mm)	Sitni silt (0,02-0,002 mm)	Glina (>0,002 mm)					
Bwb1	0-40	0,7	9,8	38,1	30,3	21,1	0,31	0,07	1,43	2,67	46,5
Bwb2	40-58	0,7	8,1	32,2	31,5	27,5	0,43	0,09	1,48	2,65	44,1

Bwb3	58-86	0,6	7,5	29	31,6	31,3	0,52	0,08	1,43	2,67	46,5
R	>86	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

Rezultati kemijske analize prikazani su u tablici 5.2. Istraživani uzorci paleotla su neutralne pH vrijednosti. Težinski udio kalcita povećava se sa dubinom profila, od 4,5 % u Bwb1 do 19,3 % u Bwb3. Ukupan udio ugljika se povećava se sa dubinom, zbog kristalizacije sekundarnog kalcita. Zbog kompakcije i oksidacije, vrijednost organskog ugljika s dubinom pada, te u horizontu Bwb3 iznosi 0 %. Vrijednost kapaciteta kationske zamjene (CEC) u profilu raste s porastom dubine. S obzirom da je udio organske tvari u profilu mali, a također se još i smanjuje sa dubinom, povećanje vrijednosti CEC može se pripisati porastu udjela glinovite frakcije sa dubinom, te se radi o glini visokog kapaciteta kationske zamjene ( $> 24 \text{ cmolkg}^{-1}$ ).

**Tabela 5.2** Kemijska svojstva paeotla, modificirano prema **Durn i dr., (2018)**.

Horizont	Dubina (cm)	pH <sub>H2O</sub> 1:2,5	pH <sub>IM KCl</sub> 1:2,5	w (CaCO <sub>3</sub> ) (%)	Total C (%)	Org. C (%)	CEC (cmolkg <sup>-1</sup> )	CEC <sub>glina</sub> (cmolkg <sub>glina</sub> <sup>-1</sup> )
Bwb1	0-40	8,9	8,1	4,5	1,1	0,6	16,2	76,8
Bwb2	40-58	8,8	8,1	14,7	2	0,3	23	83,6
Bwb3	58-86	8,7	8,1	19,3	2,3	0	24,5	78,3
R	>86	/	/	/	/	/	/	/

Determinacija paleotla obavljena je prema smjernicama Svjetske referentne baze za tla (WRB), preciznije, prema smjernicama *IUSS Working Group WRB (2014)*. Istraživani horizonti svojom strukturom, teksturom, debljinom i bojom odgovaraju klasifikaciji kambičnih horizonata. Kambisoli su tla uglavnom masivne strukture, no mogu sadržavati slabo razvijenu sekundarnu strukturu (slabo razvijena blokovita struktura u paleotlu). Pokazuju slabu do srednju trošenost izvorišnog materijala, te ne sadrže veliku količinu iluvijalne gline, organske tvari i Al/Fe komponenti. Tipična su tla umjerenih do borealnih, te suhih klima. Puno ime dano istraživanom tlu, u nedostatku odgovarajućeg hrvatskog prijevoda, glasi "Hypereutric Chromic Cambisol (Episiltic, Endoloamic)". "Hypereutric" se

odnosi na saturiranost bazama većom od 50 % kroz cijeli profil tla. "Chromic" indicira kako je promatrani profil paleotla deblji od 30 cm, te pritom ima ton boje 7.5YR prema Munsellovoj ljestvici. "Episiltic" i "Endoloamic" preciznije opisuju teksturne značajke tla, u odnosu na povećanje sadržaja gline sa dubinom. "Episiltic" ukazuje na teksturu siltozne ilovače tla između površine horizonta Bwb1 i dubine od 50 cm, a nakon te dubine tlo je teksture siltozno glinovite ilovače.

Kvantitativna mineraloška analiza metodom rendgenske difrakcije na prahu, pokazala je kako su sva tri horizonta u profilu paleotla mineraloški slični. Glavne mineralne faze u paleotlu su: filosilikati, kvarc, plagioklas i kalcit, a sporedne mineralne faze čine K-feldspati i amfibol (Tablica 5.3.). Semi-kvantitativna mineraloška analiza glinovite frakcije ( $< 0,002$  mm), metodom rendgenske difrakcije na prahu, pokazala je kako su smektit i illit glavne mineralne faze. Sporedne mineralne faze su: kaolinit, klorit/vermikulit mješanoslojni mineral (C/V MLM), te mješanoslojni mineral (MLM) čiji konstituenti nisu mogli biti sa sigurnošću određeni. Sve glinovite mineralne faze ravnomjerno su raspoređene po dubini profila, osim C/V MLM koji nije uočen u horizontu Bwb3 (Tablica 5.4).

**Tabela 5.3** Kvantitativni mineralni sastav frakcije <2 mm u uzorcima paleotla. Modificirano prema Durn et al., (2018).

Horizont	Dubina (cm)	Kalcit (%)	Dolomit (%)	Kvarc (%)	Plagioklas (%)	K-feldspat (%)	Amfibol (%)	Apatit (%)	Gibbsit	Bohemit	Grupa spinela	Hematit/getit	Filosilikati + amorfna tvar (%)
Bwb1	0-40	4	5	20	18	<1	<1	/	/	/	/	?	51
Bwb2	40-58	12	/	17	11	<1	<1	/	/	/	/	?	58
Bwb3	58-86	18	/	16	14	<1	<1	/	/	/	/	?	50

**Tabela 5.4** Semi-kvantitavni mineralni sastav frakcije >2 $\mu$ m u uzorcima paleotla. X je oznaka bez brojčane vrijednosti, označava relativnu količinu mineralne vrste prema rendgenskoj difrakciji. Modificirano prema Durn et al., 2018.

Horizont	Dubina (cm)	Kvarc (%)	Apatit	Gibbsit	Bohemit	Hematit	Grupa spinela	Getit	Ilitni materijal	Kaolinit	Klorit	Smektit	C/V MLM	MLM	Amorfna tvar (%)
Bwb1	0-40	<2	/	/	/	?	/	?	XX	X	X	XXX	X	X	X
Bwb2	40-58	<2	/	/	/	?	/	?	XX	X	X	XXX	X	X	X
Bwb3	58-86	<2	/	/	/	?	/	?	XX	X	X	XXX	/	X	X

Rezultati kvantitativne analize teške mineralne frakcije prikazani su u tablici 5.5. Prikazane su vrijednosti za horizont Bwb3 te je on reprezentativan za cijeli profil crvenog paleotla.

Udio lake mineralne frakcije u paleostlu dominira nad udjelom teške mineralne frakcije. Kvarc je najobilnija mineralna faza u lakoj mineralnoj frakciji. Zrna kvarca su uglavnom dobro zaobljena. U lakoj mineralnoj frakciji se uz kvarc pojavljuju feldspat, muskovit i litični fragmenti. Feldspat se nalazi u obliku hipidiomorfničkih monokristala, a prisutna su i zrna plagioklasa sa karakterističnim lamelama. Litični fragmenti sastoje se od čestica tufa i čerta.

Opâka zrna u teškoj mineralnoj frakciji uglavnom pokazuju dobar stupanj zaobljenosti. Minerali iz grupe tinjaca zastupljeni su biotitom i kloritom. Najbrojnija zrna providnih minerala teške mineralne frakcije su zrna amfibolita, uglavnom smeđe hornblende, te granata. U manjoj mjeri su prisutni pirokseni i epidot/coisit. Rezistentni minerali teške frakcije su: rutil, turmalin i cirkon, te su u paleotlu prisutni u malim količinama. Zabilježeno je i nekoliko zrna glaukofana. U paleotlu se u malim količinama još nalaze i kijanit, staurolit i krom-spinel.

Rezultati analize geokemijskog trošenja prikazani su u tablici 5.6. Kao pokazatelj trošenosti "glinovitosti" korišten je omjer Al/ Si. Omjer (Na + K)/Al korišten je kao pokazatelj trošenja feldspata. Vrijednosti omjera Al/Si najmanja je u horizontu Bwb1, raste u horizontu Bwb2, te je najviša u horizontu Bwb3. Ovaj rast vrijednosti pripisan je porastu udjela glinovitih čestica s dubinom. Omjer (Na + K)/Al u profilu pada sa dubinom, najviši je u horizontu Bwb1, a najmanji u horizontu Bwb3. Omjer titana i aluminijski Ti/Al je sličnih vrijednosti u sva tri horizonta, što se pripisuje stabilnosti oba elementa u neutralnim pH vrijednostima (5.5–8) pedogeneze.

Vrijednost  $Fe_d$  ( $Fe_d$  = željezo ekstrahirano Na–dioni–citrati–bikarbonatom) ukazuje na postojanje oksidnih i hidroksidnih faza željeza u crvenom paleotlu. Niske vrijednosti omjera  $Fe_d/Fe_t$  ( $Fe_t$  = ukupno željezo) ukazuju na relativno nizak stupanj trošenja Fe–alumisilikata. Slaba prisutnost loše kristaliziranih Fe oksida zabilježena je niskim vrijednostima  $Fe_o$  i  $Fe_o/Fe_d$  ( $Fe_d$  = željezo ekstrahirano amonijevim oksalatom).

**Tabela 5.5** Rezultati kvantitativne analize lake i teške mineralne frakcije u horizontu Bwb3. U tablici su navedene kratice za: opake minerale (**OP**), dolomit (**Dol**), biotit (**Bi**), klorit (**Kl**), ostale providne minerale teške frakcije (**Ost.**), amfibol (**Amf**), glaukofan (**Gl**), piroksene (**Px**), epidot/coisit (**Ep/Ct**), granate (**Gr**), rutil (**Rt**), turmalin (**Tur**), cirkon (**Cir**), titanit (**Tit**), kijanit (**Kij**), staurolit (**Str**), krom-spinele (**Cr-Sp**), neidentificirane minerale (x), **ZTR (cirkon-turmalin-rutil)** indeks, kvarc (**Kv**), Feldspati (**Fs**), muskovit (**Mus**), te litične fragmente (**LF**).

	Minerali teške mineralne frakcije (100 %)					Sporadni providni minerali teške mineralne frakcije (100 %)														Laka mineralna frakcija (100%)			
	OP	Dol	Bi	Kl	Ost.	Amf	Gl	Px	Ep/Ct	Gr	Rt	Tur	Cir	Tit	Kij	Str	Cr Sp	x	ZTR	Kv	Fs	Mus	LF
<b>Bwb3</b>	21	0	8	5	66	35	2	11	8	20	2	2	5	1	3	9	1	1	9	62	26	7	5

**Tabela 5.6** Geokemijski indikatori trošenja u paleotlu.

Horizont	Dubina (cm)	Al/Si	(K+Na)/Al	Ti/Al	Fe <sub>t</sub> (%)	Fe <sub>d</sub> (%)	Fe <sub>o</sub> (%)	Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>t</sub>
<b>Bwb1</b>	0-40	0,154	0,397	0,071	3,861	0,773	0,145	0,2	0,188	0,038
<b>Bwb2</b>	40-58	0,156	0,380	0,072	3,623	0,723	0,125	0,199	0,173	0,035
<b>Bwb3</b>	58-86 (80-92)	0,166	0,349	0,069	3,623	0,996	0,127	0,275	0,128	0,035



## 5.2 Rezultati mikromorfoloških istraživanja

### 5.2.1 Mikromorfološki opis horizonata

Mikromorfološki opis horizonata preuzet je iz Durn i dr., (2018). Neki termini su napisani na engleskom jeziku, u nedostatku odgovarajućeg prijevoda na hrvatski jezik.

Analizirana su tri mikromorfološka preparata: Susak 1/2, Susak 1/4, Susak 1/6, koji su reprezentativni za tri horizonta na koje je podijeljen sloj crvenog paleotla. Preparat Susak 1/2 predstavlja paleotlo horizonta "Bwb1" u intervalu od 22 do 30 cm dubine, preparat Susak 1/4 predstavlja paleotlo horizonta "Bwb2" u intervalu od 46 do 54 cm dubine, te preparat Susak 1/6 koji predstavlja paleotlo horizonta "Bwb3" u intervalu od 67 do 75 cm dubine (Slika 5.2).

Granica u veličini između krupnog i sitnog materijala mikromase (c/f) pri analizi postavljena je na  $c/f=20\ \mu\text{m}$ . Omjer količine krupnog materijala nad sitnim (c/f ratio) u mikromasi iznosi  $c/f\ \text{ratio}=1/5$  u preparatima Susak 1/4 i Susak 1/6, odnosno  $c/f=1/4$  u preparatu Susak 1/2. Mikrograđa (građa mikromase) opisana je kao "stipple specked b-fabric" u preparatima Susak 1/4 i Susak 1/6, te kao "double-spaced porphyric" u preparatu Susak 1/2. Boja materijala pod mikroskopom pri uvjetima bez uključenog analizatora opisana je kao crvenkasto-smeđa (prevladavajuće smeđa u Susak 1/2).

Materijal u preparatima je apedalan, a mikrostruktura je kompleksna zbog prisustva različitih tipova praznina. Planarne pukotine široke su do 0,5 mm, malobrojne su i nepravilno razmještene, međusobno nisu povezane, te pojava pedova nije zamijećena. Struktura materijala odgovara pukotinskoj mikrostrukturi. Kanalići su rijetki i prosječne širine 0,5 mm u preparatu Susak 1/6, dok su u ostala dva preparata kanalići brojniji i širi (od 1 do 2 mm). Praznine tipa "vughs" i "chambers" rijetke su u sva tri istraživana preparata.

Pedološke tvorevine uočene u preparatima su Ca-nodule, Ca-impregnirane hipoprevlake, Ca-prevlake, Fe/Mn nodule, te Fe/Mn prevlake (hipoprevlake su brojnije od kvaziprevlaka i normalnih prevlaka).

Ca-nodule uočene su u preparatu Susak 1/6, te im je učestalost slaba do normalna. Veličina im se kreće od 2 mm, ortične su i pokazuju nizak do srednji stupanj impregnacije. Oblik im je nepravilan, zaobljenost je dobra do subangularna.

Ca-impregnirane hipoprevlake učestale su u preparatu Susak 1/6, dok su u ostala dva preparata malobrojne. Prosječna debljina hipoprevlake je oko 50  $\mu\text{m}$ , ali varira i ovisi o stupnju impregnacije.

Ca-prevlake malobrojne su u sva tri preparata. Debljina im iznosi do 10  $\mu\text{m}$ . Pojavljuju se kao rizokonkrecije, odnosno kao kalcificirani ostatak stanične strukture nekadašnjeg korijenja. Sastoje se od svježeg, sparitnog kalcita ili starijeg, mikritnog kalcita.

Fe/Mn-hipoprevlake najzastupljeniji su tip prevlaka. U preparatu Susak 1/2 se hipoprevlake pojavljuju relativno često, dok su u preostala dva preparata hipoprevlake slabo zastupljene. Pojavljuju se uglavnom oko manjih (<20  $\mu\text{m}$ ) i većih (20 – 100  $\mu\text{m}$ ) Fe/Mn-impregniranih nodula. One hipoprevlake koje ne obavijaju nodule veoma su tanke, svega nekoliko mikrometara.

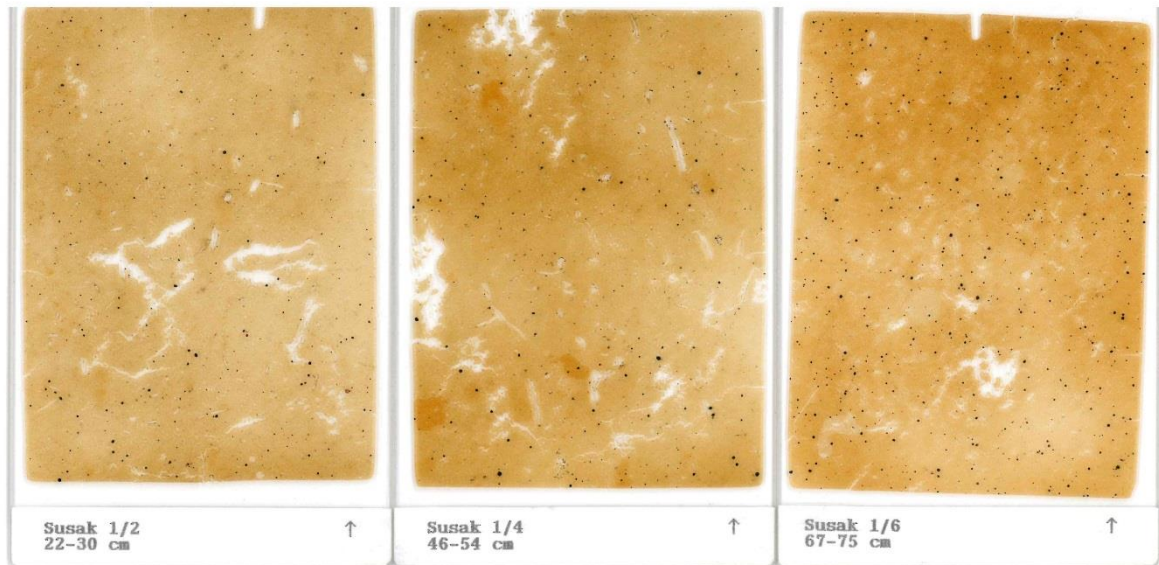
Fe/Mn-nodule biti će pobliže opisane u potpoglavljju 5.2.2.

