

# Geokemijske anomalije i trendovi u vodotočnom sedimentu drenažnih bazena Psunja

---

Ivanišević, Danijel

Doctoral thesis / Disertacija

2020

*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:169:888070>

*Rights / Prava:* [Attribution-NonCommercial 4.0 International/Imenovanje-Nekomercijalno 4.0 međunarodna](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-12**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Danijel Ivanišević

**GEOKEMIJSKE ANOMALIJE I  
TRENDOVI U VODOTOČNOM  
SEDIMENTU DRENAŽNIH BAZENA  
PSUNJA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Danijel Ivanišević

**GEOKEMIJSKE ANOMALIJE I  
TRENDOVI U VODOTOČNOM  
SEDIMENTU DRENAŽNIH BAZENA  
PSUNJA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

red. prof. dr. sc. Marta Mileusnić

dr. sc. Josip Halamić, znanstveni savjetnik

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Danijel Ivanišević

**GEOCHEMICAL ANOMALIES AND  
TRENDS IN THE STREAM SEDIMENT OF  
THE MT. PSUNJ DRAINAGE BASINS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Full Prof. Marta Mileusnić, PhD

Josip Halamić, PhD, Scientific Advisor

Zagreb, 2020.

Ovaj doktorski rad izrađen je uz potporu Hrvatskog geološkog instituta pod vodstvom red. prof. dr. sc. Marte Mileusnić s Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta i dr. sc. Josipa Halamića, znanstvenog savjetnika u mirovini.

## **Zahvaljujem:**

*...mentorici prof. dr. sc. Marti Mileusnić i mentoru prof. dr. sc. Josipu Halamiću na ogromnom strpljenju, podršci u svakom smislu te savjetima i konstruktivnim prijedlozima pri izradi disertacije.*

*...dr. sc. Mariji Horvat, prof. dr. sc. Goranu Durnu i dr. sc. Zoranu Pehu na diskusiji, savjetima i konstruktivnim prijedlozima kojima su doprinijeli da ova disertacija bude bolja.*

*...prof. dr. sc. Josipu Halamiću na pomoći i prenesenom iskustvu pri uzorkovanju stijena i vodotočnog sedimenta.*

*...kolegicama i kolegama iz laboratorija Hrvatskog geološkog instituta Đurđici Novoselec, Mirjani Drušković, Dragici Kovačić, Antunu Škrtiću i Damiru Galoviću na izradi mikroskopskih preparata i pomoći u pripremi uzoraka za druge analize.*

*...kolegama iz Kartografskog odjela dipl. ing. Marku Budiću, dipl. ing. Pavle Feriću i dipl. ing. Nikoli Beliću na svim kartama i pomoći oko GIS-a.*

*...kolegici dr. sc. Aniti Grizelj i prof. dr. sc. Marti Mileusnić na pomoći pri radu s rendgenskim difraktometrom i interpretaciji rezultata.*

*...kolegici dr. sc. Mariji Horvat i kolegama dr. sc. Ivanu Mišuru i dr. sc. Mirku Belaku na pomoći u mikroskopskoj analizi uzoraka stijena.*

*...kolegici Ana-Mariji Heski i kolegi dr. sc. Tomislavu Kurečiću na pomoći pri analizi granulometrijskih frakcija uzoraka.*

*...mag. ing. geol. Juraju Laziću i ekipi iz Laboratorija za analizu geoloških materijala Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta na analizi organske tvari, željezovih (oksi)hidroksida i kapaciteta kationske zamjene.*

*...kolegici mag. chem. Ani Čaić-Janković na analizi karbonata i pomoći u pripremi uzoraka za druge analize.*

*...djelatnicima Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada Jasminki Senčar na analizama radionuklida i mag. ing. chem. ing. Maku Avdiću na pomoći pri terenskom uzorkovanju.*

*...Hrvatskom geološkom institutu, a posebno Zavodu za geologiju i predstojnicima Zavoda dr. sc. Koraljki Bakrač, dr. sc. Damiru Slovenecu i dr. sc. Ivanu Hećimoviću na strpljenju i potpori.*

*Neizmjereno hvala svim kolegama, prijateljima i obitelji na bezuvjetnoj potpori i plodnim diskusijama kroz koje sam nadograđivao svoje znanje i dolazio do inspiracije i novih ideja.*

## Sažetak

Na području gore Psunj prikupljeni su i na kemijski sastav analizirani uzorci vodotočnog sedimenta. Kako je Psunj litološki vrlo raznoliko područje, vodotočni sediment predstavlja izrazito miješani medij uzorkovanja. Cilj istraživanja bio je ispitati postojanje trendova i multivarijatno anomalnih koncentracija u kemijskom sastavu takvog miješanog sedimenta. Hipoteza istraživanja je da su statistički značajni trendovi u koncentracijama određenih elemenata prisutni, kao i njihove multivarijatno anomalne koncentracije te da su rezultat litološke raznolikosti terena. Kako su koncentracije elemenata kompozicijski podaci, u istraživanju su korištene metode statističke obrade kompozicijskih podataka koja se temelji na odnosima, a ne apsolutnim vrijednostima koncentracija elemenata. Svrha rada bila je provjeriti korisnost navedene metodologije u analizi miješanog vodotočnog sedimenta, odnosno korisnost samog miješanog vodotočnog sedimenta u geokemijskim istraživanjima. Pokazalo se da se uzorci mogu podijeliti u 4 skupine, od kojih je svaka rezultat procesa trošenja određenih vrsta stijena. Utjecaj različitih procesa trošenja opisan je na temelju odnosa koncentracija najvarijabilnijih glavnih elemenata statistički značajnim trendovima prijelaza iz jedne skupine u drugu. Primjena definiranih modela očituje se u procjeni utjecaja trošenja pojedinih vrsta stijena na promatrani uzorak vodotočnog sedimenta. Osim toga, pokazalo se da multivarijatno anomalne koncentracije nisu i najviše izmjerene, već su one odraz međusobnih odnosa koncentracija koji odstupaju od prosjeka. Upravo takvi odnosi pokazali su se kao vrijedan vodič u istraživanju stijena koje svojim kemijskim sastavom značajno odskakuju od ostalih stijena istraživanog područja.

**Ključne riječi:** vodotočni sediment, geokemijski trendovi, geokemijske anomalije, kompozicijski podaci, Psunj

## **Extended abstract**

The Psunj Mt. is the highest mountain in the Slavonia region of Croatia. Peaking at 985 m above sea level, it is elliptical in shape with streams cut through ridges that extend radially from its central part. The mountain is covered with forest, except inhabited marginal parts. Geologically, its crystalline core is composed of various types of metamorphic and igneous rocks. Metamorphic rocks are represented mostly by gneisses, schists, amphibolites and flaser granitoids. Some of these rocks are Precambrian (questionable) in age and form the basement rocks of the Pannonian Basin. The latest recorded metamorphic event occurred during the Alpine orogeny in the Upper Cretaceous. Igneous rocks are represented mostly by plutonic rocks of various granitic compositions, intruded during the Hercynian orogeny in the Devonian. Siliciclastic sedimentary rocks formerly covered the entire area of the Psunj Mt., but since its uplift during the Miocene, they have been partially eroded and today exist mainly in marginal and central parts.

All rocks at the Earth's surface are exposed to the processes of weathering. During weathering processes rocks break down, releasing chemical elements and minerals in streams. Unstable elements and minerals form more stable complexes and secondary minerals. Both, old and new minerals and complexes are deposited in favourable conditions, and in addition to organic matter, make up the stream sediment. A stream sediment sample collected at some point represents the whole drainage basin, that is, the area upstream from that point bounded by basin divide. Because of its representativeness, the stream sediment can be useful sampling medium in geochemical studies.

Within the conducted geochemical study of the Psunj Mt., 361 stream sediment samples were collected and their chemical composition was determined. The concentrations of analysed elements represent the basic input data. Such data are compositional, that is, mutually dependent, and require the use of appropriate multivariate statistical methods for processing. Accordingly, the statistical methods used in this study were based on the relationships among the concentrations of elements and not on their absolute values. Although investigations of stream sediment have been carried out in the studied area in the past, none of the studies were carried out on such large scale and number of samples so far, nor have the data been processed by statistical methods designed for compositional data.

Given that the study area is lithologically diverse, mostly the mixed stream sediment was expected. Therefore, the following questions arose:



- 1) Can trends be identified in chemical composition of the mixed sediment, or, in other words, can even small changes in majority of samples produce statistically significant trends in chemical composition?
- 2) Do multivariate anomalous concentrations of certain elements hold meaningful information and do they point to the origin of anomaly in terms of the weathered rocks?

The first aim of the research was to define geochemical trends in chemical compositions of stream sediment samples. The second aim was to determine multivariate anomalous concentrations and their origin. The third aim was to interpret trends and anomalies with respect to their geogenic or anthropogenic origin and other measured variables. The hypothesis of the research was that the statistically significant trends in chemical compositions exist and multivariate anomalous concentrations do hold information about their origin. Another hypothesis was that these trends and anomalies are geogenic, that is, the result of lithologic diversity of the investigated area.

With the aim to define geochemical trends, samples were first divided into groups. For this purpose, principal component analysis was performed based on concentrations of major elements: Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Na, and K. First two components count for most of the variability and each of them divides samples in two distinct groups that can be described by weathering processes of different types of rocks. Next, regression analysis was performed to define the transition trends that include all four groups of samples, based on the three most variable major elements. In order to interpret the trends, representative samples from each group were further analysed for carbonate, organic matter, and iron (oxy)hydroxide content, as well as for granulometric and semiquantitative mineral composition and cation exchange capacity.

In order to find multivariate anomalous samples, the first step was to perform principal component analysis based on concentrations of the most variable elements typical for rocks of felsic and mafic composition, respectively. Indeed, grouping of elements on negative and positive pole of the first principal component axis, respectively, as well as the most of the variability explained by that component, showed that the weathering of such rocks represents dominant process affecting the chemical composition of stream sediment. Therefore, in the second step, multivariate anomalous samples were sought in the association of elements characteristic for felsic (Pb, La, Th, Nb, and K), and mafic rocks (Cu, Ni, Co, and Cr). In order to determine the origin of anomalous concentrations, rocks were sampled in drainage basins

that correspond to anomalous samples. These rocks were microscopically analysed and then the selected rock samples were analysed on chemical composition. The rock samples were selected in order to represent all sampled varieties of rocks, and selection was based on high content of opaque minerals. Darker grains were extracted from rock samples with the highest amount of opaque minerals and examined by an electron microscope. In order to interpret the anomalies, five anomalous samples were subjected to the same set of additional analyses as the representative samples of groups. An additional contribution to the study of anomalies was achieved by the multivariate analysis of anomalous uranium and thorium concentrations, supplemented with the analysis of radionuclides in stream sediment and water in selected drainage basins.

An original scientific contribution of this work lies in definition of statistically significant models of trends in chemical composition of mixed stream sediment material. In addition, multivariate anomalous concentrations proved to be valuable pathfinder in pointing out chemically distinct rocks of the investigated area. Also, the scientific contribution is reflected in the interpretation of trends and anomalies with respect to their origin. These findings are important for understanding the impact of weathering on chemical composition of stream sediment. Finally, they contribute to the geological and geochemical comprehension of rocks on the Psunj Mt., including the basement rocks of the Pannonian Basin as well.

**Keywords:** stream sediment, geochemical trends, geochemical anomalies, compositional data, Psunj Mt.

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA PSUNJA .....	4
2.1. Geografski smještaj .....	4
2.2. Stanovništvo .....	5
2.3. Reljef .....	5
2.4. Klima .....	6
2.5. Tlo .....	7
2.6. Flora i fauna.....	10
3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA.....	11
3.1. Opis litoloških jedinica na istraživanom području .....	14
3.1.1. Prekambrij .....	14
3.1.2. Paleozoik .....	15
3.1.3. Mezozoik.....	16
3.1.4. Kenozoik .....	16
3.2. Mineralne sirovine istraživanog područja .....	18
3.3. Radiometrijska datiranja provedena na istraživanom području .....	20
3.4. Paleogeografija istraživanog područja .....	21
4. TEORIJSKE OSNOVE.....	23
4.1. Drenažni bazen i sediment drenažnog bazena.....	25
4.2. Sastavnice sedimenta drenažnog bazena .....	28
4.2.1. Mineralni i stijenski detritus.....	28
4.2.2. Minerali glina .....	28
4.2.3. Sekundarni oksidi .....	29
4.2.4. Organska tvar .....	30
4.2.5. Kemijski elementi .....	30
4.3. Interpretacija podataka .....	32

4.4. Statistička analiza kompozicijskih podataka.....	33
5. MATERIJALI I METODE .....	37
5.1. Materijali .....	37
5.1.1. Uzorci vodotočnog sedimenta.....	37
5.1.2. Voda .....	37
5.1.3. Stijene.....	37
5.2. Metode.....	38
5.2.1. Terenski rad.....	38
5.2.2. Laboratorijske analize .....	39
5.2.2.1. Određivanje kemijskog sastava vodotočnog sedimenta .....	39
5.2.2.2. Određivanje mineralnog sastava vodotočnog sedimenta .....	40
5.2.2.3. Određivanje udjela organske tvari u vodotočnom sedimentu .....	42
5.2.2.4. Određivanje udjela željezovih (oksi)hidroksida u vodotočnom sedimentu ....	43
5.2.2.5. Granulometrijska analiza vodotočnog sedimenta.....	44
5.2.2.6. Određivanje kapaciteta kationske zamjene vodotočnog sedimenta .....	45
5.2.2.7. Analiza radionuklida u vodotočnom sedimentu i vodi.....	46
5.2.2.8. Mikroskopiranje stijena.....	47
5.2.2.9. Određivanje kemijskog sastava stijena.....	48
5.2.2.10. Analiza opâkih minerala iz stijena .....	49
5.2.3. Obrada podataka.....	50
5.2.3.1. Pridruživanje vrijednosti u slučajevima kada zbog mjerila/analitičke metode nije moguće odrediti vrijednost.....	50
5.2.3.2. Provjera točnosti i preciznosti .....	51
5.2.3.3. Opisna statistika .....	55
5.2.3.4. Analiza glavnih komponenata .....	56
5.2.3.5. Višestruka linearna regresijska analiza .....	59
5.2.3.6. Ternarni dijagrami.....	60

5.2.3.7. Paralelni dijagrami .....	60
5.2.3.8. Programska podrška .....	61
6. REZULTATI .....	62
6.1. Rezultati kemijske analize vodotočnog sedimenta .....	62
6.1.1. Centar podataka .....	62
6.1.2. Varijacijska matrica .....	63
6.1.3. Rezultati analiza glavnih komponenata .....	65
6.1.4. Rezultati analize anomalnih vrijednosti .....	69
6.2. Rezultati dodatnih analiza uzoraka vodotočnog sedimenta koji predstavljaju skupine .....	72
6.2.1. Mineralni sastav .....	72
6.2.2. Udio organske tvari .....	74
6.2.3. Udio željezovih (oksi)hidroksida .....	75
6.2.4. Granulometrijski sastav .....	76
6.2.5. Kapacitet kationske zamjene .....	78
6.3. Rezultati dodatnih analiza anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta, analiza radionuklida u vodotočnom sedimentu i vodi te analiza stijena .....	79
6.3.1. Mineralni sastav .....	79
6.3.2. Udio organske tvari .....	80
6.3.3. Udio željezovih (oksi)hidroksida .....	80
6.3.4. Granulometrijski sastav .....	81
6.3.5. Kapacitet kationske zamjene .....	82
6.3.6. Sastav radionuklida .....	83
6.3.7. Rezultati mikroskopske analize .....	88
6.3.8. Kemijski sastav stijena .....	96
6.3.8.1. Sastav glavnih elemenata .....	97
6.3.8.2. Sastav elemenata u tragovima .....	101
6.3.8.3. Sastav elemenata rijetkih zemalja .....	105

6.3.9. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije s energetska disperzijskim spektroskopom.....	108
7. RASPRAVA.....	113
7.1. Trendovi .....	113
7.1.1. Centar podataka.....	113
7.1.2. Varijacijska matrica.....	113
7.1.3. Analiza glavnih komponenata na temelju najvarijabilnijih elemenata .....	114
7.1.4. Analiza glavnih komponenata na temelju glavnih elemenata .....	115
7.1.5. Mineralni sastav .....	116
7.1.6. Udio organske tvari .....	117
7.1.7. Udio ditionit i oksalat topivog željeza.....	118
7.1.8. Granulometrijski sastav .....	119
7.1.9. CEC .....	119
7.1.10. Modeli .....	120
7.2. Anomalije .....	124
7.2.1. Fosfor .....	124
7.2.2. Anomalni uzorci vodotočnog sedimenta i stijene koje izgrađuju drenažni bazen.....	125
7.2.2.1. Uzorak PS 232.....	129
7.2.2.2. Uzorak PS 205.....	131
7.2.2.3. Uzorak PS 202.....	133
7.2.2.4. Uzorak PS 272.....	134
7.2.2.5. Uzorak PS 402.....	135
7.2.2.6. CEC .....	136
7.2.3. Radionuklidi .....	138
8. ZAKLJUČCI.....	140
9. NERIJEŠENA I NOVOOTVORENA PITANJA .....	143
POPIS LITERATURE .....	144

Internet izvori .....	164
POPIS SLIKA .....	165
POPIS TABLICA.....	170
POPIS PRILOGA.....	173
ŽIVOTOPIS .....	186
POPIS RADOVA .....	187
Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima.....	187
Znanstveni radovi u drugim časopisima.....	187
Znanstveni i stručni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom .....	187
Sažeci u zbornicima skupova .....	187

## 1. UVOD

Psunj je slavonska gora s najvišim vrhom na 985 m nadmorske visine. Elipsastog je oblika, a iz njegovog središnjeg dijela kružno se rasprostiru kose i među njima usječeni brojni vodotoci. Gora je prekrivena šumom, izuzev naseljenih rubnih dijelova. Geološki, kristalinsku jezgru Psunja čini metamorfna podloga Panonskog bazena, čija starost seže u prekambrij. U nju su utisnuti magmati u devonu, a metamorfne promjene mogu se pratiti sve do kasne krede. Metamorfne stijene većinom su zastupljene različitim vrstama gnajseva i škriljavaca, amfibolitima i flazeriranim granitoidima, dok magmatske stijene većinom čine granitoidi. Siliciklastične sedimentne stijene nekad su prekrivale čitavo područje Psunja, ali su njegovim izdizanjem u miocenu djelomično erodirane i danas uglavnom obrubljuju Psunj, a mjestimično prekrivaju i njegove vršne dijelove.

Sve stijene, pa tako i one na Psunju, izložene su određenom stupnju trošenja koje može biti fizičko (primjerice vjetar, led, voda), kemijsko (primjerice slatka i slana voda) i biološko (životinjski i biljni organizmi). U procesu trošenja stijena se raspada te se oslobađaju minerali koji su je izgrađivali, ali i nastaju novi minerali i spojevi koji su u novonastalim uvjetima stabilniji. Uz organsku tvar, takvi stari i novi minerali i spojevi čine vodotočni sediment. U smislu trošenja, vodotočni sediment prikupljen u nekoj točki predstavlja područje uzvodno od te točke omeđeno vododjelnicom, odnosno drenažni bazen. Prema tome, zbog svoje reprezentativnosti vodotočni sediment predstavlja koristan medij uzorkovanja u geokemijskim istraživanjima.

U sklopu geokemijskog istraživanja Psunja prikupljen je 361 uzorak vodotočnog sedimenta te im je određen kemijski sastav. Rezultati kemijske analize u vidu koncentracija kemijskih elemenata čine osnovne ulazne podatke i na njima se temelji istraživanje. Ti podaci predstavljaju kompozicijske, međusobno ovisne, podatke koji zahtijevaju primjenu odgovarajućih multivarijatnih statističkih metoda. Sukladno tome, statističke metode primijenjene u istraživanju počivaju na odnosima među koncentracijama elemenata, a ne na njihovim apsolutnim vrijednostima. Iako su se na istraživanom području i prije obavljala istraživanja vodotočnog sedimenta, do sada nije provedeno istraživanje na ovolikom broju uzoraka, odnosno u ovako velikom mjerilu, niti su podaci obrađivani alatima statističke analize kompozicijskih podataka.



Obzirom da istraživano područje predstavlja litološki vrlo raznolik teren, očekivano je da vodotočni sediment predstavlja uglavnom miješani sediment. Stoga se postavljaju sljedeća pitanja:

1. Mogu li se u tako miješanom sedimentu utvrditi trendovi, odnosno mogu li već i male promjene u kemijskom sastavu rezultirati statistički značajnim trendovima?
2. Mogu li se u takvom sedimentu prepoznati značajne multivarijatno anomalne vrijednosti koncentracija pojedinih elemenata? Obzirom da se ne radi o odstupajućim apsolutnim vrijednostima, već o odstupajućim relativnim vrijednostima tih koncentracija unutar određenog skupa, postavlja se pitanje mogu li one pružiti informaciju koju nije moguće dobiti klasičnim statističkim metodama u otkrivanju anomalnih vrijednosti? Također, što ta informacija otkriva i može li otkriti porijeklo anomalije?

Sukladno dosad navedenom, prvi postavljeni cilj istraživanja je odredba geokemijskih trendova u vodotočnom sedimentu Psunja. Drugi je cilj istraživanja odredba multivarijatno anomalnih uzoraka i njihova porijekla. Treći cilj je smisljena interpretacija trendova i anomalija obzirom na geogeno ili antropogeno porijeklo te određivanje utjecaja drugih čimbenika na kemijski sastav vodotočnog sedimenta. Pretpostavka ili hipoteza istraživanja je da u uzorcima vodotočnog sedimenta, obzirom na određene elemente, postoje statistički značajni trendovi i multivarijatno anomalne vrijednosti koncentracija. Uz to, pretpostavka je da su ti trendovi i anomalije geogeni, odnosno prije svega rezultat litološke raznolikosti terena.

Kako bi se ostvario cilj u vidu odredbe geokemijskih trendova, bilo je potrebno odrediti skupine uzoraka i reprezentativne uzorke unutar tih skupina. U tu svrhu provedena je analiza glavnih komponenata na temelju vrijednosti koncentracija glavnih elemenata Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Na i K. Nastavak statističke analize predvidio je regresijsku analizu i definiranje trendova prijelaza među skupinama, na temelju tri najvarijabilnija glavna elementa. Kako bi treći cilj mogao biti ostvaren, odabrani su reprezentativni uzorci pojedinih skupina i na njima provedene dodatne analize i to, analiza sadržaja karbonata, organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida, kao i analiza kapaciteta kationske zamjene, granulometrijskog i semikvantitativnog mineralnog sastava.

S ciljem pronalaska multivarijatno anomalnih uzoraka, u prvom koraku je provedena analiza glavnih komponenata na temelju vrijednosti koncentracija najvarijabilnijih elemenata, čije su povišene koncentracije tipične za stijene kako kiselijeg, tako i bazičnijeg sastava. Grupiranje

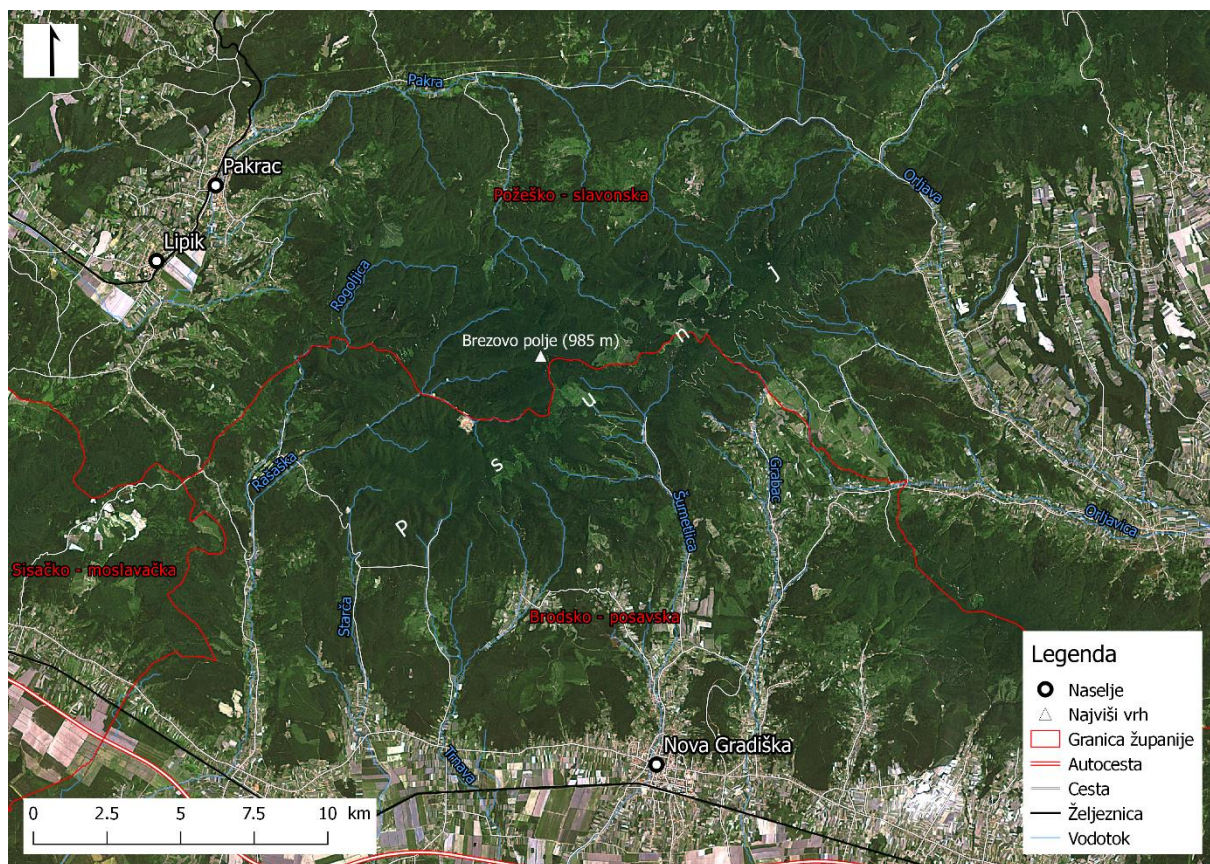
elementa na negativnom, odnosno pozitivnom polu prve komponentne osi, kao i velik dio objašnjene varijabilnosti koji pripada prvoj komponenti, pokazali su kako je najveći dio varijabilnosti među odnosima tih elemenata rezultat trošenja upravo stijena kiselijeg, odnosno bazičnijeg sastava. Stoga su u drugom koraku multivarijatno anomalni uzorci traženi u skupu elemenata čije su povišene koncentracije rezultat trošenja kiselih (Pb, La, Th, Nb i K), odnosno bazičnih stijena (Cu, Ni, Co i Cr). S ciljem utvrđivanja porijekla anomalnih vrijednosti koncentracija, uzorkovane su stijene u drenažnim bazenima koji odgovaraju anomalnim uzorcima. Te su stijene mikroskopski analizirane, a odabranim uzorcima je određen kemijski sastav. Primarni uvjet za odabir je bio da uzorci predstavljaju sve varijetete uzorkovanih stijena, a sekundarni da sadrže najveću količinu opâkih minerala koji bi mogli predstavljati uzrok anomalija. Iz dijela uzoraka koji su sadržavali najveću količinu opâkih minerala, ručno su izdvojena zrna za koja je pretpostavljeno da su opâka, te su ista pregledana elektronskim mikroskopom i određen im je kemijski sastav. Za ostvarenje trećeg cilja, pet statistički značajnih anomalnih uzoraka podvrgnuto je jednakim dodatnim analizama kao i reprezentativni uzorci u analizi trendova. Dodatan prilog istraživanju anomalija omogućila je multivarijatna analiza anomalnih vrijednosti koncentracija U i Th, uz analizu radionuklida u vodotočnom sedimentu i vodi odabranih drenažnih bazena.

Izvorni znanstveni doprinos ovog rada očituje se u vidu definiranih statistički značajnih modela trendova u odnosima koncentracija pojedinih elemenata, te njihovoj interpretaciji obzirom na litološki vrlo raznolik teren i druge promatrane čimbenike. Osim toga, doprinos predstavlja odredba i interpretacija izvora anomalija u odnosima koncentracija određenih elemenata. Navedeni doprinosi uključuju prilog poznavanju utjecaja trošenja različitih vrsta stijena na kemijski sastav vodotočnog sedimenta, kao i prilog poznavanju značenja multivarijatno anomalnih koncentracija. Sve navedeno doprinosi geološkom, odnosno geokemijskom poznavanju stijena i vodotočnog sedimenta na Pšunju, ali posredno i stijena u podlozi Panonskog bazena.

## 2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA PSUNJA

### 2.1. Geografski smještaj

Značenje imena Psunj do danas nije razjašnjeno. U srednjem vijeku zvaao se Psujnik, a u rimsko doba Mons Pisunus ([hr.metapedia.org](http://hr.metapedia.org)). Psunj pripada zapadnom dijelu istočne Hrvatske (**Sl. 1.**) te uz Papuk, Požešku goru, Krndiju i Dilj goru čini skupinu gora koje okružuju Požešku kotlinu. Ovo gorje savsko-dravskog međurječja je poznato i pod nazivom Požeško gorje (**Poljak, 2001**) ili Slavonsko gorje.



**Slika 1.** Položajna karta Psunja (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva (*Landsat Science, 2015*)).

Administrativno, Psunj se prostire na području dviju županija, Požeško-slavonske i Brodsko-posavske. Granica tih dviju županija dijeli Psunj na dva dijela, sjeverni i južni. Psunj je premrežen šumskim cestama, a na raspored naselja i prometnica u okolici Psunja ponajviše je utjecao njegov prirodni oblik i položaj. Na zapadu se nalaze veći gradovi Pakrac i Lipik koji su s Okučanima na jugozapadu spojeni cestom preko više manjih mjesta. Na jugoistočnoj strani smještena je Nova Gradiška koja je s istočne i sjeverne strane Psunja lokalnim cestama preko manjih naselja povezana s Požegom. Pakrac i Lipik su povezani prugom koja spaja dravsku i

savsku dolinu od Pčelića na sjeveru, do Banove Jaruge na jugu. Njegovim južnim obodom prolazi pruga Novska-Nova Gradiška-Nova Kapela.

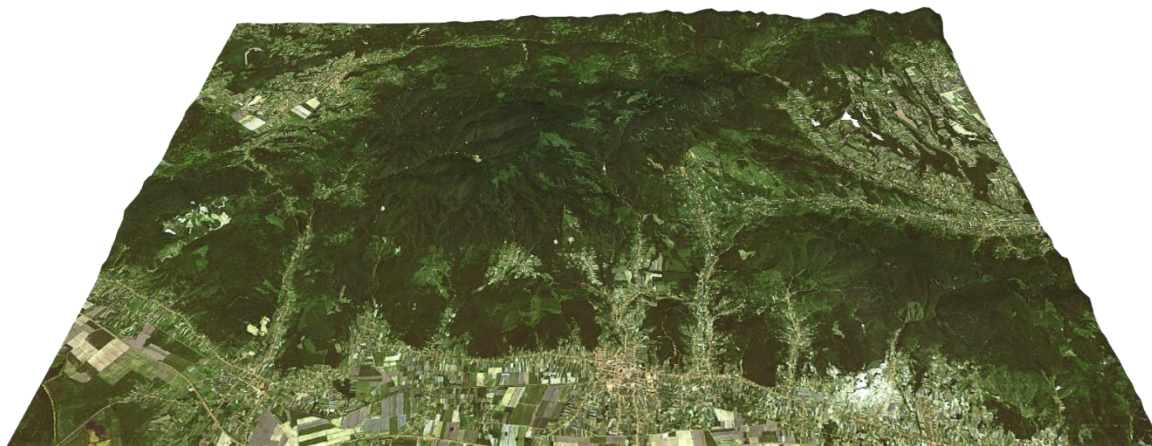
## **2.2. Stanovništvo**

Starosjedilačko hrvatsko stanovništvo s područja Slavnskoga gorja proriđeno je u vrijeme turske okupacije, a trag tog vremena čine ruševine gradina po obroncima. Nakon povlaćenja Turaka, uz starosjedioce - kajkavske ekavce i ikavce naseljavaju se ijekavci, a nakon 1700. godine i brojni stanovnici iz raznih zemalja Austrijske carevine poput Čeha, Slovaka, Mađara i Nijemaca, tako da danas podnođe i obronke Psunja, ali i ostalih gora Slavnskoga gorja, naseljava raznoliko stanovništvo (**Poljak, 2001**).

Naseljena mjesta u okolici Psunja prilično su stradala u domovinskom ratu i danas mahom čine područja od posebne državne skrbi.

## **2.3. Reljef**

Slavonsko gorje je relativno nisko (do 1.000 m), a Psunj je najviša gora s vrhom Brezovo polje nadmorske visine 985 m. Psunj je elipsastog oblika. U smjeru jugozapad-sjeveroistok dužine je oko 30 km, u smjeru istok-zapad oko 25 km, a u smjeru sjever-jug oko 10 km. S južne strane je omeđen dolinom rijeke Save, sa zapadne i sjeverozapadne strane dolinom rijeke Pakre, sa sjeveroistoka i istoka dolinom rijeke Orljave, a s jugoistoka dolinom rijeke Orljave i potoka Grabca (**Sl. 1., Sl. 2.**). Prema svojim obilježjima, reljef Psunja pripada tipu gorskog reljefa koji ima značajke izrazitog reljefnog otoka (**Magaš, 2013**), odnosno iskače iz okolnog nizinskog reljefa. Nagib terena na Psunju se može opisati kao mješavina nagnutog terena (8,8-21,3 %) s pojačanim spiranjem i kretanjem masa i jako nagnutog terena (21,3-62,5 %) sa snažnom erozijom, spiranjem i izrazitim kretanjem masa (**Husnjak, 2014**).



*Slika 2. 3D prikaz reljefa Psunja. Nadmorska visina je dvostruko uvećana (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva (Landsat Science, 2015), dok je 3D prikaz dobiven Qgis2threejs (Akagi, 2020) dodatkom za QGIS (QGIS Development Team, 2019)).*

S najvišeg vrha Psunja, Brezovog polja, zvjezdasto se rasprostiru kose dužine i do 10-ak km (primjerice Marinica, Lipova kosa, Srnolov, Dobra voda, Konjska glava, Orlovo brdo, Ravni gaj, Kamenjak, Ostrenjak, Velika poljana, Hajdučka kosa, Rtelići, Omanovac, Begovača, Ivanjski krst, Radnjaš, Javorovica, Perunika). Među zvjezdasto raspoređenim kosama, duboko su i oštro usječene doline gorskih potoka koji raščlanjuju čitavu goru (na primjer doline vodotoka Rogoljice, tri Rašaške, Vodostaja, dvije Šumetlice, Pakre, Orljave i Rakovca). Ove uske gorske doline, oblikovane kao sutjeske sa stranama visokim i 300-400 m, teže su prohodne i razlikuju se od pitomijih, viših predjela.

Psunj se odlikuje brojnim izvorima (primjerice Muški bunar, Dobra voda, Brezovo polje i Velika poljana) (Poljak, 2001). Svi potoci koji izvire na Psunju dio su sliva rijeke Save u koju se ulijevaju preko rijeke Orljave na sjeveru i istoku, rijeke Pakre na sjeveru i zapadu, te preko brojnih potoka na jugu.

## 2.4. Klima

Psunj se nalazi u kontinentalnom dijelu Hrvatske gdje prevladava umjereno kontinentalna klima s maritimnim utjecajem sa Sredozemlja. Osim maritimnog utjecaja sa Sredozemlja, lokalni modifikator klime je i orografija, odnosno gorje kontinentalne Hrvatske. Na primjer, može postojati utjecaj na oborinski režim na način da su oborine pojačane na navjetrinskoj strani i/ili oslabljene u zavjetrini gore. U kontinentalnoj Hrvatskoj zimi prevladavaju stacionarni anticiklonalni tipovi vremena, dok su u proljeće prisutni brže pokretni ciklonalni tipovi koji se očituju kroz česte i nagle promjene vremena. Ljeti su polja tlaka obilježena malim gradijentom, što povremeno biva prekinuto pojačanim vjetrom, grmljavinom i pljuskovima izazvanih

prolaskom hladne fronte koja dovodi svjež zrak s Atlantika. Jesen je obilježena mirnim anticiklonalnim vremenom, a vlažni periodi nastupaju uslijed ciklonalnih prekida. Anticiklonalno vrijeme se u ranoj jeseni odlikuje toplim i sunčanim danima i svježim noćima, dok je kasna jesen za anticiklone hladna i maglovita. U ravninama je sunčanih sati malo, dok suprotno vrijedi za gorske vrhunce.