## **5.2.2 Mikromorfološki opis Fe/Mn-nodula**

Mikromorfološka analiza obavljena je pomoću polarizacijskog mikroskopa Leica, model DM LSP.

Fe/Mn nodule opažene su u sva tri promatrana mikromorfološka preparata. Učestalost pojavljivanja u preparatima Susak 1/2 i Susak 1/4 je srednja, dok je u uzorku Susak 1/6 visoka. Veličina nodula kreće se u rasponu od < 0,1 mm do 1 mm. (slika 5.2)

Nodule su ortične i disortične vrste, a opaženi tipovi nodula su: impregnacijski tip nodule, tipični tip nodule, koncentrični tip nodule, agregatni (dendritični) tip nodule, te mješoviti tip koji pokazuje karakteristike više tipova nodula-. Osim Fe/Mn nodula u uzorcima se uočavaju i rizokonkrecije. Sve nodule u preparatima imaju srednji do jaki stupanj impregnacije Fe/Mn oksidima. Boja i prozirnost nodula ovise o stupnju impregniranosti, srednji stupanj impregniranost nodule vodi k smeđoj boji i relativno prozirnoj unutrašnjosti, dok visok stupanj impregniranosti vodi k tamno smeđoj/crnoj boji i neprozirnoj unutrašnjosti. Prilikom mikroskopske analize je utvrđeno kako su koncentrične nodule najčešći tip nodula u promatranim uzorcima, naročito u uzorku Susak 1/6.

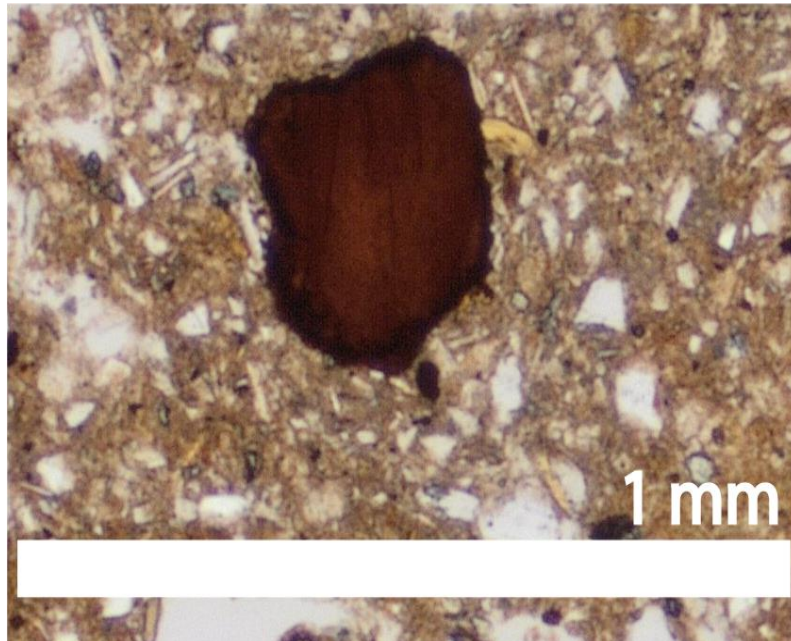


**Slika 5.2** Mikromorfološki preparati: Susak 1/2 (lijevo), Susak 1/4 (sredina), Susak 1/6 (desno). Crne točkice predstavljaju nodule.

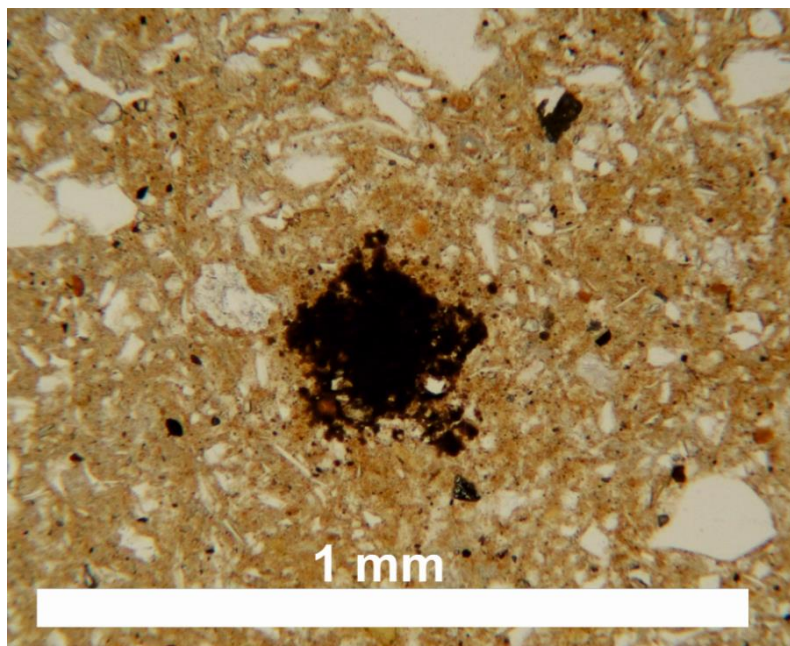
Fotografije Fe/Mn–nodula (slike 5.3–5.14) u preparatima su napravljene pomoću digitalnog fotoaparata marke Canon, model EOS 1200D, koji je bio pričvršćen za polarizacijski mikroskop, pri uvećanju od 100 puta (10 x objektiv, 10 x okular).

### 5.2.2.1 Preparat Susak 1/2

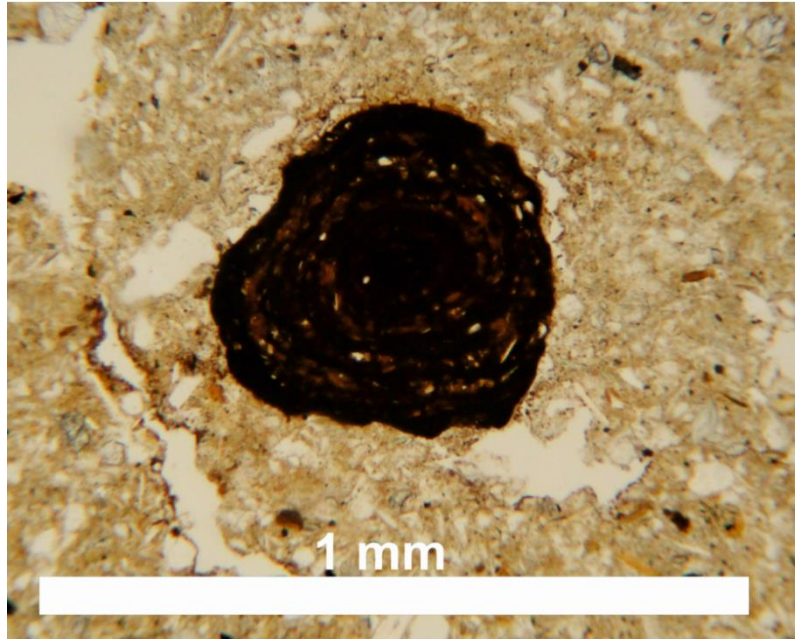
Na fotografijama 5.3–5.7 prikazane su nodule koje se nalaze u preparatu Susak 1/2, koji je prema Durn i dr. (2018). izuzet iz horizonta Bwb1 crvenog paleotla (interval od 22 do 33 cm ispod kontakta les/paleotlo).



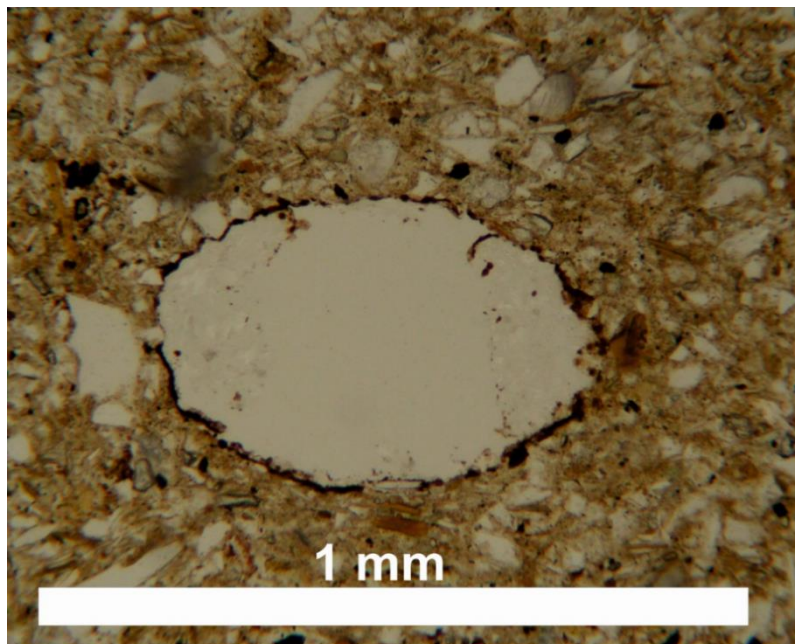
**Slika 5.3** Ortična tipična nodula. Pokazuje srednji stupanj impregnacije zbog čega je smeđe boje. Dimenzije nodule su 0,25 x 0,3 mm. Oblik nodule je nepravilni, a rubovi pokazuju dobru zaobljenost.



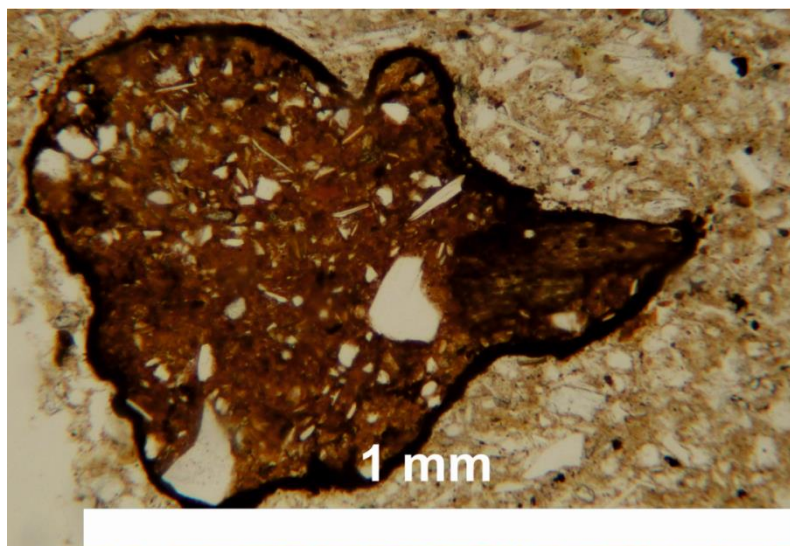
**Slika 5.4** Disortična, tipična/agregatna nodula. Pokazuje visok stupanj impregnacije zbog čega je gotovo crne boje. Dimenzije nodule su 0,29 x 0,25 mm. Oblik nodule podsjeća na peterokut.



**Slika 5.5** Ortična, koncentrična/agregatna nodula. Izmjena jače i slabije impregiranih područja tvori koncentričnu teksturu u unutrašnjosti nodule. Promjer nodule je oko 0,5 mm. Oblik nodule je ispupčeno koncentričan, zaobljenost je dobra.



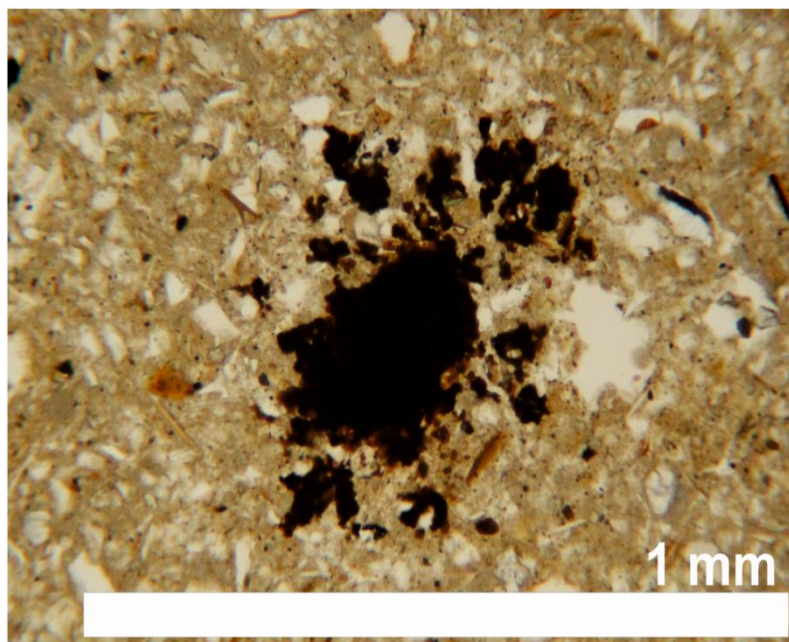
**Slika 5.6** Ortične, tipične nodule koje čine prevlaku po stijenci praznine u preparatu. Nodule pokazuju visok stupanj impregnacije i boja im je tamno smeđa/crna.



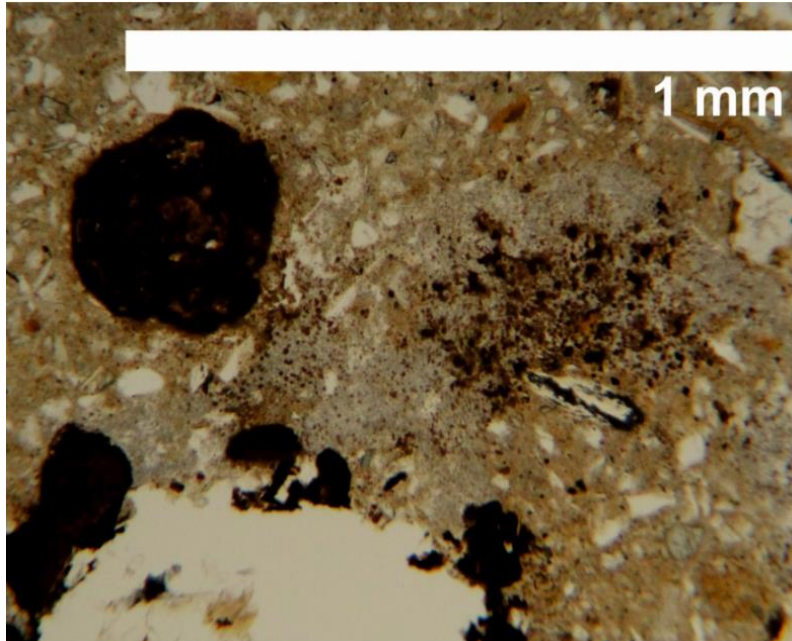
**Slika 5.7** AOrtična tipična nodula. Sadrži uklopke manjih mineralanih zrna među kojima se nalaze subangularna zrna kvarca, mala, izdužena zrna tinjaca (mus), te veliko angularno zrno biotita. Dimenzije nodule su oko 1 mm. Oblik nodule je nepravila, zaobljenost je srednja do dobra. Stupanj impregnacije je srednji u unutrašnjosti nodule, a visok na njezinim rubovima. Boja unutrašnjosti nodule je smeđa, dok su rubovi tamno smeđi.

#### 5.2.2.2 Preparat Susak 1/4

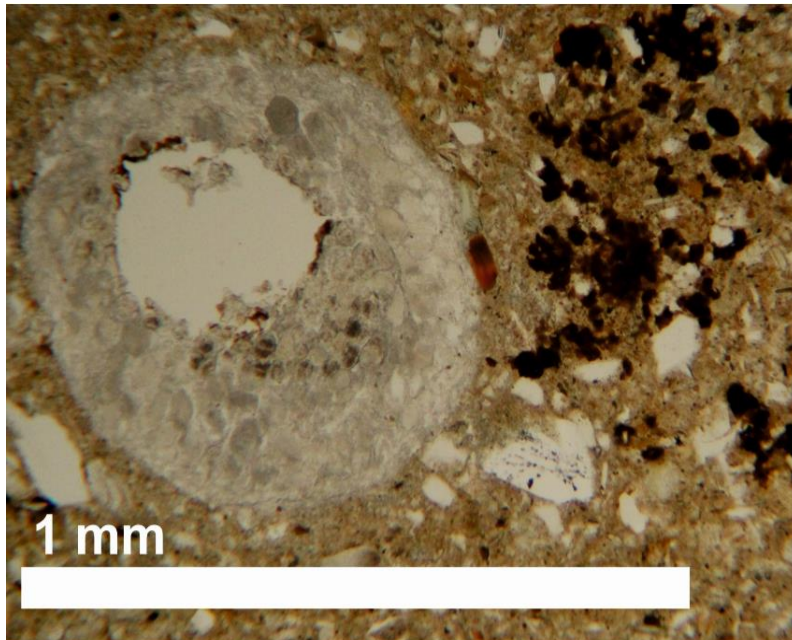
Na fotografijama 5.8–5.10 prikazane su nodule koje se nalaze u preparatu Susak 1/4 (interval 26 do 54 cm ispod kontakta les/paleotlo), koji koji je prema Durn i dr. (2018) izuzet iz Bwb2 horizonta crvenog paleotla.