Slavonsko gorje prema Köppenovoj klasifikaciji klime, a prema podjeli **Seletković i Katušin (1992)**, pripada klimatskom području koje se nalazi na granici područja s oznakama *Cfwbx''* i *Cfwb''x''*. *C* označava umjereno toplu i kišnu klimu, srednje mjesečne temperature najhladnijeg mjeseca od -3 do 18 °C, a više od četiri mjeseca u godini imaju srednju mjesečnu temperaturu višu od 10 °C. Oznaka *fw* znači da tijekom godine nema izrazito suhih mjeseci, a mjesec s najmanje oborina je u hladnom dijelu godine. Oznaka *b* znači da najtopliji mjesec u godini ima srednju temperaturu nižu od 22 °C, oznaka *x''* znači da se u godišnjem hodu oborina javljaju dva maksimuma, a oznaka *''x''* znači da je maksimum toplog dijela godine glavni i jedini maksimum (**Seletković i Katušin, 1992**). Prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda o količini oborina za Daruvar i Gorice u razdoblju od 2006. do 2016. godine, područje Psunja pripada klimatskom području s oznakom *Cfwbx''* (**Tab. 1.**).

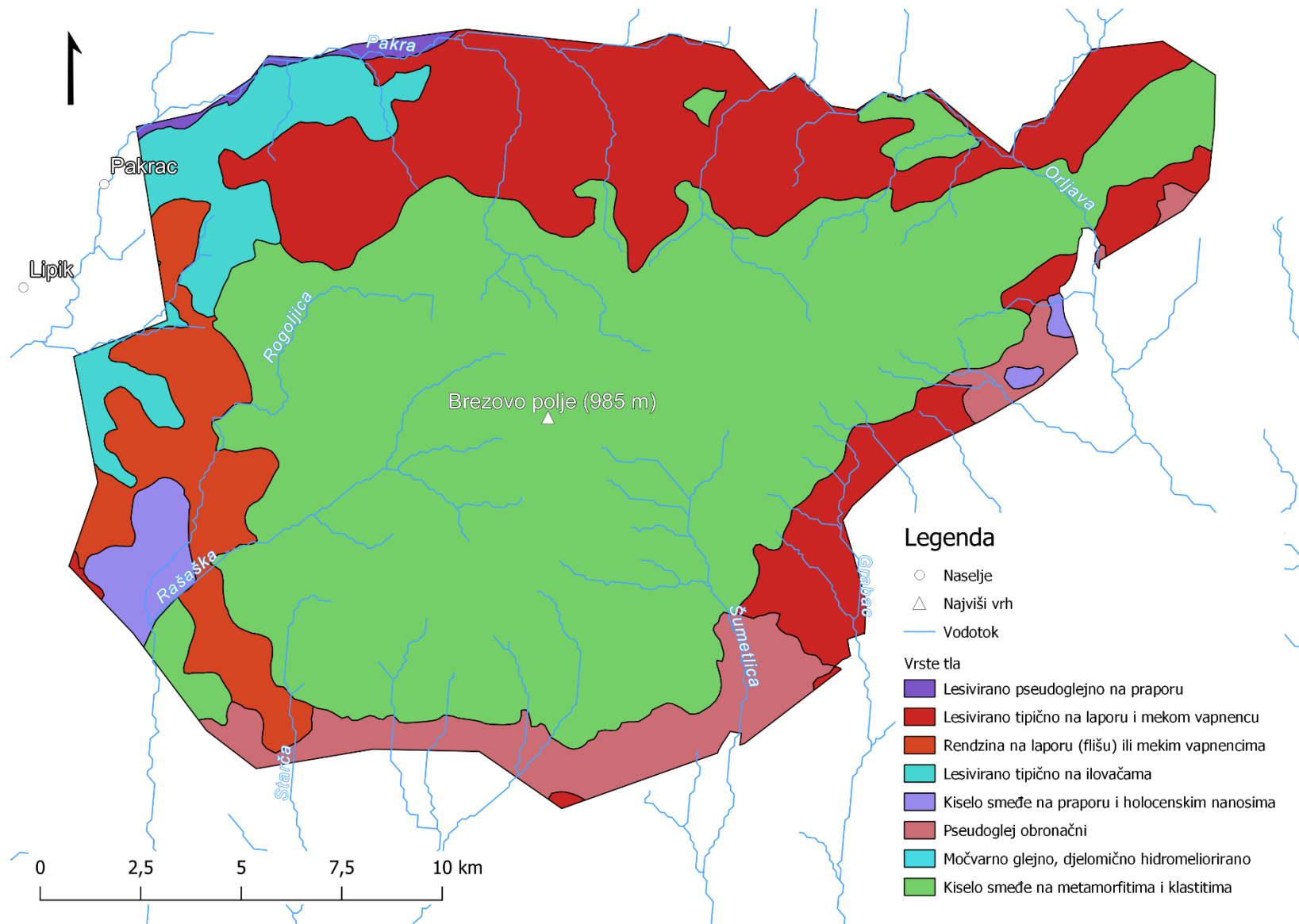
**Tablica 1.** Srednja vrijednost količine oborina za Daruvar i Gorice u razdoblju od 2006. do 2016. godine, prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Mjesec	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Ukupno
Količina oborina [mm]	67	67	50	57	115	93	77	60	97	85	63	59	889

## 2.5. Tlo

Prema klasifikaciji tala koja se javljaju u Hrvatskoj (**Husnjak, 2014**), na Psunju je dominantno zastupljen red terestričkih tala koja se vlaže isključivo oborinskom vodom, pri čemu se suvišak vode slobodno i bez zadržavanja procjeđuje do matičnog supstrata stijenske podloge. Hijerarhijskim slijedom, tla Psunja pripadaju razredu tipičnih kambičnih tala koja nastaju u uvjetima povećane vlažnosti i topline na silikatnom matičnom supstratu. Proces transformacije supstrata se u ovim uvjetima manifestiraju kao intenzivno kemijsko i biološko trošenje mineralne tvari iz koje nastaju sekundarni minerala glina i željezovi oksidi. Tip i podtip tla dominantno zastupljenog (56 %) na Psunju jest distrično smeđe tlo (distrični kambisol) koje je nastalo na metamorfnom kompleksu matičnih stijena. Ostala tla razvijena su na klastičnim sedimentim stijenama koje obrubljuju Psunj, a dominantno je razvijeno tlo na laporu i mekom

vapnencu (29 %). Osim navedenog, od značajnije zastupljenih tala prisutni su obronačni pseudoglej (6 %) i tipično lesivirano tlo na ilovačama (5 %) (**Sl. 3.**).



Slika 3. Pedološka karta Psunja (prema **Bogunović i sur., 1996**).



## 2.6. Flora i fauna

Viši predjeli Slavnskoga gorja su većinom pokriveni kompleksom bukovih i bukovo-jelovih šuma, dok je u nižim predjelima šumski pokrivač isprekidan čistinama uslijed sječe radi drvne građe, naseljavanja te stvaranja poljoprivrednih površina i vinograda. Unazad 10-ak godina, mnoge bivše oranice, livade i pašnjaci zarašćuju šumskom vegetacijom (**Škvorc i sur., 2011**), što je vjerojatno posljedica ratnih i ekonomskih prilika na ovom prostoru. U šumskom pokrivaču Psunja prevladava bjelogorica (ponajviše hrast i bukva, ali i javor, klen, jasen, breza i grab), dok je crnogorica slabije zastupljena. Šume Psunja su znatno prorijeđene sječom za potrebe drvne industrije u Pakracu, Okučanima i Novoj Gradiški. Od nekad poznatih psunjskih prašuma, danas je opstao jedino dio kod izvora Muški bunar. Šume su bogate divljači, a na planinskim je livadama prisutna pčelarska djelatnost (**Poljak, 2001**).

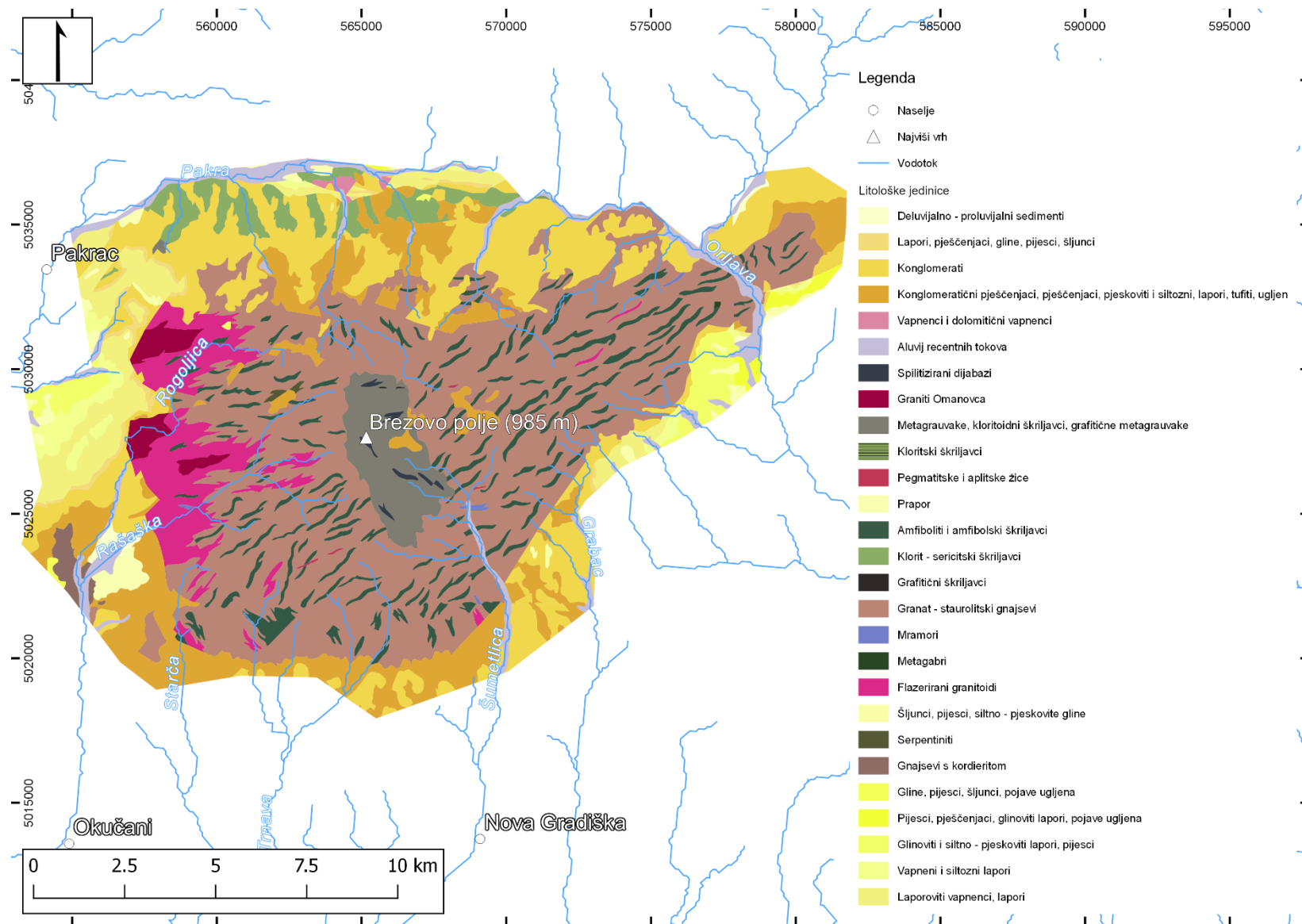
### 3. GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Prve zapise o geologiji Pšunja daje **Stur (1861 i 1862)**, a nakon njega **Kišpatic (1892)**. Od početka druge polovice 20. stoljeća objavljen je velik broj radova o geologiji Pšunja, ali i Slavonskoga gorja kojeg je Pšunj sastavni dio. Dio autora koji su radili na području Pšunja i okolice izučavao je kristalinsku jezgru sačinjenu od magmatskih i metamorfnih stijena, dok se drugi dio autora bavio neogenskim i kvartarnim siliciklastičnim naslagama koje okružuju Pšunj. Dio istraživača je pak usmjerio svoja istraživanja na rudne pojave, a dio na geokronološka obilježja kristalina, o čemu je unutar ovog poglavlja pisano u zasebnim potpoglavljima.

Od prve grupe autora može se izdvojiti rad **Tajdera (1969)**, koji opisuje magmatske i metamorfne uvjete u kojima su nastale stijene u jezgri Papuka i Pšunja. Zatim se mogu izdvojiti radovi Vere Marci, primjerice rad koji detaljno opisuje stijene zapadnog dijela Pšunja (**Marci, 1965**), kao i usko specijalizirani radovi u kojima se autorica bavi genezom granita (**Marci, 1973**), kontaktnim zonama granita i amfibolita (**Marci, 1971**), kloritnim žilama na Pšunju (**Marci i sur., 1975**), pojavom spilitiziranih dijabaza (**Marci, 1976**), niskometamornim mineralnim asocijacijama (**Marci, 1979**) te orto i para varijetetima amfibolita (**Marci i Raffaelli, 1981**). Osim navedenih radova, **Šćavničar i Šinkovec (1964)** opisuju talk-kloritni škriljavac istočnih obronaka Pšunja. U relativno novije vrijeme, u sklopu programa izrade Osnovne geološke karte (OGK) bivše SFRJ u mjerilu 1:100.000, provedena su brojna istraživanja na području Pšunja. Rezultati istraživanja publicirani su na tri lista: listu Daruvar (**Jamičić, 1989**), Orahovica (**Jamičić i Brkić, 1987**) i Nova Gradiška (**Šparica i sur., 1983**) te u pripadajućim tumačima za list Daruvar (**Jamičić i sur., 1989**), list Orahovica (**Jamičić i sur., 1986**) i za list Nova Gradiška (**Šparica i Buzaljko, 1983**). Prikaz strukturnog sklopa slavonskih planina dao je **Jamičić (1988)** u svojoj disertaciji. Prva geokemijska istraživanja stijena istraživanog područja publicirali su Pamić i koautori: pojave lamprofira (**Pamić i sur., 1984a**), bazične i neutralne magmatske stijene unutar pšunjskog metamornog kompleksa (**Pamić i sur., 1984b**) i geokemijska obilježja paleozojskih stijenskih kompleksa Papuka, Pšunja i Krndije (**Pamić i Lanphere, 1991** i **Pamić i sur., 1996**). Kemijskom analizom amfibola iz stijena zapadnog dijela Pšunja, **Balen i sur. (1997)** ukazuju na mogući dokaz progresivnog metamorfizma kroz koji su ove stijene prošle. U disertaciji **Horvat (2004)** te radu **Horvat i Buda (2004)** opisana su geokemijska i petrološka obilježja granitoida Papuka i Pšunja. Noviji pregled geološke građe istraživanog područja daju **Jamičić i Crnko (2009)** u tumaču Geološke karte RH 1:300.000 (**Velić i Vlahović, 2009**).

Od radova druge grupe autora koji se bave biostratigrafskim, paleogeografskim i litofacijsnim značajkama neogenskih naslaga Psunja mogu se izdvojiti rad **Basch (1965)** te rad i referentni radovi koje navode **Blašković i sur. (1984)**. U novije vrijeme to su radovi **Pavelić i sur. (1998)** koji opisuju slijed miocenskih naslaga Slavanskoga gorja, disertacija **Hajek-Tadesse (2006)** o miocenskim ostrakodima sjeverne Hrvatske, zatim rad **Pavelić (2013)** koji opisuje neogenski slatkovodni kompleks jugoistočnih padina Psunja te **Grizelj i sur. (2017)**, koji se u jednom dijelu svog rada dotiču mineralnih i geokemijskih značajki pelitnih sedimenata s područja Psunja, sa svrhom utvrđivanja njihova porijekla. Najnoviji pregledni rad koji opisuje razvoj Panonskog bazenskog sustava u Hrvatskoj je djelo **Pavelić i Kovačić (2018)**.

Opis litoloških jedinica koje izgrađuju istraživano područje (**Sl. 4.**) dan je u potpoglavlju koje slijedi i u najvećoj mjeri se temelji na tumaču Osnovne geološke karte SFRJ 1:100.000 za list Daruvar (**Jamičić i sur., 1989**) i poglavlju u tumaču Geološke karte RH 1:300.000 (**Jamičić i Crnko, 2009**).



Slika 4. Shematska geološka karta Psunja M 1:100.000 (prema Jamičić, 1989, Jamičić i Brkić, 1987 i Šparica i sur., 1983).

### **3.1. Opis litoloških jedinica na istraživanom području**

#### ***3.1.1. Prekambrij***

Najstarije stijene izgrađuju najveći dio površine metamorfnog kompleksa Psunja. Izvorno su ove stijene taložene u plitkomorskom okolišu, a pripadale su terigenim klastitima vulkanogenih obilježja, a rjeđe karbonatnim sedimentima. Te izvorne stijene su prolazile kroz metamorfne događaje različitih intenziteta. Članovi najnižeg stupnja metamorfizma pripadaju zoni klorit-sericitnih škriljavaca, a oni jače metamorfozirani amfibolitnom facijesu. U nastavku su opisana oba metamorfna facijesa.

Na području istraživanja su prisutni različiti gnajsevi svijetlosive, tamnosive ili zelenkaste boje. Glavni minerali u navedenim gnajsevima su kvarc, kiseli plagioklas i biotit, dok udio muskovita varira. Osim navedenih, prisutni su još granat i staurolit. Nadalje, disten i silimanit se pojavljuju u središnjim dijelovima Psunja. Od akcesornih minerala gotovo su uvijek prisutni cirkon i apatit, a od opâkih pirit i limonit. Pirit je vezan za hidrotermalne promjene, a limonit za produkte trošenja.

Amfibolski škriljavci i amfiboliti su u obliku leća i paketa debljine 10-100 m uloženi u opisane gnajseve. Boje su tamnozeleno do zelenosive, što ovisi o udjelu amfibola čiji kristali mogu biti veličine do 5 mm i kojeg može biti do 80 %. Uz amfibol, u ovim stijenama prisutni su i plagioklasi i granat. Od opâkih minerala čest je ilmenit, uz kojeg se ponegdje javljaju titanit i pirit. Od ostalih minerala prisutni su epidot i zoisit.

Manje pojave metagabra javljaju se u centralnim dijelovima Psunja, u dolini rijeke Rašaške i u dolinama njenih pritoka. Boje su tamnosive do tamnozeleno. Glavni mineralni sastojci ovih stijena su bazični do neutralni plagioklasi, klinopiroksen i hornblenda. Od akcesornih minerala zapažen je jedino apatit.

Mramori se javljaju rijetko i to kao tanji ili deblji ulošci u gnajsevima. Veće pojave prisutne su na južnim, a pronalaze se i na sjeveroistočnim padinama Psunja.

Flazerirani granitoidi su najzastupljeniji na zapadnim padinama Psunja, odakle se protežu na istok i sjeveroistok. U diskordantnom položaju se javljaju unutar gnajseva, amfibolita i amfibolskih škriljavaca u obliku masivnih tijela, kao i metarskih do dekametarskih leća i žila. Glavni mineralni sastojci ovih stijena su kvarc, kiseli plagioklasi izmijenjeni u sericit i zoisit, a

također i K-feldspati, muskovit i biotit koji je izmijenjen u klorit. Od opâkih minerala javlja se pirit koji je vezan za hidrotermalne promjene.

Pegmatiti se javljaju vrlo rijetko u amfibolitima i gnajsevima. Debljina pegmatita varira od nekoliko milimetara do nekoliko decimetara.

Serpentiniti su prisutni u središnjem dijelu Psunja, gdje se pružaju u smjeru istok-zapad u obliku tijela dužine oko 1.600 m i širine oko 300 m. Od primarnih minerala prisutni su olivin, klinopiroksen i amfibol, a od sekundarnih serpentin i klorit.

Kloritski škriljavci su u najvećoj mjeri prisutni na sjevernim padinama Psunja. Zelenkaste su boje, a ukoliko sadrže grafitičnu komponentu, mogu biti i potpuno crni. Glavni mineralni sastojci ovih stijena su kvarc, klorit, muskovit, albit i sericit. Od akcesornih minerala rijetko se zapažaju cirkon i apatit.

Grafitični škriljavci se javljaju kao tanji prosljoci debljine do 60 cm (**Jurković, 2003**) u klorit-sericitnim škriljavcima.

### ***3.1.2. Paleozoik***

Paleozojski kompleks čine stijene niskog stupnja metamorfizma i nemetamorfne stijene, koje transgresivno leže na prvom metamorfnom kompleksu Psunja. To su grafitične metagrauvake koje se izmijenjuju s grafitičnim slejtovima, kvarc-sericitni škriljavci i konglomeratični pješčenjaci koji također sadrže grafitičnu komponentu pretaloženu iz grafitičnih škriljavaca starijeg metamorfnog kompleksa. Boja nabrojanih stijena kreće se od tamnosive, gotovo crne, do sivozelenkaste i zelene. Glavni minerali su kvarc, muskovit, sericit, kloritoid i klorit. Stijene pretežito sadrže kloritoid koji je tipičan metamorfni mineral iz prijelaza facijesa vrlo niskog stupnja metamorfizma u facijes zelenih škriljavaca.

U području vrha Brezovo polje te na hrptovima koji se spuštaju prema Strmcu, prisutno je nekoliko manjih tijela spilita u obliku žila ili interstratifikacija. Mineralni sastav čine albit, klorit, amfibol, relikti klinopiroksena, kalcit i magnetit.

U dolini potoka Rogoljica i u dolinama njegovih istočnih pritoka te u području vrha Omanovac, nalaze se granitne stijene koje su utisnute u prvi metamorfni kompleks. Glavni mineralni sastojci ovih stijena su mikroklin, kiseli plagioklas i kvarc. U manjim količinama prisutni su muskovit i biotit koji je većinom prešao u klorit. Od izmijenjenih minerala prisutni su epidot i coisit, a od akcesornih apatit i cirkon.

Na zapadnoj strani Psunja, kod Torlakovca i u dolini potoka Rogolja prisutni su gnajsevi s kordijeritom na kojima transgresivno leže najstarije miocenske naslage. Tamne su boje i dobro izražene folijacije. Sadrže kvarc, feldspate, biotit i kordijerit.

### **3.1.3. Mezozoik**

Na sjevernim padinama Psunja u dolini potoka Sivornica, nalaze se gornjotrijaski vapnenci i dolomitični vapnenci. U ovim sedimentima nisu pronađeni fosili, ali su na temelju habitusa svrstani u ret.

### **3.1.4. Kenozoik**

Razvoj Panonskog bazenskog sustava bio je kompleksan i prostorno heterogen (**Pavelić i Kovačić, 2018**), te obzirom na to svojstven za svako područje unutar njega.

Nazivi kenozojskih doba danas su izmijenjeni te su stoga u nastavku teksta navedeni aktualni nazivi.

Sedimenti otnanga i karpata (*sensu* **Harzhauser i sur., 2003**) su najstariji otkriveni član miocena na Psunju. To su sedimenti molasnog tipa koji okružuju Psunj, a nekad su prekrivali sve slavonske gore. Dokaz za to su ostaci u blizini najvišeg vrha Slavonskoga gorja, Brezovog polja na Psunju. U bazi ovih stijena nalaze se brečokonglomerati, konglomerati i šljunci. Na njima leže pijesci, šljunci, prah i gline s proslojcima pješčenjaka, tufova i tufita. Ove naslage kontinuirano prelaze u sitnozrnatiye sedimente, odnosno konglomeratične pješčenjake, pijeske te pjeskovite i prahovite lapore u kojima se javljaju proslojci tufa, ugljevite gline i smeđi ugljen. Ukupna debljina ovih naslaga iznosi do 350 m (**Pavelić i Kovačić, 2018**).

Kao i sedimenti otnanga i karpata, sedimenti badena (*sensu* **Harzhauser i sur., 2003**) također okružuju Psunj. U bazi su prisutni karbonatni pješčenjaci, dok su u vršnim dijelovima prisutni lapori i pjeskoviti lapori. U području oko mjesta Podvrško na istoku Psunja razvijen je facijes delte u 100-tinjak m debelim naslagama konglomerata. Sličan facijes razvijen je i u području Bijele Stijene-Kričke na sjeveru Psunja, gdje se uz dobro zaobljene valutice različitih metamorfnih stijena javlja i kršje algi litotamnija, školjaka i ježinaca. Badenski sedimenti transgresivno naliježu na starije članove. Ponegdje su prisutni kao erozijski ostaci na vrhovima Psunja. Ukupna debljina naslaga badena procijenjena je na 200 m.

Sarmatske naslage kontinuirano su taložene na baden, ali se po litologiji znatno razlikuju. Sačinjene su od tanko uslojenih i laminiranih lapora, pješčenjaka i laporovitih vapnenaca. U

njima se nalaze ulošci glina, pijesaka i katkad šljunaka. Debljina naslaga sarmata iznosi od 20 do 100 m.

Donjopanonski sedimenti zvani „croatica slojevi“, kontinuirano su taloženi na naslagama sarmata, a sastoje se od izmjene tankopločastih laporovitih vapnenaca i vapnenih lapora svijetlosive do žućkastosmeđe boje. Ove su naslage prisutne na svim mjestima gdje su prisutne i naslage sarmata, a debljine su oko 150 m.

Gornji panon se kontinuirano nastavlja u vidu „banatica naslaga“. To su bočati sedimenti sastavljeni iz pretežito glinovitih, rjeđe karbonatnih lapora. Boje su plavičastosive, sive do žućkastosmeđe. Debljina ovih naslaga iznosi nešto više od 100 m. Na njih naliježu sedimenti također gornjeg panona (*sensu Mandić i sur., 2015*) koji se značajnije litološki ne razlikuju, ali im je manja starost dokumentirana fosilima. Sastoje se od izmjene glinovitih, prahovito-pjeskovitih i, rjeđe, vapnenih lapora s ulošcima pijesaka. Pretpostavljena debljina ovih naslaga iznosi od 200 do 350 m. Na njih naliježu također naslage gornjeg panona (*sensu Mandić i sur., 2015*) izdvojene sa sjeverne, južne i zapadne strane Psunja, ali su velikim dijelom prekrivene praporom i mlađim naslagama. Većinu ovih sedimenata čine nevezani i slabo vezani pijesci, pjeskoviti i glinoviti lapori, uz proslojke pješčenjaka i, ponegdje, laporovitog vapnenca. Boje su zelenkastosive, crvenkastosmeđe ili plavičaste. Najdonje dijelove ovih naslaga čine zaglinjeni, sivi, sivožuti i sivosmeđi lapori koji prema gornjim slojevima prelaze u pijeske, ponegdje i šljunke. Debljina ovih naslaga iznosi od 100 do 300 m.

Naslage cernika (*sensu Mandić i sur., 2015*) većinom su prekrivene mlađim sedimentima. Ipak, mogu se razlikovati tri razine. Najnižu razinu - donjopaludinske naslage - čine tamnosive i smeđe gline s primjesama pijesaka. Srednjopaludinske naslage čine žute i smeđe gline i pijesci s vapnenim i limonitnim kongrecijama. Gornjopaludinske slojeve čine pjeskovite gline, glinoviti pijesci i gline. Debljina ovih sedimenata iznosi oko 400 m.

Naslage pliokvartara imaju naglašena transgresivna obilježja. To su slatkovodni sedimenti koji su sačuvani kao erozijski ostaci na starijim stratigrafskim članovima. Čine ih raznoliki i loše sortirani šljunci, kvarcni pijesci i prahoviti pijesci s proslojcima konglomerata te pjeskovita glina s lećama šljunka.

Naslage pleistocena čini prapor koji je napuhivan na kopnene i barske površine. To napuhivanje ovisilo je o klimatskim prilikama. Debljina prapornih naslaga iznosi od 1 do 25 m.



Holocen je zastupljen deluvijalno-proluvijalnim sedimentima i aluvijem recentnih tokova. Prvi su sastavljeni iz stijena podloge čiji su fragmenti produkt površinskog spiranja i bujičnih tokova. Debljina ovih naslaga iznosi od 1 do 5 m. Aluvij recentnih tokova predstavljen je šljuncima, pijescima, prahovitim pijeskom i prahom. Debljina ovih naslaga iznosi od 0,5 do 5 m.

### 3.2. Mineralne sirovine istraživanog područja

O mineralnim sirovinama ovog područja prvi piše **Kišpatić (1878)**. On spominje pojave zlata, kamenog ugljena i petroleja na području Slavonije. U tumaču za list Daruvar OGK SFRJ 1:100.000, **Jamičić i sur. (1989)** daju sažeti pregled mineralnih sirovina na području Psunja. Noviji pregled mineralnih sirovina na ovom području dali su **Marković (2002)** i **Jurković (2003)**.

Pojave ležišta mineralnih sirovina na Psunju vezane su za sedimentne, magmatske i metamorfne stijene. Nemetali i kaustobioliti javljaju se u ekonomski značajnijim količinama, dok pojave metala nisu ekonomski značajne (**Jamičić i sur., 1989**).

Prvo veće mineraloško ispitivanje nanosa Psunjskih potoka provodili su **Maksimović i Petrović (1955)**. Veće količine šelita ( $\text{CaWO}_4$ ) pronađene su u nanosima Dubokog i Barskog potoka na jugoistočnim padinama Psunja. U asocijaciji sa šelitom dolazi i monacit ( $(\text{Ce,La,Nd,Th})(\text{PO}_4,\text{SiO}_4)$ ). Pojave ovih rijetkih minerala zapažene su i u nanosima Rašaške, Šumetlice, Sloboštine i u pritocima Rogoljice (**Marković, 2002**).

Zlato se u malim količinama pojavljuje u sedimentu pritoka Rogoljice te u potocima na sjevernim obroncima Psunja. U asocijaciji sa zlatom, javlja se šelit u sedimentu potoka sjevernih obronaka Psunja. Nabrojani rijetki minerali predstavljaju rezistate koji potječu iz trošenog granitno metamorfnog kompleksa (**Jamičić i sur., 1989**).

U okviru niskometamornog kompleksa, na sjeverozapadnoj i zapadnoj strani Psunja prisutne su pojave grafita i grafitičnih škriljavaca. Prema literaturnim navodima (**Jurković, 2003**), prvi nalaz grafita na Psunju se odnosi na grafitonosne filite i grafitonosne kloritoidne škriljavce u Brusniku, Rogolju i Hambarištu. Osim ovih nalazišta, nabrojani su i iskopi u Rakovcu, Omanovcu, Golom Brdu i Sivornici. Dva su tipa pojave grafita na Psunju. Prvi se odnosi na grafit koji je prostorno vezan za grafitične škriljavce koji sadrže nekoliko postotaka ugljika (**Jurković, 2003**). Ovi grafiti su nastali uslijed regionalnog metamorfizma iz pelitskih, bituminoznih sedimenata. Drugi tip se odnosi na grafit donjokarbonske starosti koji se javlja

unutar serije metagrauvaka u području potoka Brusnik i u gornjem toku potoka Sivornice. Ovaj je grafit vezan za resedimentacijske procese starijeg metamorfnog kompleksa (**Jamičić i sur., 1989**).

Pojave tufa i tufita vezane su za sedimente otnanga, karpata i badena (*sensu* **Harzhauser i sur., 2003**), a rezultat su vulkanske aktivnosti. Dio tufova je nastao u uvjetima submarinskog vulkanizma, ali većinu ipak čini vjetrom donešeni piroklastični materijal (**Jamičić i sur., 1989**).

U području Barskog potoka na jugoistočnim padinama Psunja, nalaze se ekonomski značajne pojave talka. Talk je prisutan u nekoliko horizonata unutar talk-kloritnih škriljavaca koji se javljaju duž jače tektonske zone unutar granat-stauroilitnih škriljavaca (**Jamičić i sur., 1989**).

O većim pojavama kvarca i kvarcita na sjeveroistočnim padinama Psunja je pisao **Krkalo (1979 i 1998)**, dok su **Babić (1949)** i **Marković (2002)** spomenuli eksploataciju kvarcne žile debljine od 0,5 do 1,5 m kod Omanovca na zapadnoj strani Psunja.

Kemijsku analizu stijene iz kontakta intrudiranog I-granita i amfibolita napravila je **Marci (1979)** utvrdivši povećan sadržaj  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Ca^{2+}$  i smanjen sadržaj  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  i  $Fe^{3+}$ , a posebno je zanimljiv podatak o 50 % povećanom sadržaju vanadija u odnosu na amfibolit dalje od kontakta.

Prema **Braun i Dravec (1981)**, na Psunju su 1968. izvršena prva istraživanja uranijeve mineralizacije u okviru radiometrijske prospekcije, prilikom kojih je otkriven niz anomalija u pojasu sjeverno i južno od Brezovog polja. Isti autori nastavljaju radiometrijsku prospekciju 1979., a dopunjavaju je i geokemijskom prospekcijom uranija u vodi te uranija, bakra, cinka, olova, nikla, kobalta, željeza i mangana u trošenom materijalu nakupljenom u dolinama. Utvrđeno je da su izmjerene vrijednosti gama-radioaktivnosti normalne, odnosno da ne postoji mineralizacija uranijem, a različite vrijednosti radioaktivnosti na različitim područjima su, u stvari, odraz različite litologije. Anomalne vrijednosti preostalih analiziranih metala pronađene su u potočnim nanosima potoka Rekavice (Cu, Zn, Mn), Šibnjačkog potoka (Cu, Zn, Pb, Co, Mn), pritoka Šibnjačkog potoka (Pb, Fe), Jelen potoka (Cu), Crnac potoka (Cu), potoka Gornje Jezerce (Cu, Co, Fe), Sredelj potoka (Cu, Zn, Pb, Ni, Co), potoka Bukin (Cu), potoka Sivornice (Co), pritoke potoka Sivornice (Ni, Mn), Crnog potoka (Co, Fe), potoka Šagovine (Fe), potoka Šapovca (Mn), Đukinog potoka (Zn, Pb), potoka Stare Reke (Zn, Fe, Mn), potoka Rašaške Treće (Zn, Pb), Ribnjačkog potoka (Pb), potoka Gradine (Ni), desnog pritoka Rekavice (Fe), potoka Jezersko (Mn) i potoka Ostružnice (Mn).

Od sirovina pogodnih za građevinski i tehnički kamen, na Psunju su prisutni granitoidi, amfiboliti, mramori i kloritni škriljavci. Na sjeveroistočnim i zapadnim padinama Psunja, u dolinama potoka Rašaška i Rogoljica, nalazili su se najveći kamenolomi granita i metabazita. Prema literaturnim navodima **Jurkovića (2003)**, u dolini Rogoljice radila su dva kamenoloma, a četiri u dolini Rašaške. Na južnoj strani Psunja, u Bobarama, Širincima i Šagovini, radilo je nekoliko manjih kamenoloma granita i metamorfita. U Perčinu, Giletincima, Kopačiću i nedaleko Koprivne vađen je amfibolit, a kod Orľjavca granit. Danas je aktivan kamenolom u potoku Fukinac u pritoku Rašaške, u njenom izvorišnom dijelu.

### 3.3. Radiometrijska datiranja provedena na istraživanom području

Prema **Jamičiću (1983 i 1988)**, kristalinski kompleks Slavnskoga gorja moguće je podijeliti u tri kompleksa stijena - Kutjevački, Radlovački i Papučki kompleks - koji tvore tri zasebne tektonske jedinice. Autor također navodi da je:

1) Kutjevački kompleks rezultat bajkalske orogeneze (otprilike 850-650 Ma, neoproterozoik) i da se sastoji od facijesa zelenih škriljavaca, odnosno metapelita, kloritnih škriljavaca i tinjčevih škriljavaca, kao i amfibolitnog facijesa, odnosno paragnajseva, granat tinjčevih škriljavaca, amfibolita, metagabra i mramora, u koje su lokalno utisnuti I-graniti;

2) Papučki kompleks rezultat kaledonske orogeneze (otprilike 490-390 Ma, ordovicij-srednji devon) i da se sastoji od S-granita okruženih migmatitima i migmatitnim gnajsevima koji prelaze u amfibolitni facijes metamornih sekvenci koje čine granat-amfiboliti, paragnajsevi i tinjčevi škriljavci;

3) Radlovački kompleks rezultat variscijske orogeneze (otprilike 390-310 Ma srednji devon-kasni karbon) (**Jerinić i sur., 1994**) i da se sastoji od metamornih stijena vrlo niskog stupnja metamorfizma (podfacijes zelenih škriljavaca), odnosno slejtova, metagrauvaka, metakonglomerata i, podređeno, filita, koje su lokalno prožete žilama metadijabaza i metagabra.

Na osnovi opsežne petrološke analize i radiometrijskog datiranja intruzivnih magmatskih i metamornih stijena Slavnskoga gorja, **Pamić i Lanphere (1991)** smatraju da Kutjevački i Papučki kompleks predstavljaju koherentni magmatsko-metamorni kompleks koji sadrži metamornu sekvencu Barrovian tipa u smjeru istok-zapad i koja prelazi u migmatite i granitoide. Sekvencu obilježava zonalna raspodjela indeks-minerala: klorit, biotit, almandin, staurolit, silimanit (**Raffaelli, 1965**), ± disten (**Jamičić, 1983**) ili andaluzit (**Pamić i sur., 1988**).

Sekvenca je interpretirana kao metamorfni pojas niskog pritiska i visoke temperature, nastao u vrijeme variscijske orogeneze (**Pamić i Jurković, 2002**). Osim toga, **Pamić i sur. (1996)** navode starost od 430 Ma za muskovit iz tinjčevog škriljavca, ukazujući na pred-variscijske ostatke u kompleksu. Datiranjem monacita u granat-tinjčevom škriljavcu, **Balen i sur. (2006)** određuju još veću starost od  $444\pm 19$  i  $428\pm 25$  Ma (ordovicij-silur), a **Balen i sur. (2015)** utvrđuju još veću starost metamorfizma ( $528\pm 7$  Ma) orto-gnajseva uloženi u amfibolite iz Kutjevačkog kompleksa za koje smatraju da su ostaci kadomske orogeneze (rani paleozoik). Starost ksenotima u kloritoidnom škriljavcu istog kompleksa iznosi  $219\pm 81$  Ma i  $120\pm 36$  Ma (**Balen i sur., 2013**), ukazujući na pred-alpski metamorfni događaj i metamorfni događaj alpske orogeneze (kasni mezozoik do danas). Dodatni prilog dokazu alpske orogeneze u ovom kompleksu daje **Balen (2014)** koji datira monacit u kloritnim škriljavcima i određuje prosječnu starost od  $99\pm 15$  Ma, a modeliranjem starosti pronalazi dva maksimuma od  $113\pm 20$  Ma (rana kreda) i  $82\pm 23$  Ma (kasna kreda). Treći kompleks, poznat kao Radlovački kompleks, **Pamić i sur. (1996)** tumače kao niskometamorfnu jedinicu variscijske starosti, a **Biševac i sur. (2013)** to potvrđuju datiranjem monacita u metapelitima i metapsamitima, za kojeg navode variscijsku starost od  $330\pm 10$  Ma. Dodatan metamorfni događaj u ovom kompleksu bilježe **Biševac i sur. (2010)** datiranjem frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$ , bogate illit-muskovitom, i određivanjem starosti metamorfizma od otprilike 100-80 Ma (kasna kreda). U/Pb datiranjem cirkona iz monzogranita kamenoloma Omanovac na Psunju, **Horvat i sur. (2015)** dobivaju vrijeme intruzije od  $380\pm 4$  Ma. Također U/Pb datiranjem cirkona, **Horvat i sur. (2018)** utvrđuju postojanje višefaznog granitnog magmatizma Slavnskoga gorja.

Na području Slavnskoga gorja provedena su brojna datiranja minerala, odnosno metamorfnih događaja u kojima su oni nastali. Osim što različita dobivena vremena ukazuju da se ne radi o jednom, već o nizu metamorfnih događaja koji su utjecali na stvaranje kristalinske podloge Slavnskoga gorja, ona također ukazuju na njihovu kompleksnost.

### 3.4. Paleogeografija istraživanog područja

Smatra se da su u vrijeme prije paleozoika postojala područja različitih okoliša duž sjevernog ruba Gondwane, koja su u paleozoiku migrirala prema „starom crvenom kontinentu“ (eng. *Old Red Sandstone continent*, Euramerica, Laurussia) (primjerice **Nance i sur., 2012**). Ta područja različitih okoliša su ustvari fragmenti i oceanske i kontinentalne kore na kojima su do danas trag ostavile kadomska, kaledonska, variscijska i alpska orogeneza (primjerice **Jamičić, 1983 i 1988, Pamić i sur., 1996, Balen i sur., 2006, 2013 i 2015 i Biševac i sur., 2010 i 2013**). Ostaci

navedenih fragmenata i danas čine kristalinsku podlogu mega-jedinice Tisije ili, općenito, kristalinsku podlogu duž središnje i jugoistočne Europe (primjerice **Neubauer, 2002** i **2014**, **Plant i sur., 2005**).

U kasnom devonu dolazi do konvergencije Gondwane i „starog crvenog kontinenta“ koja započinje subdukcijom i postankom zalučnih bazena koji opstaju do kraja Vize (prije otprilike 330 Ma). Glavni kompresijski događaj dogodio se tijekom kasnog Baškirijski, Moskovija i Kasimovija (prije otprilike 313-304 Ma) kada dolazi do zatvaranja Paleotethysa i Rheic oceana i stvaranja Pangeae. Općenito, tektonske jedinice mega-jedinice Tisije ugrađene su u variscijsku Europu u razdoblju prije otprilike 320-310 Ma (**Pamić i Jurković, 2002**).

Za mega-jedinicu Tisiju se najčešće smatra da se u srednjoj juri otkinula od Europske ploče prilikom otvaranja istočne grane alpskog Neo-Tethysa, a u današnji je položaj došla uslijed rotacije u smjeru kazaljke na satu i kompleksnih regionalnih pomaka tijekom mezozoika i kenozoika (**Pamić i sur., 2002**, **Pamić i Jurković, 2002** i **Schmid i sur., 2008**).

Formiranje Panonskog bazenskog sustava je nastupilo u eocenu uslijed kontinentalne kolizije i subdukcije Jadranske mikroploče pod panonski dio Euroazijske ploče (**Šumanovac i Dudjak, 2016** i **Šumanovac i sur., 2017**). Subdukcija je izazvala perturbacije u gornjem plaštu, što dovodi do slabljenja i ekstenzije kore te formiranja zalučnog bazena (**Pavelić, 2001**).

Uslijed slabljenja i ekstenzije kore javlja se vulkanska aktivnost te dolazi do neravnomjernog slijeganja površine bazena. Formiraju se depresije i bazeni odvojeni izoliranim otočnim planinama. U kasnom miocenu (panon), uslijed uzdizanja Alpa i Karpata, gubi se veza s Tethysom i istočnim dijelom Paratethysa, čime nastaje veliko Panonsko jezero (**Dolton, 2006**). Sedimenti nastali trošenjem uzdižućih Alpa i Karpata postupno zapunjavaju jezero, a kasnije brakična jezera. Do pliocena, brakični i jezerski režim biva zamijenjen riječno-jezerskim režimom sedimentacije. U kvartaru te sedimente prekriva prapor i aluvijalni sediment koji se danas najčešće nalaze ispod horizonata tla ravničarskih dijelova Panonskog bazena (**Horváth i Royden, 1981**, **Royden i sur., 1983**, **Royden, 1988** i **Haas, 2009**).

#### 4. TEORIJSKE OSNOVE

Istraživanja koja predstavljaju neku vrstu prethodnice današnjim geokemijskim istraživanjima sežu u daleku prošlost, još u vrijeme prvih civilizacija koje su pratile kanale vodotoka kako bi locirale izvor vrijednih metala i minerala dispergiranih u sedimentu drenažnog bazena (**Johnson i sur., 2008**). Istraživačka geokemija (eng. *exploration geochemistry*) se pojavljuje u 1930-ima u tadašnjem Sovjetskom Savezu i skandinavskim zemljama. Drugdje na svijetu istraživačka geokemija nalazi primjenu tek iza Drugog svjetskog rata, ponajprije u Kanadi, SAD-u, Velikoj Britaniji i Francuskoj. Posljedica je to visokih cijena metala koje su u stvari bile odraz post-ratne ekonomske obnove. Do značajnog iskoraka u istraživačkoj geokemiji dolazi u 1960-ima, kada započinje računalna, odnosno statistička obrada velike količine geokemijskih podataka. Koriste se brojne statističke metode obrade podataka, poput analize trend površina (eng. *trend-surface analysis*) i pomičnih prosjeka (eng. *moving-average analysis*). Osnovna svrha ovih metoda bila je diskriminacija, odnosno razlikovanje regionalnih geokemijskih trendova od geokemijskih anomalija. Također, u to vrijeme je započela i široka primjena multivarijantnih statističkih metoda, poput analize glavnih komponenata (eng. *principal component analysis*), faktorske analize (eng. *factor analysis*) i analize grupa (eng. *cluster analysis*) (**Plant i Hale, 1994**). Kao posljedica prikupljanja i obrade velikih količina podataka, u kasnim 1960-im i u 1970-im istraživačka geokemija dolazi do svojeg vrhunca, čega je odraz nastanak prvih geokemijskih karata i atlasa, poput geokemijskog atlasa Engleske i Walesa (**Webb, 1978**). Ovaj atlas izrađen je na temelju statističke analize rezultata kemijske analize vodotočnog sedimenta, prikupljenog prema mreži uzorkovanja gustoće od 1 uzorka na 3 km<sup>2</sup> površine.

Sredinom 1970-ih dolazi do naglog porasta cijena energije, pada cijene osnovnih (baznih, neplemenitih) metala i uvođenja slobodnog tržišta zlatom. Ovakve prilike pogoduju istraživanju ležišta skupljih sirovina, kao što su masivna sulfidna ležišta i ležišta plemenitih metala, posebice zlata. Kao rezultat naftne krize, provedena su značajna istraživanja uranijskih ležišta, odnosno uranijskih minerala kao izvora energije. Kraj 1970-ih obilježen je viškom ponude metala u odnosu na potrošnju. Naftne kompanije ulaze u rudarski sektor, što izaziva povećan broj istraživanja isključivo velikih i profitabilnih ležišta visoke čistoće. U istraživačkoj geokemiji, ovo je period kada količina radova opada, a oni objavljeni se bave alternativnim načinima uzorkovanja i usavršavanjem analitičkih metoda. U razdoblju nakon 1970-ih, iako i dalje većinom koncentrirana na istraživanja mineralnih sirovina, geokemijska su istraživanja

sve više financirana od strane vladinih agencija sa svrhom praćenja stanja i očuvanja okoliša (**Plant i Hale, 1994**).

Danas su geokemijske karte i atlasi potreba, a sve više i standard nacionalnih kartografskih programa. Uglavnom su regionalnog (primjerice **Fauth i sur., 1985, Thalmann i sur., 1989, de Vivo i sur., 2009, Halamić i Miko, 2009 i Rawlins i sur., 2012**), ali mogu biti i lokalnog karaktera (primjerice **Galović i sur., 2012**), ili prekrivati površinu čitavih kontinenata (primjerice **Salminen i sur., 2005, de Caritat i Cooper, 2011 i Reimann i sur., 2014**). Kako se sve više zemalja počelo baviti ovim problemom, tako se i broj različitih geokemijskih metoda istraživanja povećavao. To dovodi do potrebe za međunarodnom suradnjom i izradom standardiziranog protokola (primjerice **Darnley i sur., 1995** ili **Demetriades i Birke, 2015**), koji imaju za zadaću osigurati sklad geokemijskih podataka dobivenih kroz različite programe istraživanja.

Opsežnija geokemijska istraživanja Pšunja do danas su proveli jedino **Braun i Dravec (1981)**. U okviru istraživanja nuklearnih sirovina u Hrvatskoj, autori analiziraju sediment drenažnog bazena, pri čemu, između ostalog, zaključuju da na području istraživanja nisu prisutne anomalne koncentracije uranija, ali jesu Pb, Zn, Cu, Ni i Co. Anomalne koncentracije povezuju s manjim hidrotermalnim ili pseudohidrotermalnim (podzemna voda grijana uslijed kristalizacije magmatske intruzije) pojavama u amfibolitima. Osim geokemijskih istraživanja, na području Pšunja više autora provode mineraloška ispitivanja vodotočnog sedimenta. Najstariji dostupni izvještaj dali su **Maksimović i Petrović (1955)**, navodeći prisutnost zlata, ali kao mineraloške pojave. Također se navodi prisutnost veće količine šelita na istočnoj strani Pšunja, a zaključuje se i da je uz njega vezana i pojava monacita. Osim navedenih autora, na području metamorfnog kompleksa Slavenskoga gorja mineraloškim ispitivanjima bave se **Šćavničar i Jović (1955)** i **Jović i Šćavničar (1955)** koji posebno istražuju pojave rijetkih minerala.

Novijih geokemijskih istraživanja sedimenta drenažnog bazena na području Pšunja nije bilo, ali vrijedi spomenuti nekoliko geokemijskih istraživanja koja su se odvijala na području Hrvatske. Najveći broj istraživanja je proveden na području Žumberka. Na primjer, **Peh i Miko (2001)** uspoređuju vodotočni s naplavnim sedimentom, **Peh i Miko (2003)** istražuju utjecaj geomorfologije na kemijski sastav vodotočnog i naplavnog sedimenta, **Mileusnić i sur. (2004)** se bave živom u vodotočnom i naplavnom sedimentu, a **Peh i sur. (2011)** se bave porijeklom vodotočnog i naplavnog sedimenta. Također valja spomenuti radove koji se ponajprije tiču

procjene antropogenog utjecaja na okoliš. Tako su objavljeni radovi **Pavlović i sur. (2004 i 2005)** u kojima se autori bave geokemijskim obilježjima, odnosno koncentracijama  $^{137}\text{Cs}$  u sedimentu drenažnog bazena Save, rad **Medunić i Šmit (2016)** u kojima autori ispituju sadržaj organskih onečišćivača u poplavnom sedimentu, radovi **Frančišković-Bilinski (2006 i 2007)** i **Frančišković-Bilinski i sur. (2007)**, u kojima se autori bave sastavom vodotočnog sedimenta i barijevom anomalijom u drenažnom bazenu Kupe, rad **Frančišković-Bilinski (2008a)** u kojem autor istražuje trag posljedica izgaranja ugljena u vodotočnom sedimentu Mrežnice, a iste godine objavljuje i rad u kojem se bavi geokemijskim anomalijama gornjeg dijela savskog drenažnog bazena (**Frančišković-Bilinski, 2008b**). Vezano za područje zaštite okoliša i vodotočni sediment kao medij uzorkovanja, valja istaći radove **Kralj i sur. (2016)** u kojem autori procjenjuju antropogeni utjecaj na poplavnu ravnicu Neretve, te rad **Galović i sur. (2012)** u kojem autori istražuju geogeni i antropogeni utjecaj na sastav vodotočnog sedimenta Medvednice. Također valja spomenuti geokemijski atlas tla Republike Hrvatske (**Halamić i Miko, 2009**) koji je objavljen u sklopu projekta Osnovna geokemijska karta Republike Hrvatske.

#### **4.1. Drenažni bazen i sediment drenažnog bazena**

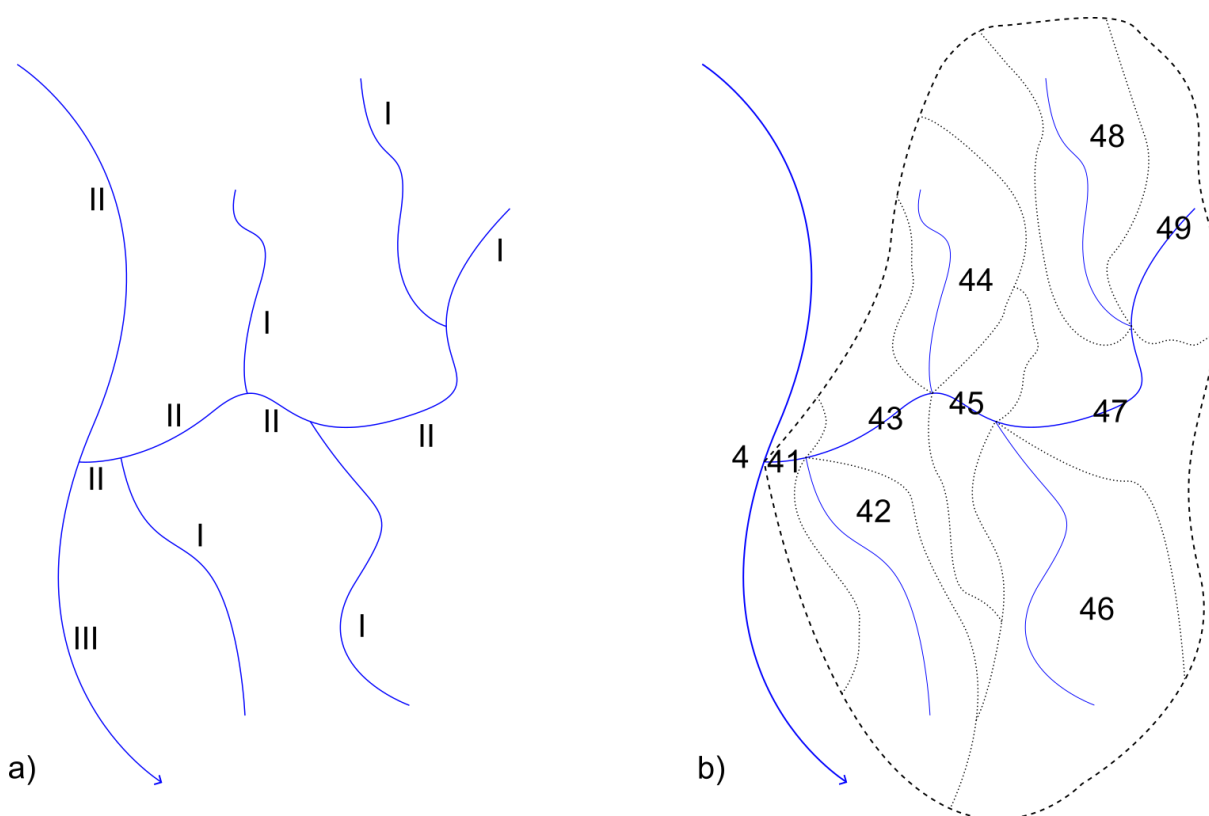
Drenažni bazeni predstavljaju važnu referentnu jedinicu ne samo za modeliranje i praćenje hidroloških procesa, već i za praćenje stanja i gospodarenje okolišem (**Vogt i sur., 2007**). Hidrološki gledano, drenažni bazen (eng. *drainage basin, watershed, catchment*) predstavlja područje u kojem sva površinska voda koja dolazi iz izvora, od padalina ili otopljenog snijega i leda, pritječe u jednu točku, obično najniže nadmorske visine, koja se nalazi na izlazu iz bazena (**Sl. 5.**).





*Slika 5. Drenažni bazen potoka Stara rijeka na Psunju (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva (Landsat Science, 2015), dok je 3D prikaz dobiven Qgis2threejs (Akagi, 2020) dodatkom za QGIS (QGIS Development Team, 2019)).*

Sedimentološki gledano, isto vrijedi i za sediment koji nastaje trošenjem i precipitacijom u području drenažnog bazena. Svaki drenažni bazen je od susjednog odvojen vododjelnicom ili razdjelnicom. Prema navedenom, jedan drenažni bazen je moguće promatrati kao zasebni geomorfološki sustav ili jedinicu (erozijsku površinu). Osnovni parametri drenažnog bazena su morfometrijske značajke, klima, litološka raznolikost, tektonika i naposljetku antropogena aktivnost (Ritter i sur., 1995). Također, svaki drenažni bazen je moguće hijerarhijski podijeliti u manje jedinice drenažnih bazena (primjerice Strahler, 1957, Ržanicin, 1964 i Verdin i Verdin, 1999). Kod podjele drenažnih bazena prema Strahleru, oznake najnižih vrijednosti dobivaju najmanji tokovi bez pritoka i pripadajući drenažni bazeni (drenažni bazeni prvog reda). Dva vodotoka prvog reda spajaju se u vodotok drugog reda, i tako dalje. Ukoliko se vodotok nižeg reda spoji s vodotokom višeg reda, ne dolazi do povećanja reda novog vodotoka, odnosno zadržava se red vodotoka najvišeg reda (Sl. 6a). Ovu podjelu je u novije vrijeme zamijenila podjela prema Pfafstetter-u (Verdin i Verdin, 1999). Ovdje se najprije označi glavni vodotok koji drenira područje najveće površine. Potom se drenažni bazen tog vodotoka podijeli u pod-bazene i među-bazene. Pod-bazeni se označavaju brojevima 2, 4, 6 i 8 uzvodno od ušća glavnog vodotoka i predstavljaju površinski najveće drenažne bazene četiriju pritoka. Među-bazeni su drenažni bazeni koji se nalaze između ova četiri pod-bazena i označavaju se brojevima 1, 3, 5, 7 i 9 (Sl. 6b).



**Slika 6.** Podjela jedinica drenažnog bazena prema a) Strahleru i b) Pfafstetteru.

Kao sediment drenažnog bazena mogu se oklasificirati različiti mediji uzorkovanja: vodotočni sediment (eng. *stream sediment*), jezerski sediment (eng. *lake sediment*), sediment poplavne ravnice (eng. *floodplain sediment*), sediment riječne terase (eng. *overbank sediment*), sediment u suspenziji te razni precipitanti. U geokemijskom istraživanju drenažnih bazena, sediment drenažnog bazena predstavlja osnovni i najkorisniji medij uzorkovanja. Upravo je reprezentativnost sedimenta drenažnog bazena pri istraživanju većih područja ono što ga razlikuje od ostalih medija uzorkovanja poput tla ili stijena, koji predstavljaju mnogo manje područje (**Johnson i sur., 2008**). Sediment drenažnog bazena je kompozitni uzorak fragmenata te produkata trošenja tla i stijena prisutnih uzvodno od mjesta uzorkovanja i u tom smislu predstavlja čitavo područje drenažnog bazena (**Plant i Hale, 1994**). Osim vrsta stijena i pokrivača (tla) koji nastaje trošenjem matičnih stijena u podlozi, na sastav sedimenta drenažnog bazena mogu utjecati i razni klimatski i geomorfološki parametri. Na primjer, lokalna oluja u samo par sati može značajno promijeniti sastav sedimenta drenažnog bazena. Utjecaj geomorfologije je pak izražen u regionalnim geokemijskim istraživanjima, kad određeno područje može činiti više različitih geomorfoloških cjelina. Općenito, sediment drenažnog bazena je rezultat kemijskog, fizičkog i biološkog trošenja stijena, stijenskog supstrata i tla, transporta trošenog materijala i taloženja u za to povoljnim uvjetima. Trošenje je selektivan proces obzirom na značajke stijena, a trošeni materijal može biti transportiran po dnu vodotoka

(eng. *bed load*) i u suspenziji (eng. *suspension sediment*). Taloženje se odvija duž korita vodotoka (eng. *thalweg*), na stranama uz korito, ili na poplavnoj ravnicu (**Ottesen i Theobald, 1994**).

Osnovne sastavnice sedimenta drenažnog bazena su mineralni i stijenski detritus, sekundarni (oksi)hidroksidi i organska tvar. Organska tvar može biti dio stijenskog detritusa (primjerice ugljen, grafit) ili su to, većinom, biljni ostaci. Sekundarni (oksi)hidroksidi također mogu biti dio detritusa kada nastaju u procesima trošenja stijena, ali mogu biti i autigeni. U svakom slučaju, sastavnice sedimenta drenažnog bazena tvore kompleksne, interaktivne sustave za transport i zadržavanje kemijskih elemenata, koji su specifični za svako područje.

## **4.2. Sastavnice sedimenta drenažnog bazena**

### **4.2.1. Mineralni i stijenski detritus**

Kemijski sastav detritusa odražava sastav rezistentnih minerala matičnih stijena i sekundarnih minerala nastalih trošenjem. Među česticama detritusa, kemijski elementi koji su obično asocirani s bazičnim stijenama te željezovim i magnezijevim mineralima su Co, Ni, V, Cr, Sc, Ti, Mn i Cu. Ti elementi su obično prisutni u mineralima visoke specifične težine i koncentriraju se duž najdubljeg dijela korita vodotoka. Kako su takvi minerali podložni trošenju, stvaraju se sitnozrnati sekundarni produkti koji odlaze u suspenziju i na kraju se talože u mirnijim okolišima. Prema tome, koncentracije ovih elemenata najviše su u sedimentima bogatim teškom mineralnom frakcijom i u sitnozrnatim sedimentima. Nekompatibilni elementi koji su koncentrirani u kiselim stijenama, primjerice Zr, Nb, Th, U, Be, Hf i REE (eng. *rare earth elements*), najčešće su sadržani u mineralima poput cirkona (Zr), torita ili monacita (Th, REE), ili se pak pojavljuju kao sporedni elementi u čestim rezistentnim mineralima (na primjer REE u titanitu, apatitu ili granatu, ili Nb u rutilu). Kako su takvi minerali otporni na trošenje, nabrojani kemijski elementi prisutni su u sedimentu drenažnog bazena koji je bogat teškom mineralnom frakcijom. Ostali kemijski elementi asocirani s kiselim stijenama, poput Ba, Pb, Sr i Rb, pojavljuju se kao sporedne komponente u mineralima kao što su feldspati, tinjci, netopivi karbonati i sulfati (**Ottesen i Theobald, 1994**).

### **4.2.2. Minerali glina**

Gline i koloidi čine značajnu frakciju detritusa, iako, primjerice, vodotočni sediment sadrži vrlo malo gline i samo relikte koloida. Glina se može definirati na dva načina - kao izraz koji označava veličinu zrna (<4  $\mu\text{m}$ ) ili kao grupa minerala filosilikata (**Tucker, 2001**). Ove

definicije ne isključuju jedna drugu, jer čestice manje od 2  $\mu\text{m}$  sadrže visok udio filosilikata. Gline su prenošene u stabilnoj suspenziji i taložene u najmirnijim okolišima, a mogu biti i zarobljene te sačuvane u organskom materijalu duž obale vodotoka i na poplavnoj ravnici. Koloidi su čestice veličine od 0,1 do 1  $\mu\text{m}$  i transportirani su u stabilnoj suspenziji. U sedimentu drenažnog bazena koloidi mogu biti prisutni u intersticijskim prostorima u koje bivaju ugrađeni isključivo akumulacijom ili sorpcijom na druge čestice. Gline i koloidi mogu bitno utjecati na kemijski sastav vodotočnog sedimenta, iako gline najviše utječu posredno, na način da pružaju veliku specifičnu površinu za sorpciju metala i metalnih kompleksa (**Ottesen i Theobald, 1994**).

Osim mehaničkim trošenjem izvorne stijene, minerali glina mogu nastati kemijskim trošenjem, dijagenozom i hidrotermalnom alteracijom drugih minerala. Do kemijskog trošenja stijene dolazi zbog kemijske reakcije minerala u stijeni s kiselinama koje se stvaraju u površinskim uvjetima. Te kiseline lako reagiraju s mineralima koji su nestabilni u takvim uvjetima. U formiranju minerala glina najznačajnije su kemijske reakcije u vidu hidrolize, oksidacije i hidratacije. Dijegeneza podrazumijeva procese ispod površine, dakle pri povišenim tlakovima i temperaturama pri kojima dolazi do rekristalizacije, otapanja i zamjena stabilnijim mineralima, kao i autigeneze. Do nastanka minerala glina hidrotermalnom alteracijom dolazi kada hidroterma ispere uglavnom katione iz minerala na koje je naišla u pukotinama stijena kroz koje prolazi, pri čemu istovremeno u strukturu tih minerala ulazi voda tako da nastaju hidratizirani minerali s manjkom kationa, od čega su dobar dio minerali glina (**Mukherjee, 2013**).

#### ***4.2.3. Sekundarni oksidi***

Pojam sekundarni oksidi obuhvaća različite minerale i precipitate u oksidativnim uvjetima (okside i (oksi)hidrokside). Uglavnom su to željezovi i manganovi oksidi (hidroksidi), ali to mogu biti i oksidi drugih elemenata. Osim oksida, u oksidativnim uvjetima mogu nastati i karbonati, fosfati i sulfati. Oksidi mogu biti autigeni, ali mogu biti i sadržani u detritusu kao detritarne čestice. Pojavljuju se u obliku nodula, konkrecija, ovojnica ili kora na drugim detritarnim česticama, ili kao cement koji učvršćuje čitav sediment. Sekundarni oksidi su učinkoviti sakupljači aniona i kationa s kojima koprecipitiraju, a koje će kemijske elemente i komplekse prihvaćati ovisi o vrsti oksida, odnosno njihovom površinskom naboju (**Ottesen i Theobald, 1994**).

#### 4.2.4. Organska tvar

Organska komponenta čini značajnu sastavnicu sedimenta drenažnog bazena, posebice u šumovitim područjima. Organska tvar pojavljuje se u sedimentu drenažnog bazena na tri načina: sedimentacijom iz detritusa, zahvaćanjem iz otopine, te *in situ* biološkom aktivnošću vodenih mahovnjača i viših biljaka, ali i algi, gljivica i bakterija. Organska tvar u obliku detritusa biva za vrijeme obilnih oborina isprana s padina i ravnijih dijelova dolinskih predjela unutar drenažnog bazena i transportirana u vodotok. Ovdje se većinom radi o biljnim ostacima koji u nekoj mjeri odražavaju sadržaj mikro elemenata i elemenata u tragovima sadržanih u biljkama (**Darnley, 1995**). Organska tvar u otopini vodotoka je prisutna u obliku organskih kiselina koje nastaju raspadom organske tvari iz detritusa. Organske kiseline imaju suprotne uloge u zadržavanju metala u sedimentu drenažnog bazena. Kompleksacijom i/ili ionskom zamjenom, otopina postaje bogatija sadržajem metala koji onda u otopini i izlaze iz drenažnog bazena. S druge strane, otopljena organska tvar se lagano adsorbira na površinama minerala, gdje postaje spremnik za mobilne metale iz sedimenta drenažnog bazena (**Ottesen i Theobald, 1994**).

#### 4.2.5. Kemijski elementi

Postoje brojni načini podjele kemijskih elemenata, ali u geokemiji je vjerojatno najraširenija podjela prema Goldschmidtu. Ona počiva na zapažanjima švedskog kemičara Berzeliusa, prema kojima su neki elementi skloni formirati okside ili karbonate, a neki sulfide. Goldschmidt je elemente podijelio na one litofilne (Na, K, Si, Al, Ti, Mg, Ca) (eng. *large ion lithophile elements* - LILE) koji su uglavnom koncentrirani u mineralima kore i plašta i koji formiraju stijene, zatim siderofilne (Fe, Co, Ni, Pt, Re, Os) koji pokazuju sklonost željezu pa su prema tome koncentrirani u Zemljinoj jezgri te, na kraju, halkofilne (Cu, Ag, Zn, Pb, S) koji lako formiraju sulfide (**Albarède, 2009**). Uz to, Goldschmidt je formulirao jednostavna pravila koja opisuju ugradnju iona u pojedine kristalne strukture (**Govett, 1983**):

1. ioni slične veličine i naboja imaju jednake šanse ugrađivanja u određene strukture ukoliko su veze koje formiraju kompatibilne (primjerice  $W^{6+}$  polumjera 0,50 Å i  $Mo^{6+}$ , također polumjera 0,50 Å);
2. od dva iona različitog polumjera, ali istog naboja, manji ion se lakše ugrađuje pri visokim temperaturama (primjerice  $Rb^{+}$  polumjera 1,81 Å i  $Cs^{+}$  polumjera 1,96 Å, mogu zamijeniti  $K^{+}$  polumjera 1,68 Å tek u kasno kristaliziranom K-feldspatu);

3. od dva iona sličnog polumjera, ali različitog naboja, ion većeg naboja lakše se ugrađuje pri višim temperaturama (primjerice  $\text{Li}^+$  polumjera 0,82 Å zamjenjuje  $\text{Mg}^{2+}$  polumjera 0,80 Å u kasno kristaliziranim Mg mineralima).

Najopćenitija podjela kemijskih elemenata koji izgrađuju stijene je podjela na glavne i elemente u tragovima. Glavni elementi su ugrađeni u najčešće minerale koji izgrađuju stijene i zastupljeni su u većoj mjeri od elemenata u tragovima. Glavni elementi obuhvaćaju Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K i P. Koncentracije glavnih elemenata uglavnom su međusobno ovisne u većoj mjeri nego što je to kod elemenata u tragovima. Svi preostali elementi periodnog sustava su elementi u tragovima i oni nisu u tolikoj mjeri međusobno ovisni kao glavni elementi. Elementi u tragovima se mogu podijeliti na sljedeći način:

1. elementi rijetkih zemalja (eng. *rare earth elements* - REE) koji obuhvaćaju 14 lantanida od La do Lu;
2. elementi niskog naboja i velikog polumjera (eng. *lithophile elements* - LILE), odnosno elementi slabog elektrostatičkog polja (eng. *low-field-strength elements* - LFSE), koje čine uglavnom alkalni elementi Li, Rb i Cs, te zemnoalkalijski Sr i Ba;
3. elementi visokog naboja i malog polumjera koje čine Hf, Nb, Ta, Th, U i Zr. Ioni takvih elemenata razvijaju snažno elektrostatičko polje (eng. *high-field-strength elements* - HFSE), te stoga rijetko zamjenjuju glavne elemente u najčešćim mineralima, odnosno nisu kompatibilni;
4. prijelazni ili kompatibilni elementi koji obuhvaćaju Co, Cr, Cu, Ni, V i Zn.

Neki drugi elementi koji nisu navedeni također mogu biti korisni u geokemiji, poput Pb, Sb, Tl ili platinske grupe elemenata (Pt, Pd, Ir, Os, Rh i Ru) (**Verma, 2020**).

Geokemijska istraživanja radioaktivnih elemenata, odnosno radionuklida, posebno su važna u geološkim datiranjima, ali i u istraživanjima utjecaja čovjeka na okoliš. Od preglednih istraživanja o ponašanju radionuklida u atmosferi, hidrosferi i litosferi mogu se navesti radovi **von Gunten i Beneš (1995)** te **Stille i Shields (1997)**.

Radionuklidi se mogu podijeliti na prirodne i antropogene. Prirodni radionuklidi su primordijalni radioaktivni elementi Zemljine kore i njihovi produkti raspada, kao i radionuklidi koji nastaju uslijed kozmičkog zračenja u atmosferi i na površini Zemlje. Njihova raspodjela u litosferi je na makro skali uglavnom uniformna, iako na mikro skali, a posebno obzirom na rudna ležišta, može značajno varirati (**Eisenbud i Gesell, 1997**). Postoji ukupno 70 prirodnih radionuklida, uglavnom teških elemenata, a radioaktivni raspadi  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  i  $^{40}\text{K}$  imaju za

posljedicu većinu radijacije na Zemlji (NRC, 1999). Kao primjer istraživanja prirodnih radionuklida mogu se navesti radovi Radhakrishna i sur. (1993) i Narayana i sur. (1995) u kojima autori ukazuju na povezanost pozadinske radioaktivnosti i udjela minerala monacita u tlu, ili istraživanje Ibrahim i sur. (1993) u kojem autori povezuju povišenu radioaktivnost u glinovitom u usporedbi s pjeskovitim tlom. Antropogeni radionuklidi su oni koji su nastali ljudskom aktivnošću. Točnije, oni čije su se koncentracije značajno povisile uslijed ljudske aktivnosti, odnosno početkom nuklearnog razdoblja 30-ih godina 20-og stoljeća (Mietelski, 2011). Danas su glavni izvori antropogenih radionuklida procesi u kojima se dobiva nuklearna energija, radioaktivni otpad i nesreće vezane uz proizvodnju nuklearne energije, testiranja nuklearnog oružja, rudarenje i prerada uranijske rude te prerada komercijalnog goriva (Hu i sur., 2010). O utjecaju radionuklida na okoliš počelo se pisati sredinom 50-ih godina 20-og stoljeća, a od novijih preglednih radova na tu temu može se navesti rad Baskaran (2011).

#### 4.3. Interpretacija podataka

Interpretacija rezultata analiza sedimenta drenažnog bazena ovisi o razumijevanju samog nastanka istog i ponašanja kemijskih elemenata u danim uvjetima. Ona se temelji na pretpostavci da vodotočni sediment predstavlja kompozitni uzorak stijena i trošenog pokrivača koji izgrađuju drenažni bazen uzvodno od mjesta uzorkovanja. Prema tome bi se kemijski sastav stijena i antropogenih aktivnosti u drenažnom bazenu trebao odraziti na kemijski sastav vodotočnog sedimenta uzorkovanog na njegovu ušću (Ottesen i Theobald, 1994). Pri interpretaciji ipak treba biti oprezan, jer je koncentracija kemijskih elemenata u sedimentu drenažnog bazena podatak koji može tek grubo predstavljati površinu drenažnog bazena. Naime, ona može biti rezultat točkastog izvora unutar drenažnog bazena (na primjer pištaline), a može bit i anomalna zbog napuhanog, odnosno eolskim putem nanesenog, prirodnog materijala ili materijala proizašlog iz antropogene aktivnosti (Johnson i sur., 2008).