**Slika 5.8** Ortična, tipična/agregatna nodula. Dimenzije nodule su 0,58 x 0,35 mm. Stupanj impregnacije je visok. Boja nodule je tamo smeđa/crna. Zasebne nodule imaju nepravilan oblik i slabu zaobljenost



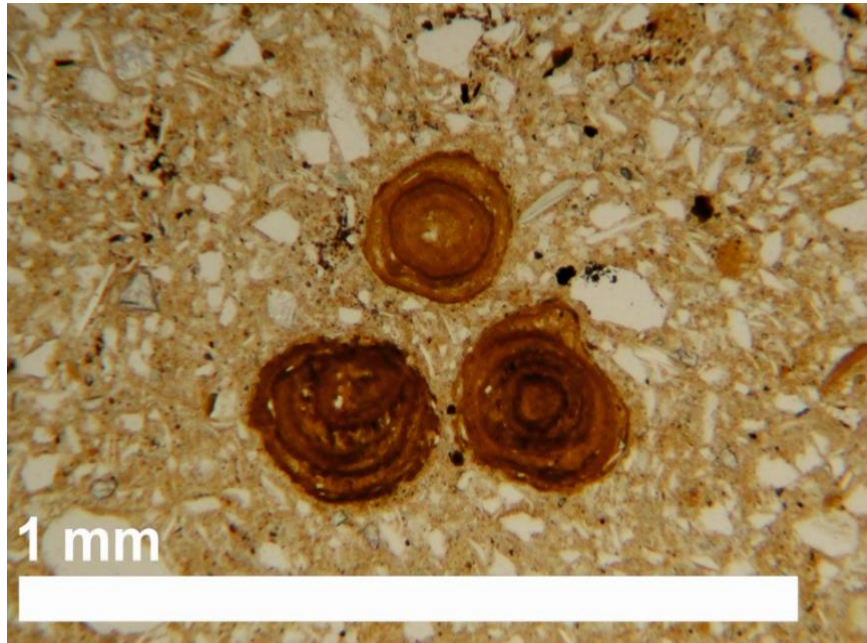
**Slika 5.9** . Na slici se vidi ortična tipična nodula (gore lijevo), ortična agregatna nodula (gore desno) i nakupina tipičnih nodula koje tvore prevlaku po stijenci pore (dolje lijevo). Velika tipična nodula ima promjer oko 0,3 mm. Stupanj impregnacije je srednji do visoki, boja se kreće od smeđe do tamno smeđe. Oblikom podsjeća na zaobljeni, iskrivljeni peterokut. Agregatna nodula ima približne dimenzije 0,38 x 0,20 mm, stupanj impregnacije je srednji, boja je smeđa. Nodule koje prekrivaju stijeku pore imaju dimenzije oko 0.1 mm. Stupanj impregnacije je visok, te im je boja tamno smeđa. Nepravilnog su oblika.



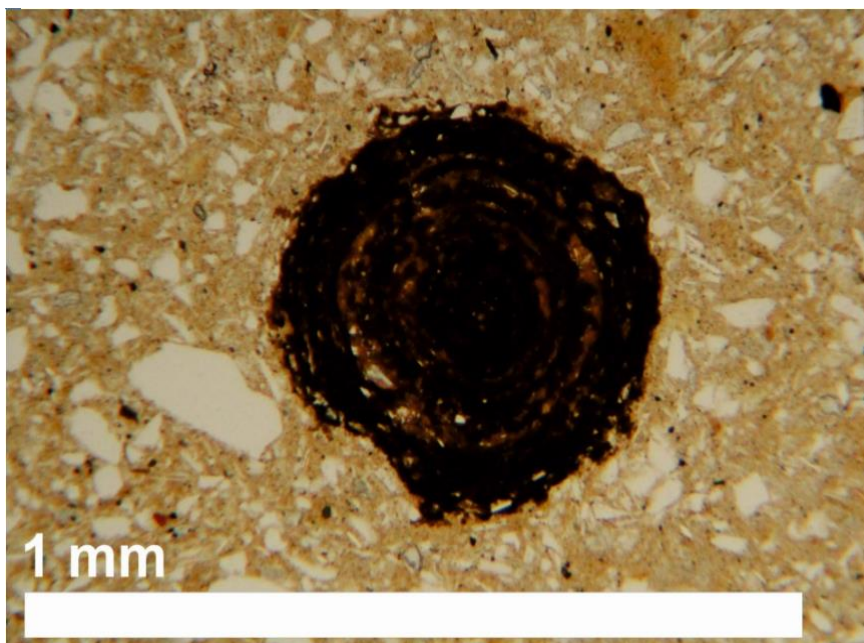
**Slika 5.10** Na slici se nalaze rizokonkrecija (lijevo) i ortična dendritična nodula (desno). Rizokonkrecija ima promjer 0,7 mm, a debljina kalcitne prevlake kreće se između 0,1 i 0,3 mm. Unutar kalcitne prevlake razabiru se pojedinačna kalcitna zrna, koja predstavljaju kalcificiranu staničnu strukturu nekadašnjeg korijena. Na unutrašnjem rubu kalcitnog vijenca nalazi se tanka prevlaka Fe/Mn nodula. Ortična dendritična nodula, desno od rizokonkrecije, sastoji se od nakupine manjih tipičnih nodula, čije dimenzije iznose oko 0,1 mm. Stupanj impregnacije je srednji do visoki. Boja se kreće od smeđe do tamno sme

### 5.2.2.3 Preparat Susak 1/6

Na fotografijama 5.11–5.14 prikazane su nodule koje se nalaze u preparatu Susak 1/6, (interval 67 do 75 cm ispod kontakta les/paleotlo), koji koji je prema Durn i dr. (2018) izuzet iz Bwb3 horizonta crvenog paleotla.

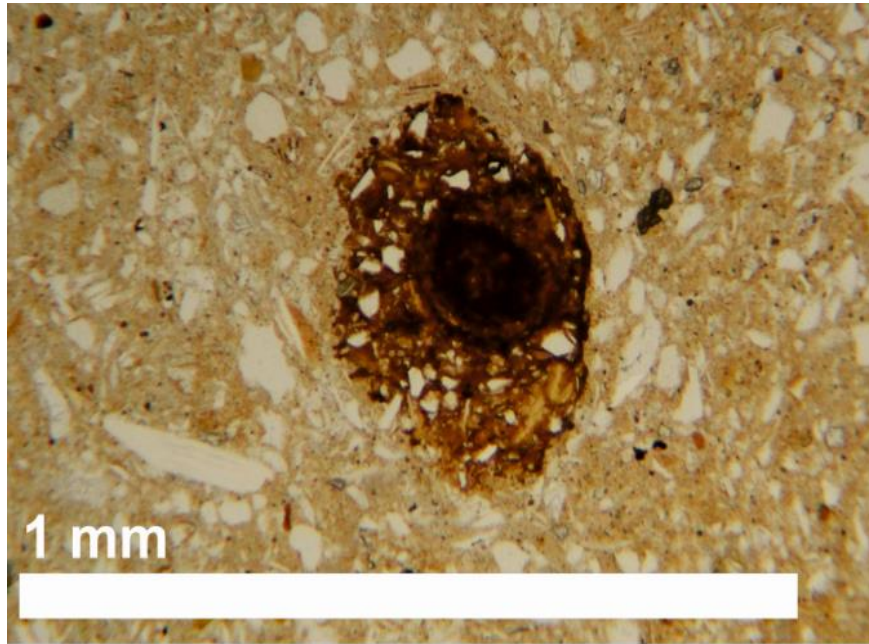


**Slika 5.11** Tri ortične koncentrične nodule. Promjer gornje nodule iznosi 0,18 mm, dok promjer donje dvije nodule iznosi oko 0,35 mm. Stupanj impregnacije triju nodula je srednji, no jasno su vidljivi koncentrični slojevi sa višeg stupnja impregnacije. Boja nodula kreće se od smeđe do tamno smeđe.

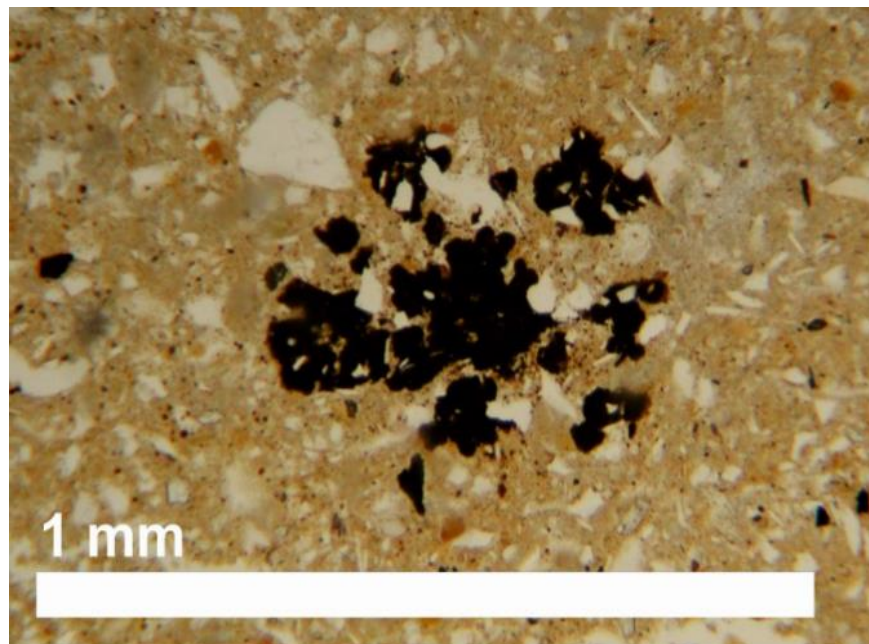


**Slika 5.12** Ortična koncentrična nodula. Promjer nodule iznosi približno 0,5 mm. Nodula je okruglog oblika, sa blago izobličenom donjom stranom. Rubovi nodule su nepravilni. Stupanj impregnacije je visok, no vidljivi su svjetliji slojevi srednjeg stupnja impregnacije. Boja nodule je tamno smeđa do smeđa.





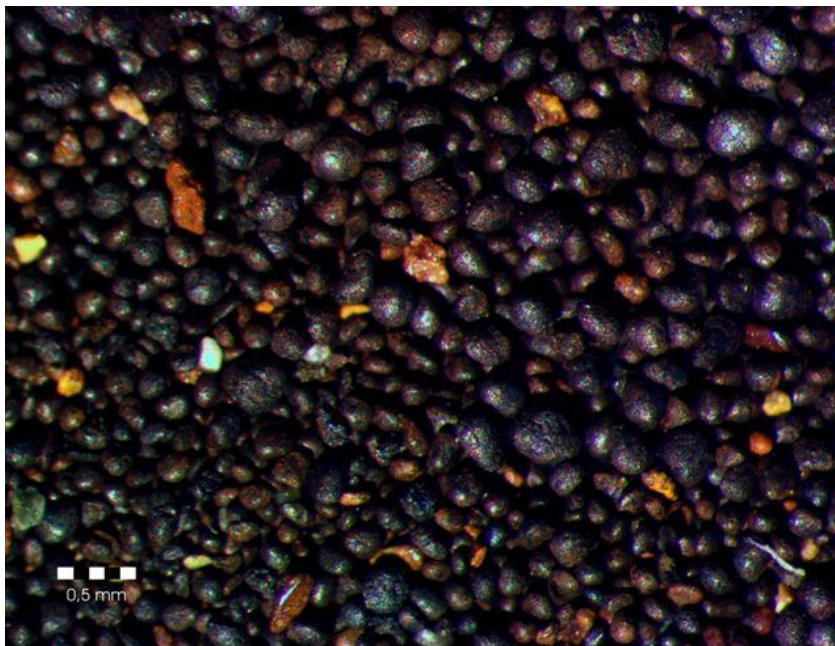
**Slika 5.13** Ortična koncentrična/tipična nodula. Jezgra nodule pokazuje karakteristike koncentrične nodule, dok vanjski dio nodule pokazuje karakteristike tipične nodule. Vanjski dio nodule također sadrži uklopke minerala. Oblik nodule je eliptičan, sa nepravilnim rubovima. Dimenzije iznose 0,3 x 0,5 mm. Stupanj impregnacije visok je u jezgri nodule, no udaljavajući se od jezgre on slabi. Jezgra nodule je tamno smeđe boje, ok je ostatak nodule smeđe boje.



**Slika 5.14** Ortična dendritična nodula. Sastoji se od manjih nodula koje sadrže uklopke subangularnog kvarca. Dimenzije dendritične nodule su približno 0,5 x 0,4 mm. Stupanj impregnacije je visok. Boja nodule je crna.

### 5.2.3 Rezultati izdvajanja nodula s binokularom i Franzovim izodinamskim separatorom

Nakon ispiranja tla vodom i prosijavanja sitom (0,032 mm) i izdvajanja na binokularu (iz frakcije su uklonjena zrna kalcita i kvarca) dobiven je koncentrat Fe/Mn nodula (slika 5.15).

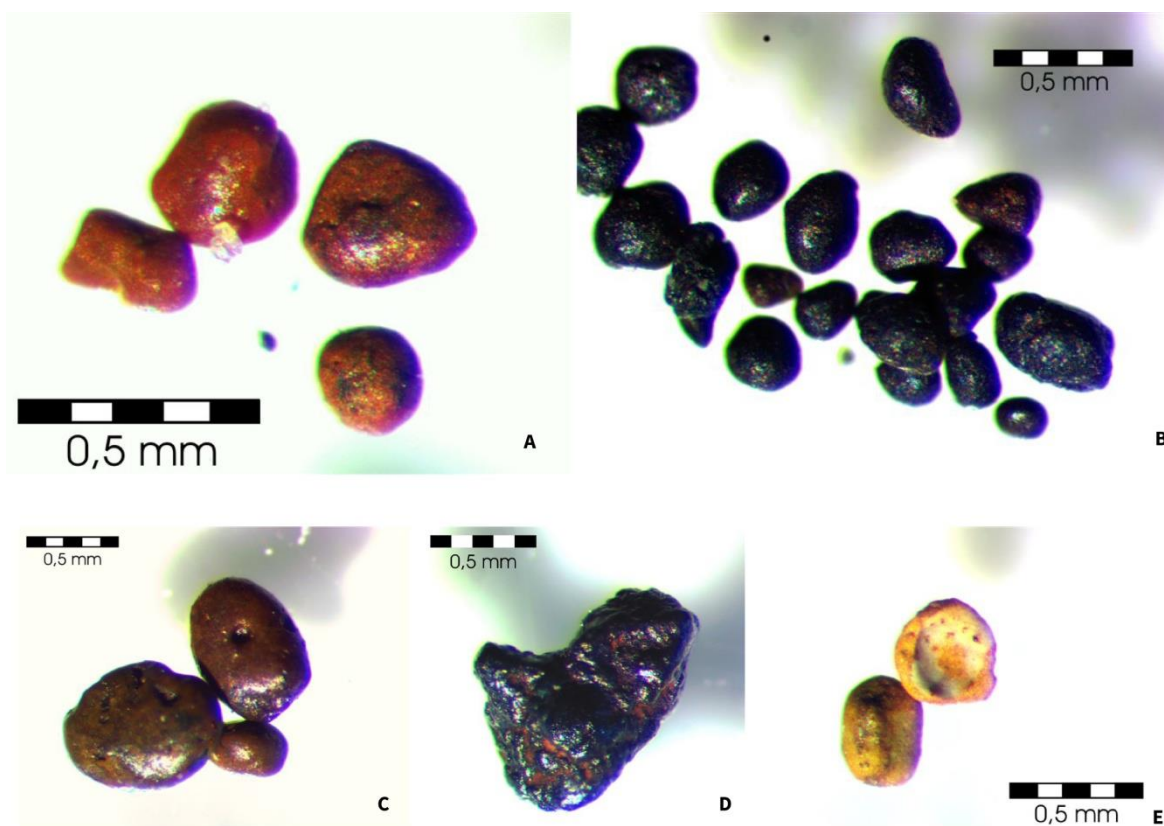


**Slika 5.15** Fe/Mn nodule u frakciji čestica većoj od 0,032 mm. Na slici se zamjećuje nekoliko zaostalih zrna kvarca i kalcita.

Unatoč tome što je korišteno sito od 0,032 mm, na situ su dijelom ostale i sitnije nodule. Nakon izdvajanja binokularom iz koncentrata je pomoću Franzovog izodinamskog separatora separirana magnetska frakcija. Preostale nodule su ponovo promatrane pod binokularom. Temeljem svojih fizičkih/morfoloških karakteristika kao što su: oblik, boja i sjaj nodule izdvojene pod binokularom su podijeljene u nekoliko tipova: crne sjajne nodule, crveno smeđe nodule, nodule boje čokolade, metalno sjajne nodule, te školjkaste nodule (slika 5.16). Na slici nije prikazana magnetska frakcija izdvojena izodinamskim separatorom. Školjaste nodule (slika 5.16 e) nisu se pokazale perspektivnima za daljnje istraživanje, te nisu podvrgnute FESEM/EDXS i XRD analizi.