U geokemiji okoliša, pojam polaznih vrijednosti (eng. *baseline*) koristi se za sadržaj elementa u određenom mediju u određenoj točki vremena, bez obzira na porijeklo, dok se pojam pozadinskih ili geogenih vrijednosti (eng. *background*) koristi za sadržaj elementa koji je odraz prirodnih faktora poput litologije (Salminen i Gregorauskienė, 2000). Geokemijska anomalija predstavlja odstupanje vrijednosti koncentracije određenog kemijskog elementa u određenom mediju uzorkovanja u odnosu na pozadinske i/ili polazne vrijednosti koncentracije tog elementa u istom mediju uzorkovanja (Rose i sur., 1979). Granična vrijednost (eng. *threshold*) koncentracije određenog elementa označava vrijednost koncentracije koja je granica između

pozadinske i/ili polazne i anomalne vrijednosti koncentracije tog elementa (Hawkes, 1957). Navedene vrijednosti nije lako općenito odrediti jer su svojstvene svakom području, a mogu se i razlikovati u regionalnim i lokalnim istraživanjima. Osim toga, njihovo iskazivanje apsolutnim vrijednostima može voditi na pogrešan put. Primjerice, visoke koncentracije pojedinih elemenata u vodotočnom sedimentu mogu biti geogene i antropogene. Gotovo je nemoguće razlikovati ih bez uzimanja u obzir koncentracija ostalih elemenata, odnosno relativnog odnosa koncentracija potencijalno anomalnih elemenata, ili, na primjer, konzervativnih elemenata karakterističnih za područje istraživanja. Kao primjer se može navesti pojava manjeg rudnog tijela ili izvora onečišćenja u nastanku unutar drenažnog bazena. Utjecaj takvog rudnog tijela ili izvora nije moguće prepoznati prema apsolutnim vrijednostima koncentracija, jer njihov doprinos kemijskom sastavu sedimenta nije značajan. Međutim, uporabom odgovarajućih multivarijatnih statističkih metoda mogu se prepoznati odnosi koncentracija koji odstupaju od prosjeka. Više o teoriji multivarijatnih statističkih metoda korištenih u ovom radu slijedi u idućem potpoglavlju.

#### 4.4. Statistička analiza kompozicijskih podataka

Skup geokemijskih podataka predstavlja  $n \times m$  matricu u kojoj je  $n$  broj redaka, odnosno geoloških uzoraka ili vektora, a  $m$  broj stupaca, odnosno varijabli (kemijskih elemenata) ili dimenzija. Svaki uzorak, odnosno vektor, može biti prikazan (zamišljen) u prostoru pomoću koordinatnog sustava u kojem je broj koordinatnih osi jednak broju varijabli (dimenzija), a vrijednosti varijabli predstavljaju koordinate vektora. Prostor kojeg ti vektori definiraju ne mora biti Euklidski, tj. prostor definiran ortogonalnim osima koje se protežu od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Geokemijski podaci (koncentracije kemijskih elemenata dobivene analizom vode, zraka, tla, sedimenta, stijene ili slično), obično su izraženi u postotcima, mg/kg ili ppm (eng. *parts per million*). Sama riječ *per cent* ili *parts per million* kaže da zbroj koncentracija mora biti konstantan – 100 u slučaju *per cent* ili 1.000.000 u slučaju mg/kg i *parts per million*. Dakle, koncentracija svakog elementa je dio cjeline. Takvi podaci, ali i bilo koji drugi podaci koji čine cjelinu, nazivaju se kompozicijskima (eng. *compositional data* - CoDa). Njihov raspon je dakle ograničen, od 0 do neke konstante (primjerice 100 ili 1.000.000). Osim toga, CoDa ne mogu biti negativni. U takvom zatvorenom skupu, povišenje ili sniženje vrijednosti jedne varijable, izaziva promjenu sadržaja ostalih varijabli, odnosno barem jedne od ostalih varijabli iz skupa. Dakle, vrijednosti varijabli u CoDa skupu ne mogu nezavisno varirati, već su one ovisne o vrijednostima ostalih varijabli. Klasične statističke metode koje se temelje na Euklidskoj geometriji namijenjene su analizi podataka raspona vrijednosti od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Dakle, one nisu



namijenjene zatvorenom skupu podataka čije su vrijednosti uvijek pozitivne i čiji je zbroj tih vrijednosti uvijek konstantan, što je pak glavna značajka CoDa. Drugim riječima, CoDa zatvaraju prostor poznat kao *Simplex*, koji je različit od Euklidskog (eng. *Euclidean Space*), odnosno u kojem ne vrijede jednakosti koje vrijede u Euklidskom prostoru (primjerice **Aitchison, 1986, Buccianti i sur., 2006, Pawlowsky-Glahn i Buccianti, 2011 i Pawlowsky-Glahn i sur., 2015**).

Problem CoDa, preciznije problem lažne korelacije (eng. *spurious correlation*), prvi je put opisao **Pearson (1896)**. Radi se o različitim iznosima korelacijskog koeficijenta za dvije iste varijable u skupu, odnosno podskupu, podataka. Prema tome, sve statističke metode koje se temelje na kovarijantnoj ili korelacijskoj analizi, nisu pogodne za analizu CoDa (na primjer faktorska i diskriminantna analiza). Od tada, razvoj metoda obrade CoDa prolazi kroz četiri faze (**Aitchison i Egozcue, 2005**). Prva faza obuhvaća razdoblje od 1896. do 1960., kada je ovaj problem bio ignoriran. **Chayes (1960)** objavljuje rad u kojem upozorava na dvojbenu primjenu standardnih multivarijatnih metoda za kompozicijske podatke, uslijed čega se ovaj problem iznova aktualizira. Ova faza traje do 1980-ih, kad **Aitchison (1981, 1982, 1983 i 1984)** prepoznaje da kompozicijski podatci sadrže informaciju u međusobnim odnosima, odnosno da je informacija sadržana u vrijednostima međusobnih odnosa (omjera) varijabli, a ne u njihovim apsolutnim vrijednostima. Činjenica da je matematički lakše baratati log-omjerima (eng. *log-ratio*) i da log-omjer transformacija prebacuje vrijednosti u Euklidski prostor, rezultira razvojem statističkih metoda temeljenih na raznovrsnim log-omjer (umjesto log-omjera dozvoljeno je koristiti i ln-omjer) transformacijama. **Aitchison (1982)** predstavlja *additive-log-ratio (alr)* i *centred-log-ratio (clr)* transformacije.

*Alr* transformacija (**Jednadžba 1.**) provodi se na način da se iz skupa varijabli izuzme jedna varijabla, a vrijednost svake od preostalih varijabli se podijeli s vrijednošću izuzete varijable i dobivena vrijednost logaritmirana. Za sustav od tri varijable ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) iz kojeg je izuzeta varijabla ( $c$ ) transformacija glasi:

$$alr(x) = alr[a, b, c] = \left[ \log \frac{a}{c}, \log \frac{b}{c} \right]. \quad (\text{Jednadžba 1.})$$

Rezultat su vrijednosti koje se mogu analizirati klasičnim statističkim metodama, ali se ne mogu prikazati u ortogonalnom sustavu, odnosno nije moguće klasičnim metodama odrediti na primjer kut ili udaljenost dvaju vektora.

Vrijednosti  $clr$  transformiranih (**Jednadžba 2.**) varijabli dobivaju se logaritmiranjem omjera  $n$  komponenata i  $n$ -tog korijena njihove geometrijske sredine. Za sustav od tri varijable ( $a, b$  i  $c$ ) transformacija glasi:

$$clr(x) = clr[a, b, c] = [\log \frac{a}{\sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}}, \log \frac{b}{\sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}}, \log \frac{c}{\sqrt[3]{a \cdot b \cdot c}}]. \quad (\text{Jednadžba 2.})$$

Tako transformirane vrijednosti prebačene su u Euklidski prostor, ali je njihov zbroj u vektoru jednak 0, što znači da vektori leže na (hiper)plohi u  $D$ -dimenzionalnom ( $D$  je broj varijabli) Euklidskom prostoru i da nisu linearno nezavisni. Kovarijantna i korelacijska matrica takvih podataka je singularna, odnosno determinanta je 0, što predstavlja problem za korištenje nekih metoda poput, primjerice analize glavnih komponenata ili diskriminantne analize, ali se mogu koristiti, primjerice, za združeni prikaz grafikona uzoraka i varijabli (eng. *biplot*).

Posljednja faza se odnosi na razdoblje nakon 2000-te do danas. **Egozcue i sur. (2003)** predstavljaju *isometric-log-ratio (ilr)* transformaciju, kojom se vrijednosti varijabli izražavaju uz pomoć ortonormalne baze u Euklidskom sustavu, u obliku koordinata (**Pawlowsky-Glahn, 2003** i **Mateu-Figueras, 2011**). Postoji beskonačan broj ortonormalnih baza, a **Egozcue i sur. (2003)** predlažu jednu od njih:

$$v_i = \sqrt{\frac{i}{i+1}} \left( \frac{1}{i}, \dots, \frac{1}{i}, -1, 0, \dots, 0 \right), \text{ za } i = 1, \dots, D - 1. \quad (\text{Jednadžba 3.})$$

S obzirom na ortonormalnu bazu izraženu **Jednadžbom 3.** *ilr* transformacija glasi:

$$z_i = \sqrt{\frac{i}{i+1}} \ln \frac{\sqrt{\prod_{j=1}^i x_j}}{x_{i+1}}, \text{ za } i = 1, \dots, D - 1. \quad (\text{Jednadžba 4.})$$

Ortonormalna baza (**Jednadžba 3.**) ima jednu dimenziju manje nego originalni skup podataka, u kojem svaka varijabla predstavlja jednu dimenziju. Posljedica toga je da se *ilr* transformacijom dobije skup podataka s jednom dimenzijom (varijablom) manje u odnosu na originalni skup. Novokonstruiranih varijabli je jedna manje stoga što opisuju odnose među izvornim varijablama. Na primjer, ukoliko se želi prikazati međusoban odnos dvije varijable na  $xy$  grafikonu (dvije dimenzije), to će uglavnom biti pravac ili krivulja (jedna dimenzija). *Ilr* transformacija je, ustvari, nastavak *clr* transformacije kojom su vrijednosti prebačene na (hiper)plohu u Euklidski sustav. Baza konstruirana prethodno *ilr* transformaciji leži upravo na toj (hiper)plohi. Poveznica *clr* i *ilr* transformacije se može izraziti preko **Jednadžbi 3.** i **4.** kao:

$$y = Vz, \quad (\text{Jednadžba 5.})$$

i kao:

$$z = V^T y, \quad (\text{Jednadžba 6.})$$

gdje je  $V = (v_1, \dots, v_{D-1})$ , odnosno  $(D - 1) \times D$  matrica sa ortonormalnom bazom prema **Jednadžbi 3**. Na primjer, ukoliko skup definiraju tri varijable, za prikaz njihovih vrijednosti bit će potreban koordinatni sustav s tri dimenzije. *Clr* transformacijom u Euklidski sustav, vrijednosti će biti posložene na dvodimenzionalnu plohu i njihov zbroj u vektorima će biti 0, što povlači posljedice kako je ranije objašnjeno. *Ilr* transformacijom gubi se jedna dimenzija, vrijednosti se nalaze na dvodimenzionalnoj plohi definiranoj *clr* transformacijom, ali sada njihov zbroj u vektoru nije 0, čime je skup podataka otvoren. Ovdje je važno naglasiti da se prilikom *ilr* transformacije nije izgubila veza s originalnim varijablama. Problemi u interpretaciji *ilr* transformiranih varijabli se javljaju kad se promatra originalni skup od većeg broja varijabli, odnosno kad se radi o multidimenzionalnim sustavima. Rješenje tog problema donose **Egozcue i Pawlowsky-Glahn (2005)** koji predstavljaju balanse kao zaseban oblik *ilr* transformacija, u svrhu interpretacije odnosa grupa varijabli unutar sustava. Ovdje je ključan odabir grupa.

U posljednjoj fazi je objavljen velik broj radova koji opisuju različite statističke metode prilagođene obradi kompozicijskih podataka (primjerice **Filzmoser i Hron, 2008**, **Filzmoser i sur., 2009a, 2009b i 2009c**, **Hron i sur., 2010** i **Tolosana-Delgado i sur., 2009**). Uglavnom svi radovi praćeni su skriptama koje su sadržane u paketima skripti *Compositions* (**van den Boogaart i Tolosana-Delgado, 2008**) i *robCompositions* (**Templ i sur., 2011**) za *R* programsku podršku (**R Core Team, 2017**). Osim uputa za upotrebu skripti u obliku priručnika uz *Compositions* i *robCompositions* pakete skripti, objavljen je i udžbenik (**van den Boogaart i Tolosana-Delgado, 2013**) u kojem su korak po korak opisani postupci primjene različitih statističkih metoda u *R*-u. Osim *R*-a, na mreži je dostupna i programska podrška za obradu kompozicijskih podataka *CoDaPack* (**Thió-Henestrosa i Martín-Fernández, 2005**). U posljednjoj fazi objavljena su i četiri udžbenika koja se bave teorijskim aspektima i primjenom statističke analize kompozicijskih podataka (**Buccianti i sur., 2006**, **Reinmann i sur., 2008**, **Pawlowsky-Glahn i Buccianti, 2011** i **Pawlowsky-Glahn i sur., 2015**).

## 5. MATERIJALI I METODE

Osnovni medij uzorkovanja na kojem se temelji rad je vodotočni sediment frakcije  $<0,063$  mm. Ta je frakcija analizirana na kemijski sastav, a dobiveni podaci su statistički obrađeni kako bi se diskriminirale statistički značajne skupine uzoraka i istaknuli anomalni uzorci. U nastavku je ista frakcija analizirana dodatnim metodama, pri čemu su analizirani samo reprezentativni uzorci dobivenih skupina i anomalnih uzoraka. U sklopu istraživanja anomalija, u drenažnim bazenima koji odgovaraju anomalnim uzorcima vodotočnog sedimenta uzorkovane su i analizirane stijene. Također, u odabranim drenažnim bazenima su uzorkovani vodotočni sediment i voda za analizu radionuklida.

### 5.1. Materijali

#### 5.1.1. *Uzorci vodotočnog sedimenta*

U sklopu geokemijskog istraživanja Psunja, prikupljen je 361 uzorak vodotočnog sedimenta na  $372$  km<sup>2</sup> površine (SI. 7.) pa gustoća uzorkovanja u tom smislu iznosi gotovo 1 uzorak po km<sup>2</sup>. Otprilike nekoliko grama svakog uzorka je odmah po završetku uzorkovanja poslano na kemijsku analizu u ACME laboratorij u Kanadi, dok je ostatak arhiviran. Arhivirani ostatak je u sklopu izrade ovog rada dodatno analiziran. Određen je granulometrijski i semikvantitativni mineralni sastav, udio karbonata i kapacitet kationske zamjene te udio organske tvari i željezovih (oksi)hidroksida.

Dodatno je prikupljeno 17 uzoraka vodotočnog sedimenta za analizu radionuklida (SI. 7.).

Obzirom da vodotočni sediment čini temelj ovog istraživanja, opisan je zasebno u 4. poglavlju.

#### 5.1.2. *Voda*

Na 17 lokacija gdje je prikupljen vodotočni sediment za analizu radionuklida prikupljeni su i uzorci vode, također za analizu radionuklida (SI. 7.).

#### 5.1.3. *Stijene*

Obzirom na jedan od ciljeva istraživanja, odnosno identifikaciju stijena čije je trošenje moglo rezultirati anomalnim vrijednostima koncentracija elemenata u vodotočnom sedimentu, na istraživanom području uzorkovani su različiti tipovi stijena u drenažnim bazenima anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta PS 202, PS 205, PS 232, PS 272 i PS 402 (SI. 7.). Uzorkovani drenažni bazeni mogu se shvatiti kao projektna područja u kojima su analizirani svi tipovi

stijena kako bi se utvrdilo koji tipovi su mogući uzrok anomalija i na drugim lokacijama. Osim ciljanog uzorkovanja stijena, uzorkovani su i ostali tipovi stijena na istraživanom području kako bi većina tipova stijena koje izgrađuju istraživano područje bila obuhvaćena istraživanjem. Ukupno su prikupljena 44 uzorka stijena.

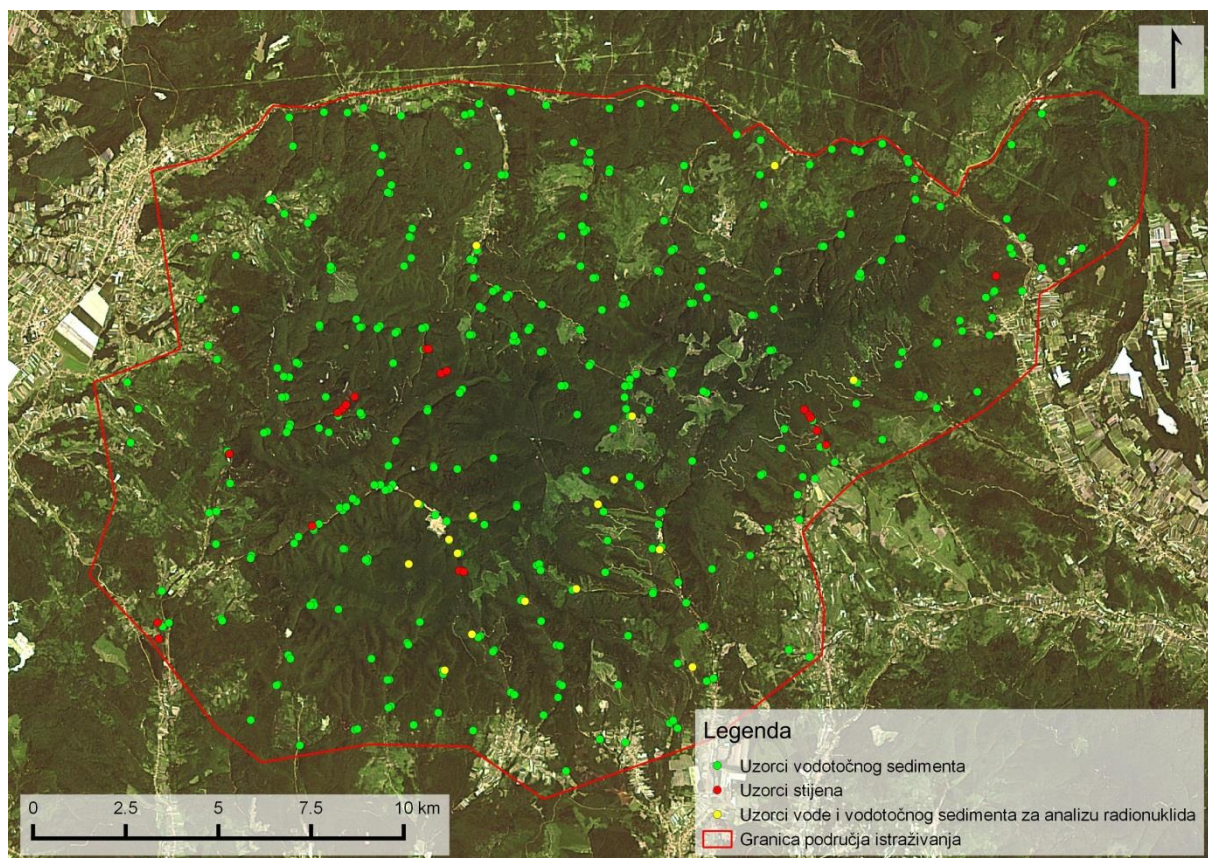
## **5.2. Metode**

### **5.2.1. Terenski rad**

Lokacije uzorkovanja i područje istraživanja su prikazani na **Slici 7**.

Lokacije uzorkovanja vodotočnog sedimenta i vode se nastojalo smjestiti bliže ušćima kako bi uzorci bili čim reprezentativniji za čitavo područje drenažnog bazena, a opet dovoljno daleko od ušća (otprilike 5-10 m) kako prikupljeni uzorak ne bi, pri visokim vodama, bio kontaminiran vodotokom u koji se uzorkovani vodotok ulijeva. Uzorci su prikupljeni plastičnom lopaticom i pohranjeni u plastične vrećice kako bi se izbjegla kontaminacija metalima. Osim plastičnog alata, članovima tima prilikom uzorkovanja nije bilo dozvoljeno nošenje metalnog nakita. Prikupljeni su kompozitni uzorci po dužini vodotoka u duljini od najviše 30-ak metara. Masa prikupljenog uzorka vodotočnog sedimenta iznosila je otprilike 1,5 kg, dok je voda uzorkovana plastičnim spremnicima zapremine 20 l. Svježi komadi stijena uzorkovani su odlamanjem geološkim čekićem. Masa pojedinog uzorka stijene iznosila je otprilike 1,5 kg.

Potrebno je naglasiti da je nakon domovinskog rata dobar dio terena ostao miniran i da su postojeći putevi i staze dobrim dijelom zapušteni, što je u konačnici utjecalo na odabir drenažnih bazena pri uzorkovanju u sklopu ovog rada.



**Slika 7.** Lokacije uzorkovanja na području istraživanja (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva (Landsat Science, 2015)).

## 5.2.2. Laboratorijske analize

### 5.2.2.1. Određivanje kemijskog sastava vodotočnog sedimenta

Kemijski sastav vodotočnog sedimenta određen je ICP AES metodom (**Prilog 1.**). Analiziran je sadržaj 35 elemenata u 361 uzorku. Po povratku s terena, a prethodno kemijskoj analizi, uzorci su osušeni na sobnoj temperaturi, nakon čega se pristupilo četvrtanju do mase od otprilike 100 g. Zatim su prosijani kroz plastično sito na frakciju <0,063 mm i kao takvi poslani na kemijsku analizu u ACME laboratorij u Kanadi. U laboratoriju su uzorci otopljeni u smjesi kiselina H<sub>2</sub>O-HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>, u omjeru 2:2:1:1, a potom osušeni. Potom su uz zagrijavanje tretirani s 50 % HCl. Nakon hlađenja su prebačeni u posude za analizu do vrha dopunjene s razrijeđenom HCl. Ovaj postupak samo djelomično razgrađuje neke Ba i Cr minerale i neke okside Al, Hf, Mn, Sn, Ta i Zr. Osim toga, uslijed volatilizacije, u uzorcima može doći do gubitka As, Sb i Au (ACME, 2015).

Induktivno spregnuta plazma (eng. *Inductively coupled plasma* - ICP) je metoda s velikim potencijalom u geokemiji. Ona je vrlo precizna i njome se može mjeriti koncentracija većine elemenata iz periodnog sustava, uključujući i elemente s relativno niskom donjom granicom

detekcije. Osim navedenog, ovom analitičkom metodom cijeli skup elemenata se mjeri istovremeno. Prije analize ICP metodom, uzorak se otapa te se iz raspršivača (eng. *nebuliser*) u obliku aerosola propušta u argonsku plazmu temperature 6.000-10.000 K. Induktivno spregnuta argonska plazma predstavlja protok atoma argona, zagrijanog radiofrekvencijom koja nastaje uslijed elektromagnetske indukcije zavojnice. U plazmi, kemijski elementi bivaju ionizirani, što rezultira karakterističnom energijom emisije ili masom svakog pojedinog elementa (**Rollinson, 1993**). Naposljetku, ioni bivaju detektirani masenim (eng. *mass spectrometry* - MS) ili atomskim emisijskim (eng. *atomic emission spectrometry* - AES) spektrometrom.

#### 5.2.2.2. Određivanje mineralnog sastava vodotočnog sedimenta

Mineralni sastav vodotočnog sedimenta određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (eng. *X-ray diffraction* - XRD). Analiziran je 21 uzorak, pri čemu se 16 uzoraka odnosi na analizu trendova, dok se njih 5 odnosi na anomalne uzorke. Uzorci su odabrani na temelju statističke obrade rezultata kemijske analize. U okviru ove analitičke metode, analizirana je frakcija <0,063 mm.

XRD je osnovna metoda koja pruža informaciju o kristalnoj strukturi uzorka. Rendgenske (X) zrake zauzimaju relativno mali dio spektra valnih duljina, od 1 do  $10^{-2}$  nm. One nastaju pri sudaru elektrona koji putuju velikom brzinom i atoma. Na tom principu radi i rendgenska cijev. Kao izvor elektrona služi volframova užarena nit koja je ujedno i katoda. Anoda je pak najčešće izrađena od metala kao što je Mo, Cu ili Fe te služi kao meta za ubrzane elektrone. Kada se žarna volframova nit kojom prolazi struja ugrije, emitiraju se elektroni koji se potom ubrzavaju putujući prema anodi zbog razlike potencijala duž cijevi. Sudaraju se s anodom pri čemu nastaju rendgenske zrake. Valna duljina zračenja ovisi o metalu od kojeg je načinjena anoda, kao i o naponu koji prolazi kroz rendgensku cijev. U tom smislu, može nastati kontinuirano i karakteristično rendgensko zračenje. Kontinuirano zračenje nastaje zbog usporavanja elektrona prilikom sudara s metom, pri čemu oni gube energiju koja se očituje u obliku kontinuiranog zračenja. Također, elektron se može i zaustaviti u meti, pri čemu nastaje karakteristično rendgensko zračenje. Do toga dolazi kad elektron ima dostatnu energiju za izbacivanje elektrona iz unutrašnje ljuske atoma mete, pri čemu nastaje praznina u koju uskače elektron iz vanjske ljuske te se pritom oslobađa energija jednaka razlici energija elektrona iz vanjske i unutrašnje ljuske (**Adams, 2005**).

Difrakcija je pojava pojačanja koherentno raspršenog rendgenskog zračenja uslijed interferencije, a nastaje kao rezultat raspršenja rendgenskih zraka na elektronima atoma uzorka. U sklopu ove analize korištena je metoda praha, gdje se uzorak promatra kao beskonačan broj čestica pravilne unutarnje građe. Kad se rendgenska zraka sudari s takvim uzorkom, sve moguće difrakcije odvijaju se istovremeno i obično se registriraju brojačem (difraktometar za prah).

Prethodno analizi, uzorci su ručno usitnjeni u ahatnom tarioniku kako bi se dobro homogenizirali u vidu finog praha. U uzorcima koji ih sadrže kontrolirano su otopljeni karbonati amonijevim acetatom ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) puferiranim na  $\text{pH}=5$  1 M octenom kiselinom. Takav tekući uzorak usitnjavan je McCrone-ovim mlinom 5 min koji koristi ahatne valjčice. Uzorci su potom osušeni i prebačeni u nosače.

Analiza je odrađena vertikalnim rendgenskim goniometrom PANalytical X'Pert PRO MPD s bakrenim zračenjem bez monokromatora. Kod determinacije mineralnog sastava dobiveni difraktogrami su obrađeni pomoću softvera X'PertHighScore Plus (**PANalytical, 2008**) za očitavanje intenziteta i položaja difrakcijskih maksimuma i baze difrakcijskih podataka PDF-4 (**ICDD, 2017**). Uvjeti mjerenja uključivali su napon od 45 kV, jakost struje 40mA, detektor PW 3018/00 PIXcel, divergenciju primarnog snopa  $\frac{1}{4}^\circ$ , kontinuirano snimanje ( $0,02^\circ 2\Theta/\text{sek}$ ) te snimljeno područje  $2\Theta$  od  $4^\circ$  do  $65^\circ$ .

Udio  $\text{CaCO}_3$  određen je kalcimetrijskom analizom, pri čemu je analizirano 16 reprezentativnih uzoraka koji se odnose na analizu trendova i 5 anomalnih uzoraka. Analizirana je frakcija  $<0,063$  mm, a uzorci su odabrani na temelju statističke analize.

U ovoj analizi je korišten instrument SCM1 Calcimeter, a analiza je provedena u Hrvatskom geološkom institutu (HGI). Prethodno analizi u uzorku je određen udio  $\text{H}_2\text{O}$  sušenjem na  $105^\circ\text{C}$ , što je podatak potreban u izračunu  $\text{CaCO}_3$ . Potom je u Erlenmeyerovu tikvicu dodan uzorak poznate mase te je tikvica dopunjena destiliranom vodom poznatog volumena. U tikvicu je umetnuta epruveta s poznatim volumenom klorovodične kiseline koncentracije 4 mol/L. Nakon umetanja epruvete s HCl-om, tikvica je zatvorena kao i otvor na cijevi eudiometra. Zatim se tikvica lagano protresla kako bi HCl došla u doticaj s uzorkom, pri čemu nastaje ugljikov(IV) oksid ( $\text{CO}_2$ ) koji istiskuje vodu iz eudimetrijske cijevi. Volumen istisnute vode predstavlja posljednji podatak potreban za izračun udjela  $\text{CaCO}_3$ . Osim samog mjerenja, urađena je slijepa proba te je instrument kalibriran standardima, čime su dobiveni podaci koji su također korišteni u izračunu:



$$w(\text{CaCO}_3) = 100 \frac{m_2(V_1 - V_3)}{m_1(V_2 - V_3)} \cdot \frac{100 + w(\text{H}_2\text{O})}{100}, \quad (\text{Jednadžba 7.})$$

pri čemu je  $w(\text{CaCO}_3)$  udio  $\text{CaCO}_3$ ,  $m_1$  masa uzorka,  $m_2$  masa  $\text{CaCO}_3$  dobivena kalibracijskim postupkom,  $V_1$  volumen  $\text{CO}_2$  nastalog u reakciji,  $V_2$  srednja vrijednost volumena  $\text{CO}_2$  nastalog u reakciji tijekom kalibracijskog postupka,  $V_3$  volumen  $\text{CO}_2$  nastalog tijekom slijepe probe i  $w(\text{H}_2\text{O})$  udio  $\text{H}_2\text{O}$  dobiven sušenjem uzorka.

XRD i kalcimetrijska analiza provedene su na Hrvatskom geološkom institutu (HGI).

### 5.2.2.3. Određivanje udjela organske tvari u vodotočnom sedimentu

Analiza udjela organske tvari provedena je na 16 uzoraka u sklopu analize trendova i 5 anomalnih uzoraka. Analizirana je frakcija  $<0,063$  mm, a uzorci su odabrani na temelju statističke analize.

Otapanje organske tvari vodikovim peroksidom prvi je primijetio **Peterson (1911)** koji je utvrdio gubitak mase uzorka uslijed dodanog vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Kao metodu otapanja organske tvari uvodi je **Robinson (1922)**. Ipak, organska tvar ne može potpuno biti uklonjena iz uzorka vodikovim peroksidom, na što utječu brojni čimbenici poput prisutnosti karbonata ili pokrivenosti organske tvari mineralima (**Mikutta i sur., 2005**). Također, uporaba vodikovog peroksida može dovesti do razaranja nekih mineralnih vrsta poput, primjerice, nekih tinjaca (**Drosdoff i Miles, 1938**).

Postupak određivanja količine organske tvari započeo je odvagom 1 g sedimenta koji je potom prenesen u volumetrijsku čašu od 1 L, u koju se postupno dolijevala 15 % otopina vodikovog peroksida, što je kod uzoraka s povećanom količinom organske tvari prouzročilo burnu egzotermnu reakciju koja se odražava u vidu mjehurića i zagrijavanja. Uslijed prestanka reakcije na sobnoj temperaturi, otopina je isparena na vodenoj kupelji pri  $80^\circ\text{C}$ , te je ponovno dodan vodikov peroksid sve do prestanka reakcije. Zatim je postupak ponovljen nekoliko puta s demineraliziranim vodom, kako bi se ostatak uzorka isprao. Tek kada je uzorak bio potpuno suh, očitana je masa i izračunat gubitak, odnosno udio organske tvari. Kako bi se provjerila pouzdanost rezultata, svaki četvrti uzorak analiziran je tri puta, a sama analiza svih uzoraka potrajala je oko 7 dana. Ova analiza obavljena je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (RGNF).

#### 5.2.2.4. Određivanje udjela željezovih (oksi)hidroksida u vodotočnom sedimentu

Sadržaj željezovih (oksi)hidroksida određen je u 21 uzorku, pri čemu se 16 uzoraka odnosi na analizu trendova, a 5 je anomalnih uzoraka. Analizirana je frakcija <0,063 mm, a uzorci su odabrani na temelju statističke analize.

Željezovi (oksi)hidroksidi otopljeni su ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) i amonijevim oksalatom. Otapanje željezovih oksida iz gline DCB-om prvi su opisali **Mehra i Jackson (1960)**. Otapanje DCB-om je vrlo brza i učinkovita metoda koja se temelji na postizanju reduktivnih uvjeta. U reduktivnim uvjetima povećava se mobilnost iona željeza koji prelaze iz čvrstog stanja u otopinu. Natrijev ditionit utječe na prelazak  $Fe^{3+}$  u  $Fe^{2+}$ , dok natrijev hidrogenkarbonat regulira pH otopine. Ovom metodom otapaju se amorfne Fe ovojnice i kristali slobodnih Fe oksida, posebice hematita i goethita koji, u stvari, djeluju kao cementno vezivo u uzorku (**Mehra i Jackson, 1960**). Mineralne vrste Fe (oksi)hidroksida otopljene ovom metodom označene su kao  $Fe_d$  (ditionit topivo željezo).

Kako bi se odredilo  $Fe_d$ , 1 g uzorka pomiješan je u plastičnoj kivetu s 40 ml 0,3 M otopine natrijeva citrata i 10 ml 1 M otopine natrijeva hidrogenkarbonata. Kivete su u vodenoj kupelji zagrijane do 80 °C te je nakon 15 minuta uz konstantno miješanje u njih dodano po 0,5 g natrijeva ditionita. Ova reakcija je burna, pri čemu se stvara pjena, a boja uzorka blijedi. Natrijev ditionit se iznova dodavao u kivete u intervalima od 15 minuta, sve dok otopine uzorka ne bi postale sivkaste boje. Potom su kivete s uzorcima izvađene iz kupelji, ohlađene i centrifugirane 10 minuta pri 4000 okretaja u minuti. Nakon centrifugiranja uzorci su dekantirani kroz filter papir. Odvojeni talozi su isprani s 20 ml 0,1 M otopinom magnezijeva klorida, a potom su uzorci iznova centrifugirani i dekantirani. Filtrati dekantiranih uzoraka su razrijeđeni demineraliziranom vodom u polietilenskim bočicama i pohranjeni u hladnjak do analize željeza atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Mjerenje  $Fe_d$  je u svakom uzorku provedeno 3 puta, a analiza je obavljena na RGNF-u.

Kako bi se odredio udio amornog ili slabo kristaliziranog Fe, većinom ferihidrita i željeza vezanog na organsku tvar (**Cornell i Schwertmann, 2003**), primijenjena je metoda otapanja amonijevim oksalatom (**Blume i Schwertmann, 1969**). Željezo otopljeno ovom metodom označeno je kao  $Fe_o$  (oksalat topivo željezo).

U postupku otapanja ovom metodom korištene su tamne polietilenske bočice koje ne propuštaju svjetlost. Naime, svjetlost ubrzava reakciju otapanja, što može prouzročiti nepotpunu reakciju.

Prije samog otapanja bilo je potrebno pripremiti oksalat. 10,9 g oksalne kiseline pomiješano je sa 16,1 g amonijevog oksalata uz dodatak demineralizirane vode u boci od 1.000 ml. Potom je približno 1 g uzorka pomiješan sa amonijevim oksalatom u tamnoj bočici koja je onda ostavljena na tresilici 2 sata. Nakon toga je uzorak centrifugiran 10 minuta pri 3.800 okretaja u minuti i zatim dekantiran. Filtrat se potom nadopunio demineraliziranom vodom do 50 ml. Tako pripremljeni uzorci pohranjeni su u hladnjak do analize atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Svako mjerenje provedeno je u 3 navrata, a analiza je obavljena na RGNF-u.

Koncentracija  $Fe_d$  i  $Fe_o$  određena je atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Atomska apsorpcijska spektrometrija (eng. *Atomic absorption spectrometry* - AAS) je metoda u kojoj slobodni atomi u plinovitom stanju apsorbiraju elektromagnetsko zračenje određene valne duljine, što izaziva određeni mjerljivi signal (apsorbancu). Apsorbanca je proporcionalana koncentraciji slobodnih atoma. Prema tome, prije mjerenja potrebno je atomizirati analit, što se obično postiže zagrijavanjem u atomizatoru. Dva su osnovna tipa atomizatora - plameni i elektrotermalni (**Fernández i sur., 2019**).

Koncentracija  $Fe_d$  i  $Fe_o$  određena je atomskim apsorpcijskim spektrometrom PerkinElmer Analyst 700. Prethodno mjerenju, uređaj je kalibriran korištenjem standarda za kalibraciju poznate koncentracije. Za potrebe kalibracije u okviru ovog mjerenja korišten je standard MULTI koncentracije 1.000 mg/kg u 0,1 M otopini dušične kiseline. Od dobivene otopine napravljeno je više otopina različitih, ali poznatih koncentracija, koje su potom mjerene za potrebe kalibracije. Po završetku kalibracijskog postupka, izvedena su mjerenja željeza. Analiza AAS metodom (plamena tehnika) obavljena je na RGNF-u.

#### 5.2.2.5. Granulometrijska analiza vodotočnog sedimenta

Granulometrijski sastav određen je u 60 uzoraka koji predstavljaju statistički određene skupine, kao i 5 anomalnih uzoraka. Uzorci su odabrani na temelju statističke analize, a analizirana je frakcija <0,063 mm. Svaku grupu čini po 15 uzoraka, preciznije 5 uzoraka koji najbolje opisuju tu grupu, 5 uzoraka koji je opisuju osrednje i 5 uzoraka koji je najslabije opisuju, ali joj ipak pripadaju. Svako mjerenje ponovljeno je tri puta, iz čega je izračunat prosjek. Veličina čestica je izmjerena sa i bez uključenog sonikatora. Sonikator je korišten 2 minute po uzorku, uzorak je razrjeđivan destiliranom vodom, a brzina pumpe bila je podešena na 5. Ukupno je analiziran udio 66 frakcija obzirom na veličinu čestica, od 420  $\mu\text{m}$  do 0,18  $\mu\text{m}$ .

U okviru granulometrijske analize, uzorci su analizirani laserskim difraktometrom Shimadzu Laser Diffraction Particle Size Analyzer SALD-2300. Princip rada instrumenta je sljedeći: laserska zraka emitira se iz izvora te se provodi kroz kolimator kako bi oblikovala tanku zraku usmjerenu na grupu čestica u suspenziji. Uređaj zatim mjeri intenzitet raspršenog svjetla u raznim smjerovima, što je funkcija veličine čestica. Također, uređaj sadrži i sonikator koji služi kako bi se razdvojile čestice koje su i nakon tretmana pirosulfatom i tresilicom ostale slijepljene. Ovdje valja biti oprezan, jer sonikator može utjecati i na usitnjavanje zrna (listićavi minerali lako pucaju po plohama okomitim na kristalografcku os  $c$ ).

Za granulometrijsku analizu je izdvojeno otprilike 0,1 g uzorka frakcije  $<0,063$  mm. U staklenoj čaši uzorak je pomiješan s  $5 \text{ cm}^3$  natrijeva pirosulfata ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) te nadopunjen s deioniziranom vodom do volumena od  $25 \text{ cm}^3$ . Uzorak je potom suspendiran na tresilici minimalno 6 sati, ili preko noći. Potom je svaki uzorak zasebno mjeren laserskim difraktometrom.

Rezultati granulometrijske analize prikazani su u vidu krivulja iscrtanih na temelju 66 točaka koje predstavljaju centar vrijednosti svake frakcije. Centri vrijednosti izračunati su na temelju 15 odabranih uzoraka koji predstavljaju grupu. U uzorcima pojedine frakcije nisu bile zastupljene, odnosno njihove su vrijednosti bile jednake nuli, zbog čega su iste zamijenjene s vrlo niskom vrijednošću od 0,001 %. To ne utječe na izgled krivulje, a dopušta izračun srednje vrijednosti u skladu s metodologijom obrade kompozicijskih podataka. Valja napomenuti da je uređaj, usprkos tome što su uzorci prethodno prosijani na frakciju  $<0,063$  mm, ipak zabilježio i udio čestica koje su veće od toga. Granulometrijska analiza obavljena je na HGI-u.

Cilj granulometrijske analize nije bio klasificiranje sedimenta, niti donošenje bilo kakvih sedimentoloških zaključaka, već razmatranje utjecaja veličine čestica unutar analizirane frakcije na rezultate kemijskih analiza i, u konačnici, trendove i anomalne vrijednosti.

#### 5.2.2.6. Određivanje kapaciteta kationske zamjene vodotočnog sedimenta

Kapacitet kationske zamjene određen je u 16 uzoraka u sklopu analize trendova i 5 anomalnih uzoraka. Analizirana je frakcija  $<0,063$  mm, a uzorci su odabrani na temelju statističke analize.

Ionskom zamjenom se naziva zamjena iona, zadržanih negativnim nabojem na površini minerala, drugim ionima prisutnim u otopini koja je u kontaktu s mineralom. Ionska zamjena je složen proces koji ovisi o tipu minerala, prirodi iona koji biva zamijenjen, pH otopine, koncentraciji mijenjajućeg i ostalih iona u otopini, kao i kationa koji su već prisutni na pozicijama na kojima dolazi do zamjene (Carroll, 1959).

Kapacitet kationske zamjene (eng. *cation exchange capacity* - CEC) definira se kao količina kationa koji mogu biti zamijenjeni između otopine i minerala te se izražava u miliekvivalentima na 100 grama (meq/100 g) pri pH 7. Ekvivalent se definira kao masa tvari koja će reagirati s  $6,022 \cdot 10^{23}$  elektrona (Avogadrov broj, tj. broj čestica u jednom molu tvari). Ovdje valja napomenuti da se vrijednosti CEC-a dobivene u laboratoriju mogu razlikovati od prirodnih vrijednosti zbog različitih fizičko-kemijskih uvjeta prisutnih u prirodnom okruženju (primjerice drukčiji pH).

Kod pojedinih minerala glina, vrijednosti CEC-a se mogu značajno razlikovati. Primjerice kod vermikulita CEC iznosi 150 meq/100 g, smektita 85 meq/100 g, kod illita 25 meq/100 g, a kod kaolinita 3 meq/100 g (Mitchell i Soga, 2005).

Metoda kojom je u okviru ovog rada određen CEC temelji se na metodi bakrovih kompleksa (Bergaya i Vayer, 1997). Prirodni međuslojni kation zamijenjen je bakrovim trietilentetraminom (Cu-trien). Taj kompleks ima visoki afinitet za negativno nabijenu površinu minerala te je stoga potpuna zamjena kationa relativno brza.

Približno 1 gram uzorka pomiješan je s 10 ml demineralizirane vode i ostavljen 10 minuta u ultrazvučnoj kupelji. Nakon disperzije uzorka u vodi, dodano je 8 ml 0,01 M otopine Cu-trien kompleksa te je uzorak ostavljen nekoliko minuta kako bi u potpunosti reagirao. Dobivena otopina je zatim filtrirana kroz filter papir i isprana nekoliko puta demineraliziranom vodom. Uzorci su analizirani spektrofotometrom te je iz dobivenih podataka o koncentraciji izračunata količina kationa koja je zadržana u uzorku. Ta je količina izračunata u mmol/100 g i preračunata u meq/100 g. CEC svakog uzorka određen je trima zasebnim mjerenjima. Analiza je provedena na RGNF-u.

#### 5.2.2.7. Analiza radionuklida u vodotočnom sedimentu i vodi

Analiza sadržaja radionuklida je provedena na 17 uzoraka vodotočnog sedimenta te na 17 pripadajućih (prikupljenih na istom mjestu) uzoraka vode. Analizirani su sljedeći radionuklidi:  $^{238}\text{U}$  i produkti njegova poluraspada  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{210}\text{Pb}$ , zatim  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  i produkt njegova poluraspada  $^{228}\text{Ra}$ , te  $^{40}\text{K}$  i  $^7\text{Be}$ . Od antropogenih radionuklida analizirani su  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{134}\text{Cs}$ . Sukladno mogućnostima gama spektrometra, u uzorcima vodotočnog sedimenta nije mjeren  $^7\text{Be}$ . Lokacije uzorkovanja vodotočnog sedimenta i vode za analizu radionuklida odabrane su na temelju rezultata kemijske analize, dosadašnjih istraživanja i navoda lokalnog stanovništva. Dio uzoraka je odabran na temelju multivarijatne analize koncentracija Th i U. Dio uzoraka

odabran je na temelju apsolutnih vrijednosti koncentracija U, a dio na temelju dostupne literature koja se bavi istraživanjem nuklearnih sirovina na Psunju. Također, jedan od uzoraka je prikupljen u Gornjoj Šumetlici zbog navodnih slučajeva obolijevanja od kancerogenih bolesti u tom mjestu, možebitno povezanih s vojnim aktivnostima na Psunju.

Alfa ili beta raspadom atoma nastaje atom kćer koji je nestabilan, odnosno nalazi se u pobuđenom stanju. Kako bi se stabilizirao, vraća se u stanje niže energije emitirajući gama fotone (**Magill i Galy, 2005**). Metodom gama spektrometrije mjeri se energija emitiranih gama čestica.

Mjerenja aktiviteta pojedinih radionuklida provedena su gama spektrometrijom visoke rezolucije, pri čemu je korišten Ge detektor ORTEC HP GMX relativne efikasnosti od 74 % i rezolucije 2,26 MeV, pri 1,33 MeV  $^{60}\text{Co}$ . Za podešavanje mjernog sustava korišteni su standardi pripremljeni od Češkog mjernog instituta, dok je kontrola kvalitete obavljena kroz redovita sudjelovanja u međulaboratorijskim usporedbama organiziranim od strane Agencije za atomsku energiju, Svjetske zdravstvene organizacije i Zajedničkog istraživačkog centra EU. Radioaktivni raspad u uzorcima vodotočnog sedimenta brojani su minimalno 80.000 s, a u uzorcima vode minimalno 250.000 s. Naposljetku je izračunat aktivitet prema jednadžbi:

$$A = \frac{CPS \cdot 1000}{\epsilon_{\gamma} \cdot I_{\gamma} \cdot W}, \quad (\text{Jednadžba 8.})$$

pri čemu je  $A$  aktivitet izražen u Bq/kg,  $CPS$  broj čestica izbrojanih u sekundi (eng. *counts per second*),  $\epsilon_{\gamma}$  efikasnost detekcije pri određenoj energiji gama zraka,  $I_{\gamma}$  vjerojatnost emisije odgovarajuće energije gama zraka i  $W$  masa uzorka u g.

Analiza sadržaja radionuklida provedena je u Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu.

#### 5.2.2.8. Mikroskopiranje stijena

Nakon makroskopskog pregleda uzoraka stijena, za njih 24 su izrađeni mikroskopski izbrusci. Izbrusci su pregledani polarizacijskim mikroskopom Olympus BH-2 za prolaznu svjetlost. Fotografije istih načinjene su kamerom AmScope s rezolucijom od 10 MP. Mikroskopskom analizom izbrusaka stijena (mikroskopskih preparata) u polariziranoj prolaznoj svjetlosti dobiveni su podaci o mineralnom sastavu istraživanih stijena, o strukturnim i teksturnim obilježjima uzoraka i produktima njihovih alteracija.

Polarizacijska mikroskopija primarno se koristi u geologiji, preciznije petrologiji, kako bi se identificirali minerali u stijeni na temelju njima svojstvenih obilježja. Ono što polarizacijsku mikroskopiju razlikuje od obične jest linearno polarizirana svjetlost za koju je svojstveno da vibrira samo u jednom smjeru, okomito na smjer širenja svjetlosti (obična vibrira u svim smjerovima okomito na smjer širenja). Linearno polarizirana svjetlost dobiva se pomoću pločice (polarizatora) izrađene od prirodnog (primjerice kalcit ili turmalin) ili češće sintetičkog minerala. Polarizacijski mikroskop sadrži još jednu takvu pločicu koja se naziva analizator. Njena je uloga da dvije dvolomom nastale zrake pretvori u jednu, što onda rezultira svojstvenom interferencijskom zrakom svjetlosti određene boje. Dvolom je svojstvo anizotropnih ili dvolomnih minerala da upadnu svjetlost lome u dvije zrake koje vibriraju međusobno okomito, a njihova brzina ovisi o smjeru širenja. Uz anizotropne, postoje i izotropni minerali kod kojih prolazna svjetlost vibrira okomito na smjer upada svjetlosti te se širi u svim smjerovima jednakom brzinom. Takvi su minerali s uključenim analizatorom uvijek tamni (Vrkljan i sur., 2018).

Izrada izbrusaka i mikroskopija su obavljani na HGI-u.

#### 5.2.2.9. Određivanje kemijskog sastava stijena

Kemijski sastav stijena određen je ICP i rendgenskom fluorescencijskom metodom (eng. *X-ray fluorescence* - XRF). Uzorci su, prethodno slanju na analizu, posušeni i usitnjeni u ahatnom mlinu na frakciju <0,063 mm. XRF-om je analizirano 15 uzoraka stijena na sadržaj 12 oksida glavnih elemenata, gubitak žarenjem te Ba i Sr. Prethodno XRF analizi uzorci su tretirani tako što je oko 5 g uzorka potpuno razgrađeno metodom fuzije litijevim boratom (ACME, 2017). ICP-AES i ICP-MS metodom analiziran je sadržaj 59 elementa. Prethodno ICP-AES i ICP-MS analizi uzorci su tretirani na način da je 0,25 g uzorka zagrijavano u smjesi kiselina HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> i HF do isparavanja, a potom osušeno i otopljeno u HCl (ACME, 2017). Također, uzorci su odabrani s namjerom da se analiziraju svi uzorkovani varijeteti stijena, pri čemu je sekundarni uvjet bio značajan udio opâkih minerala.

XRF metoda se temelji na promatranju ponašanja atoma kada su u interakciji sa zračenjem. Naime, zračenje visoke energije i kratkih valnih duljina izaziva ionizaciju elemenata u uzorku. Ako je energija zračenja dovoljna, izbacuje elektron iz unutrašnje elektronske ljuske atoma. Atom postaje nestabilan pa elektron iz vanjske ljuske zamjenjuje izbačeni elektron kako bi atom opet postigao stabilnost. Pritom se oslobađa energija zbog razlike u energiji vezivanja elektrona u vanjskoj i unutrašnjoj ljusci. Emitirano zračenje je niže energije od primarnog upadnog

zračenja i naziva se fluorescentno zračenje. Obzirom da je energija emitiranog fotona karakteristična za prijelaz između specifičnih elektronskih ljusaka u atomu određenog elementa, nastalo fluorescentno zračenje može se koristiti za otkrivanje elemenata prisutnih u uzorku i mjerenje njihovih koncentracija. Prednost XRF metode jest istovremena analiza cijelog skupa glavnih i elemenata u tragovima, dok mane predstavljaju činjenice da analiza nije precizna za elemente s atomskim brojem manjim od 11, da je nemoguće razlikovati izotope istog elementa te da je nemoguće razlikovati ione istog elementa u različitom valentnom stanju (**Rollinson, 1993**).

XRF i ICP-AES i ICP-MS analize provedene su u ACME laboratoriju u Kanadi.

#### 5.2.2.10. Analiza opâkih minerala iz stijena

Nastavno na mikroskopsku analizu u prolaznom svjetlu, odabrano je 5 uzoraka stijena s najvećom količinom opâkih minerala. Stijene su ručno zdrobljene i prosijane na frakciju veličine zrna od 0,16 do 0,35 mm. Iz svakog uzorka je izdvojeno po 15 zrna za koje se smatralo da predstavljaju opâke minerale. Zrna su zalijepljena na nosače, naparena ugljikom kako bi se postigla vodljivost površine i potom analizirana pretražnim elektronskim mikroskopom oznake JEOL JSM-35 CF s energetske disperzijskim spektroskopom oznake Oxford X-act.

Za SEM-EDS analizu je odabran uzorak serpentinita oznake 205/11, amfibolskog škriljavca oznaka 205/1 i 402/9, amfibolita oznake 232/2 te tinjčevog škriljavca oznake 402/12.

Pretražni elektronski mikroskop (eng. *scanning electron microscope* - SEM) je vrsta elektronskog mikroskopa koji služi za pregledavanje površine uzorka. SEM koristi snop elektronskih zraka izrazito malih valnih duljina, što u skladu s time omogućava vrlo visoku rezoluciju. Snop elektrona se u usmjerava na površinu uzorka, što, između ostalog, izaziva pojavu povratno raspršenih i sekundarnih elektrona. Energija sekundarnih elektrona pretvara se u signal koji generira sliku, a koristi se za prikaz morfologije i topografije uzorka. Energija povratno raspršenih elektrona detektira se spektroskopom (eng. *energy dispersive spectroscopy* - EDS), pretvara u signal koji se koristi za određivanje sastava uzorka. Ova metoda nije destruktivna i njome se mogu proučavati uzorci različitih dimenzija, ali je bitno da njihova površina bude električki vodljiva. To se postiže napanjanjem uzorka u vakuumu električki vodljivim materijalom, primjerice ugljikom ili zlatom, u debljini od 50-100 Å (**www.britannica.com, serc.carleton.edu**).

SEM-EDS analiza obavljena je u HGI-u.



### 5.2.3. Obrada podataka

#### 5.2.3.1. Pridruživanje vrijednosti u slučajevima kada zbog mjerila/analitičke metode nije moguće odrediti vrijednost

Obzirom da se statistička analiza kompozicijskih podataka temelji na omjerima, nije ju moguće provesti na skupu podataka koji sadrži nule. Tretman skupa podataka koji sadrži nule ovisi o njihovoj prirodi. Nule mogu biti stvarne (eng. *essential, structural zeros*), a osim što je ta definicija diskutabilna (primjerice, površina nekog litološkog člana na karti M 1:100.000 može biti nula, ali već na karti M 1:50.000 njegova površina može biti veća od nule), statistička analiza takvih kompozicijskih podataka još uvijek nije u potpunosti definirana (**Martín-Fernández i sur., 2011**). U većini slučajeva radi se o zaokruženim nulama (eng. *rounded zeros*), koje se određenim statističkim metodama mogu procijeniti. Vrijednosti ispod donje granice detekcije (DGD) analitičke metode predstavljaju takve nule.

Obzirom da su rezultati kemijske analize vodotočnog sedimenta sadržavale zaokružene nule, vrijednosti je bilo potrebno procijeniti. Prema tome, vrijednosti koncentracija ispod DGD umetnute su prema algoritmu **Templ i sur. (2011)** koji se temelji na djelomičnoj regresiji metodom najmanjih kvadrata (eng. *partial least squares regression* - PLS). Ovaj algoritam pokazao se uspješnim kod visoko dimenzionalnih skupova podataka (**Templ i sur., 2011**). Za određivanje vrijednosti ispod DGD, PLS algoritam koristi sve varijable koje čine skup podataka, a temelji se na algoritmu **Martín-Fernández i sur. (2012)**. Na samom početku, algoritam na mjesta gdje su prisutne vrijednosti ispod DGD umeće 65 % vrijednosti DGD kako bi *ilr* transformacija bila moguća (nije moguća kad su vrijednosti 0). Zatim, *ilr* transformacijom započinje petlja. Regresijskim postupkom, se prema odabranim varijablama procjenjuju vrijednosti ispod DGD. Kad petlja prođe kroz cijeli set podataka, varijable se povratno transformiraju. Započinje druga petlja koja provjerava da li se sustav stabilizirao. Sustav je stabilan kada je razlika u zbroju Aitchisonovih udaljenosti (**Aitchison i sur., 2000**) među uzorcima iz posljednjeg i pretposljednog kruga prve petlje manja od zadanog uvjeta (mjera konvergencije). Ukoliko se sustav stabilizirao, algoritam završava, a ukoliko nije, algoritam ponovno započinje s prvom petljom.

U **Tablici 2.** su prikazane vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi vodotočnog sedimenta za svaki element koji ih sadrži i broj uzoraka u kojima su prisutne vrijednosti ispod te granice. Od ukupno 35 elementa, njih 17 sadrži vrijednosti ispod DGD, dok njih 9 (Mo, Ag, U, Au, Cd, Sb, Bi, W i Sn) sadrži više od 30 % takvih vrijednosti. PLS algoritam kojim su umetnute

vrijednosti ispod DGD koristi čitav skup pri umetanju vrijednosti koje nedostaju. Stoga valja napomenuti da korištenje čitavog skupa podataka (uključujući inicijalno umetnute vrijednosti) može prouzročiti pogreške (**Templ i sur., 2011**). Iz tog razloga varijable koje sadrže više od 30 % vrijednosti ispod DGD nisu korištene u multivarijatnoj statističkoj analizi i u postupku umetanja preostalih vrijednosti koje nedostaju.

**Tablica 2.** Vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi vodotočnog sedimenta za one elemente koji su u pojedinim uzorcima sadržavali takve vrijednosti i broj uzoraka u kojima su one prisutne.

	Mo	Pb	Ag	As	U	Au	Th	Cd	Sb
<DGD	282	14	288	102	263	305	5	264	248
DGD [mg/kg]	2	5	0,5	5	10	4	5	0,4	5
	Bi	P	W	Zr	Sn	Y	Nb	Be	
<DGD	284	20	271	2	250	1	2	63	
DGD [mg/kg]	5	20	4	10	2	15	2	1	

U **Tablici 3.** su prikazane vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi stijena za svaki element koji ih sadrži. Algoritamsko umetanje vrijednosti koje nedostaju nije rađeno za rezultate kemijske analize stijena radi malog broja uzoraka.

**Tablica 3.** Vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi stijena za one elemente koji su u pojedinim uzorcima sadržavali takve vrijednosti.

	Mo [mg/kg]	Ag [ppb]	Th [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Bi [mg/kg]	K [%]
DGD	0,05	20	0,1	0,02	0,04	0,01
	W [mg/kg]	Be [mg/kg]	S [%]	Tb [mg/kg]	Ho [mg/kg]	Tm [mg/kg]
DGD	0,1	1	0,04	0,1	0,1	0,1
	Lu [mg/kg]	Rb [mg/kg]	Ta [mg/kg]	Cs [mg/kg]	In [mg/kg]	Re [mg/kg]
DGD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,002
	Se [mg/kg]	Te [mg/kg]	Tl [mg/kg]			
DGD	0,3	0,05	0,05			

### 5.2.3.2. Provjera točnosti i preciznosti

Niti jedna kemijska analiza nije oslobođena pogrešaka, ali se pogreške nastoje držati na prihvatljivim razinama i dati što točniju procjenu istih. Svako mjerenje podložno je različitim pogreškama koje se nikada ne mogu u potpunosti ukloniti pa stvarna vrijednost koncentracije elementa ostaje uvijek nepoznata (**Skoog i sur., 1999**).

Mjera pouzdanosti mjerenja prikazana je u vidu točnosti i preciznosti. Točnost opisuje bliskost rezultata mjerenja i istinskog, tj. prihvaćenog rezultata. Ne može se odrediti egzaktno, jer prava vrijednost nikad nije poznata pa se umjesto nje uzima prihvaćena vrijednost. U provjeri točnosti, odnosno računanju pogreške točnosti, koriste se prihvaćene koncentracije elemenata

referentnih uzoraka. Za provjeru točnosti ICP-AES metode korišten je standard CT2, a relativna pogreška ICP-AES mjerenja izračunata je prema **Jednadžbi 9. (Skoog i sur., 1999)**:

$$RP [\%] = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \cdot 100, \quad (\text{Jednadžba 9.})$$

pri čemu je  $RP$  relativna pogreška,  $\bar{c}$  aritmetička sredina izmjerenih koncentracija elemenata u referentnom uzorku i  $c_s$  prihvaćena koncentracija elemenata u referentnom uzorku.

Preciznost metode je provjerena računanjem slučajne pogreške iskazane u obliku prosječnog koeficijenta varijacije, pri čemu su korištena mjerenja uzoraka duplikata. Prosječni koeficijent varijacije izračunat je prema **Jednadžbi 10. (Abzalov, 2016)**:

$$KV_P [\%] = 100 \sqrt{\frac{2}{N} \sum_i \frac{(a_i - b_i)^2}{(a_i + b_i)^2}}, \quad (\text{Jednadžba 10.})$$

pri čemu je  $KV_P$  prosječni koeficijent varijacije,  $a_i, b_i$  koncentracije uzoraka duplikata i  $N$  broj uzoraka duplikata.

Pouzdanost analize vodotočnog sedimenta iskazana je relativnom pogreškom točnosti (**Tab. 4.**) i prosječnim koeficijentom varijacije, odnosno preciznošću (**Tab. 5.**). Relativna pogreška ICP mjerenja izračunata je na temelju 15 mjerenja istog standarda i za većinu elemenata iznosi do 10 %, osim za As (14 %) i Be (20 %), koji su iz tog razloga također isključeni iz daljnje analize. Ovdje valja spomenuti da su koncentracije As u 28 % slučajeva sadržavale vrijednosti ispod DGD, a Be u 17 %.

Preciznost je određena na temelju parova uzoraka duplikata za 24 elementa. Iako su uzorci duplikati prikupljeni, pripremljeni i analizirani na istovjetan način, prosječni koeficijent varijacije kod nekih elemenata seže i do 34 %. Ovaj podatak vjerojatno ne ukazuje na pogreške u uzorkovanju i analizi, već na kompleksnost vodotočnog sedimenta koji se već na manjim udaljenostima, zbog različitih udjela organske tvari, kvarca i granulometrijskih frakcija može razlikovati u kemijskom, mineraloškom i inom smislu. Stoga na temelju prosječnog koeficijenta varijacije pojedini elementi nisu isključeni iz nastavka analize, ali ove podatke valja imati na umu prilikom interpretacije.

**Tablica 4.** Točnost rezultata ICP-AES mjerenja koncentracija u vodotočnom sedimentu izračunata prema referentnim koncentracijama CT2 standarda i iskazana kao relativna pogreška točnosti.

	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ag</b>	<b>Ni</b>
<b>RP [%]</b>	5	4	-3	4	4	4
	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>U</b>	<b>Au</b>
<b>RP [%]</b>	5	8	1	14	-7	3
	<b>Th</b>	<b>Sr</b>	<b>Cd</b>	<b>Sb</b>	<b>Bi</b>	<b>V</b>
<b>RP [%]</b>	1	2	10	-3	2	3
	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>La</b>	<b>Cr</b>	<b>Mg</b>	<b>Ba</b>
<b>RP [%]</b>	7	-2	2	4	6	5
	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Zr</b>	<b>Sn</b>
<b>RP [%]</b>	1	1	4	3	3	9
	<b>Y</b>	<b>Nb</b>	<b>Be</b>	<b>Sc</b>		
<b>RP [%]</b>	-2	2	20	0		

**Tablica 5.** Preciznost rezultata ICP-AES mjerenja koncentracija u vodotočnom sedimentu izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata i iskazana kao prosječni koeficijent varijacije.

	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	9	33	7	8	20	6
	<b>Fe</b>	<b>Th</b>	<b>Sr</b>	<b>V</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	9	34	6	10	19	31
	<b>La</b>	<b>Cr</b>	<b>Mg</b>	<b>Ba</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	12	24	16	6	13	8
	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Zr</b>	<b>Y</b>	<b>Nb</b>	<b>Sc</b>
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	13	6	24	13	25	33

Interna kontrola kvalitete laboratorija u kojem su analizirane stijene uključuje analizu jednog duplikata i dva standarda. U **Tablici 6.** je prikazana točnost, u **Tablici 7.** preciznost rezultata za ICP-MS mjerenja, a u **Tablici 8.** i **Tablici 9.** za XRF mjerenja. Mjesta u tablicama gdje nisu upisane vrijednosti odgovaraju elementima čije su vrijednosti kod uzoraka duplikata i/ili standarda bile ispod DGD.

**Tablica 6.** Točnost rezultata ICP-MS mjerenja koncentracija u stijenama izračunata prema referentnim koncentracijama OREAS25A-4A i OREAS45E standarda.

<b>RP [%]</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ag</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	-10,98	3,83	-8,46	4,28		3,28	1,22	0,80
<b>STD_OREAS45E</b>	-2,50	-1,17	-4,67	-3,00	-11,58	-1,21	5,44	-3,16
	<b>Fe</b>	<b>As</b>	<b>U</b>	<b>Th</b>	<b>Sr</b>	<b>Sb</b>	<b>Bi</b>	<b>V</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	1,34	7,48	-8,16	-2,53	5,15	-7,46	8,57	-4,29
<b>STD_OREAS45E</b>	5,72	9,20	-4,56	-5,43	6,92	0,00	0,00	-3,11
	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>La</b>	<b>Cr</b>	<b>Mg</b>	<b>Ba</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	2,47	-3,03	5,96	-0,83	0,92	-3,31	-11,98	0,11
<b>STD_OREAS45E</b>	7,69	5,88	0,00	0,00	2,56	-1,98	-9,66	1,92
	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>W</b>	<b>Zr</b>	<b>Sn</b>	<b>Be</b>	<b>Sc</b>	<b>S</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	-5,97	-2,00	-5,00	-6,84	-7,14	7,53	-8,03	6,38
<b>STD_OREAS45E</b>	1,69	4,94	-15,89	-5,77	13,64		-0,97	
	<b>Y</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	0,00	-0,94	5,68	7,69	-9,86	1,45	4,48	47,06
<b>STD_OREAS45E</b>	-3,38	-0,51	1,21	10,50	14,04	34,62	-1,10	-9,09
	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Li</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	-2,22	-6,98	5,69	5,26	-7,69	0,00	-4,91	1,91
<b>STD_OREAS45E</b>	12,20	5,26	-16,67	17,65	7,44	14,29	-9,32	12,46
	<b>Rb</b>	<b>Ta</b>	<b>Nb</b>	<b>Cs</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Se</b>	<b>Te</b>
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	-0,66	-13,33	-10,14	1,67	-3,32	22,22	-4,00	
<b>STD_OREAS45E</b>	-2,36	-7,41	-13,24	-4,76	-0,97	-19,19	-12,46	60,00
	<b>Tl</b>							
<b>STD_OREAS25A-4A</b>	0,00							
<b>STD_OREAS45E</b>	55,56							

**Tablica 7.** Preciznost rezultata ICP-MS mjerenja koncentracija u stijenama iskazana kao prosječni koeficijent varijacije i izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata.

	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>		0,38	3,84	1,16	19,87	1,06	1,24	0,28
	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	1,62	0,00	0,00	0,00	0,55	60,61	2,77	
	V	Ca	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	0,00	1,55	1,84	5,66	0,56	0,59	1,96	0,41
	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	0,64	0,49	0,00		4,71	20,20		0,61
	S	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>		1,81	1,43	0,00	0,00	22,81	0,00	10,10
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	0,00	10,88	0,00	15,71	0,00	9,43		0,00
	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Tl
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	7,02	4,88		1,11		1,25	20,20	
	Se	Te						
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	20,20	13,69						

**Tablica 8.** Točnost rezultata XRF mjerenja koncentracija u stijenama izračunata prema referentnim koncentracijama OREAS184 i SY-4(D) standarda.

RP [%]	LOI	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
<b>STD_OREAS184</b>	-0,64	-0,43		1,85	-2,29	-0,25		0,33
<b>STD_SY-4(D)</b>	0,88	0,05	-11,76			-0,65		
	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Sr	TiO <sub>2</sub>	
<b>STD_OREAS184</b>	-0,89		17,65		-0,12		-16,67	
<b>STD_SY-4(D)</b>	1,85	1,27	14,50		0,20	3,08	1,05	

**Tablica 9.** Preciznost rezultata XRF mjerenja koncentracija u stijenama prikazana kao prosječni koeficijent varijacije i izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata.

	LOI	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	0,00	0,00	10,88	0,38		0,17	0,00	0,19
	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Sr	TiO <sub>2</sub>	
<b>KV<sub>p</sub> [%]</b>	5,24	0,17	0,00		0,12	6,15	0,47	

### 5.2.3.3. Opisna statistika

Aritmetička sredina i standardna devijacija pojedinih varijabli nisu odgovarajuće mjere koje opisuju srednju vrijednost i raspršenost kompozicijskog skupa podataka, ponajprije iz razloga što su to univarijatne veličine, odnosno izračunate su iz vrijednosti jedne varijable. Kompozicijski podaci su po prirodi multivarijatni i za njihov opis potrebno je u izračun uvrstiti sve podatke koji čine skup. Osnovni parametri kojima se opisuje kompozicijski skup podataka su centar, varijanca i geometrijska sredina log-omjera parova varijabli, *clr* varijanca svake

varijable i ukupna varijanca skupa podataka (primjerice **Daunis-i-Estadella i sur., 2006** i **Pawlowsky-Glahn i Buccianti, 2011**).

Centar kompozicijskog skupa podataka predstavlja vektor čije su komponente geometrijske sredine koncentracija varijabli zatvorenog skupa podataka (**Aitchison, 1997**). Skup se zatvara na način da se svaka vrijednost u vektoru svakog uzorka podijeli sa zbrojem svih vrijednosti u vektoru i pomnoži određenom konstantom. U ovom istraživanju vrijednosti su pomnožene konstantom 1.000.000, jer su iste izražene u mg/kg, odnosno, s 10.000 kod glavnih elemenata (oksida), jer su njihove vrijednosti izražene u %.

Varijacijska matrica (**Aitchison, 1986**) je matrica u kojoj je međusobni odnos svakog para varijabli opisan vrijednostima varijance njihova log-omjera. U omjerima je varijabla iz prvog retka matrice brojnik, a varijabla iz prvog stupca matrice nazivnik. Najviše vrijednosti varijance parova varijabli istaknute su u crvenoj boji (od 75 percentila), a najniže u nijansama plave boje (do 25 percentila). Vrijednosti varijanci opisuju povezanost, odnosno proporcionalnost parova varijabli. Kad su dvije varijable savršeno proporcionalne, vrijednost varijance log-omjera tog para varijabli je 0 (**Egozcue i sur., 2013**). Uz varijacijski niz dana je *clr* varijanca svake varijable koja predstavlja njenu varijancu u *clr* transformiranom skupu podataka. *Clr* varijanca je veličina koja je proporcionalna varijabilnosti određene varijable u odnosu na ostale varijable iz skupa. Zbroj *clr* varijanci daje ukupnu varijancu skupa podataka.

#### 5.2.3.4. Analiza glavnih komponenata

Analiza glavnih komponenata (eng. *principal component analysis* – PCA) je multivarijantna statistička metoda koja se koristi kako bi se smanjila dimenzionalnost skupa podataka (primjerice, **McKillup i Darby Dyar, 2010**). PCA omogućava pronalazak komponentnih osi ili osi glavnih komponenata koje nabolje opisuju varijabilnost skupa podataka. Drugim riječima, PCA traži koherentne podskupove koji se sastoje od međusobno koreliranih originalnih varijabli, i koji su međusobno relativno neovisni (**Tabachnik i Fidell, 2007**). Prva glavna komponenta (PC1) opisuje najveći dio varijabilnosti skupa podataka, druga (PC2) nešto manje, i tako dalje. Broj komponenti jednak je broju varijabli, ali obično prve dvije ili tri glavne komponente bilježe glavninu ukupne varijabilnosti skupa podataka.

Svaki skup podataka tvori prostor definiran koordinatnim osima. Glavne komponente se pronalaze rotacijom tih koordinatnih osi sve dok kovarijantna matrica skupa podataka ne postane dijagonalna (elementi izvan dijagonale su 0). To znači da su nove koordinatne osi

međusobno nisu korelirane (McKillup i Darby Dyar, 2010). Vlastiti vektori (eng. *eigenvectors*) su vektori koji definiraju smjerove novih osi, a svojstvene vrijednosti (eng. *eigenvalues*) su njihove pridružene vrijednosti koje opisuju varijancu duž novih osi. Vlastite vrijednosti predstavljaju dijagonalne elemente matrice nastale nakon rotacije. Svojstveni vektor s pripadajućom najvišom svojstvenom vrijednošću predstavlja smjer maksimalne varijance. Svojstveni vektor s drugom najvišom svojstvenom vrijednošću je okomit na prvi i bilježi sljedeću najveću varijancu, i tako dalje.

Ukoliko je  $A$  matrica oblika  $n \times n$  (kovarijantna matrica,  $n$  je broj varijabli), njene svojstvene vrijednosti ( $\lambda$ ) moguće je pronaći rješavanjem sljedeće jednadžbe:

$$\det(A - \lambda I) = 0, \quad (\text{Jednadžba 11.})$$

pri čemu je  $I$   $n \times n$  jedinična matrica (elementi na dijagonali su 1, a izvan dijagonale 0). Svojstveni vektori se tada mogu dobiti rješavanjem jednadžbe:

$$Ax = \lambda x, \quad (\text{Jednadžba 12.})$$

pri čemu je  $x$  svojstveni vektor s pripadajućom svojstvenom vrijednošću  $\lambda$ . Iz **Jednadžbe 12.** se vidi da je beskonačno mogućnosti za  $x$ . To je zbog toga što je  $x$  samo vektor koji označava smjer. Obzirom na to, svojstveni vektori se mogu normalizirati tako da njihova duljina bude 1 (jedinični vektor):

$$xx^T = 1. \quad (\text{Jednadžba 13.})$$

Ukoliko se svojstveni vektori matrice  $A$  prikažu kao stupci matrice  $\Phi$ , tada se pripadajuće svojstvene vrijednosti mogu prikazati u obliku dijagonalne matrice  $\Lambda$  prema jednadžbi:

$$A\Phi = \Lambda\Phi. \quad (\text{Jednadžba 14.})$$

Kako su svojstveni vektori ortogonalni i normalizirani vrijedi:

$$\Phi\Phi^T = \Phi^T\Phi = I. \quad (\text{Jednadžba 15.})$$

Iz **Jednadžbi 14.** i **15.** slijedi:

$$A = \Phi\Lambda\Phi^T, \quad (\text{Jednadžba 16.})$$

i:

$$\Phi A \Phi^T = \Lambda. \quad (\text{Jednadžba 17.})$$



**Jednadžba 16.** je jednadžba dekompozicije matrice (kovarijantne matrice  $A$ ) na singularne vrijednosti (eng. *singular value decomposition* – SVD). Matrica  $\Phi$  predstavlja skup svojstvenih vektora koji linearnim transformacijama transformiraju podatke iz njihovog originalnog sustava u sustav glavnih komponentata. Matrica  $\Lambda$  predstavlja korelacijsku matricu svojstvenih vektora koja je dijagonalna, odnosno, u kojoj su svi elementi izvan dijagonale 0. Drugim riječima, nema korelacije među novim varijablama, tojest, komponentnim osima. Jednadžba PCA transformacije glasi:

$$A^* = (A - 1T(A)^T)\Phi, \quad (\text{Jednadžba 18.})$$

pri čemu je  $A^*$  matrica sa novim varijablama (matrica bodova, eng. *scores*) u sustavu glavnih komponentata,  $\Phi$  je matrica opterećenja (eng. *loadings*) koja se dobiju dekompozicijom kovarijantne matrice  $A$  na singularne vrijednosti (**Jednadžba 16.**), i  $T(A)^T$  je element procjene lokacije. Za klasičnu PCA to je vektor aritmetičke sredine. 1 u **Jednadžbi 18.** označava vektor jedinica.