Crveno smeđe nodule, crne sjajne nodule i nodule čokoladne boje separirane iz koncentrata slične su morfologije: veličina im se kreće u rasponu od približno 0,2 mm do 0,5 mm, izobličeno okruglog oblika su, te imaju dobar stupanj zaobljenosti. Metalno sjajne nodule su nepravilnog oblika, stupanj zaobljenosti im je srednji do dobar, te su veće od 0,5

mm. Školjkaste nodule dijele karakterističan udubljeni oblik, dobre su zaobljenosti, te im veličina ne prelazi 0,5 mm.



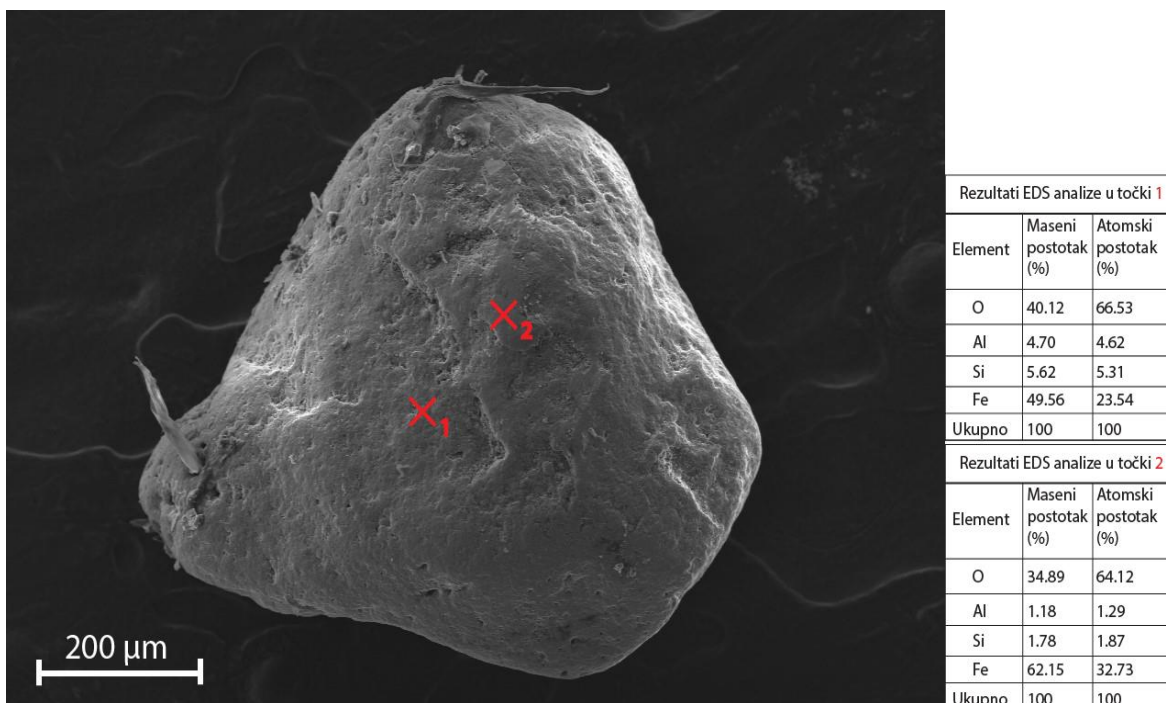
**Slika 5.16** Nodule izdvojene iz koncentrata nakon magnetske separacije. Prikazane su: a) crveno smeđe nodule, b) crne sjajne nodule, c) nodule čokoladne boje, d) metalno sjajne nodule, e) školjkaste nodule.

### 5.3 Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (FESEM) i energijski razlučujuće/disperzivne rendgenske analize (EDXS)

Rezultati FESEM i EDXS analiza omogućili su precizniju kategorizaciju nodula od kategorizacije definirane nakon magnetske separacije i analize pod binokularom, dane u potpoglavlju 5.3. Nodule su sukladno tome podijeljene na slijedeći način: crne sjajne nodule, crveno smeđe nodule, konkreције i magnetična frakcija. Podaci dobiveni SEM i EDS analizama i opis svakog tipa nodula nalaze se u potpoglavljima 5.4.1., 5.4.2., 5.4.3.

### 5.3.1 Crne sjajne nodule

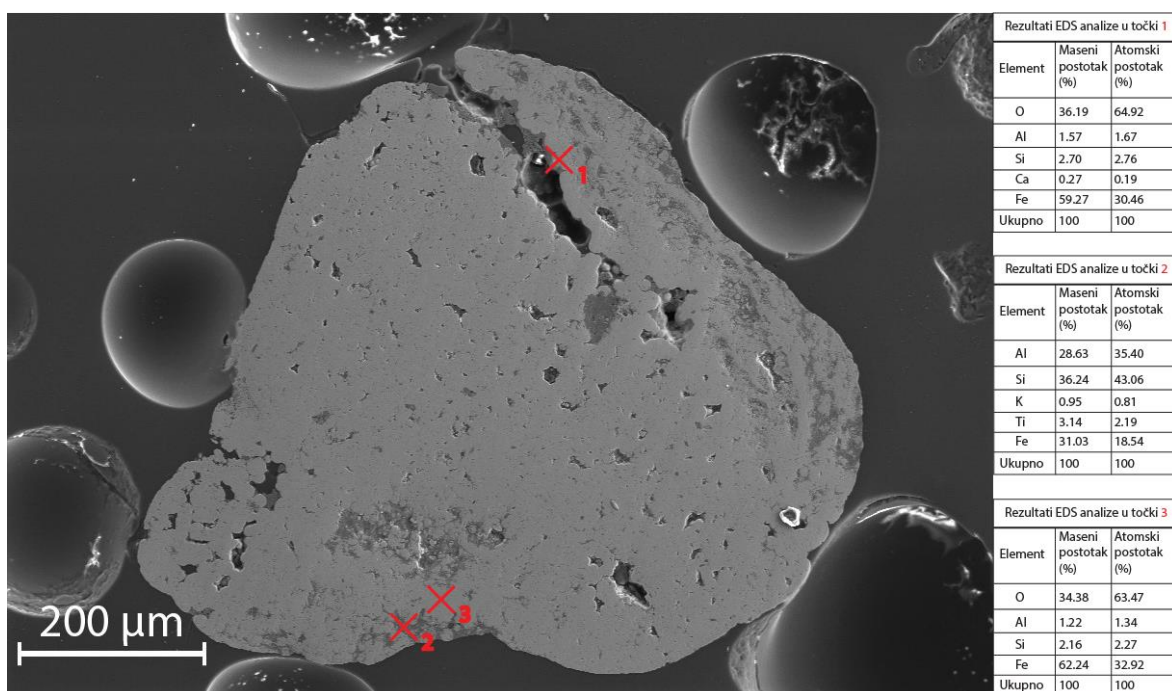
Na slici 5.17 prikazana je crna sjajna nodula sa označenim mjestima na površini (crveni križići) gdje je izvršena EDXS analiza kemijskog sastava. U donjem lijevom kutu prikazano je mjerilo, a s desne strane slike prikazane su tablice sa vrijednostima mjerenja u odgovarajućim točkama. Na gornjoj i lijevoj strani nodule nalaze se vlakna koja nisu uspješno odstranjena tijekom ispiranja. Dijametar nodule iznosi oko 0,7 mm. Oblik je nepravilan do okrugli, zaobljenost je dobra. Površina nodule je jednolična, te je zaglađenost dobra. Temeljem analize površine može se zaključiti kako je nodula izgrađeno od alumosilikata i Fe-oksida.



**Slika 5.17** Crna sjajna nodula s označenim točkama EDXS analize i prikazanim rezultatima mjerenja.

Na slici 5.18 prikazan je presjek nodule sa slike 5.17. Unutrašnjost nodule je masivna sa ravnomjerno distribuiranim porama čije se dimenzije kreću odnekoliko  $\mu\text{m}$  (većina pora) pa do nekoliko stotina  $\mu\text{m}$  (kanal u gornjem djelu nodule). Obzirom na udjel željeza, može se pretpostaviti da je nodula dominantno izgrađena od goethita. Temeljem analize ne može se pouzdano utvrditi jesu li su uz goethit prisutne i druge faze Fe-oksida. Dio pora u noduli ispunjen je mineralnom komponentom koja sadrži Al, Si i K (tamnije zone na slici 5.18; analiza 2), što vjerojatno upućuje na illit. Na toj poziciji utvrđen je

povišen udio Ti. Veća količina tamnog materijala nalazi se na desnom rubu nodule, te je u slabo slojevitoj izmjeni sa svijetlim materijalom.

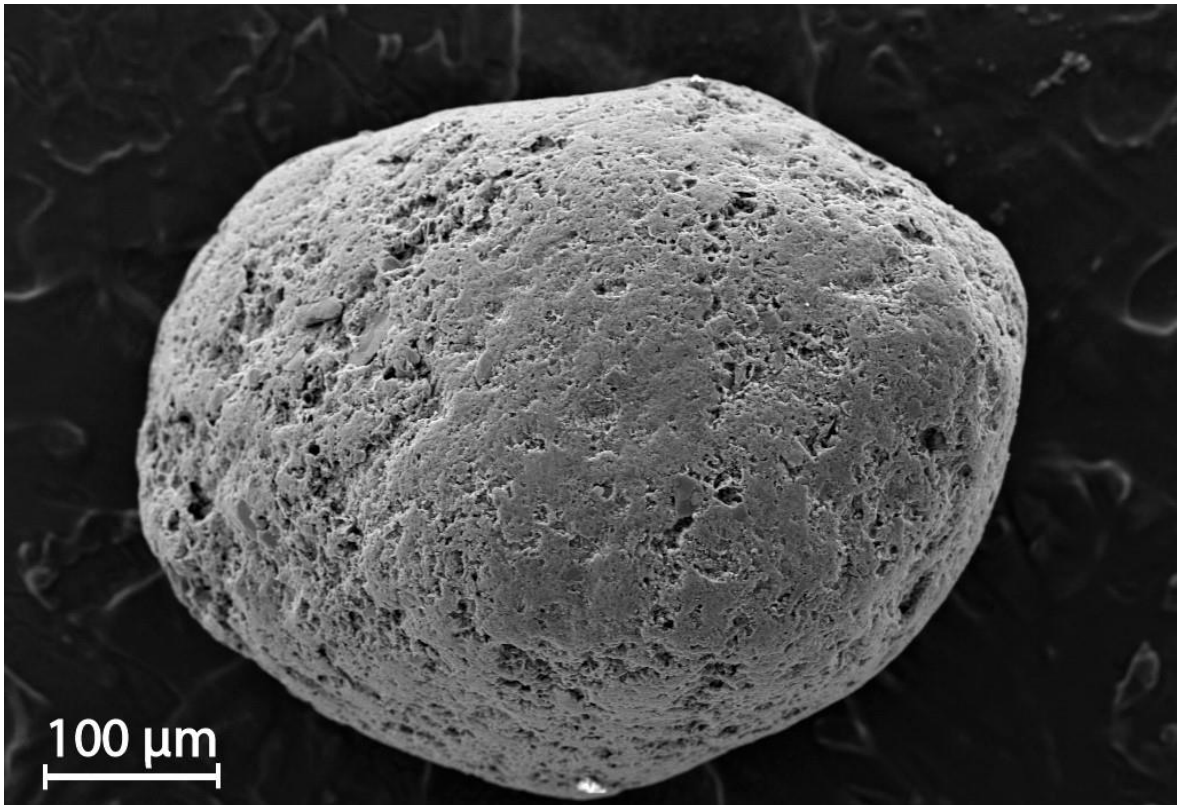


**Slika 5.18** Presjek crne sjajne nodule sa **slike 5.17**. Na slici su također prikazane i točke EDXS analize, te rezultati mjerenja.

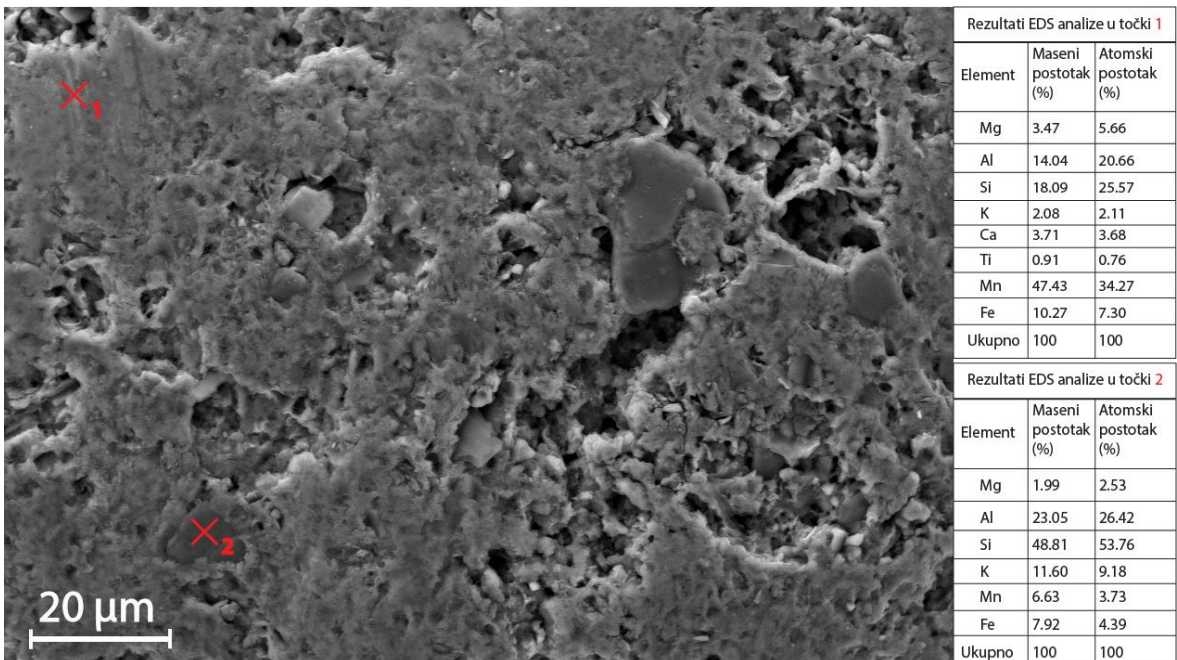
### 5.3.2 Konkrecije

Na slici 5.19 prikazana je konkrecija (koncentrična nodula). Konkrecija je blago deformiranog okruglo oblika. Iznos radijusa nodule je približno 0,2 mm. Zaobljenost nodule je veoma dobra. Na površini nodule nalaze se mnogobrojna mala udubljenja i praznine čije se dimenzije kreću do nekoliko mikrometara, a doprinose hrapavosti površine.

Na slici 5.20 prikazan je uvećani segment površine sa prednje strane nodule. Pod uvećanjem je vidljiv heterogeni materijal koji prekriva površinu konkrecije, a sastoji se od sitne faze manje od 1 µm (točka 1), te mineralnih zrna veličine oko 10 µm (točka 2). Najveći maseni udio u sitnoj fazi pripada manganu, te siliciju i aluminiju, a podređeni elementi su: Fe, Ti, K, Ca, Na. Mineralna zrna bogata su Si, Al i K, dok su Mg, Mn i Fe slabo zastupljeni. Udio kisika nije prikazan u rezultatima mjerenja u obje točke.

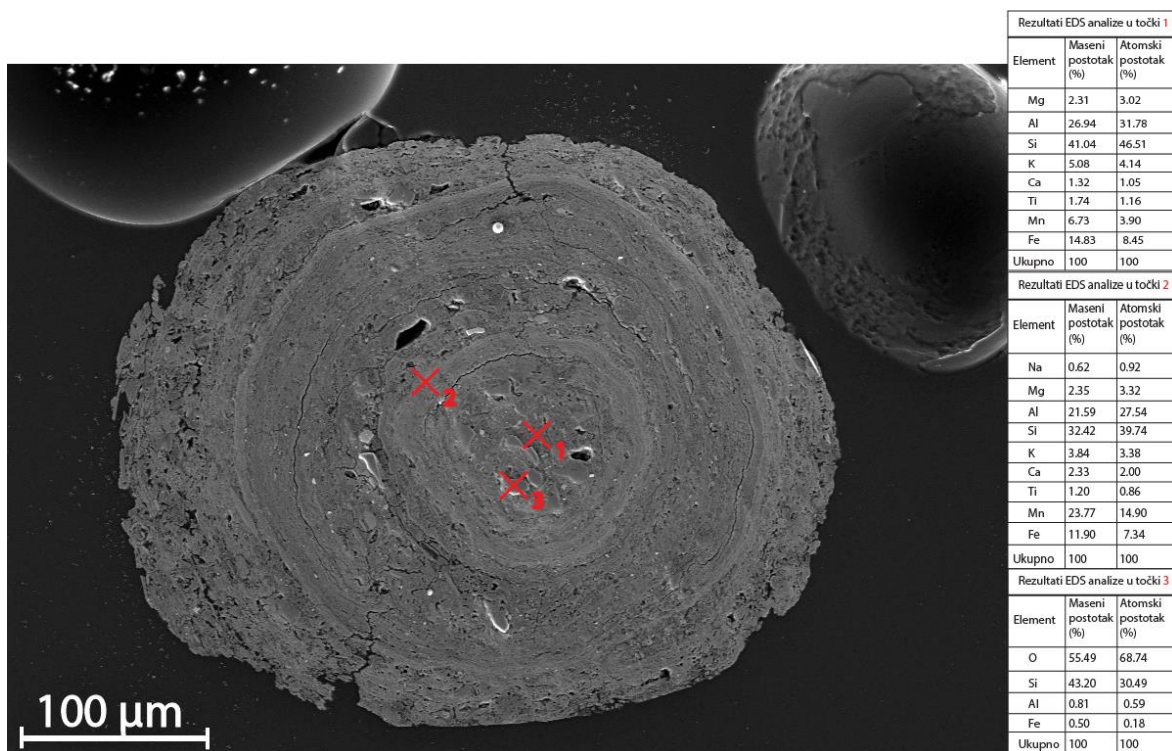


Slika 5.19 Konkrecija iz crvenog paleotla.



Slika 5.20 Uvećani segment konkrecije sa slike 5.19. Označene su točke EDXS mjerenja, te su desno prikazani rezultati.

Presjek konkrecije prikazan je na slici 5.21. U presjeku je dobro vidljiva izmjena tamnih i svijetlih slojeva unutar nodule. Kemijski sastav tamne jezgre nodule (točka 1) i svijetlog sloja koji ju okružuje (točka 2) je gotovo isti, uz izuzetak Na koji nije izmjeren u jezgri nodule. Sličan udio Mg, K, Ca, Ti, je izmjereren u obje točke mjerenja. U točki 1 izmjeren je povišen udio željeza (14,83 %) nad manganom (6,73 %), dok je u točki 2 izmjeren veći udio mangana (23,77 %) nad željezom (11,90 %). Materijal od kojeg je nodula izgrađena vjerojatno se sastoji od minerala glina, te oksida željeza i mangana čija prisutnost daje tamniji, odnosno svijetliji ton boje koncentričnim slojevima. Unutar nodule su vidljiva ukopljena mineralna zrna čije se dimenzije kreću oko 20  $\mu\text{m}$ . Jedno takvo zrno izmjereno je EDS sondom na području jezgre konkrecije, u točki 3, te su rezultati mjerenja pokazali kako se radi o zrnu kvarca.

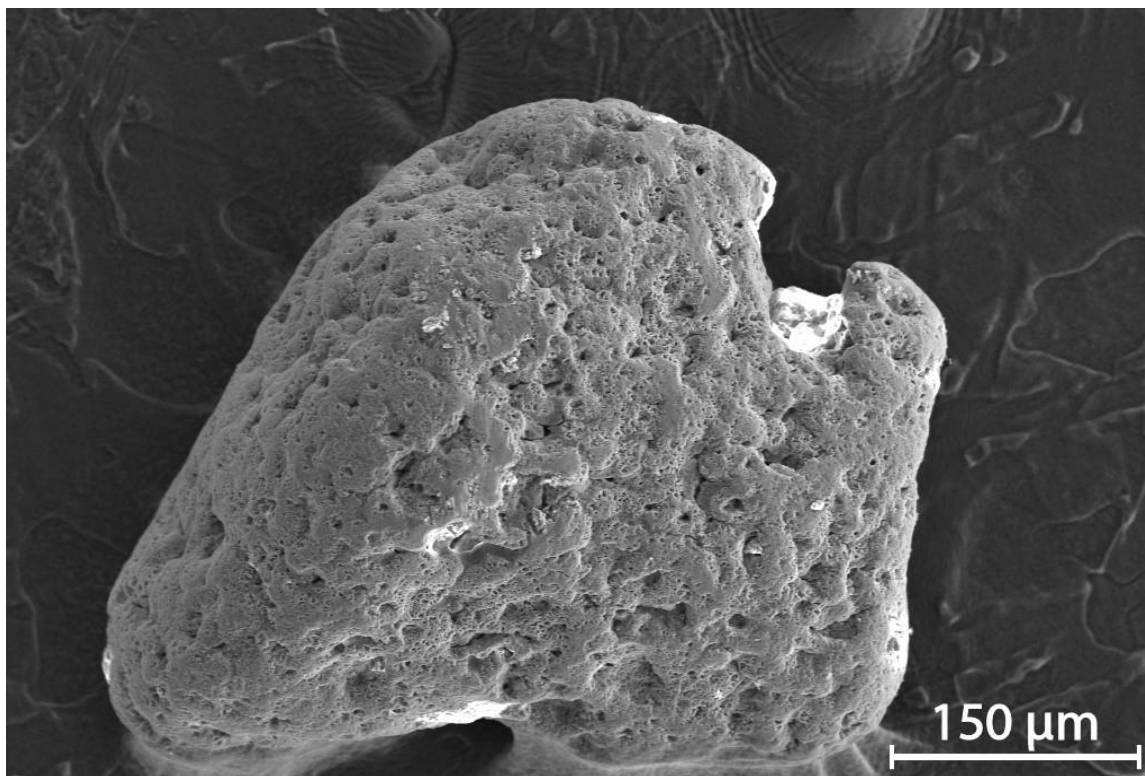


Slika 5.21 Presjek konkrecije sa slike 5.19. Također su označene točke EDXS mjerenja, te su desno prikazani rezultati.

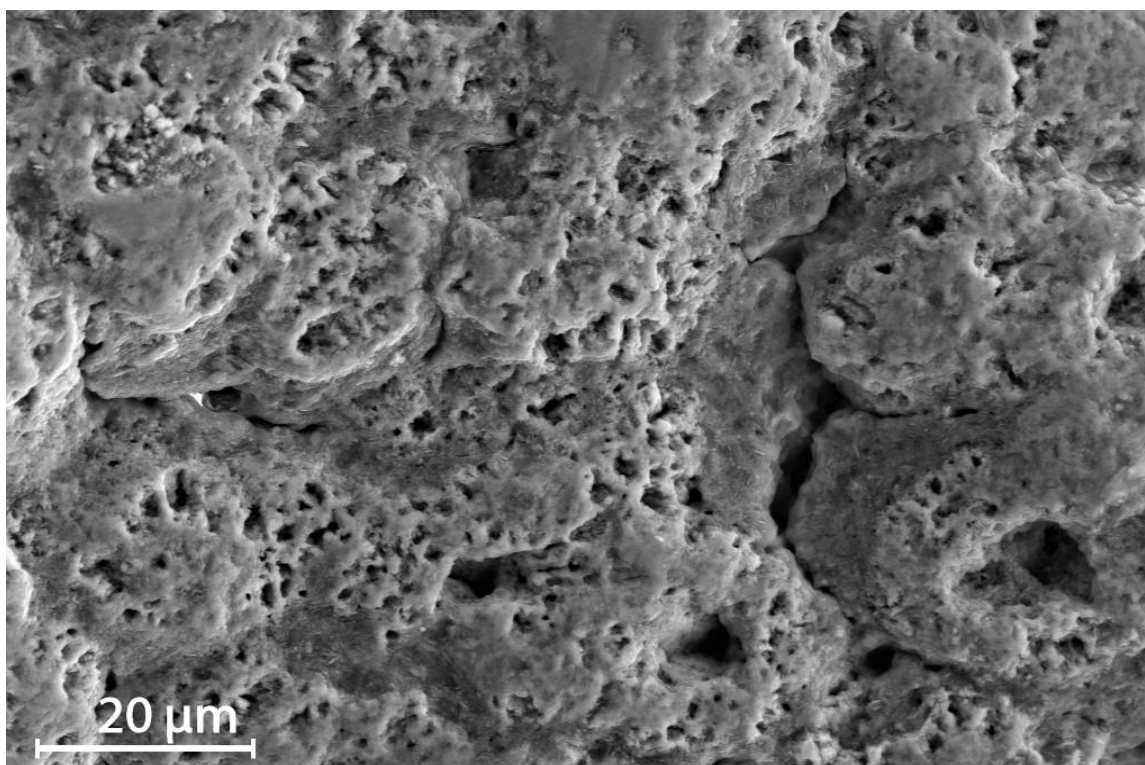
### 5.3.3 Crveno smeđe nodule

Na slici 5.22 prikazana je crveno smeđa nodula. Oblik nodule je nepravilan, a zaobljenost je dobra. Površina nodule je ispunjena udubinama i porama mikronskih dimenzija što utječe na stupanj zaglađenosti površine, koji je nizak. Slika 5.23 prikazuje uvećani segment površine nodule. Na slici se još bolje može uočiti "razvedenost" površine

zbog tisuća malih pora i pukotina čije dimenzije u pravilu ne prelaze 10  $\mu\text{m}$ . Podaci EDXS analize površine crveno sjajnih nodula nisu dostupni.



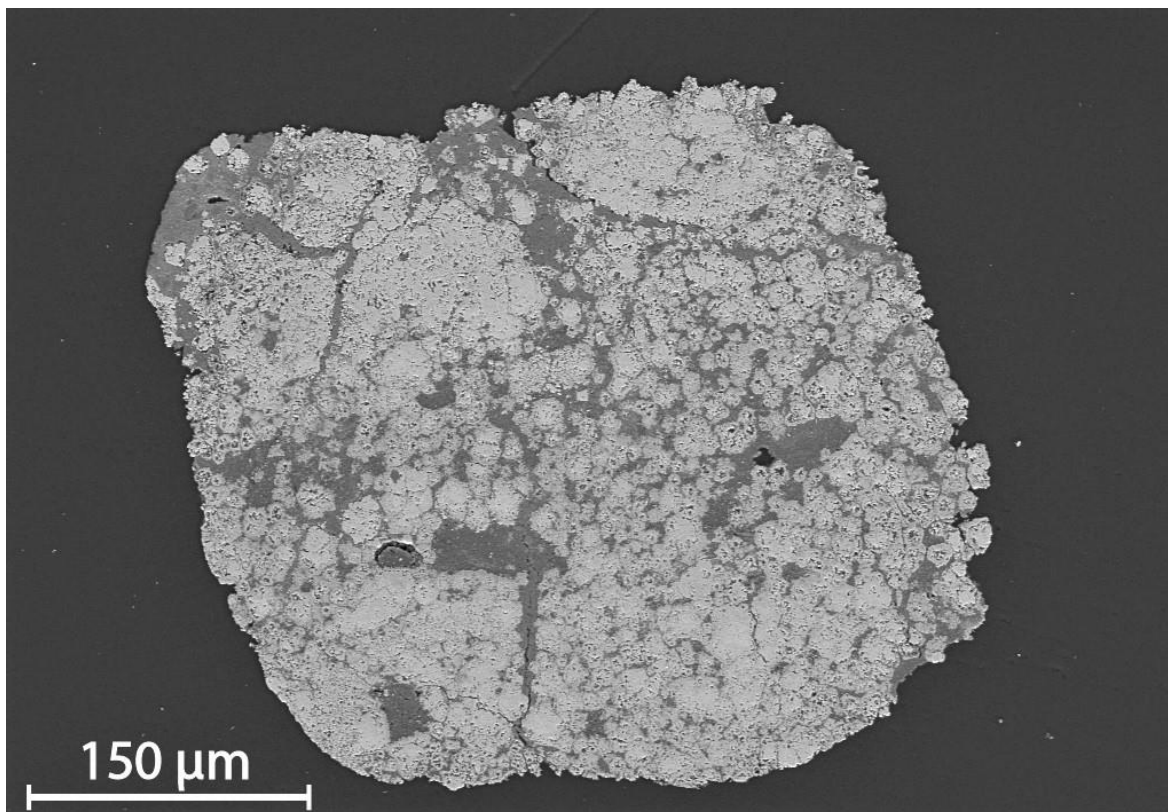
**Slika 5.22** Crvena sjajna nodula.



**Slika 5.23** Uvećani segment površine nodule sa slike 5.22.

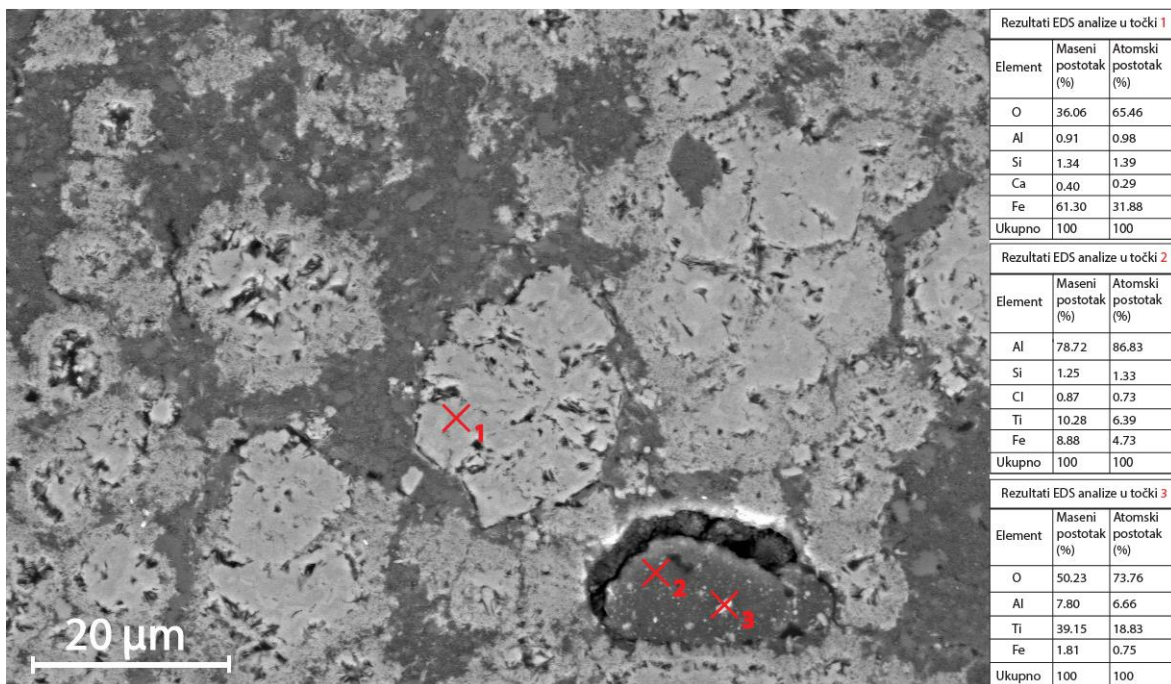


Slika 5.24 prikazuje presjek crveno smeđe nodule sa slike 5.22. U presjeku se vidi kompleksna građa sa vrlo razvijenim sustavom pora koji se proteže cijelim volumenom nodule. Pore su šarolikih oblika (izdužene, izolirane, razgranate) i veličina (od 1 do  $\approx 100 \mu\text{m}$ ). Većina pora je ispunjena materijalom tamne boje u odnosu na okolni, svijetli materijal, no prisutne su i pore bez ispune.