PCA jednadžba za *ilr* transformirane podatke prema **Jednadžbi 18.** glasi:

$$Z^* = (Z - 1T(Z)^T)\Phi_Z, \quad (\text{Jednadžba 19.})$$

pri čemu je  $Z_{n \times D-1}$  originalna matrica *ilr* transformiranih podataka,  $\Phi_Z$  je matrica opterećenja, i  $Z^*$  je matrica PCA bodova. Ti bodovi nisu pogodni za interpretaciju te se stoga transformiraju u *clr* prostor prema jednadžbi (**Filzmoser, 2009**):

$$Y^* = Z^*V^T, \quad (\text{Jednadžba 20.})$$

Gdje je  $V$  matrica ortonormalnih vektora koji čine bazu sustava *ilr* transformiranih vrijednosti (**Jednadžbe 5. i 6.**). Opterećenja su u *clr* prostor transformirana prema jednadžbi:

$$\Phi Y^* = V\Phi_Z. \quad (\text{Jednadžba 21.})$$

*Biplot* (**Gabriel, 1971**) je 2D grafički prikaz PCA rezultata. Sastoji se od centra skupa podataka, vektora (varijable, odnosno kemijski elementi) i točaka (uzorci vodotočnog sedimenta). U uobičajenom *biplotu*, koji nije dobiven iz kompozicijskih podataka, dužina vektora je proporcionalna varijanci odgovarajuće varijable, a kosinus kuta između bilo koja dva vektora predstavlja korelacijski koeficijent između odgovarajućih varijabli. U *biplotu* kompozicijskih podataka duljina vektora je proporcionalna *clr* varijanci odgovarajuće varijable, pa stoga ovisi o varijablama koje čine analiziranu kompoziciju. Drugim riječima, interpretaciju duljine

vektora kao univarijatnu varijancu varijable treba izbjegavati. Duljina poveznice koja povezuje vrhove vektora je proporcionalna varijanci odgovarajućeg log-omjera para varijabli, a kut između dva vektora opisuje korelaciju te dvije varijable (kut između dvije nekorelirane varijable je 90°; primjerice **van den Boogaart i Tolosana Delgado, 2013** i **Pawlowsky-Glahn i sur., 2015**). PCA može biti klasična ili robustna, odnosno otporna na anomalne vrijednosti. Bodovi na dijagramu su prikazani na donjoj apcisi i lijevoj ordinati, a opterećenja na gornjoj apcisi i desnoj ordinati.

U okviru ovog rada primijenjena je analiza glavnih komponenta na skupu kojeg čine glavni elementi. Nepisano je pravilo (eng. *rule of the thumb*) da su glavni elementi oni čija je izmjerena koncentracija u uzorku viša od 0,1 %. Sporedni elementi mjere se u koncentracijama od 100 mg/kg do 0,1 %, dok se elementi u tragovima mjere u koncentracijama nižim od 100 mg/kg. Valja naglasiti da nije moguće jednoznačno odrediti koji elementi spadaju u koju skupinu, jer to ovisi o mediju uzorkovanja, ali i o tipu uzorkovanog materijala. U geologiji se glavnim elementima smatraju O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, P i Ti, koji zajedno čine više od 99 % ukupnog sadržaja elemenata u Zemljinoj kori (primjerice, **Alloway, 2013**).

#### 5.2.3.5. Višestruka linearna regresijska analiza

Cilj regresijske analize je objasniti zavisnost zavisne varijable (eng. *response variable*; na primjer udio pojedine litologije, nagib padine, udio organske tvari,...) o nekoj nezavisnoj varijabli (eng. *explanatory variable*). Kad je u analizu uključeno više zavisnih i/ili nezavisnih varijabli, tada se regresija naziva višestrukom. U višestrukoj linearnoj regresijskoj analizi, u kojoj postoji veći broj nezavisnih varijabli, ova zavisnost prikazana je jednadžbom pravca oblika:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + \dots + a_n \cdot x_n, \quad (\text{Jednadžba 22.})$$

pri čemu je  $y$  zavisna varijabla,  $x$  nezavisna varijabla,  $a$  regresijski koeficijent i  $n$  broj nezavisnih varijabli.

Obzirom da regresijska analiza, kao i analiza glavnih komponenti, podrazumijeva Euklidsku geometriju, ona nije pogodna za kompozicijske podatke. Stoga je kompozicijske podatke prethodno analizi potrebno transformirati, odnosno prebaciti u prostor s Euklidskim koordinatama. U tom slučaju primjenjuje se *ilr*, odnosno izometrijska log-transformacija, čiji su rezultati varijable koje sve ne moraju, a često i nisu kod skupova s više varijabli, biti izravno interpretabilne. Ipak, moguće je odabrati takvu bazu (sustav koordinatnih osi) Euklidskog

sustava u koji će vrijednosti biti transformirane, kojoj će prva os predstavljati odnos odabranog elementa prema svim ostalim elementima iz skupa. Upravo po tom principu radi regresijska analiza kompozicijskih podataka prema **Hron i sur. (2012)**. Ona se sastoji iz više regresijskih analiza, pri čemu se svaka razlikuje u prvoj *ilr* varijabli, koja pak svaki put predstavlja odnos drukčijeg elementa prema ostalim elementima sve dok ne prođe kroz sve elemente skupa. Ovdje valja naglasiti da svaki model u jednakoj mjeri opisuje varijabilnost podataka i da je regresijski koeficijent  $a_0$  za svaki model isti.

#### 5.2.3.6. Ternarni dijagrami

Kako bi se opisali trendovi u kemijskom sastavu vodotočnog sedimenta na Psunju, korišteni su ternarni dijagrami. U konstrukciji ternarnih dijagrama korištena je opcija centriranja kompozicijskih podataka (**Martín-Fernández i sur., 1999** i **von Eynatten i sur., 2002**). Naime, zbog velikih razlika u koncentracijama pojedinih elemenata, odnos njihovih koncentracija često u ternarnom dijagramu nije moguće interpretirati. Iz tog razloga skup podataka se centrira na način da se transformira u novi skup podataka operacijom perturbacije matrice skupa nekim vektorom, često inverzom centra originalnog skupa podataka. Takav novi skup podataka ima centar u baricentru ternarnog dijagrama, relativni odnosi među elementima su sačuvani, ali se linije mreže koja daje udjele pojedinih elemenata više ne sijeku pod  $60^\circ$  pa stoga valja biti oprezan kod interpretacije. Kod dvokomponentnih *ilr* dijagrama potrebno je odabrati odgovarajuće dvije komponente, odnosno *ilr* log-omjere, ovisno o promatranom skupu varijabli i ciljevima analize.

#### 5.2.3.7. Paralelni dijagrami

Paralelni dijagrami su korišteni u analizi multivarijatno anomalnih uzoraka, odnosno uzoraka koji značajno odstupaju od centra skupa podataka (eng. *outliers*). Temelje se na metodi koju su razradili **Filzmoser i sur. (2005)** i **Filzmoser i Hron (2008)**. Ova metoda u svom prvom koraku *ilr* transformacijom transformira vrijednosti u Euklidski prostor. U drugom koraku, preko najmanje determinante matrice kovarijacije (eng. *minimum covariance determinant* - MCD) algoritma (**Rousseeuw, 1985** i **Rousseeuw i Van Driessen, 1999**) izračunava robustni centar i raspršenje na 75 % uzoraka, a također računa i Mahalanobisove udaljenosti uzoraka od centra skupa podataka. U trećem koraku, uspoređujući teorijsku chi-kvadratnu distribuciju i empirijsku distribuciju Mahalanobisovih udaljenosti, traži supremum (najniža gornja granica) njihove razlike, odnosno graničnu vrijednost udaljenosti za uzorke koji značajno odstupaju od centra. Na dijagramima koji vizualno prikazuju rezultate metode, boja oznake uzorka označava

magnitudu medijana koncentracija elemenata koji čine skup. Naime, za svaku *ilr* transformiranu varijablu (odnos kemijskog elementa prema ostalim elementima skupa) računa se medijan svih njenih *ilr* vrijednosti. Zatim se računa udaljenost pojedinog uzorka od tog medijana. Kad postupak obuhvati sve *ilr* varijable, udaljenosti se zbroje. Konačno, uzorci najviših vrijednosti zbroja prikazani su crvenom, a najnižih zelenom bojom.

Cilj analize anomalnih koncentracija ovom metodom bio je odrediti uzorke na kojima će se izvršiti dodatna ispitivanja, odnosno drenažne bazene u kojima će se uzorkovati i na kemijski sastav analizirati stijene kako bi se pokušali utvrditi uzroci, odnosno izvori anomalnih koncentracija. **Braun i Dravec (1981)** su mjestimično utvrdili anomalne koncentracije Cu, Zn, Mn, Pb, Co, Fe i Ni u trošenom materijalu nakupljenom u dolinama Psunja, što je poslužilo kao početna točka za daljnje analize i interpretaciju. Naime, kako se radi o elementima koji su asocirani s različitim litologijama (Pb s kiselim, a Cu, Zn, Mn, Co i Fe s bazičnim stijenama), valjalo je zasebno istražiti kompoziciju za bazične, a zasebno kompoziciju za kisele stijene.

#### 5.2.3.8. Programska podrška

Statistička obrada podataka provedena je *R* (**R Core Team, 2017**) i *CoDaPack* (**Comas-Cufí i Thió-Henestrosa, 2011**) programskom podrškom. U *R*-u je provedeno umetanje vrijednosti ispod donje granice detekcije, određeni su centar i robustni centar podataka, provedene su analize glavnih komponenata, analiza anomalnih vrijednosti i linearna regresijska analiza pri izračunu trendova prijelaza između skupina uzoraka. Sve navedene analize provedene su *robCompositions* (**Templ i sur., 2011**) paketom skripti. Pri izradi dijagrama u sklopu klasifikacije stijena korišten je *GCDkit* (**Janoušek i sur., 2006**) paket skripti. Histogrami, *Boxplot* dijagrami i trokomponentni dijagrami također su izrađeni u *R*-u, pri čemu su korištene originalno integrirane skripte. Varijacijska matrica i trokomponentni dijagrami u kojima su prikazani uzorci izračunati su, odnosno izrađeni *CoDaPack* programskom podrškom.

Obrada podataka u geografskom informacijskom sustavu (eng. *Geographic Information System* - GIS) obavljena je *QGIS* (**QGIS Development Team, 2019**) programskom podrškom. Koristeći *QGIS*, izrađene su položajne karte, karta tla i geološka karta, kao i karte prostorne raspodjele bodova dobivenih analizom glavnih komponenata.

## 6. REZULTATI

### 6.1. Rezultati kemijske analize vodotočnog sedimenta

#### 6.1.1. Centar podataka

U **Tablici 10.** je prikazan centar i robustni centar (centar koji je otporan na vrijednosti koje značajno odstupaju od prosjeka, eng. *outliers*) skupa podataka. Usporedbom ovih dviju vrijednosti mogu se razlikovati dvije skupine varijabli. Prvu skupinu opisuju više vrijednosti robustnog od klasičnog centra, a čine je elementi Fe, P, Mg, Ti, Al, Na, Pb, Zn, Co, Mn, V, Y i Sc. Drugu skupinu opisuju niže vrijednosti robustnog od klasičnog centra, a čine je Ca, K, Cu, Ni, As, Th, Sr, La, Cr, Ba, Zr, Nb i Be. Kod nekih je elemenata vrijednost klasičnog centra niža, dok je kod drugih viša u odnosu na robustni, ovisno o tome jesu li na izračun klasičnog centra utjecale vrijednosti koncentracija koje su značajno niže ili više od prosjeka. Ukoliko su na izračun utjecale značajno niže koncentracije od prosjeka tada robustni centar ima više vrijednosti i obratno. Ukoliko razliku prikažemo u obliku postotka koji ona čini od aritmetičke sredine dvaju centara, tada od glavnih elemenata najvišu razliku ima Ca (18,3 %), a najnižu Al (0,61 %).

**Tablica 10.** Usporedba robustne i klasične verzije centra. Zelenom bojom su označene više vrijednosti centra.

	Robustni centar	Centar	Razlika	Razlika u odnosu na prosjek [%]
Fe [%]	23,32	22,02	1,29	5,7
Ca [%]	12,11	14,51	2,40	18,3
K [%]	5,19	5,85	0,66	11,96
Mg [%]	8,15	7,42	0,73	9,42
Ti [%]	3,89	3,46	0,43	11,6
Al [%]	36,77	36,55	0,22	0,61
Na [%]	9,22	8,89	0,33	3,63
P [mg/kg]	2.422,02	1.949,3	472,72	21,63
Cu [mg/kg]	133,76	134,92	1,16	0,86
Pb [mg/kg]	65,13	74,26	9,13	13,1
Zn [mg/kg]	480,42	475,67	4,75	0,99
Ni [mg/kg]	168,58	180,77	12,19	6,98
Co [mg/kg]	57,87	57,36	0,51	0,88
Mn [mg/kg]	6.134,34	5.887,10	247,25	4,11
As [mg/kg]	16,44	17,27	0,84	4,98
Th [mg/kg]	26,94	31,75	4,81	16,39
Sr [mg/kg]	840,44	921,64	81,20	9,22
V [mg/kg]	717,37	651,81	65,56	9,58
La [mg/kg]	114,81	127,34	12,52	10,34
Cr [mg/kg]	387,13	391,60	4,48	1,15
Ba [mg/kg]	1.585,14	1.755,38	170,24	10,19
Zr [mg/kg]	41,13	51,15	10,02	21,72
Y [mg/kg]	139,32	131,74	7,58	5,59
Nb [mg/kg]	31,66	33,65	2,00	6,12
Be [mg/kg]	3,83	4,13	0,30	7,54
Sc [mg/kg]	115,01	103,28	11,72	10,74

### 6.1.2. Varijacijska matrica

U **Tablici 11.** dana je varijacijska matrica. Najviše vrijednosti *clr* varijance imaju elementi (redom od najviše) P, Zr, Pb, Ca i Th, dok najniže imaju elementi (redom od najniže) Al, Zn, Fe, Mn, Na, V, Sc i Cu. U **Tablici 12.** su prikazani elementi s najvišim *clr* varijancama i odgovarajući elementi s kojima pokazuju najviše i oni s kojima pokazuju najniže vrijednosti varijance log-omjera.

Fosfor pokazuje najviše vrijednosti varijance log-omjera (>1) s Ca, Zr, Sr, Th, Pb, i K; cirkonij pokazuje najviše vrijednosti (>0,8) s P, Mg, Sc, Ti i Ca; olovo s P, Ca, Mg, Ti, Sc, Cr i V (>0,6); kalcij s P, Zr, Pb, Th, Cr i Nb (>0,6); torij s P, Mg, Ti, Sc, V i Cr (>0,5).

Tablica 11. Varijacijska matrica podataka dobivenih ICP-AES mjerenjima vodotočnog sedimenta.

Xi\Xj	Varijanca ln(Xi/Xj)																							Clr varijanca	
	Fe	Ca	P	Mg	Ti	Al	Na	K	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	Th	Sr	V	La	Cr	Ba	Zr	Y	Nb		Sc
Fe		0,45	0,72	0,08	0,06	0,04	0,07	0,35	0,10	0,52	0,03	0,23	0,11	0,05	0,47	0,19	0,01	0,26	0,21	0,25	0,67	0,09	0,34	0,02	0,05
Ca	-0,42		1,91	0,55	0,57	0,41	0,48	0,57	0,45	0,73	0,40	0,51	0,50	0,47	0,63	0,12	0,49	0,54	0,63	0,50	0,81	0,48	0,62	0,50	0,38
P	-4,73	-4,31		0,8	0,74	0,81	0,79	1,16	0,90	1,32	0,78	1,10	0,89	0,74	1,33	1,34	0,74	0,98	0,98	1,06	1,44	0,80	1,07	0,75	0,79
Mg	-1,09	-0,67	3,64		0,14	0,15	0,18	0,54	0,17	0,71	0,12	0,24	0,15	0,14	0,67	0,30	0,07	0,43	0,20	0,41	0,88	0,19	0,52	0,08	0,15
Ti	-1,85	-1,43	2,88	-0,76		0,12	0,10	0,49	0,26	0,66	0,12	0,39	0,26	0,09	0,61	0,29	0,05	0,37	0,32	0,38	0,81	0,09	0,37	0,06	0,13
Al	0,51	0,92	5,23	1,6	2,36		0,04	0,19	0,11	0,40	0,03	0,24	0,13	0,07	0,32	0,13	0,07	0,16	0,23	0,13	0,51	0,12	0,25	0,07	0,02
Na	-0,9	-0,49	3,82	0,18	0,94	-1,41		0,27	0,21	0,50	0,07	0,35	0,23	0,10	0,42	0,18	0,10	0,21	0,32	0,20	0,62	0,09	0,28	0,10	0,07
K	-1,33	-0,91	3,4	-0,24	0,52	-1,83	-0,42		0,33	0,28	0,25	0,38	0,37	0,35	0,14	0,28	0,44	0,07	0,44	0,05	0,25	0,38	0,16	0,45	0,17
Cu	-7,4	-6,98	-2,67	-6,31	-5,55	-7,90	-6,49	-6,07		0,50	0,09	0,17	0,09	0,14	0,45	0,21	0,12	0,28	0,20	0,24	0,61	0,25	0,41	0,14	0,09
Pb	-8	-7,58	-3,27	-6,91	-6,15	-8,50	-7,09	-6,67	-0,60		0,40	0,55	0,55	0,51	0,30	0,45	0,61	0,29	0,61	0,29	0,42	0,58	0,35	0,62	0,33
PbZn	-6,14	-5,72	-1,41	-5,05	-4,29	-6,64	-5,23	-4,81	1,26	1,86		0,23	0,12	0,06	0,38	0,14	0,06	0,19	0,23	0,17	0,55	0,10	0,28	0,06	0,03
Ni	-7,11	-6,69	-2,38	-6,02	-5,26	-7,61	-6,20	-5,78	0,29	0,89	-0,97		0,12	0,27	0,44	0,28	0,28	0,31	0,07	0,33	0,56	0,38	0,41	0,31	0,17
Co	-8,25	-7,84	-3,53	-7,16	-6,4	-8,76	-7,35	-6,93	-0,86	-0,26	-2,12	-1,15		0,15	0,43	0,25	0,14	0,29	0,15	0,29	0,62	0,25	0,42	0,15	0,10
Mn	-3,62	-3,21	1,11	-2,53	-1,77	-4,13	-2,71	-2,30	3,78	4,37	2,52	3,48	4,63		0,48	0,20	0,06	0,27	0,25	0,25	0,65	0,11	0,34	0,07	0,07
Th	-8,84	-8,43	-4,12	-7,76	-6,99	-9,35	-7,94	-7,52	-1,45	-0,85	-2,71	-1,74	-0,59	-5,22		0,38	0,57	0,13	0,54	0,20	0,21	0,46	0,19	0,59	0,26
Sr	-5,48	-5,06	-0,75	-4,39	-3,63	-5,98	-4,57	-4,15	1,92	2,52	0,66	1,63	2,78	-1,85	3,37		0,22	0,26	0,34	0,21	0,56	0,24	0,35	0,23	0,12
V	-5,82	-5,41	-1,1	-4,73	-3,97	-6,33	-4,92	-4,50	1,58	2,17	0,32	1,28	2,43	-2,20	3,02	-0,35		0,35	0,23	0,32	0,79	0,12	0,42	0,01	0,09
La	-7,46	-7,04	-2,73	-6,37	-5,61	-7,96	-6,55	-6,13	-0,06	0,54	-1,32	-0,35	0,80	-3,83	1,39	-1,98	-1,63		0,37	0,09	0,20	0,23	0,10	0,36	0,11
Cr	-6,33	-5,91	-1,61	-5,24	-4,48	-6,84	-5,42	-5,01	1,07	1,66	-0,19	0,77	1,92	-2,71	2,51	-0,86	-0,51	1,12		0,37	0,71	0,37	0,46	0,25	0,18
Ba	-4,83	-4,41	-0,11	-3,74	-2,98	-5,34	-3,92	-3,51	2,57	3,16	1,31	2,27	3,42	-1,21	4,01	0,64	0,99	2,62	1,50		0,31	0,29	0,18	0,33	0,11
Zr	-8,37	-7,95	-3,64	-7,28	-6,52	-8,87	-7,46	-7,04	-0,97	-0,37	-2,23	-1,26	-0,11	-4,75	0,48	-2,89	-2,55	-0,91	-2,04	-3,54		0,65	0,26	0,82	0,40
Y	-7,42	-7	-2,69	-6,33	-5,57	-7,93	-6,51	-6,10	-0,02	0,57	-1,28	-0,32	0,83	-3,80	1,42	-1,95	-1,60	0,03	-1,09	-2,59	0,95		0,28	0,12	0,10
Nb	-8,79	-8,37	-4,06	-7,7	-6,94	-9,29	-7,88	-7,46	-1,39	-0,79	-2,65	-1,68	-0,53	-5,16	0,06	-3,31	-2,96	-1,33	-2,45	-3,95	-0,42	-1,36		0,44	0,18
Sc	-7,67	-7,25	-2,94	-6,58	-5,81	-8,17	-6,76	-6,34	-0,27	0,33	-1,53	-0,56	0,59	-4,04	1,18	-2,19	-1,84	-0,21	-1,33	-2,83	0,70	-0,24	1,12		0,10

Geometrijska sredina ln(Xi/Xj)

4,19

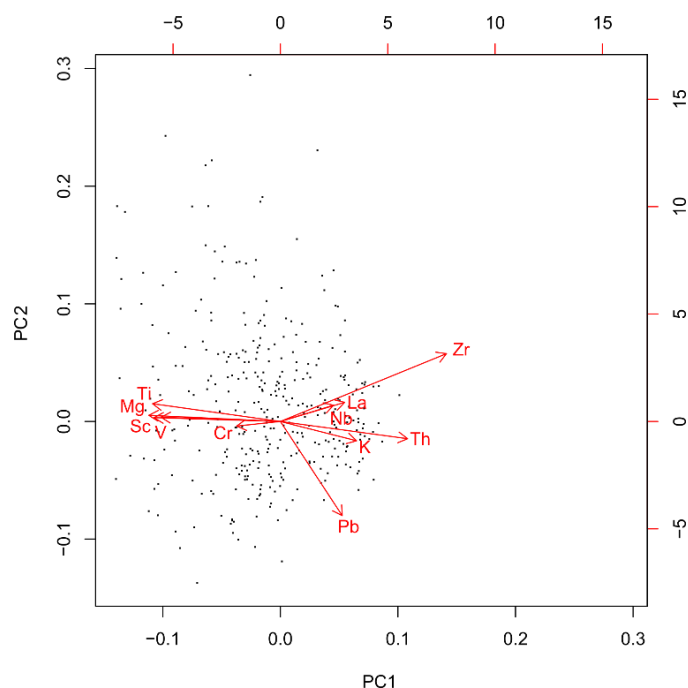
Ukupna varijanca

**Tablica 12.** Elementi najviših clr varijanci i elementi s kojima dijele najviše, odnosno najniže vrijednosti varijance log-omjera.

Element	Najviše vrijednosti varijance log-omjera	Najniže vrijednosti varijance log-omjera
<b>P</b>	Ca, Zr, Sr, Th, Pb i K	Fe, V, Ti, Mn, Sc
<b>Zr</b>	P, Mg, Sc, Ti, Ca, V i Cr	La, Th, K i Nb
<b>Pb</b>	P, Ca, Mg, Ti, Sc, Cr i V	K, La, Ba, Th i Nb
<b>Ca</b>	P, Zr, Pb, Th, Cr i Nb	Sr, Zn, Al, Cu, Mn i Na
<b>Th</b>	P, Mg, Ti, Sc, V i Cr	La, K, Nb, Ba i Zr

### 6.1.3. Rezultati analiza glavnih komponenta

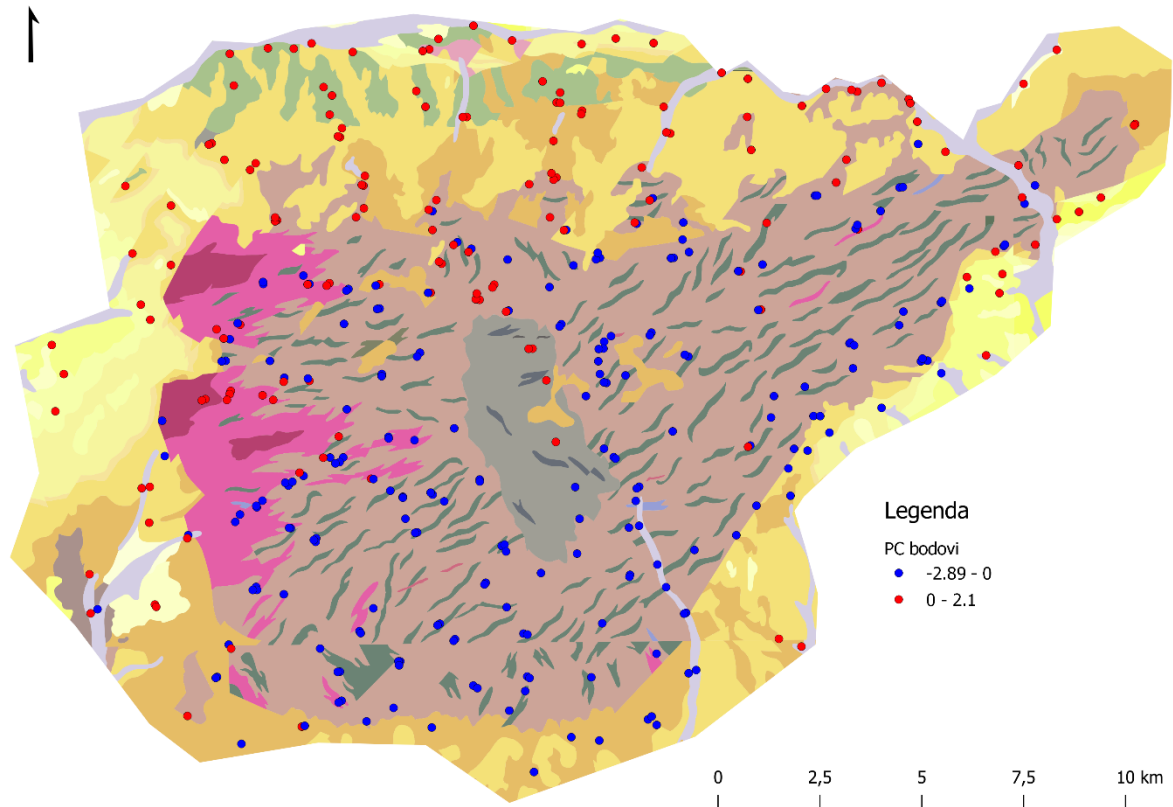
Prva analiza glavnih komponenta (u nastavku teksta PC) uključivala je elemente čije su međusobne varijance log-omjera visoke i koji su karakteristični za stijene kiselijeg s jedne strane, i stijene bazičnijeg sastava s druge strane. Rezultat je prikazan kompozicijskim *biplot*-om na **Slici 8**. Prva komponenta objašnjava čak 70 % ukupne varijabilnosti skupa podataka, a druga i treća tek 9 %, odnosno 6 %. Zbog niskog postotka objašnjene ukupne varijabilnosti, PC2 i PC3 neće biti zasebno obrađene.



**Slika 8.** Prikaz rezultata analize glavnih komponenta na temelju koncentracija elemenata karakterističnih za stijene kiselijeg s jedne strane, i stijene bazičnijeg sastava s druge strane. Stijene kiselijeg sastava su označene položajem varijabli i uzoraka na pozitivnom polu, a bazičnijeg na negativnom polu PC. Vrijednosti bodova su prikazane dolje i lijevo, a vrijednosti opterećenja gore i desno na dijagramu.

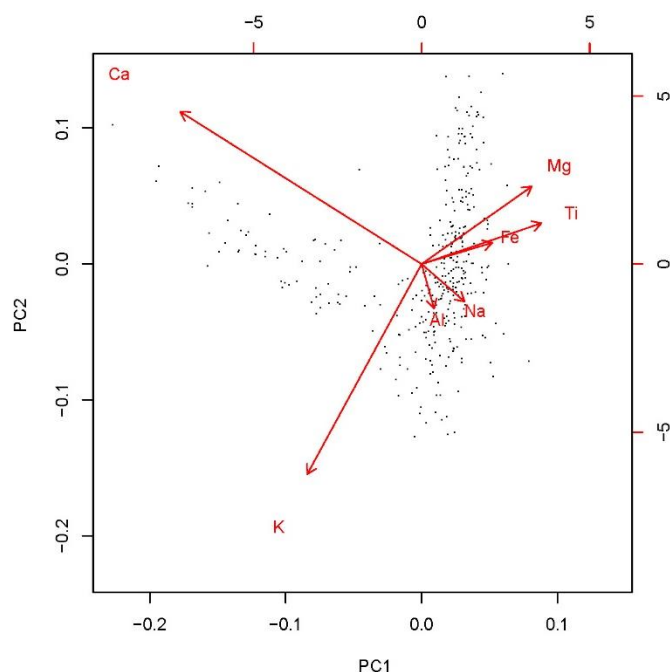
Prostorna raspodjela PC1 bodova prikazana je na **Slici 9**.





**Slika 9.** Prostorna raspodjela PC bodova dobivenih analizom glavnih komponenata na temelju koncentracija elemenata karakterističnih za stijene kiselijeg, odnosno bazičnijeg sastava. Geološka podloga i tumač oznaka kao na **Sl. 4.**

Drugom analizom glavnih komponenata (u nastavku PC1 i PC2) analizirani su odnosi među koncentracijama glavnih elemenata, odnosno Ca, K, Al, Na, Fe, Ti i Mg. Rezultati su prikazani **Slikom 10.** na kompozicijskom *biplot*-u. Prve dvije PC (PC1 i PC2) objašnjavaju 84 % ukupne varijabilnosti skupa podataka, pri čemu se 48 % odnosi na PC1 i 36 % na PC2.



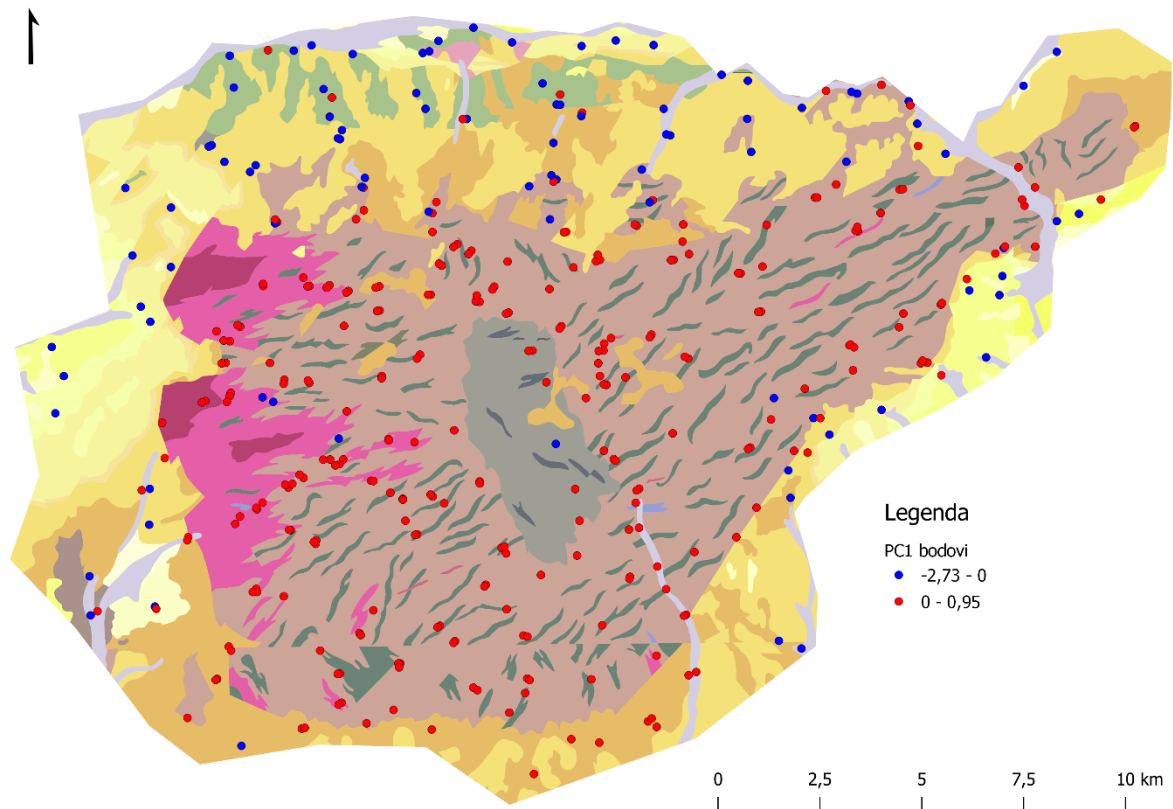
**Slika 10.** Prikaz rezultata analize glavnih komponenta na temelju koncentracija glavnih elemenata vodotočnog sedimenta. Vrijednosti bodova su prikazane dolje i lijevo, a vrijednosti opterećenja gore i desno na dijagramu. Vrijednosi opterećenja i bodova su uvećane 10 puta zbog bolje razlučivosti prikaza.

Opterećenja elemenata na PC1 i PC2 sadržana su u **Tablici 13**. Pozitivne vrijednosti opterećenja PC1 se odnose na Ti, Mg, Fe, Na i Al, a negativne na Ca i K. Pozitivne vrijednosti PC2 se odnose na Ca, Mg, Ti i Fe, a negativne na K, Al i Na.

**Tablica 13.** Opterećenja varijabli na PC1 i PC2.

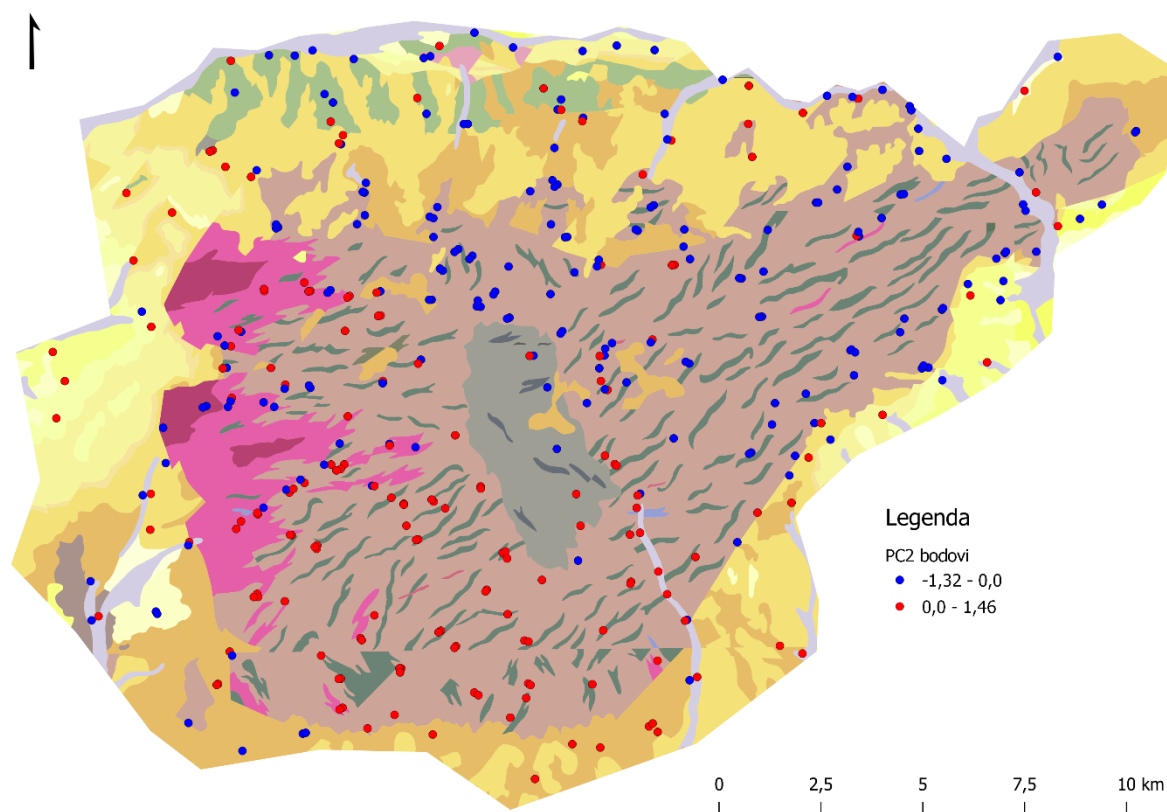
	PC1	PC2
<b>Fe</b>	0,22	0,08
<b>Ca</b>	-0,72	0,58
<b>Mg</b>	0,36	0,25
<b>Ti</b>	0,37	0,13
<b>Al</b>	0,03	-0,17
<b>Na</b>	0,13	-0,14
<b>K</b>	-0,39	-0,73

Prostorna raspodjela PC1 i PC2 bodova prikazana je na **Slikama 11.** i **12.** Iz raspodjele PC1 bodova, mogu se uočiti negativne vrijednosti PC1 bodova sa zapadne, sjeverne i istočne strane Psunja, a pozitivne vrijednosti PC1 bodova diljem psunjskog kristalina i južno od njega.