**Slika 5.24** Presjek nodule sa slike 5.22.

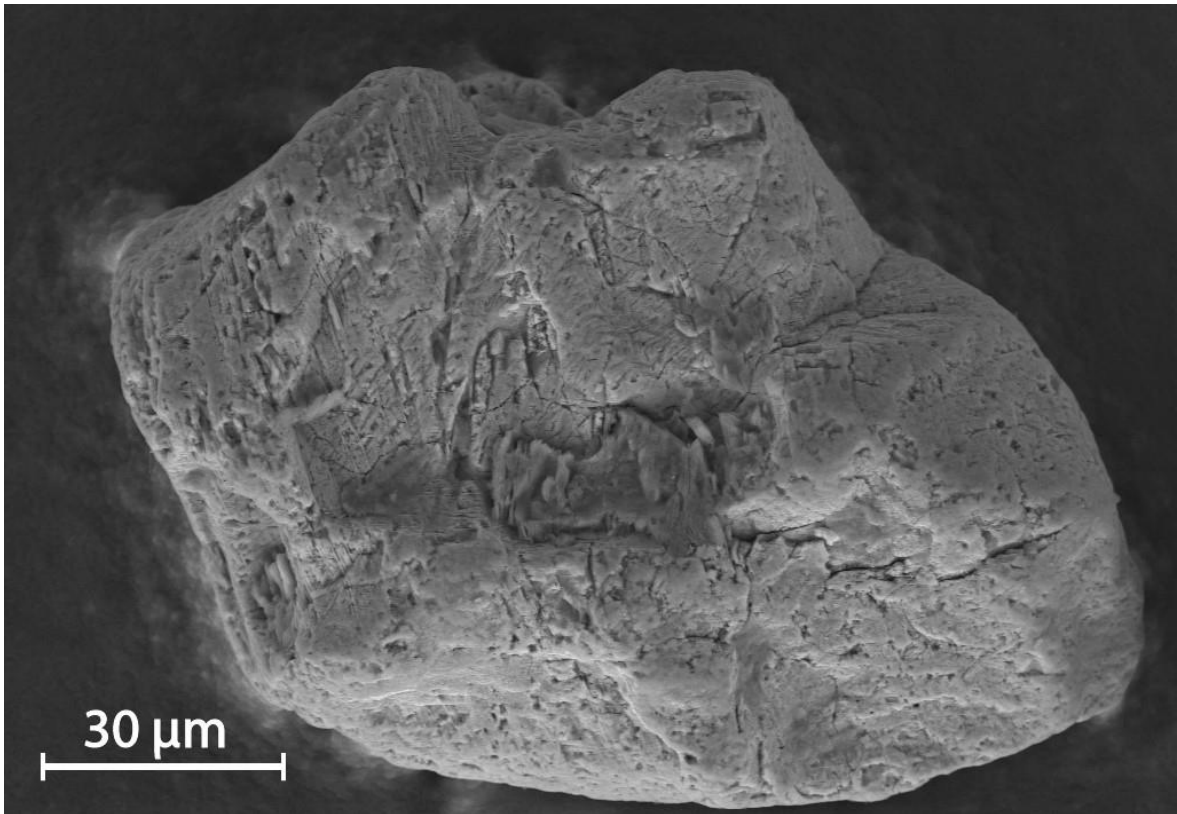
**Slika 5.25** prikazuje uvećani segment presjeka crveno smeđe nodule sa **slike 5.24**. Na slici se nalaze tri točke u kojima je izvršena EDXS analiza, te rezultati provedenih mjerenja. U točki 1 je mjereno kemijski sastav bijelog materijala te dobiveni rezultat indicira kako se radi o željeznom oksidu, vjerojatno goethitu. U rezultatima mjerenja u točki 2 nije prikazan maseni udio kisika u mjenom materijalu. Najveći maseni udio tamnog materijala ispune otpada na Al ( $\approx 79 \%$ ), dok su sporedni elementi Ti (10,28 %) i Fe (8,88 %), što ukazuje da analizirani fragment unutar nodula predstavlja boksit. U točki 3 je izmjereno kemijski sastav bijelog minerala koji se nalazi unutar tamne ispune pora. Najzastupljeniji elementi su Ti sa 33,61 % masenog udjela i O sa 46,54 % masenog udjela što ukazuje na mineral rutil ( $\text{TiO}_2$ ), te potvrđuje prisutnost boksita u noduli.



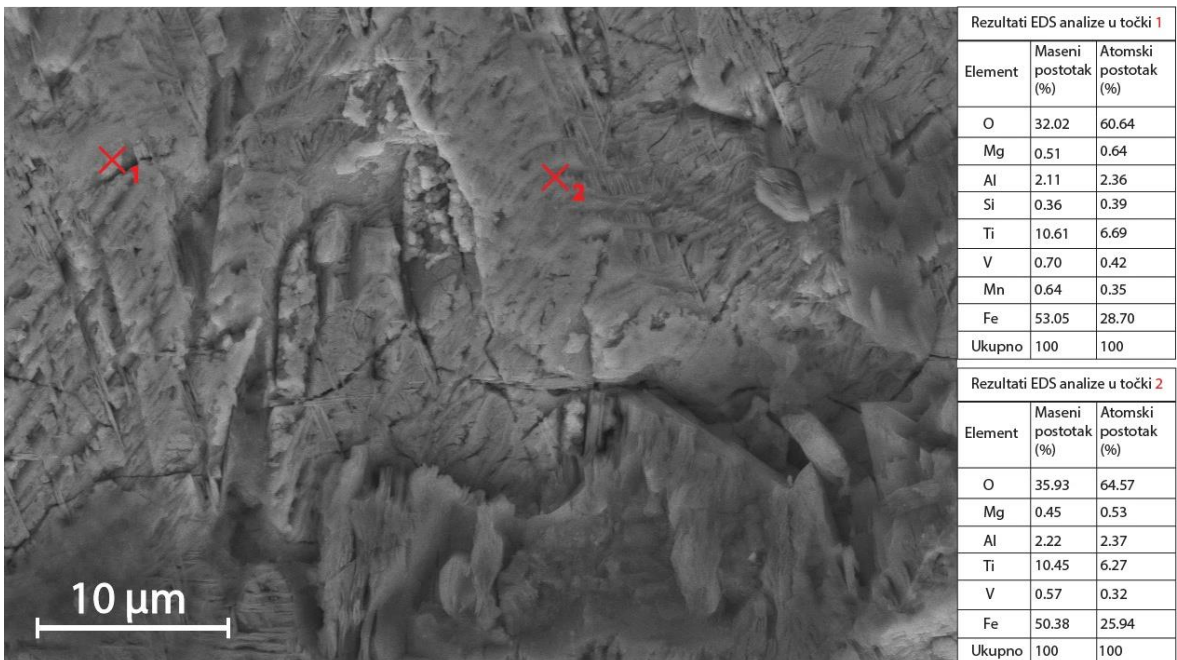
**Slika 5.25** Uvećani segment presjeka sa slike 5.24. Na slici su također prikazane tri točke EDXS analize, te rezultati mjerenja.

### 5.3.4 Magnetična frakcija

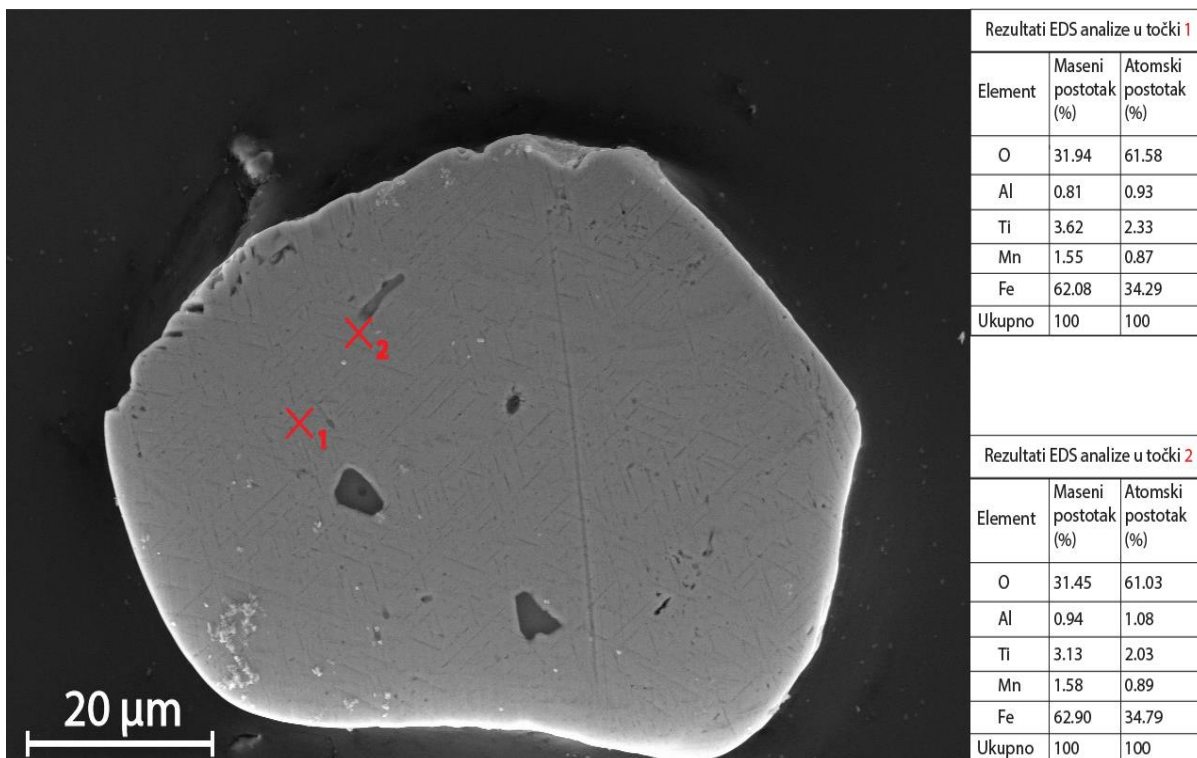
Na slici 5.26 nalazi se magnetično zrno. Oblik zrna je nepravilan i uglati, a zaobljenost je loša. Površina zrna je prekrivena sustavom sitnih pukotina i brazdi. Na slici 5.27 prikazan je uvećani segment površine, te dvije točke u kojima je napravljena EDXS analiza. Rezultati analize u obje točke ukazuju na to kako su željezovi oksidi dominantne mineralne faze površine zrna. Uz Fe, zrno sadrži puno Ti (više od 10 mas. %) i V. Slika 5.28 prikazuje presjek magnetičnog zrna, gdje je vidljiva jednolična, masivna građa unutrašnjosti zrna, sa nekoliko naizgled praznih pora dimenzija približno 10 µm, te je vidljivo da se radi o zrnu masivne građe unutar kojeg se izdvajaju lamele. Pretpostavljamo da zrno predstavlja magnetit unutar kojega su izdvojene lamele ilmenita, na što ukazuje povišen sadržaj Ti.



Slika 5.26 Magnetično zrno.

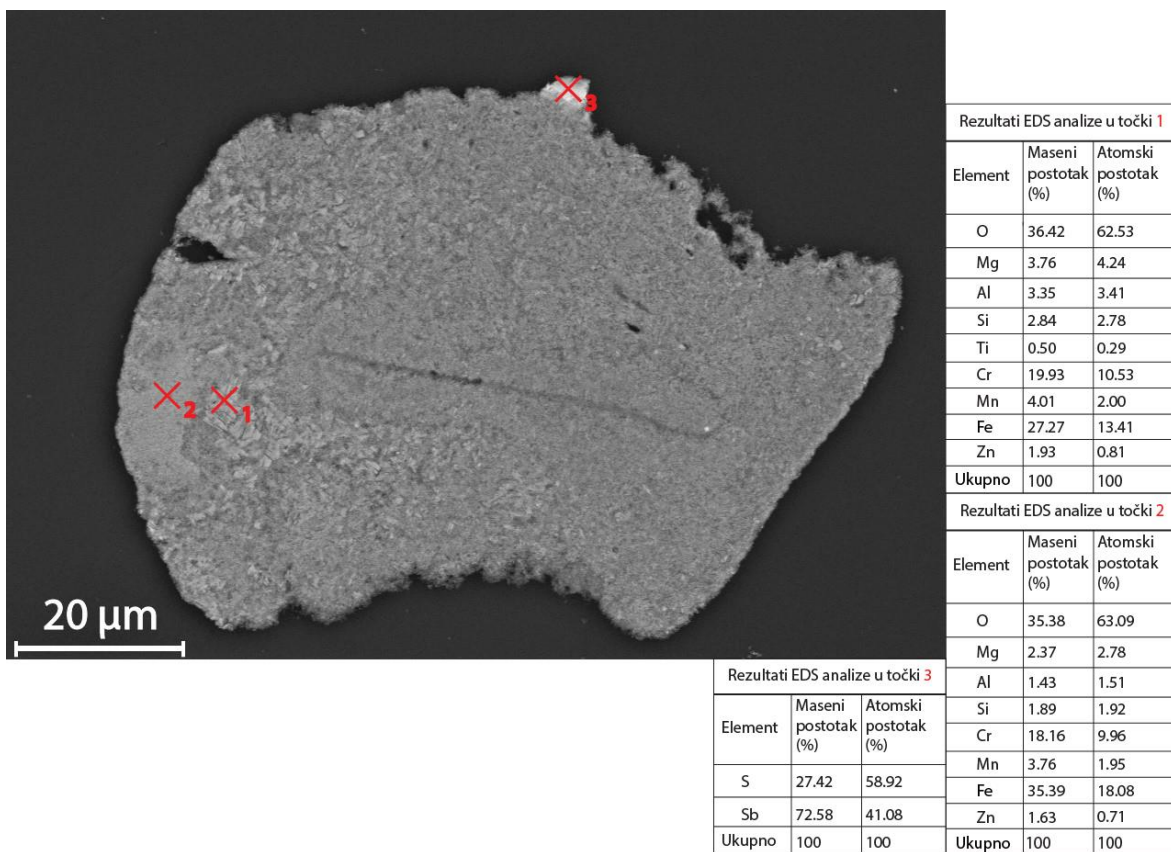


Slika 5.27 Uvećani segment površine magnetičnog zrna sa slike 5.26. Također su prikazane točke EDXS analiza i rezultati mjerenja.



**Slika 5.28** Presjek magnetskog zrna sa slike 5.26. Na slici su označene dvije točke EDS mjerenja, te se pored slike nalaze rezultati provedenih mjerenja.

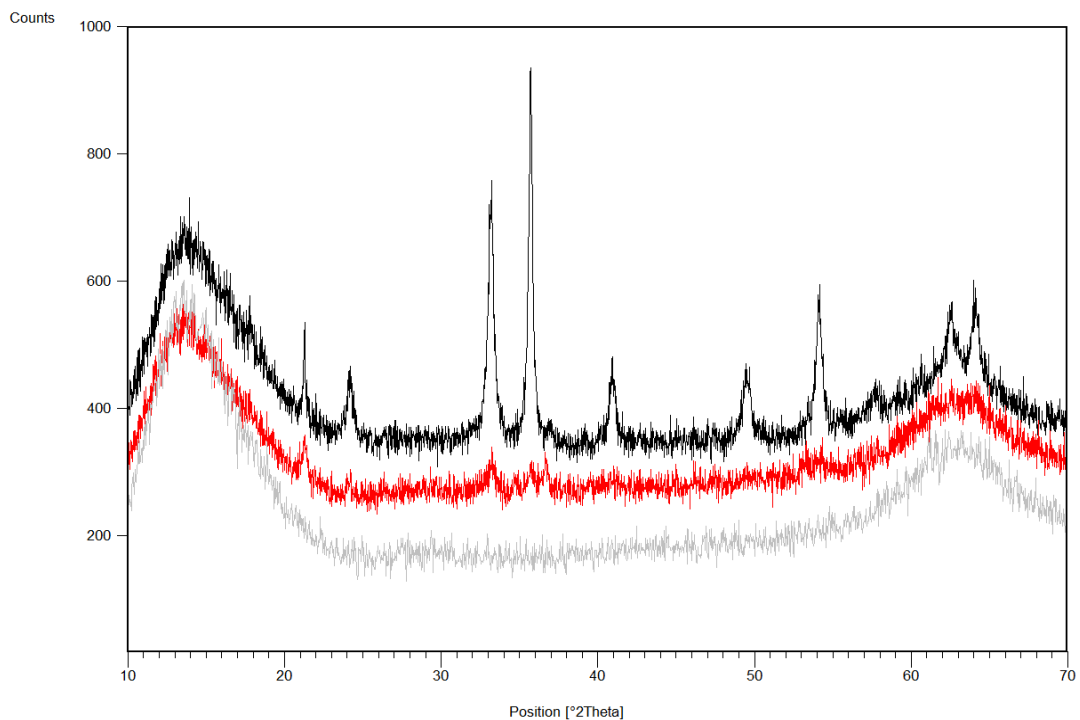
Na slici 5.29 prikazan je presjek još jednog magnetskog zrna sa točkama EDXS mjerenja. HFSEM slika cjelovitog zrna sa podacima EDXS analize na žalost nisu dostupni. Iz presjeka zrna se vidi kako je ono imalo nepravilan oblik, te su mu dimenzije iznosile 0,15 x 0,1 mm. EDXS mjerenja obavljena su u tri točke na površini presjeka. Rezultati mjerenja u točki 1 i 2 pokazuju sličan kemijski sastav, te na temelju masenog udjela elemenata zaključeno je kako se radi o krom-spinelu. Uz Fe, Cr i O u točkama je još izmjerena prisutnost Mg, Al, Si, Ti, Mn i Zn. krom spinelu. U točki 3 izmjeren je kemijski sastav omanjeg svijetlog zrna pridruženog glavnom zrnju. Izmjeren kemijski sastav odgovara sulfidnom mineralu, antimonitu ( $Sb_2S_3$ ).



Slika 5.29 Presjek magnetičnog zrna. Na slici su također označene tri točke EDS mjerenja. Rezultati mjerenja nalaze desno od slike.

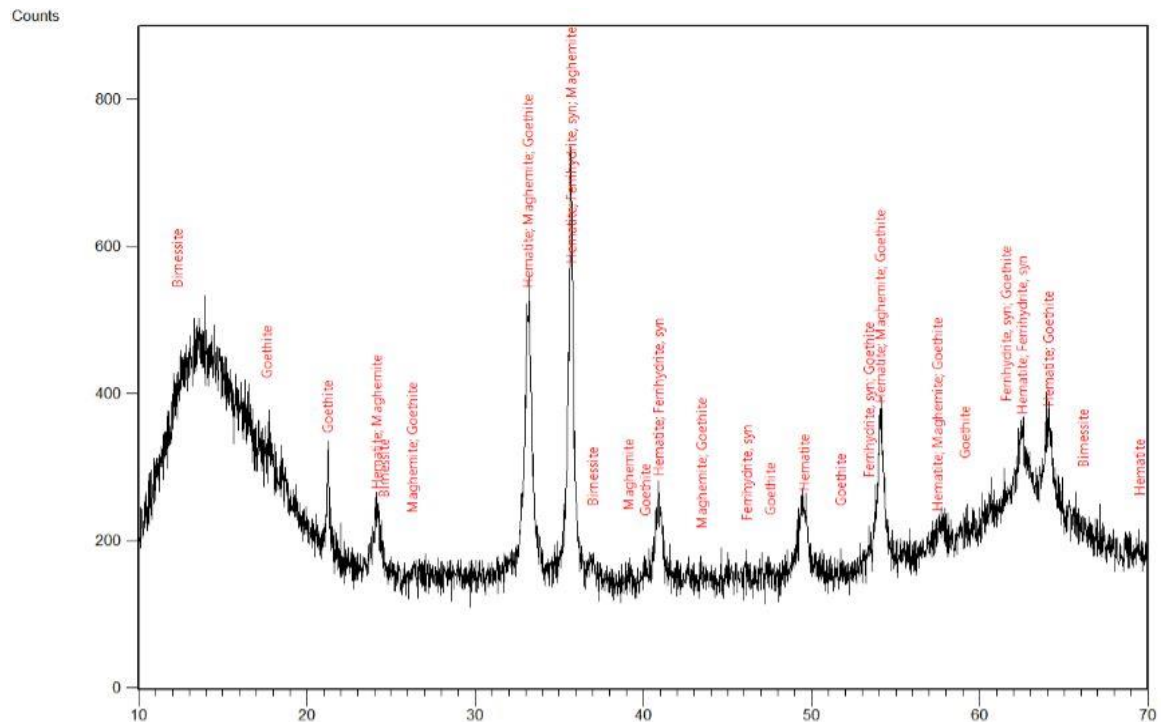
## 5.4 Rezultati rendgenske difrakcije na prahu

Primjenom rendgenske difrakcije na prahu snimljena su četiri uzorka i to: 1) crne sjajne nodule, 2) smeđe-crvene nodule, 3) kongrecije, 4) magnetična zrna. Svaki uzorak sastojao se od desetak nodula/zrna/kongrecija koje su smrvljene u prah. Zbog izuzetno male količine uzorka, površina silicijske pločice nije bila u potpunosti pokrivena pa je i bilo za očekivati da će se na difrakcijskim slikama jasno isticati karakteristični široki difrakcijski maksimumi silicijske pločice (slika 5.30). Na slici 5.30 prikazane su difrakcijske slike crnih sjajnih nodula, crveno-smeđih nodula i silicijske pločice. Iz navedenih slika razvidno je da u odnosu na crveno-smeđenodule, crne sjajne nodule sadrže više dobro kristaliziranih mineralnih faza.

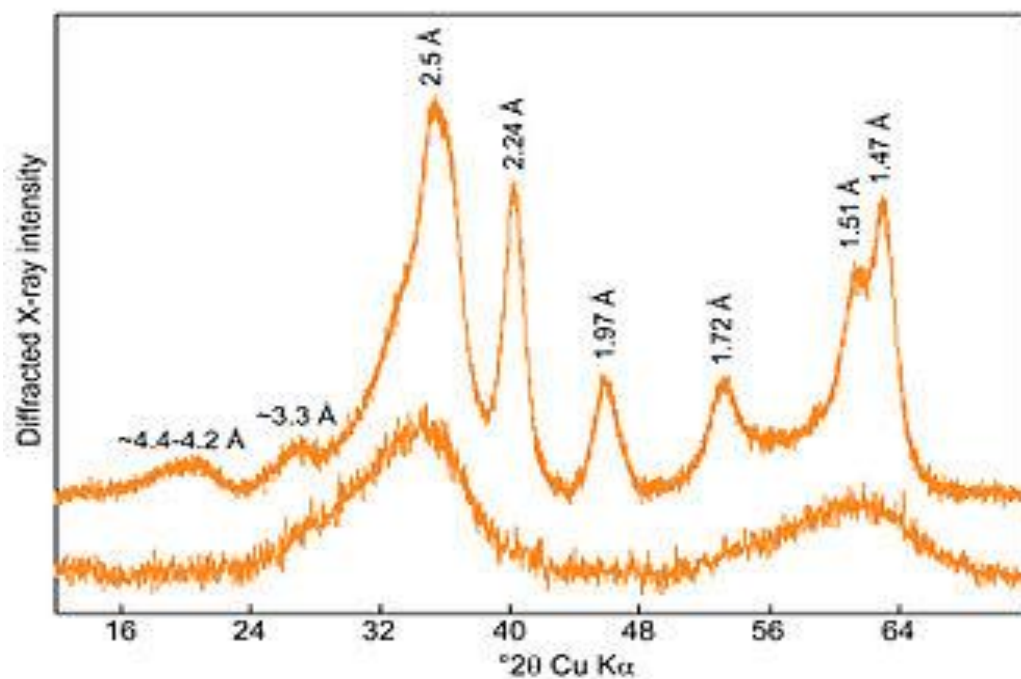


**Slika 5.30** Difrakcijske slike crnih sjajnih nodula (linija crne boje), crveno-smeđih nodula (linija crvene boje) i silicijske pločice (linija sive boje). Dva široka difrakcijska maksimuma (od 8 do 23 i 56 do 70 u  $^{\circ}\Theta$ ) na liniji sive boje potječu od silicijske pločice.

Glavne mineralne faze u crnim sjajnim nodulama su getit i hematit, a sporedne mineralne faze su ferihidrit, maghemit i birnesit (slika 5.31). Uočava se da su getit i hematit dobro kristalizirani. Crne sjajne nodule dominantno su izgrađene od željezovih oksida (goethit, hematit, ferihidrit i maghemit), a kao sporednu komponentu sadrže manganov oksid (birnesit). Obzirom na karakteristične difrakcijske maksimume može se zaključiti da ferihidrit odgovara tipu ferihidrita sa 6 difrakcijskih maksimuma (*eng: 6-line ferrihydrite*), a ne ferihidritu s dva široka difrakcijska maksimuma (*eng: 2-line ferrihydrite*), a što je prikazano na slici 5.32.



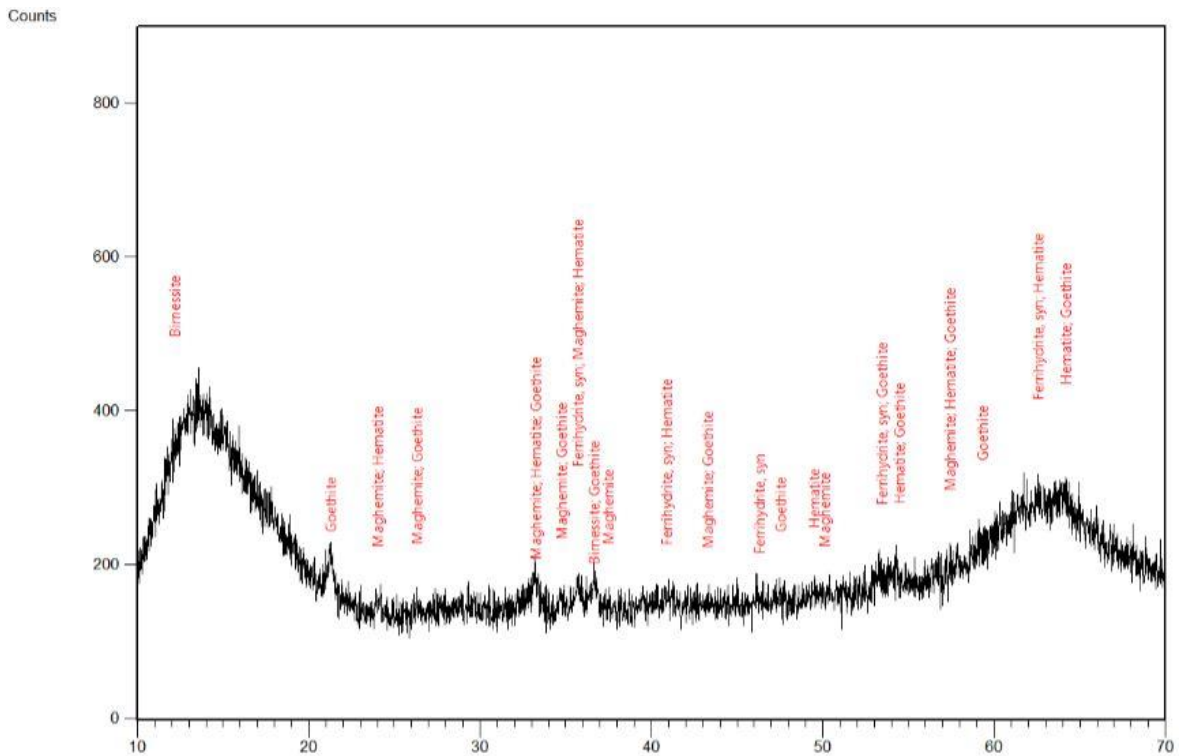
Slika 5.31 Difrakcijska slika crnih sjajnih nodula. Označene mineralne faze su goethit, hematit, ferihidrit, maghemit i birnesit.



Slika 5.32 Difrakcijske slike dva tipa ferihidrita. Gornja linija predstavlja 6-line ferihidrit, a donja linija predstavlja 2-line ferihidrit ([Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD\\_6Fh\\_%2B\\_2Fh.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD_6Fh_%2B_2Fh.jpg))

Crveno-smeđe nodule također su izgrađene od goethita, hematita, ferihidrita, maghemita i birnesita (Slika 5.33). Obzirom na širinu i visinu glavnih difrakcijskih maksimuma uočava se da su getit i hematit slabije kristalizirani od onih u crnim sjajnim

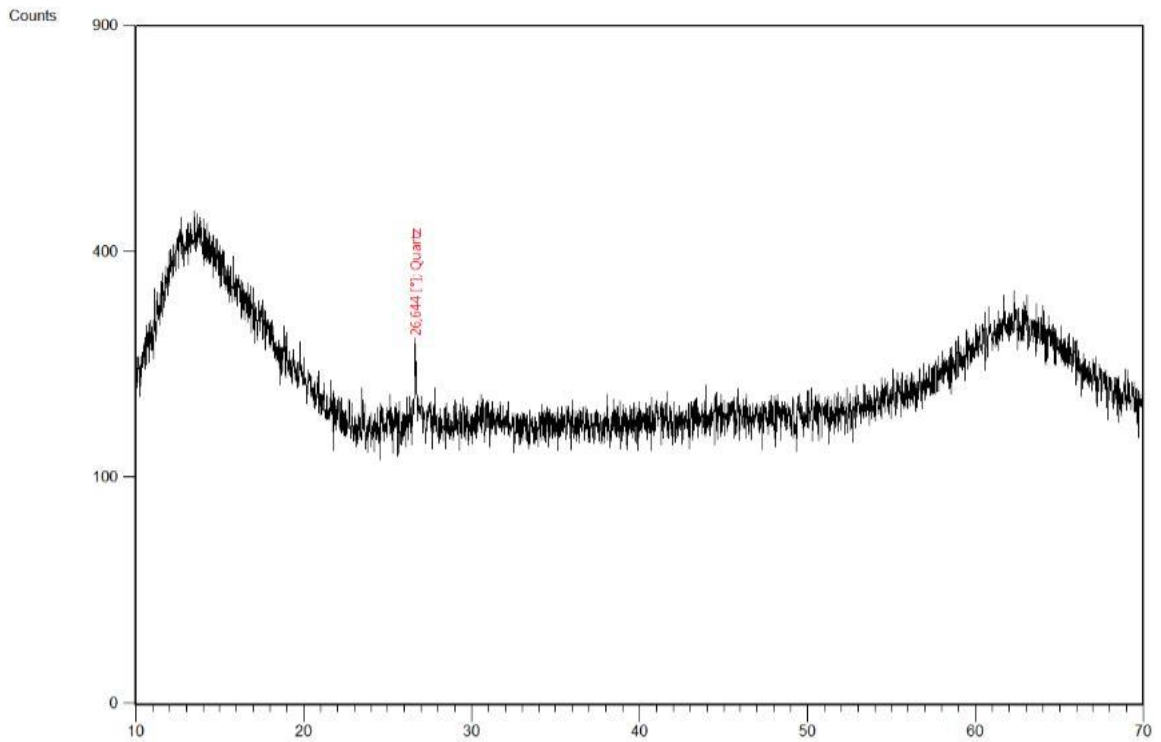
nodulama. Također je razvidno da njihovi udjeli nisu predominantni kako je to bilo u crnim sjajnim nodulama. Prema tome se može zaključiti da su crveno-smeđe nodule također dominantno izgrađene od željezovih oksida (goethit, hematit, ferihidrit i maghemit), a kao sporednu komponentu sadrže manganov oksid (birnesit). Razlika u odnosu na crne sjajne nodule je u tome što sadrže manje goethita i hematita (dakle relativno više ferihidrita/maghemita) koji su ujedno i slabije kristalizirani.



**Slika 5.33** Difrakcijska slika crveno-smeđih nodula. Označene mineralne faze su goethit, hematit, ferihidrit, maghemit i birnesit.

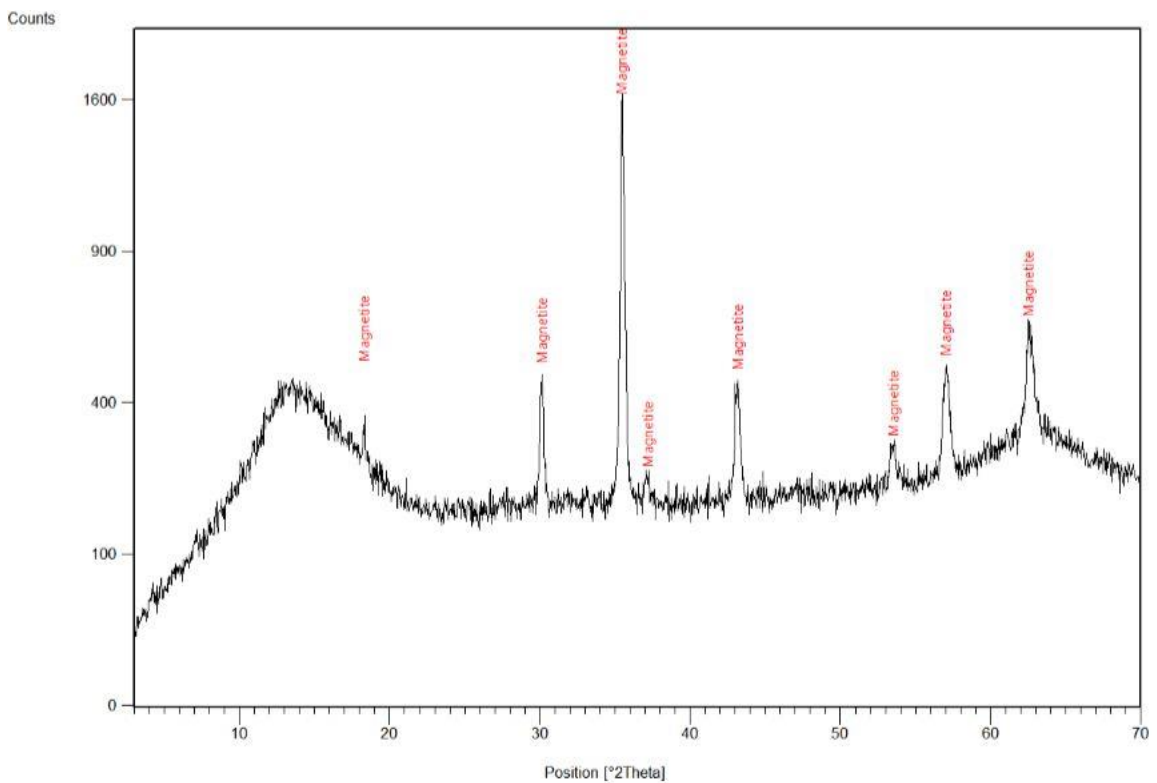
Na slici 5.34 prikazana je difrakcijska slika konkrekcija. Na slici su razvidni široki difrakcijski maksimumi silicijske pločice i najjači difrakcijski maksimum od kvarca. Iako su analize primjenom polarizacijskog i pretražnog mikroskopa pokazale da se radi o željezovim i manganovim konkrekcijama, razvidno je da su udjeli željezovih i manganovih oksida ispod razine detekcije difrakcijske analize. Uz navedeni, uzroci mogu biti i slijedeći: 1) mala količina uzorka i 2) mineralne faze željezovih i manganovih oksida su vrlo slabo kristalizirane.





Slika 5.34 Difrakcijska slika konkrecija. Označena mineralna faza je kvarc

Na slici 5.35 prikazana je difrakcijska slika magnetičnih zrna. Mineralni sastav sastoji se od magnetita.



Slika 5.35 Difrakcijska slika magnetičnih zrna. Označena mineralna faza je magnetit.