**Slika 11.** Prostorna raspodjela PC1 bodova dobivenih analizom glavnih komponenata na temelju koncentracija glavnih elemenata. Geološka podloga i tumač oznaka kao na **Slici 4**.

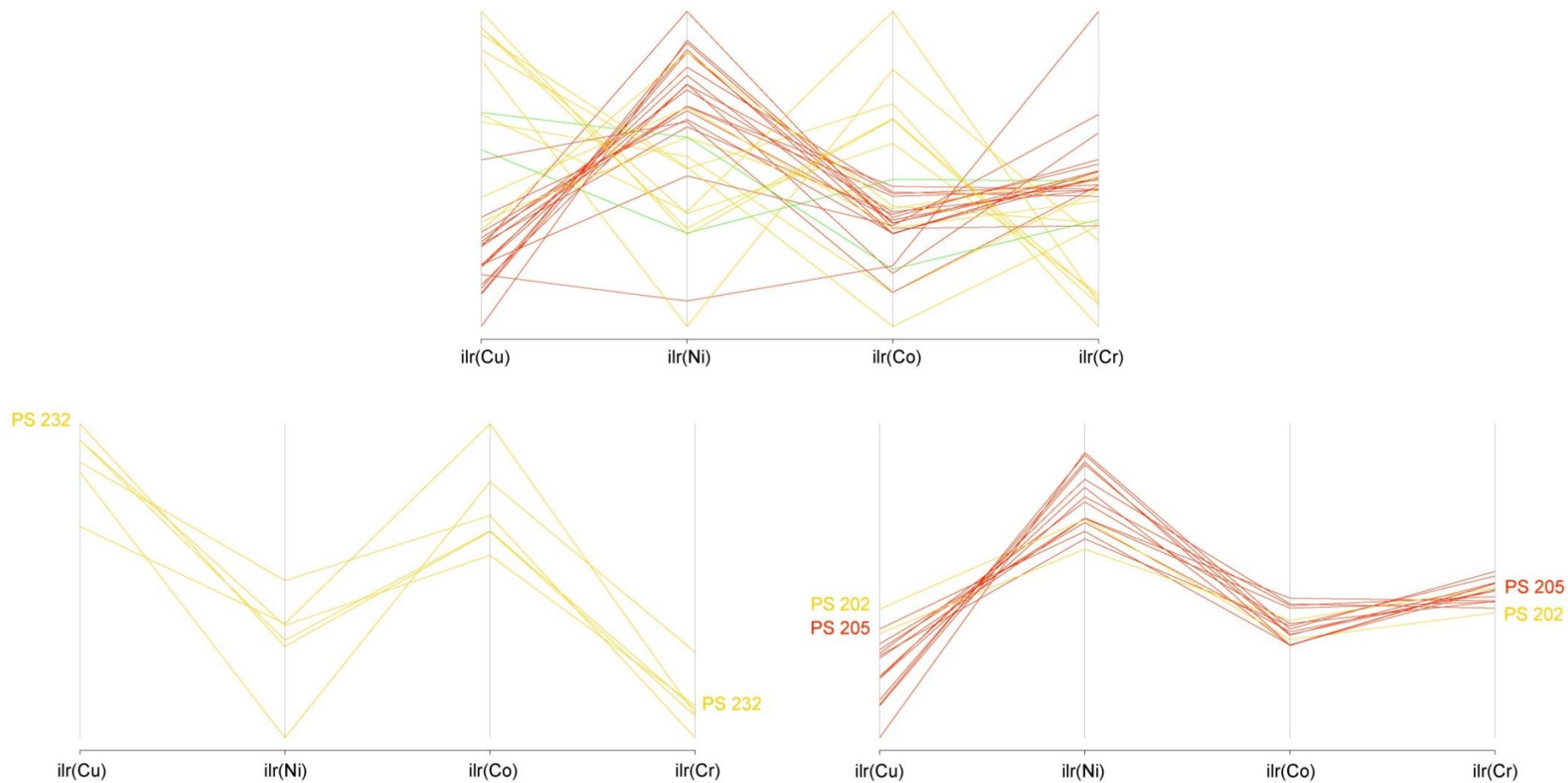
Iz raspodjele PC2 bodova, uočljiva je raspodjela vrijednosti bodova koja psunjski kristalin u okvirno dijeli na južni i sjeverni dio. Južni dio predstavljaju uzorci pozitivnih PC2 bodova, a sjeverni negativnih.



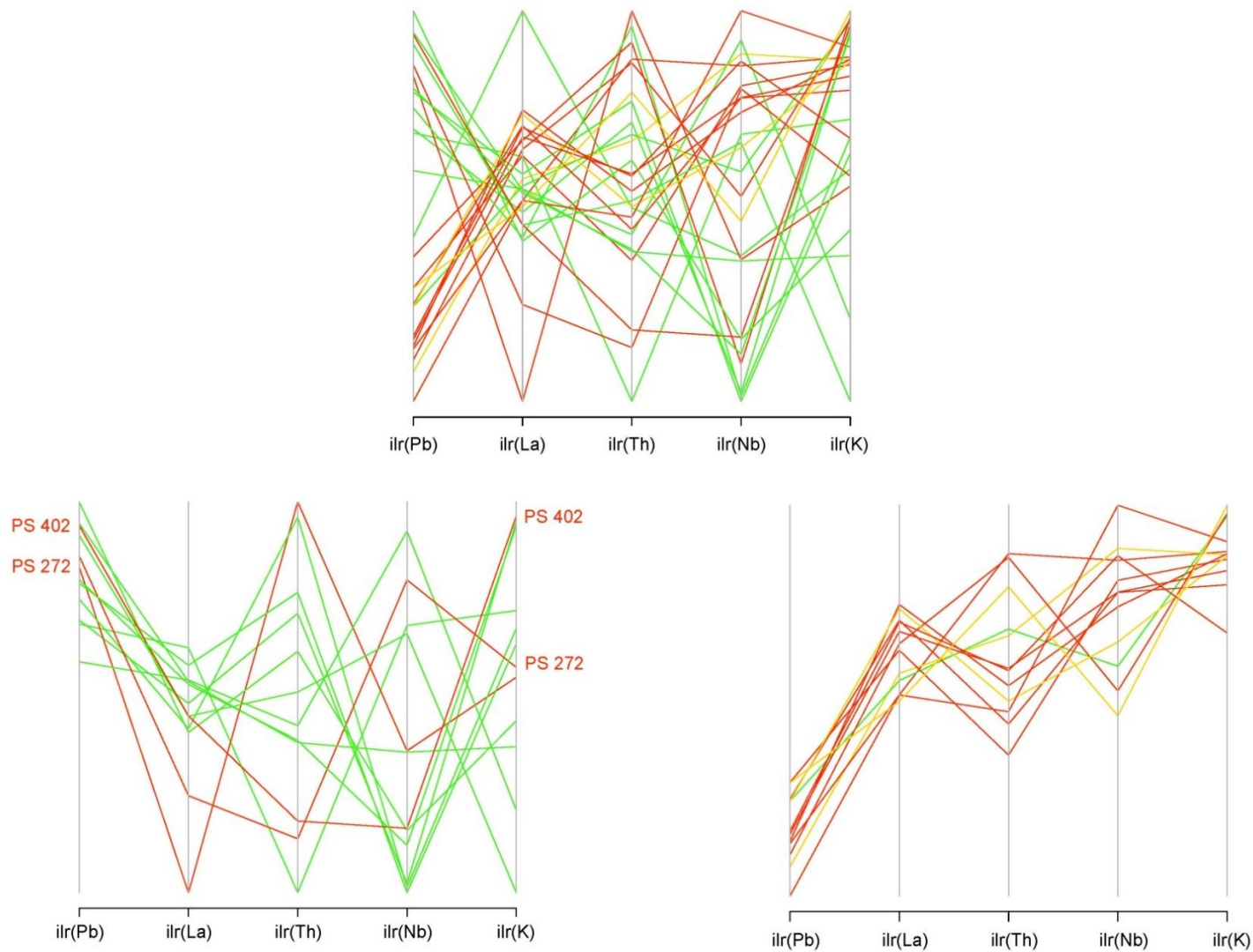
**Slika 12.** Prostorna raspodjela PC2 bodova dobivenih analizom glavnih komponentata na temelju koncentracija glavnih elemenata. Geološka podloga i tumač oznaka kao na **Slici 4**.

#### **6.1.4. Rezultati analize anomalnih vrijednosti**

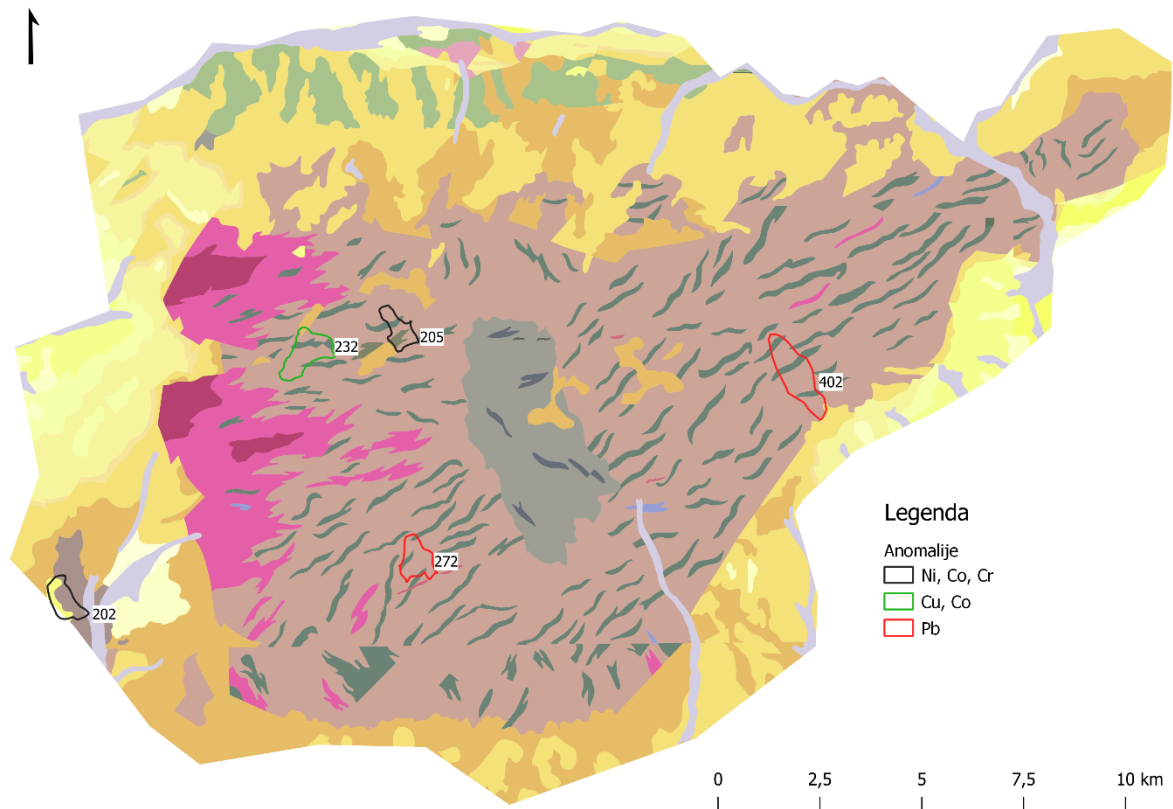
Anomalni uzorci prema koncentracijama Cu, Ni, Co i Cr prikazani su na **Slici 13.**, pri čemu uzorak PS 232 opisuje povišene koncentracije Cu i Co, a uzorke PS 202 i PS 205 povišene koncentracije Ni i Cr. Anomalni uzorci prema koncentracijama Pb, La, Th, Nb i K prikazani su na **Slici 14**. Povišene koncentracije Pb opisuju uzorke PS 402 i PS 272. Smještaj anomalnih uzoraka na istraživanom području prikazan je na **Slici 15**.



**Slika 13.** Paralelni dijagrami anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije elemenata asociranih s bazičnim stijenama. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.



**Slika 14.** Paralelni dijagrami anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije elemenata asociranih s kiselim stijenama. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.



*Slika 15. Položaj anomalnih drenažnih bazena na geološkoj karti istraživanih područja. Geološka podloga i tumač oznaka kao na Sl. 4.*

## 6.2. Rezultati dodatnih analiza uzoraka vodotočnog sedimenta koji predstavljaju skupine

### 6.2.1. Mineralni sastav

Kvalitativni i semikvantitativni rezultati XRD mjerenja za uzorke koji predstavljaju skupine PC1+, PC1-, PC2+ i PC2-, su prikazani u **Tablici 14**. Rendgenogrami su prikazani u **Prilogu 2a**.

**Tablica 14.** Rezultati XRD mineralne analize za uzorke koji predstavljaju skupine (\*-udio kalcita određen je kalcimetrijski; ++-prisutan u većoj mjeri, +-prisutan, \*-prisutan u tragovima, ?-moguće prisutan, n.p.-nije prisutan).

Uzorak	Skupina	karbonati* [%]	kvarc	plagioklasi	K- feldspati	amfiboli	tinjčasti materijal	14 Å minerali (vjerojatno klorit)	7 Å minerali (kaolinsko-serpentinska grupa minerala)
PS136	PC1+	0,53	+	+	n.p.	n.p.	+	++	?
PS138	PC1+	0,36	+	+	n.p.	+	+	+++	?
PS252	PC1+	0,45	+	+	n.p.	+	*	++	?
PS146	PC1+	0,95	+	+	n.p.	n.p.	+	++	?
PS174	PC1-	46,7	+	+	n.p.	n.p.	++	n.p.	+
PS72	PC1-	35,5	+	+	n.p.	n.p.	++	n.p.	+
PS190	PC1-	35,4	+	+	+	n.p.	++	n.p.	+
PS244B	PC1-	29,1	+	+	*	n.p.	++	n.p.	+
S353	PC2+	1	*	+	*	++	n.p.	++	?
PS340	PC2+	0,17	*	+	n.p.	+	n.p.	+	?
PS350	PC2+	4,9	*	+	n.p.	++	n.p.	+	?
PS344	PC2+	0,44	*	+	n.p.	++	n.p.	+	?
PS198	PC2-	0,62	++	++	*	n.p.	*	n.p.	n.p.
PS112	PC2-	0,76	+	+	n.p.	n.p.	++	++	?
PS47	PC2-	0,51	+	++	n.p.	n.p.	+	*	?
PS68	PC2-	2	++	+	n.p.	n.p.	+	++	?

Sadržaj karbonata je znatno veći u PC1- skupini uzoraka u odnosu na PC1+ skupinu. Obje skupine uzoraka, PC1+ i PC1-, sadrže kvarc i plagioklase. PC1+ skupina ne sadrži K-feldspate, dok su u PC1- skupini prisutni u 2 uzorka. Skupina PC1- ne sadrži amfibole, dok su u PC1+ skupini isti prisutni u 2 uzorka. PC1- skupina uzoraka sadrži više tinjčastog materijala u odnosu na PC1+ grupu. Tinjčasti materijal podrazumijeva smjesu koja može sadržavati ilit, interstratificirani ilit-smektit te muskovit. 14 Å minerali (vjerojatno klorit) su u većem udjelu prisutni u PC1+ skupini, dok u PC1- skupini isti nisu prisutni. 7 Å minerali (kaolinsko-serpentinska skupina minerala) su prisutni u PC1- skupini, dok je za PC1+ grupu njihova prisutnost upitna.

Obje skupine uzoraka, PC2+ i PC2- sadrže manji udio karbonata. Udio kvarca je mnogo veći u PC2- skupini u odnosu na PC2+ skupinu uzoraka. Plagioklasi su prisutni u obje skupine, iako je udio plagioklase u PC2- skupini veći. K-feldspati nisu prisutni, osim u tragovima jednog uzorka PC2- skupine. Amfiboli nisu prisutni u PC2- skupini, dok su u skupini PC2+ prisutni u većem udjelu. Tinjčasti materijal u PC2+ skupini nije prisutan za razliku od PC2- skupine. 14



Å minerali (vjerojatno klorit) su prisutni u obje skupine osim jednog uzorka PC2- skupine, dok su 7 Å minerali (kaolinsko-serpentinska skupina minerala) tek moguće prisutni u obje skupine uz izuzetak jednog uzorka PC2- skupine u kojem nisu uopće prisutni.

Iz svega navedenog može se izvući nekoliko bitnih razlika među PC1 i PC2 skupinama:

- PC1- skupina sadrži znatno veći udio karbonata od PC1+ skupine,
- PC1- skupina ne sadrži amfibole, dok ih PC1+ skupina sadrži u 2 uzorka,
- PC1- skupina sadrži više tinjčastog materijala od PC1+ skupine,
- PC1- skupina ne sadrži 14 Å minerale za razliku od PC1+ skupine,
- PC2- skupina sadrži znatno veći udio kvarca od PC2+ skupine,
- PC2- skupina ne sadrži amfibole za razliku od PC2+ skupine,
- PC2- skupina sadrži tinjčasti materijal za razliku od PC2+ skupine.

### 6.2.2. Udio organske tvari

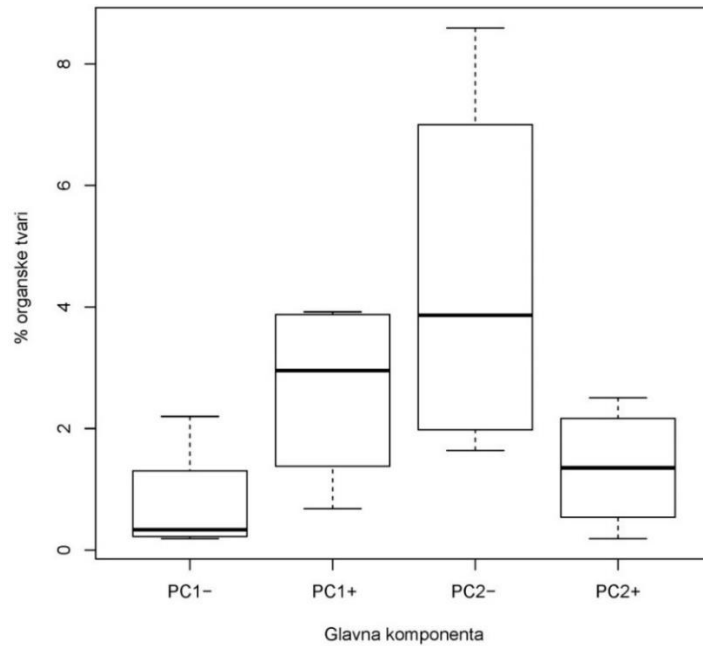
Rezultati analize organske tvari i glavna komponenta kojoj pojedini uzorak odgovara prikazani su u **Tablici 15**.

**Tablica 15.** Rezultati analize udjela organske tvari u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine.

Uzorak	Udio organske tvari [%]	Glavna komponenta
PS 136	0,68	PC1+
PS 138	3,92	
PS 252	2,08	
PS 146	3,83	
PS 174	0,19	PC1-
PS 72	0,41	
PS 190	0,26	
PS 244B	2,20	
PS 353	0,89	PC2+
PS 340	2,51	
PS 350	0,19	
PS 344	1,82	
PS 198	2,32	PC2-
PS 112	5,41	
PS 47	1,64	
PS 68	8,59	

*Boxplot* dijagrami udjela organske tvari u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine prikazani su na **Slici 16**. Raspon PC1- u odnosu na PC1+ grupu je manji, dok je medijan PC1+ skupine dosta više vrijednosti. PC2- skupina ima dosta veći raspon od PC2+ skupine, kao i višu

vrijednost medijana. PC2- skupina izdužena je u pozitivnom smjeru, dok je PC2+ skupina normalno raspodijeljena.



*Slika 16. Boxplot vrijednosti udjela organske tvari po skupinama uzoraka.*

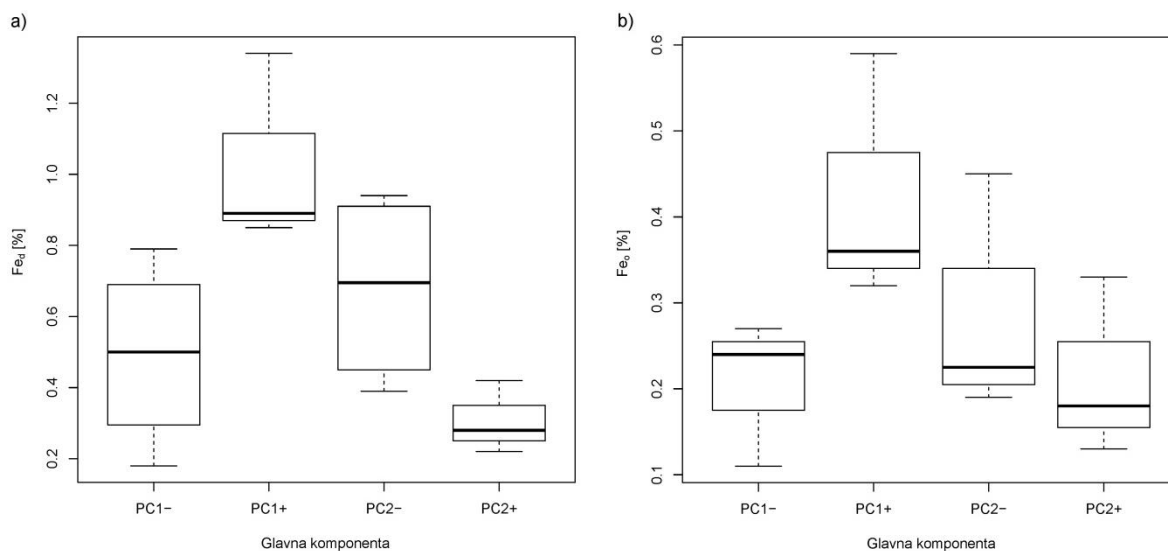
### **6.2.3. Udio željezovih (oksi)hidroksida**

Rezultati analize oksalat i ditionit topivog željeza te glavna komponenta kojoj rezultat pripada prikazani su u **Tablici 16**. Udio ditionit topivog željeza mora biti isti ili veći od udjela oksalat topivog željeza, što ne vrijedi za dva uzorka (PS 252 i PS 350) pa stoga isti nisu prikazani u okviru *boxplot* dijagrama i neće biti korišteni u statističkoj analizi.

**Tablica 16.** Rezultati analize oksalat i ditionit topivog željeza u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine.

Uzorak	Udio Fe <sub>o</sub> [%]	Udio Fe <sub>d</sub> [%]	Glavna komponenta
PS 136	0,32	0,89	PC1+
PS 138	0,36	0,85	
PS 146	0,59	1,34	
PS 174	0,11	0,18	PC1-
PS 72	0,24	0,41	
PS 190	0,27	0,57	
PS 244B	0,24	0,79	PC2+
PS 353	0,33	0,42	
PS 340	0,13	0,22	
PS 344	0,18	0,27	PC2-
PS 198	0,22	0,39	
PS 112	0,45	0,94	
PS 47	0,19	0,51	
PS 68	0,23	0,88	

Boxplot dijagrami udjela ditionit i oksalat topivog željeza sa svaku skupinu uzoraka prikazani su na **Slici 17**. PC1+ skupina uzoraka sadrži više vrijednosti udjela ditionit i oksalat topivog željeza u odnosu na PC1- skupinu. PC2+ skupina također sadrži više vrijednosti udjela ditionit i oksalat topivog željeza u odnosu na PC2- skupinu uzoraka.

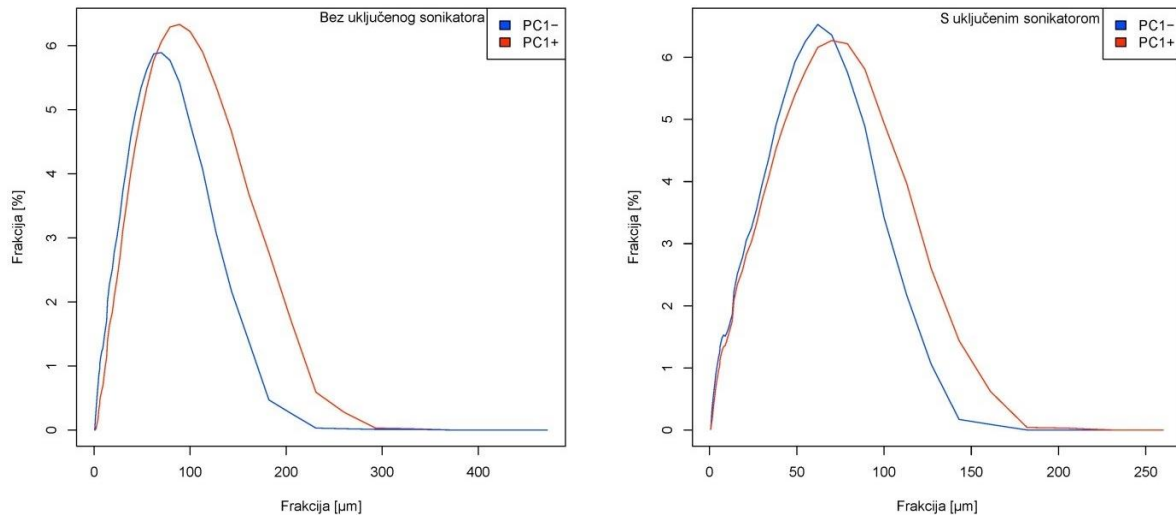


**Slika 17.** Boxplot vrijednosti udjela a) ditionit i b) oksalat topivog željeza po skupinama uzoraka.

#### 6.2.4. Granulometrijski sastav

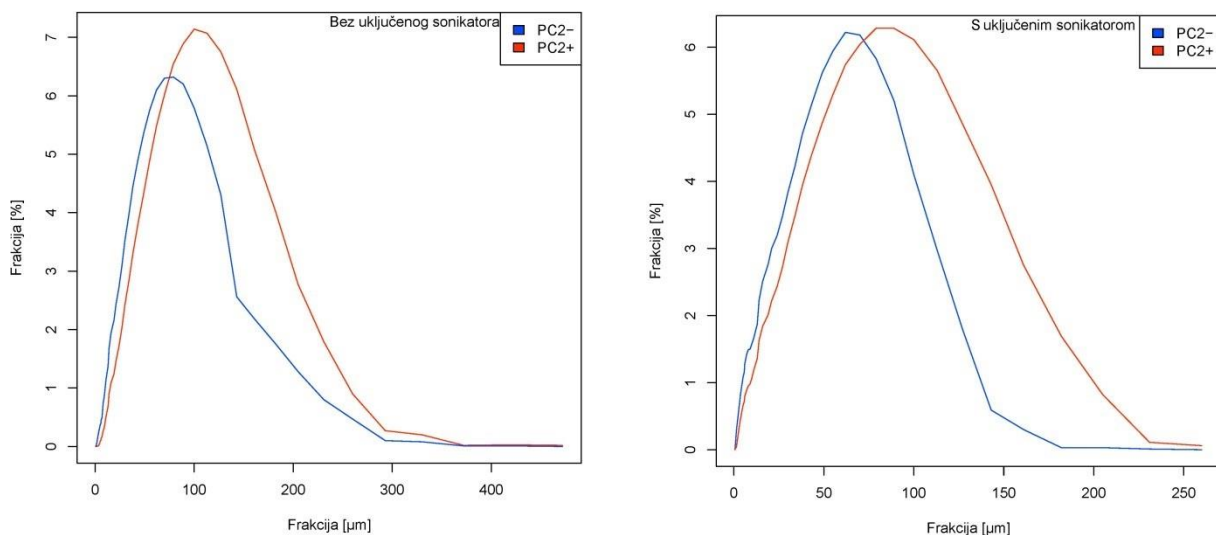
Granulometrijske krivulje odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti prikazane su na **Slikama 18.** i **19.**

Bez uključenog sonikatora, krivulja PC1- pokazuje manji raspon frakcija koje uključuje u odnosu na PC1+. Obje krivulje zakrivljene su u pozitivnom smjeru, ka većim frakcijama, a glavna frakcija PC1- skupine, koje čine najveći udio, manjeg su promjera u odnosu na glavnu frakciju PC1+ skupine. S uključenim sonikatorom obrazac je isti, osim što je udio većih frakcija manji zbog odjeljivanja slijepljenih čestica ili, primjerice, listićavih minerala.



**Slika 18.** Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za skupinu uzoraka PC1.

Odnos krivulja PC2- i PC2+ jednak je odnosu krivulja PC1- i PC1+. Krivulja PC2- ima manji raspon od krivulje PC2+, a glavna frakcija koje čine najveći udio PC2- manjeg su promjera od glavne frakcija PC2+. S uključenim sonikatorom obrazac ostaje isti, osim što je, kao i u slučaju PC1, udio frakcija većeg promjera manji, vjerojatno iz istog razloga kao i kod PC1.



**Slika 19.** Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za skupinu uzoraka PC2.

Zaključno, glavna frakcija PC1- manjeg je promjera od glavne frakcija PC1+ i glavna frakcija PC2- manjeg je promjera od glavne frakcija PC2+.

U **Tablici 17.** prikazana je srednja vrijednost udjela glinovite komponente za svaku skupinu uzoraka. PC1+ skupina pokazuje niže vrijednosti u odnosu na PC1- skupinu i PC2+ skupina pokazuje niže vrijednosti u odnosu na PC2- skupinu.

**Tablica 17.** Srednja vrijednost udjela glinovite frakcije za svaku skupinu uzoraka.

Glavna komponenta	0,18-1,98 $\mu\text{m}$ [%]
PC1+	29,06
PC1-	44,33
PC2+	18,28
PC2-	33,65

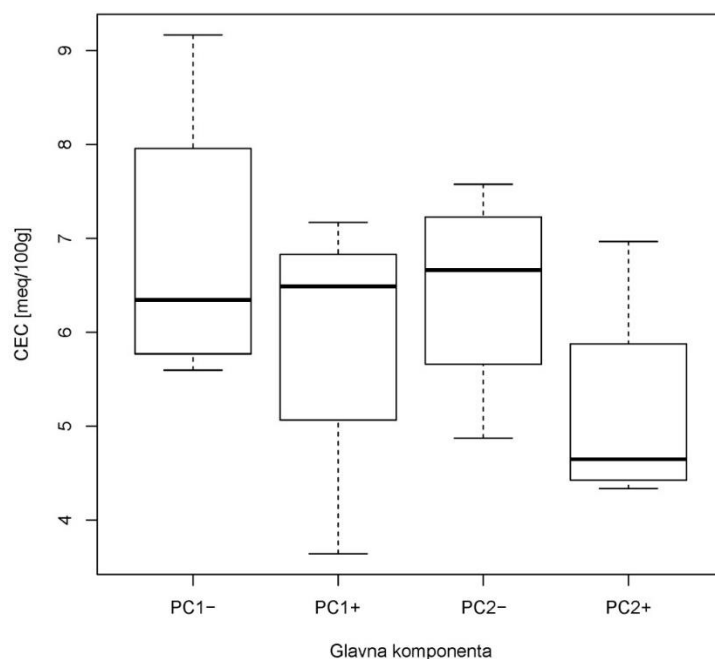
### 6.2.5. Kapacitet kationske zamjene

Rezultati analiza kapaciteta kationske zamjene, odnosno aritmetička sredina za uzorke koji su mjereni po tri puta te glavna komponenta kojoj pojedini uzorak pripada, prikazani su u **Tablici 18.**

**Tablica 18.** Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine.

Uzorak	CEC [meq/100g]	CECsr [meq/100g]	Glavna komponenta
PS 136	3,64	5,95	PC1+
PS 138	6,49		
PS 252	6,49		
PS 146	7,17		
PS 174	5,94	6,87	PC1-
PS 72	5,6		
PS 190	6,75		
PS 244B	9,17		
PS 353	4,34	5,15	PC2+
PS 340	4,51		
PS 350	4,79		
PS 344	6,97		
PS 198	4,87	6,45	PC2-
PS 112	7,58		
PS 47	6,45		
PS 68	6,88		

*Boxplot* dijagrami prikazani su na **Slici 20.** Medijan CEC vrijednosti za PC1- i PC1+ je približno jednak, kao i raspon vrijednosti, odnosno varijabilnost. Medijan CEC vrijednosti za PC2- i PC2+ znatno se razlikuje. Za PC2+ skupinu je niži u odnosu na medijan PC2- skupine. Raspon vrijednosti za ove dvije skupine je približno podjednak.



Slika 20. Boxplot CEC vrijednosti po skupinama uzoraka.

### 6.3. Rezultati dodatnih analiza anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta, analiza radionuklida u vodotočnom sedimentu i vodi te analiza stijena

#### 6.3.1. Mineralni sastav

Kvalitativni i semikvantitativni rezultati XRD mjerenja za anomalne uzorke su prikazani u **Tablici 19**. Rendgenogrami su prikazani u **Prilogu 2b**.

Tablica 19. Rezultati XRD mineralne analize anomalnih uzoraka (\*-udio kalcita određen je kalcimetrijski, ++-prisutan u većoj mjeri, +-prisutan, \*-prisutan u tragovima, ?-moguće prisutan, n.p.-nije prisutan).

Uzorak	Anomalija	Karbonati [%]	kvarc	plagioklasi	K-feldspati	amfiboli	tinjčasti materijal	14 Å minerali (vjerojatno klorit)	7 Å minerali (kaolinsko-serpentinska grupa minerala)
PS402	Pb	2,1	++	+	*	+	+	n.p.	+
PS272	Pb	0,3	+	+	n.p.	++	n.p.	+	?
PS232	Cu, Co	0,1	+	+	n.p.	++	++	++	?
PS205	Ni, Cr	1,4	+	+	n.p.	+	+	+	?
PS202	Ni, Cr	0,8	+	+	+	*	++	n.p.	*

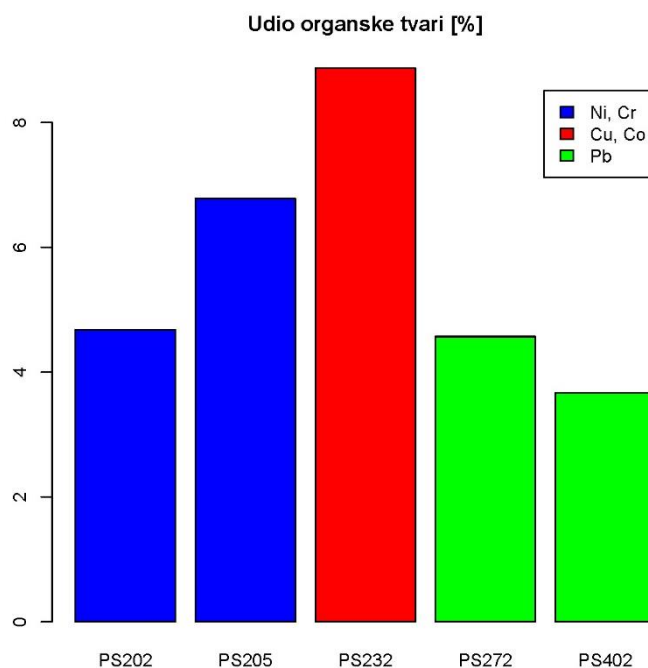
Sadržaj karbonata je najveći u uzorcima PS 402 i PS 205. Uzorak PS 402 odskake i povećanim sadržajem kvarca u odnosu na preostale anomalne uzorke. K-feldspati su u većoj mjeri prisutni jedino u uzorku PS 202. Uzorci PS 272 i PS 232 pokazuju veći sadržaj amfibola, a uzorci PS 232 i PS 202 veći sadržaj tinjčastog materijala, u odnosu na preostale anomalne uzorke. 14 Å minerali su u većoj mjeri prisutni u uzorku PS 232, a 7 Å minerali u uzorku PS 402.

### 6.3.2. Udio organske tvari

Vrijednosti udjela organske tvari u anomalnim uzorcima prikazane su u **Tablici 20.** i na **Slici 21.** Najviše vrijednosti sadrži uzorak PS 232 koji je anomalan obzirom na Cu i Co, slijede ga uzorci PS 205 i PS 202 koji su anomalni obzirom na Ni i Cr, te uzorci PS 272 i PS 402 koji su anomalni obzirom na Pb.