## 6. DISKUSIJA

Prema Durn i dr. 2018, pleotlo u kojem se nalaze istraživane nodule nastalo je za vrijeme OIS 7<sup>1</sup>. Crveno paleotlo stoga potječe iz lesa taloženog za vrijeme prethodnog glacijalnog maksimuma Riss, što potvrđuju rezultati analize mineraloškog sastava frakcije < 2 mm (tablica 5.3) i semikvantitativne analize frakcije < 2 μm (tablica 5.4), no nije isključena mogućnost da su dio matičnog supstrata također bila starija tla, koja su već postojala na površini krednih naslaga.

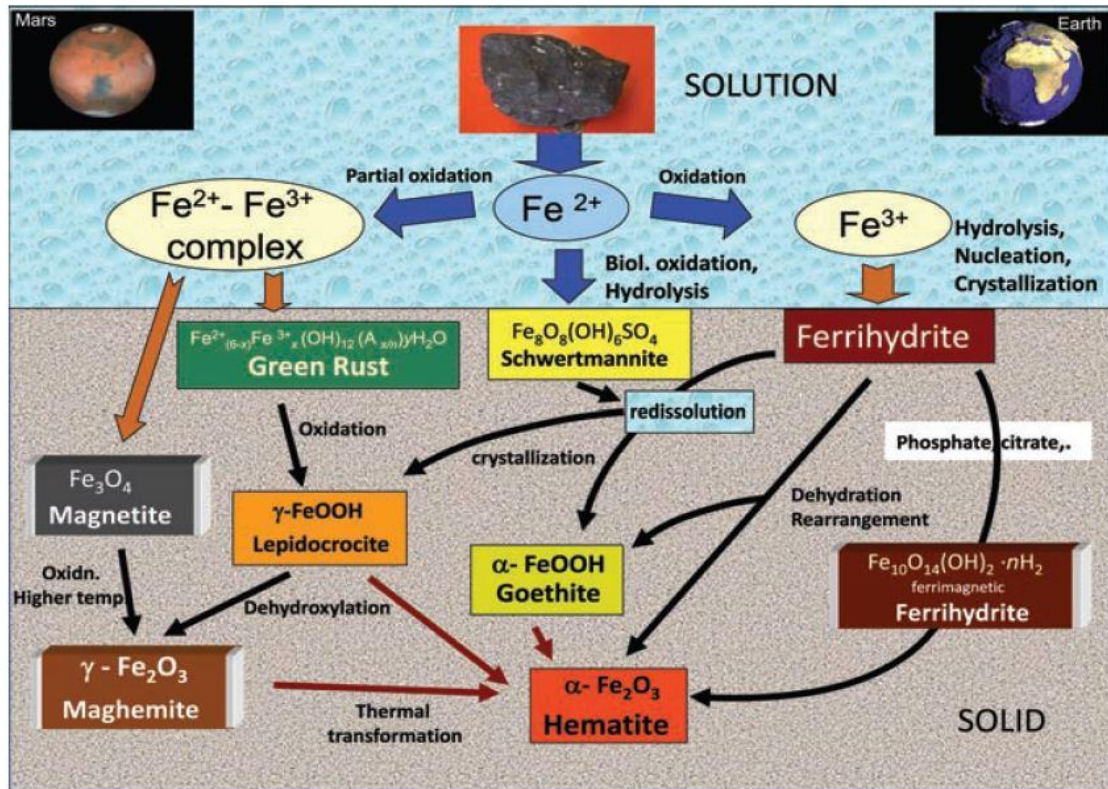
Paleotlo je prema Durn i dr. (2018) klasificirano kao Hypereutric Chromic Cambisol (Episiltic, Endoloamic). Prisutnost ispranih karbonata u paleotlu (kalcitne rizokonkrecije, slika 5.10) je izuzeta prilikom klasifikacije, s obzirom da je karbonat u paleotlo dospio otapanjem iz nadležćih naslaga lesa. Crvenkasto-smeđa boja (7.5 YR) tla upućuje na procese trošenja: braunifikaciju i rubifikaciju. U tlu se nalaze Fe/Mn i kalcitne pedološke tvorevine koje čine mikrostrukturu tla kompleksnom. Pedotvorevine većinom zapunjavaju porne prostore u tlu, zbog čega su neispunjene praznine u tlu rijetke. Sekundarni kalcit u crvenom paleotlu nalazi se u obliku nodula, prevlaka, hipo prevlaka, ispunjenja. Dominantna forma kalcita u profilu je mikrit, mikrokristalinski kalcit. Sparit, odnosno kristalinski kalcit, se u profilu nalazi unutar praznina.

Naročito brojne Fe/Mn nodule su redoksimorfnog postanka. Nodule su ortične i disortične vrste, a opaženi tipovi nodula su sukladno podjeli prema Stoops (2003): impregnacijski tip nodule, tipični tip nodule, koncentrični tip nodule, agregatni (dendritični) tip nodule, te mješoviti tip koji pokazuje karakteristike više tipova nodula. Nastale su zbog opetovane izmjene suhih i vlažnih uvjeta uslijed pada i rasta razine podzemne vode, tijekom i nakon nastanka paleotla. Nodule uočene u paleotlu su in-situ postanka, ili pretaložene. Svim uočenim nodulama zajednički je srednji do visok stupanj impregnacije Fe/Mn oksidima. Većina nodula sadrži uklopljena mineralna zrna (kvarc, tinjci, fragmenti boksita, itd.) koja su bila centri nukleacije i rasta nodule, ili su jednostavno uklopljena i zatim sljepljena Fe/Mn oksidima. Nalaz fragmenata boksita potvrđuje pretpostavku Durn i dr. (2018) da su dio matičnog supstrata također bila starija tla, koja su već postojala na površini krednih naslaga. Mineraloška sličnost unutrašnjosti

---

<sup>1</sup> OIS –*Ocean isotope stage*; predstavlja oscilirajuće hladne i tople periode u kontekstu paleoklime. Podatci o izotopima kisika O<sub>16</sub> i O<sub>18</sub> dobiveni su bušenjem dubokih morskih jezgri. OIS 7 odgovara razdoblju toplog interglacijalnog perioda (interglacijal Mindel-Riss, nomenklatura za alpsku regiju) prije otprilike 225 tisuća godina.

nodule sa okolnim agregatom tla je prema Lichtfouse (2012) i Manceau i dr. (2003) znak in-situ formacije nodule, ili pretaložavanja nodule u neposrednoj blizini nastanka (ta tvrdnja doduše nije nužno pravilo, obzirom da smo u mineraloškom preparatu Susak 1/2 uočili ortičnu tipičnu nodulu koja je nastala zapunjavanjem pornog prostora Fe/Mn



Slika 6.1 Formacija i transformacija željezovih oksida u površinskim uvjetima (Barron i Tórrrent, 2013)

oksidima, te ne sadrži uklopke mineralnih zrna i okolnog materijala, slika 5.3). Do dislokacije i pretaložavanja nodula je moglo doći uslijed bioturbacije, ili bubrenja smektitnih glina u paleotlu.

Prema Barron i Torrent (2013), najbrojniji pedogeni željezovi oksidi su: goethit > hematit ≥ ferihidrit > lepidokrokrit > švertmanit, te 2 do 4 ovih mineralnih faza često koegzistiraju u tlu. Uz navedene minerale se u tlima pojavljuje i magnetit, koji je najčešće litogeni. Naša mineraloška analiza potvrdila je prethodno navedenu tvrdnju, te pokazala kako se nodule predominantno sastoje od željezovih oksida: goethita, hematita, ferihidrita i maghemita, te manganovog oksida birnesita (vidi podpoglavlje 5.5). Koegzistiranje ovih mineralnih faza željeza čini kompleksan sustav koji se može tumačiti pomoću slike 6.1 na kojoj su prikazane faze željezovih oksida u prirodi i mehanizmi njihove transformacije.

Redisolucija, dehidracija i ponovna rekristalizacija iz metastabilnih minerala ferihidrita i maghemita u krajnje termodinamički stabilne mineralne faze, goethit i hematit, najčešći su mehanizmi transformacije željezovih oksida pri površinskim uvjetima. Alterirajući vlažni i suhi ciklusi, te sukladne fluktuacije u Eh/pH uvjetima u tlu pogoduju stvaranju koncentrične teksture nodule, jer svaki prsten predstavlja precipitaciju otopljene komponente pri povoljnim lokalnim kemijskim uvjetima, a uzimajući u obzir brojnost koncentričnih nodula se može zaključiti kako su upravo te fluktuacije Eh/pH uvjeta glavni mehanizam nastanka nodula u paleotlu.

Rezultati rendgenske difrakcijske dali su indikator relativne starosti nodula u tlu, naime, izraženi difrakcijski maksimumi ukazuju na dobar stupanj kristaliniteta pojedine mineralne faze koji je postignut sporim i dugotrajnim procesom kristalizacije (slika 5.31). Uspoređujući difrakcijske slike nodula može se zaključiti kako su crne sjajne nodule najstarije jer imaju najizraženije difrakcijske maksimume za dominantne Fe-oksidne faze (goethit i hematit), crveno smeđe nodule imaju slabije izražene difrakcijske maksimume i mlađe su od crno sjajnih nodula (hematit i goethit slabije su iskristalizirani), a kongrecije su najmlađe zbog njihovog niskog udjela i slabog stupnja kristaliniteta. Obzirom na karakteristične difrakcijske maksimume može se zaključiti da ferihidrit odgovara tipu ferihidrita sa 6 difrakcijskih maksimuma (*eng: 6-line ferrihydrite*), a ne ferihidritu s dva široka difrakcijska maksimuma (*eng: 2-line ferrihydrite*). Durn i dr. (2018) su tijekom analize indikatora geokemijskog trošenja ukazali na nisku vrijednost omjera  $Fe_d/Fe_t$  ( $Fe_d$  = željezo ekstrahirano Na-ditionit-citratom,  $Fe_t$  = ukupno željezo), koju pripisuju slabom stupnju trošenja alumosilikata željeza. Također su nakon ekstrakcije željeza amonijevoim oksalatom (parametar  $Fe_o$ ) ukazali na prisutnost slabo kristaliziranog Fe oksida, ferihidrita, čija je prisutnost potvrđena rendgenskom difrakcijskom analizom crnih sjajnih, te crveno smeđih nodula. Navedeno upućuje da je željezo većim dijelom još prisutno u primarnim mineralnim fazama (dominantno klorit). Temeljem analiza možemo sa sigurnošću potvrditi da je prekursor nastanka goethita i hematita u istraženim nodulama ferihidrit. Goethit i hematit su iz ferihidrita mogli nastati različitim mehanizmina (Slika 6.1.). Način postanka maghemita koji je utvrđen u crnim sjajnim i crveno smeđim nodulama ne može pouzdano utvrditi jer može nastati usljed šumskih požara iz magnetita ili procesima dehidroksilacije iz lepidokrokita (Barron i Tórrrent, 2013).

Magnetična frakcija sastoji se od zrna koja nisu pedogenog postanka, već su naslijeđena iz lesnog supstrata iz kojeg je paleotlo nastalo, a pripadala su njegovoj teškoj mineralnoj frakciji. U prilog toj tezi ide činjenica da je sastav lake i teške mineralne

frakcije paleotla sličan sastavu lake mf. i teške mf. nadležćih naslaga lesa (Durn i dr. 2018). Magnetična frakcija, kao i ostatak teške mineralne frakcije potječe iz alpskog orogenog pojasa, gdje je materijal trošen i transportiran do rijeke Po koja ga je naplavlivala u području jadranskog bazena u obliku aluvijalnih naslaga. Materijal je tada vjetrom nanašan na područje otoka Suska, te se tamo taložio u obliku eolskih naslaga. U prilog alpskom porijeklu magnetične frakcije ide činjenica da se primjenom pretražne elektronske mikroskopije i EDS-a utvrdila prisutnost magnetita, magnetita s izdvajanjima ilmenita, kromita i drugih spinela (s povišenim sadržajem Zn i V). U jednom magnetičnom mineralnom zrnu utvrđen je i antimonit koji vjerojatno ima porijeklo iz vulkansko-ekshalativnih Sb-W-Hg ležišta donjeg paleozoika istočnih Alpi.

## 7. ZAKLJUČAK

Iz rezultata provedenih laboratorijskim istraživanja mogu se izvući slijedeći zaključci u vezi Fe/Mn-nodula u crvenom paleotlu:

- 1) Nodule su ortične i disortične vrste, a opaženi tipovi nodula su: impregnacijski, tipični, koncentrični, agregatni (dendritični), te mješoviti tip koji pokazuje karakteristike više tipova nodula.
- 2) Obzirom na to da su nodule u većoj mjeri ortične, te uklapaju mineralna zrna i okolni materijal, njihov postanak je in-situ. U slučaju da je došlo do pretaložavanja nodule, ona je vjerojatno ostala blizu prvotnog mjesta nastanka;
- 3) Velik broj koncentričnih nodula indikator je polifaznog rasta, što znači da su cikličke izmjene Eh/pH uvjeta iz reduktivnih u oksidativne glavni pokretač rasta koncentričnih nodula u paleotlu;
- 4) Dominantni Fe oksidi u nodulama su goethit i hematit. Uzimajući u obzir da je u nodulama utvrđen ferihidrit (kojeg se smatra prekurzorom za nastanak goethita i hematita), može se pretpostaviti kako su reakcije disolucije i polagane precipitacije iz otopine dominantne nad reakcijama dehidracije i ponovne rekristalizacije;
- 5) Crne sjajne nodule su najstariji tip nodula u paleotlu, slijede ih crveno smeđe nodule, te koncentrične nodule kao najmlađe;
- 6) Magnetična zrna nisu in-situ postanka. Njihov mineralni sastav odgovara mineralnom sastavu teške frakcije nadležecog lesa, odnosno, njihovo je porijeklo iz alpskog orogenog pojasa.

## 8. POPIS KORIŠTENE LITERATURE

Barrón, V., Torrent, J., 2013. Iron, Manganese and Aluminium Oxides and Oxyhydroxides. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, 14, 297–336.

Brewer, R., 1976. Fabric and Mineral Analysis of Soils, 2nd edition. New York, USA: Robert E. Krieger Publishing Co. 470.

Brookings, G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Germany: Springer–Verlag.

Dixon, J., White, N., 2002. Soil Mineralogy with Environmental Applications: Manganese oxides. USA, Madison: Soil Science Society of America. 367–388 .

Durn et al., 2018. Provenance and Formation of the Red Paleosol and Lithified Terra Rossa-like Infillings on the Island of Susak: A High-resolution and Chronological Approach, *Quaternary International* 494, 105–129.

Guo, H., Bernard, A., 2013, Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability, *Journal of Material Chemistry A*, 1, 27–42.

Fuček, I., Matičes, D., Vlahović, I., Oštrić, N., Prtoljan, B., Korbar, T., Husinec, A., Palenik, D., 2014. Basic Geological Map of the Republic of Croatia Scale 1:50.000–Sheet Cres 4. Croatian Geological Survey (Department of Geology), Zagreb.

IUSS Working Group WRB, 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. FAO, Rome. World Soil Resources Reports No. 106.

Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Didier, R., 2012. Environmental Chemistry for Sustainable World Vol 2: Remediation of Air and Water Pollution (chap 11.). New York: Springer Science and Media. 541.

Mamužić, P., Grimani, I., Karolija, B., Magaš, N., Raljević, B., Majcen, Ž., Borović, I., 1965. Basic Geological Map of the Social Federative Republic of Yugoslavia Scale 1:100.000 – Interpretation of Sheet Lošinj. Federal Geological Survey, Beograd.

Mc Kenzie, R.M., 1989, : Manganese oxides and hydroxides.- In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.): USA, Madison: Minerals in Soil Environments: Soil Science Society of America, 439- 465.

Mikulčić Pavlaković, S., Crnjaković, M., Tibljaš D., Šoufek, M., Wacha, L., Frechen, M., Lacković, D., 2011, Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island of Susak (Northern Adriatic, Croatia), Quaternary international 234, 32–49.

Retallac, G., 2001, Soils of the Past: An Introduction to Paleopedology: 2nd edition. Oregon, USA: Blackwell Science. 395.

Slovenec, D., 2011. Opća Mineralogija. Zagreb: Rudarsko–geološko–naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 350.

Slovenec, D., 2011. Sistematska mineralogija, interna skripta. Zagreb: Rudarsko–geološko–naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu. 259.

Sposito, Von G., 1989. The Chemistry of Soils: (Chaps. 8 and 9). New York: Oxford University Press. 344.

Stoops, G., 2010, Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths. Oxford, Elsevier B.V. 719.

Stoops, G., 2003, Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Sections. USA, Madison: Soil Science society of America. 179.

Vlahović, I., Tišljarić, J., Velić, I., Matičec, D., 2005, Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeogeography, main events and depositional dynamic, Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol. 220, 330–360.



Wacha et al., 2011a, Luminescence dating of upper Pleistocene loess from the island of Susak in Croatia. *Quaternary International*, 234, 50–61.

**WEB IZVORI:**

<https://www.google.com/maps> 1.2.2019.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD\\_6Fh\\_%2B\\_2Fh.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Ferrihydrite#/media/File:XRD_6Fh_%2B_2Fh.jpg) 4.2.2019.