**Tablica 20.** Udio organske tvari u anomalnim uzorcima.

Uzorak	Udio organske tvari [%]	Anomalija
PS202	4,68	Ni, Cr
PS205	6,78	Ni, Cr
PS232	8,87	Cu, Co
PS272	4,57	Pb
PS402	3,67	Pb



**Slika 21.** Usporedba udjela organske tvari u anomalnim uzorcima.

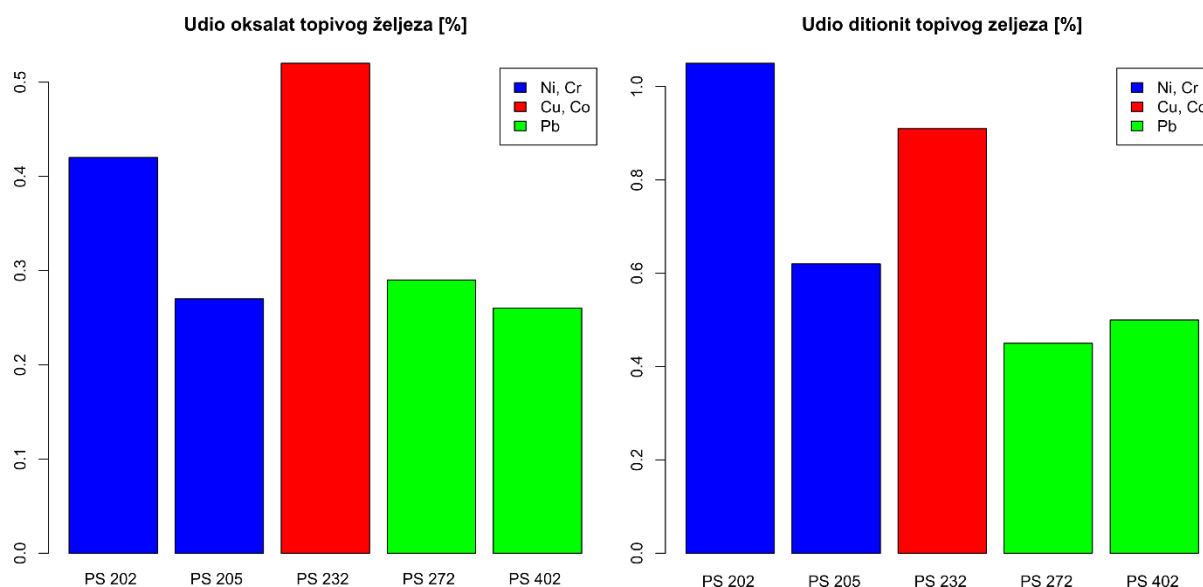
### 6.3.3. Udio željezovih (oksi)hidroksida

Vrijednosti udjela oksalat i ditionit topivog željeza u anomalnim uzorcima prikazani su u **Tablici 21.** i na **Slici 22.** Najviše vrijednosti koncentracija oksalat topivog željeza sadrži anomalni uzorak PS 232, a nešto niže PS 202. Ostali uzorci sadrže otprilike upola niže vrijednosti. Najvišu koncentraciju ditionit topivog željeza sadrži anomalni uzorak PS 202, a nešto nižu anomalni uzorak PS 232. Ostali uzorci sadrže otprilike upola niže vrijednosti.

**Tablica 21.** Udio oksalat i ditionit topivog željeza u anomalnim uzorcima.

Uzorak	Udio Fe <sub>o</sub> [%]	Udio Fe <sub>a</sub> [%]	Anomalija
PS 202	0,42	1,05	Ni, Cr
PS 205	0,27	0,62	Ni, Cr
PS 232	0,52	0,91	Cu, Co
PS 272	0,29	0,45	Pb
PS 402	0,26	0,50	Pb

Udjeli ditionit i oksalat topivog željeza u anomalnim uzorcima prikazani su na **Slici 22**. Najveća razlika prisutna je kod uzorka PS 202 koji sadrži anomalije Ni i Cr. Slijedi ga uzorak PS 205 koji također sadrži anomaliju Ni i Cr te uzorak PS 232 koji sadrži anomaliju Cu i Co. Najmanja razlika udjela prisutna je kod uzorka koji sadrži anomaliju Pb.



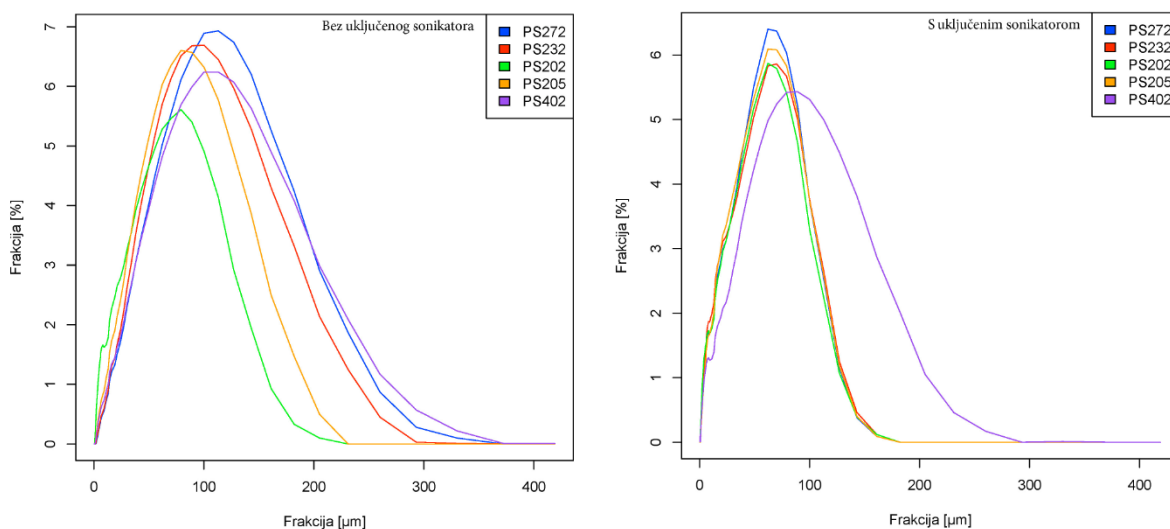
**Slika 22.** Prikaz udjela ditionit i oksalat topivog željeza u anomalnim uzorcima.

#### 6.3.4. Granulometrijski sastav

Bez uključenog sonikatora, krivulje anomalnih uzoraka obzirom na koncentracije Pb (PS 272 i PS 402) imaju najveći raspon veličina prisutnih frakcija (**Sl. 23**). Također, čestice ovih uzoraka većeg su promjera u odnosu na čestice preostalih anomalnih uzoraka. Anomalan uzorak obzirom na koncentracije Cu i Co (PS 232) pokazuje sličnu krivulju, no nešto manjeg raspona i manje veličine najvećeg broja čestica. Najmanji raspon i najmanju veličinu najvećeg broja čestica pokazuju krivulje anomalnih uzoraka obzirom na koncentracije Ni i Cr (PS 202 i PS 205). Također, krivulja uzorka PS 202 pokazuje manji raspon i manju veličinu najvećeg broja čestica u odnosu na uzorak PS 205.

S uključenim sonikatorom krivulje svih uzoraka osim uzorka PS 402 vrlo su slične. Naime, krivulja uzorka PS 402 pokazuje dosta veći raspon, kao i količinu većih čestica.





**Slika 23.** Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za anomalne uzorke.

U **Tablici 22.** prikazan je udio glinovite komponente u anomalnim uzorcima. Najveći udio glinovite komponente sadrži uzorak PS 202. Slijedi ga uzorak PS 402, dok uzorci PS 232, PS 272 i PS 205 sadrže najmanji udio glinovite komponente.

**Tablica 22.** Udio glinovite frakcije u anomalnim uzorcima.

Uzorak	0,18-1,98 μm [%]
PS402	3,19
PS272	2,37
PS232	2,62
PS205	2,35
PS202	4,14

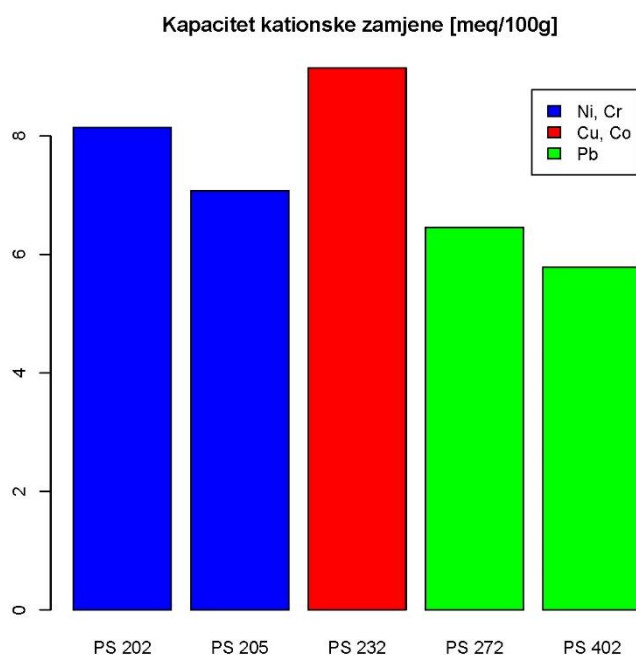
### 6.3.5. Kapacitet kationske zamjene

Rezultati mjerenja kapaciteta kationske zamjene u uzorcima koji predstavljaju anomalije sadržani su u **Tablici 23.** Uzorak PS 232 koji je anomalan obzirom na Cu i Co pokazuje najviše vrijednosti CEC-a, slijede ga uzorci PS 202 i PS 205 koji su anomalni obzirom na Ni i Cr, a najniže vrijednosti CEC-a pokazuju uzorci PS 272 i PS 402, koji su anomalni obzirom na Pb.

**Tablica 23.** Rezultati CEC analize za anomalne uzorke.

Uzorak	CEC [meq/100g]	CECs <sub>r</sub> [meq/100g]	Anomalija
PS 202	8,32	8,14	Ni, Cr
	8,32		
	7,79		
PS 205	6,80	7,07	Ni, Cr
	7,26		
	7,15		
PS 232	10,71	9,14	Cu, Co
	8,30		
	8,42		
PS 272	6,17	6,46	Pb
	6,58		
	6,61		
PS 402	5,91	5,78	Pb
	5,91		
	5,53		

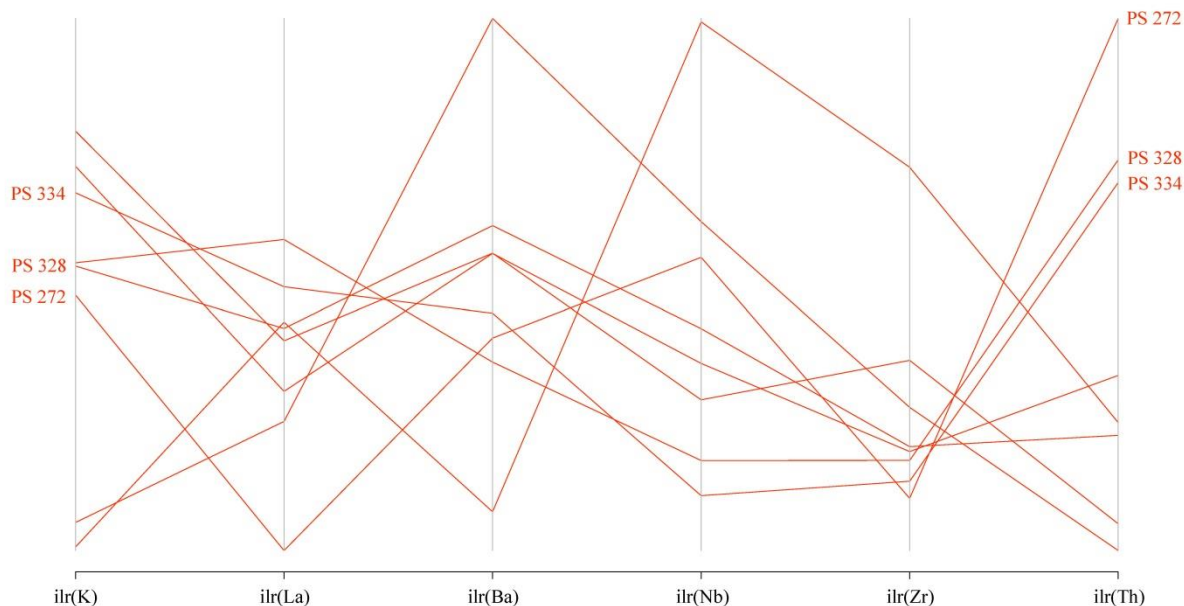
**Slika 24.** grafički prikazuje vrijednosti CEC-a u uzorcima koje sadrže anomalije. Uzorak PS 232 koji predstavlja anomalne vrijednosti Cu i Co sadrži najviše vrijednosti CEC-a, slijede ga anomalni uzorci obzirom na koncentracije Ni i Cr, a najniže vrijednosti imaju uzorci s anomalnim koncentracijama Pb.



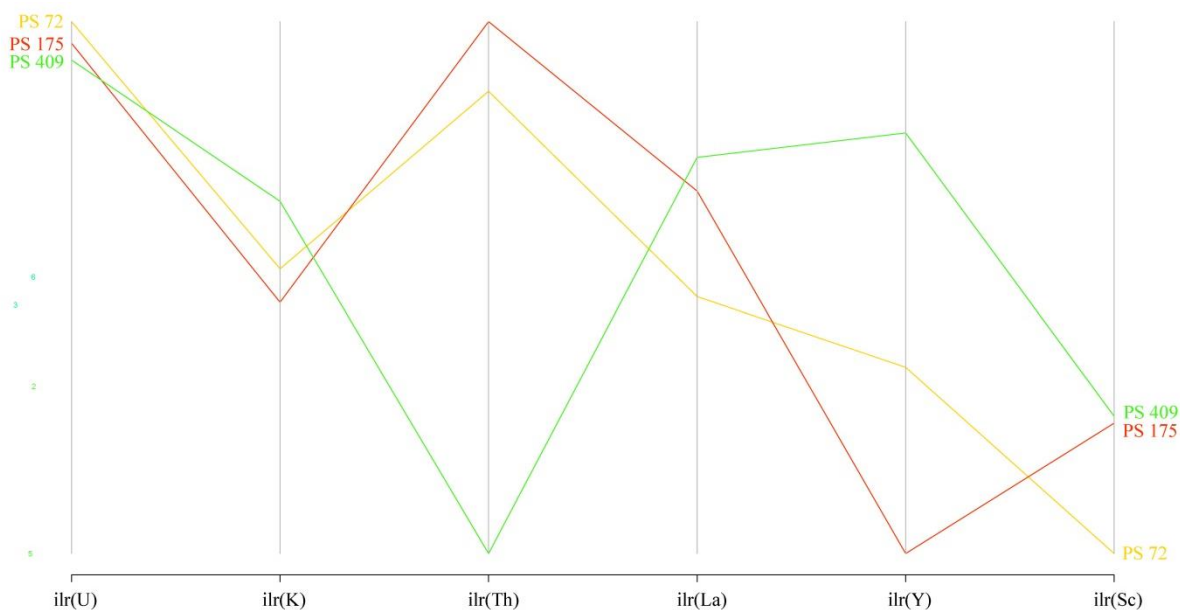
**Slika 24.** Usporedba CEC vrijednosti anomalnih uzoraka.

### 6.3.6. Sastav radionuklida

Paralelni dijagrami multivarijatno anomalnih uzoraka obzirom na koncentracije Th, odnosno U, prikazani su na **Slikama 25.** i **26.**



**Slika 25.** Paralelni dijagram s istaknutim multivarijatno anomalnim uzorcima vodotočnog sedimenta koje opisuju povišene koncentracije Th. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.



**Slika 26.** Paralelni dijagram s istaknutim multivarijatno anomalnim uzorcima vodotočnog sedimenta koje opisuju povišene koncentracije U. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.

U **Tablici 24.** i **25.** prikazane su koncentracije analiziranih radionuklida u sedimentu, odnosno u vodi, s pripadajućim oznakama drenažnih bazena u kojima je uzorkovan i na kemijski sastav analiziran vodotočni sediment. U drenažnim bazenima u kojima su prikupljeni uzorci PS RAD15 i PS RAD21 nije prikupljen uzorak u sklopu kemijske analize vodotočnog sedimenta.

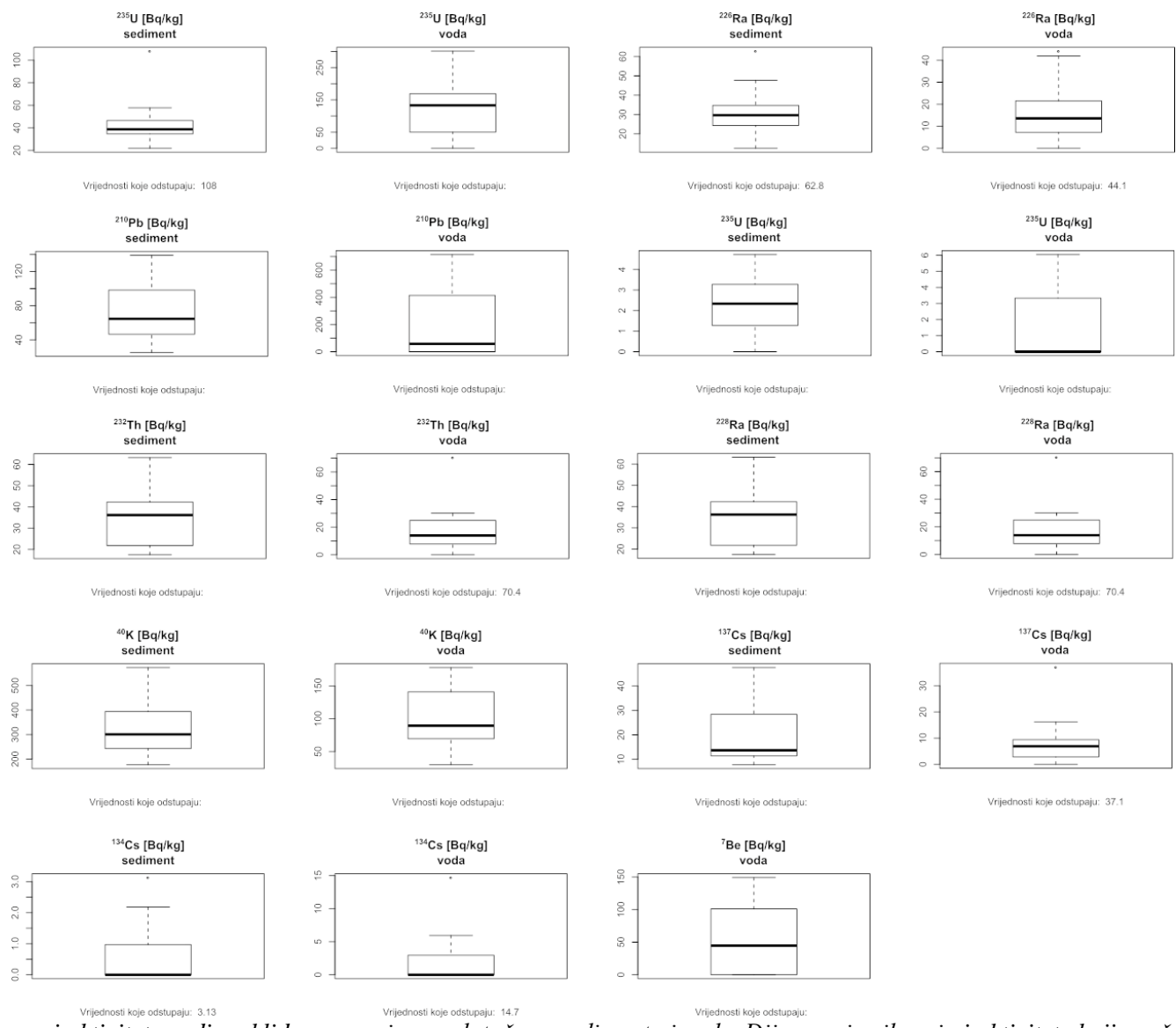
**Tablica 24. Aktivitet radionuklida u uzorcima vodotočnog sedimenta.**

Uzorak	Drenažni bazen	<sup>238</sup> U [Bq/kg]	<sup>226</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>210</sup> Pb [Bq/kg]	<sup>235</sup> U [Bq/kg]	<sup>232</sup> Th [Bq/kg]	<sup>228</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>40</sup> K [Bq/kg]	<sup>137</sup> Cs [Bq/kg]	<sup>134</sup> Cs [Bq/kg]
PS RAD3	PS 72	108	62,8	97,1	4,72	63,2	63,2	573	11,4	0
PS RAD4	PS 409	38,4	29,7	76,7	0	35	35	352	10,9	0
PS RAD5	PS 125	43,5	34,7	64,6	3,94	40,2	40,2	333	13,2	0
PS RAD6	PS 360	33,1	23,4	45,7	1,38	37	37	301	7,76	0
PS RAD7	PS 340, PS 341	25,6	23,6	46,6	1,23	22	22	198	11,4	0,97
PS RAD8	PS 289	23,4	15,7	54,1	1,28	20,9	20,9	177	23,8	0
PS RAD9	PS 373	35,3	30,5	43,7	2,33	36,2	36,2	405	9,72	0
PS RAD10	PS 379	55	26,5	51	1,92	33,8	33,8	270	10,9	0,98
PS RAD11	PS 274	38,2	43,5	108	3,27	40,7	40,7	217	47,5	0
PS RAD12	PS 278	34,6	12,5	139	0	42,3	42,3	337	39,1	0
PS RAD13	PS 270	57,7	31,2	60,9	2,87	17,5	17,5	190	35,3	1,65
PS RAD15	nije uzorkovan	46,7	27,6	98,3	1,53	51	51	394	22,1	2,18
PS RAD16	PS 362	38,7	43	118	4,05	48,4	48,4	554	37,7	0
PS RAD18	PS 328	46,5	24,9	25,2	2,55	19,5	19,5	243	13,7	3,13
PS RAD19	PS 334	44,1	24,3	44,9	2,79	21,8	21,8	260	13,6	0
PS RAD20	PS 272	21,8	29,6	64,6	0	21,5	21,5	255	28,4	0
PS RAD21	nije uzorkovan	44,7	47,7	103	3,56	44,4	44,4	427	19,9	0

**Tablica 25. Aktivitet radionuklida u uzorcima vode.**

Uzorak	Drenažni bazen	<sup>238</sup> U [Bq/kg]	<sup>226</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>210</sup> Pb [Bq/kg]	<sup>235</sup> U [Bq/kg]	<sup>232</sup> Th [Bq/kg]	<sup>228</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>40</sup> K [Bq/kg]	<sup>7</sup> Be [Bq/kg]	<sup>137</sup> Cs [Bq/kg]	<sup>134</sup> Cs [Bq/kg]
PS RAD3	PS 72	51,1	4,65	14	0	13,9	13,9	89,3	0	1,67	5,95
PS RAD4	PS 409	53	12,3	58,3	1,93	0	0	144	148	9,87	0
PS RAD5	PS 125	141	21,5	372	6,04	11,1	11,1	68,6	44,5	7,8	0
PS RAD6	PS 360	191	13,2	0	0	24,9	24,9	145	0	7,28	0
PS RAD7	PS 340, PS 341	208	41,9	419	4,1	13,9	13,9	141	48,7	9,4	0
PS RAD8	PS 289	157	27,5	0	0	19	19	75,4	0	16,2	2,66
PS RAD9	PS 373	42,5	19,3	46,1	0	70,4	70,4	76,5	82,2	0	14,7
PS RAD10	PS 379	0	7,22	75,8	0	7,83	7,83	60,7	41,5	1,9	0
PS RAD11	PS 274	155	13	524	0	7,14	7,14	44,2	69,5	6,88	3,54
PS RAD12	PS 278	178	13,6	464	0	30,1	30,1	178	0	37,1	4,45
PS RAD13	PS 270	133	15,5	714	5,06	28,2	28,2	83,4	117	6,55	2,79
PS RAD15	nije uzorkovan	169	1,22	205	3,33	6,39	6,39	140	0	3,25	2,22
PS RAD16	PS 362	122	44,1	414	0	14,5	14,5	69,5	149	8,79	0
PS RAD18	PS 328	50,1	4,35	0	2,67	0	0	138	102	2,84	0
PS RAD19	PS 334	301	0	0	4,77	21	21	137	101	9,58	2,95
PS RAD20	PS 272	0	16,8	0	0	9,95	9,95	29,9	0	2,87	0
PS RAD21	nije uzorkovan	0	24,5	0	0	27,6	27,6	166	0	0	0

Vrijednosti koje odskaku od prosjeka određene su univarijatno i podrazumijevaju one vrijednosti koje izlaze iz vrijednosti 1,5 interkvartilnog raspona, pri čemu interkvartilni raspon predstavlja vrijednost razlike 75-og i 25-og percentila u *boxplot* analizi. Rezultati su prikazani *boxplot* dijagramima na **Slici 27**.

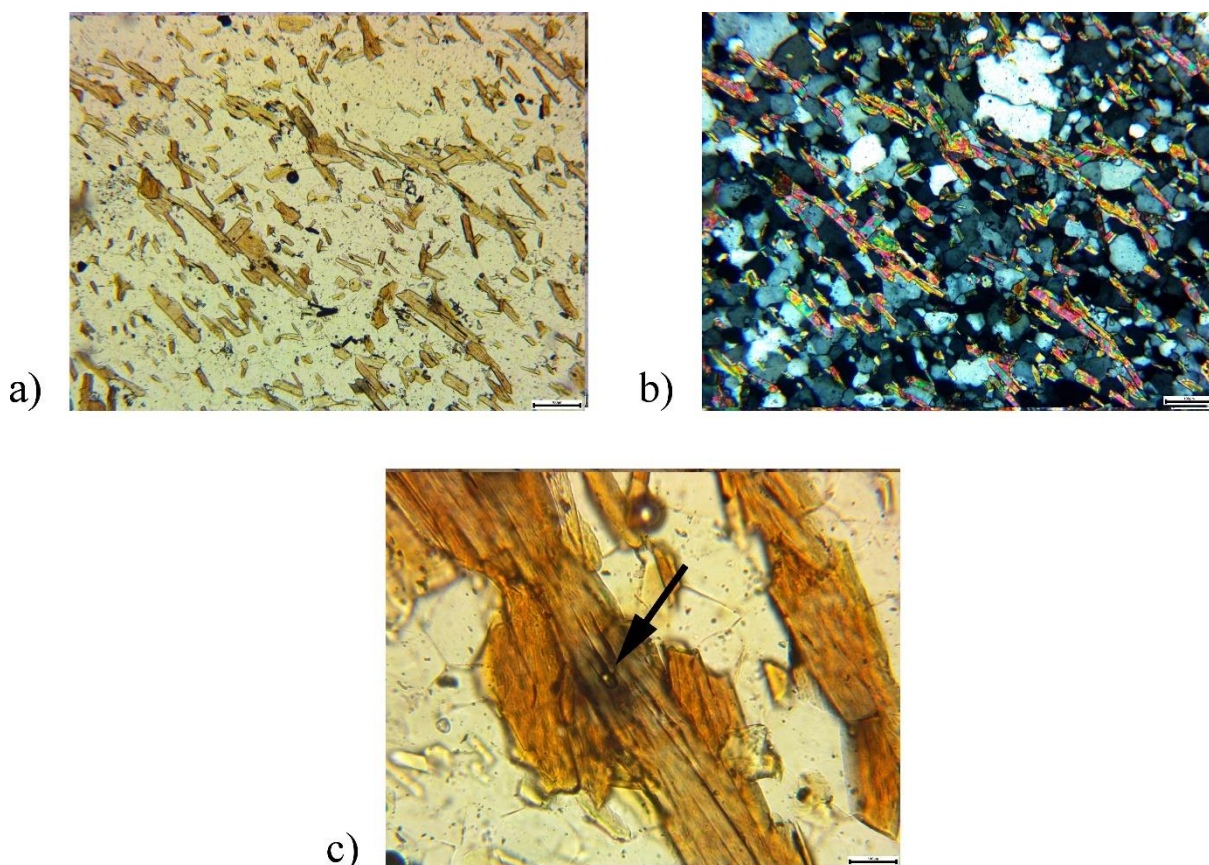


**Slika 27.** Boxplot dijagrami aktiviteta radionuklida u uzorcima vodotočnog sedimenta i vode. Dijagrami prikazuju i aktivitete koji značajno odstupaju od prosjeka.

### 6.3.7. Rezultati mikroskopske analize

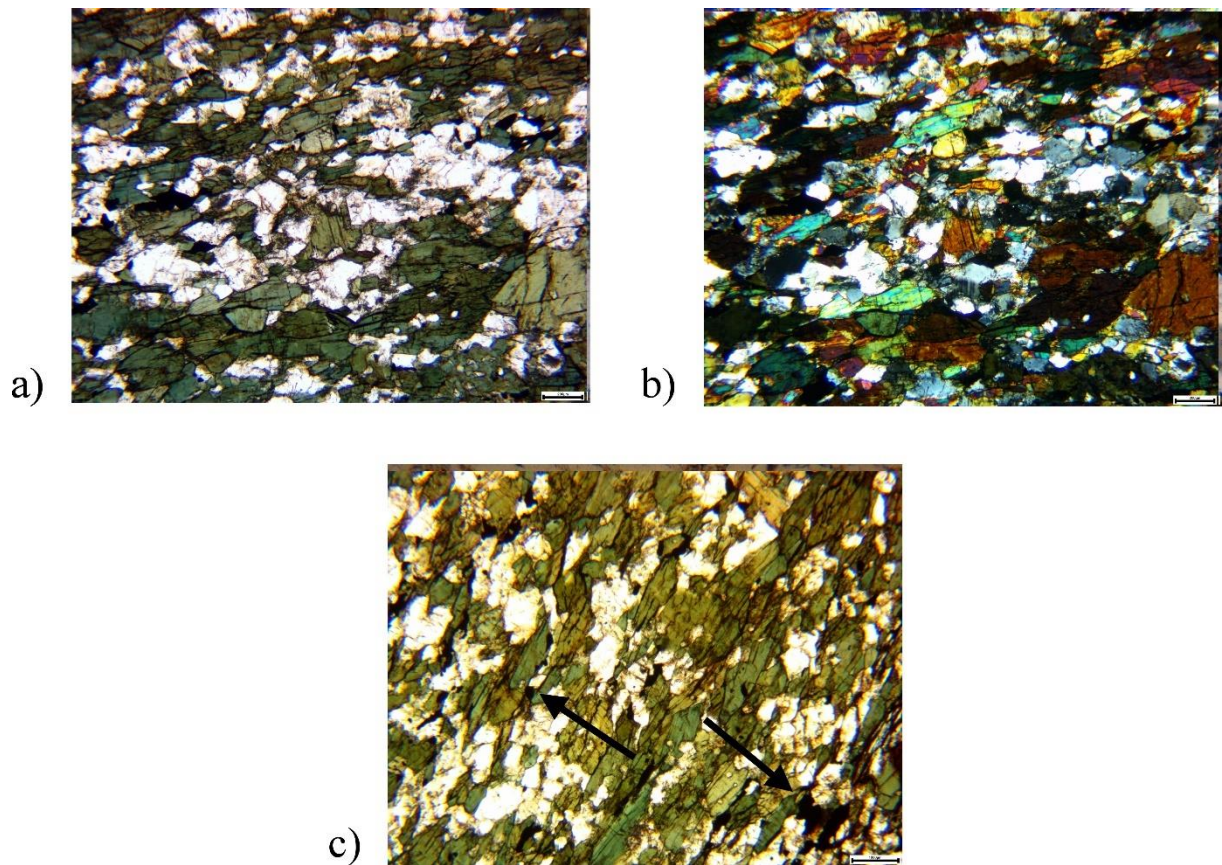
Mikroskopski je analizirano 24 uzoraka stijena. Kako je svrha mikroskopske analize između ostalog bila i odabir 15 uzoraka stijena za kemijsku analizu, tako su u nastavku teksta prikazane fotografije samo odabranih 15 uzoraka, te su dani njihova tekstura, struktura i mineralni sastav, na temelju čega je određena vrsta stijene. Svaki opis je popraćen fotografijom sa i bez uključenog analizatora. Kod pojedinih uzoraka, tojest kod onih koji sadrže veću količinu opâkih minerala ili karakteristični akcesorni mineral, priložena je i treća fotografija, gdje je podešena svjetlina na način da se isti istaknu.

*Tinjčev škriljavac* (uzorak PS 202/1, **Sl. 28.**). Stijena je škriljave teksture i lepidogranoblastične strukture. Glavni minerali su kvarc i biotit, a od akcesornih apatit. U biotitu se javlja monacit i karakterističan ovoj oko njega koji se razvija uslijed radioaktivnog raspada. Udio opâkih minerala je značajan.



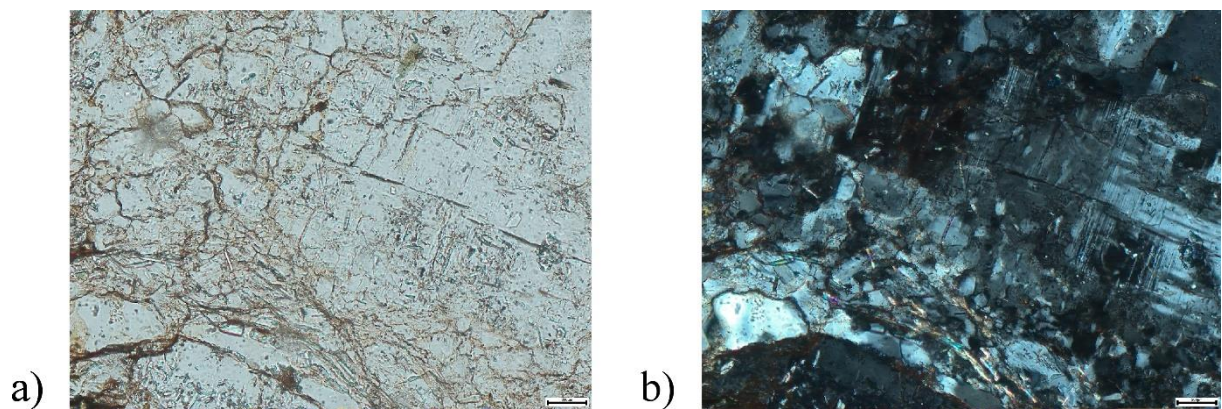
**Slika 28.** Uzorak PS 202/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) mineral monacit u biotitu.

*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 205/1, **Sl. 29.**). Stijena je škriljave teksture i nematogranoblastične strukture. Mineralni sastav čine amfibol, kvarc, plagioklas i klorit. Udio opâkih minerala je značajan.



**Slika 29.** Uzorak PS 205/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku.

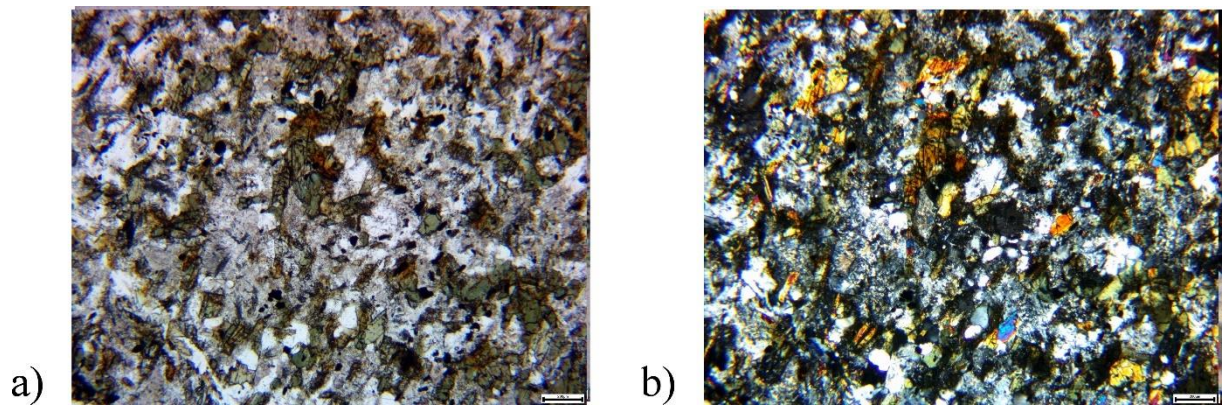
*Gnajs* (uzorak PS 205/2, **Sl. 30.**) je stijena škriljave teksture, dok je struktura porfirogranoblastična. Metamorfnu paragenezu čine plagioklas, kvarc i K-feldspat (mikroklin). Minerali plagioklasa okruženi su manjim mineralima kvarca podjednake veličine. Prisutna je sericitizacija feldspata. Udio opâkih minerala nije značajan.



**Slika 30.** Uzorak PS 205/2 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

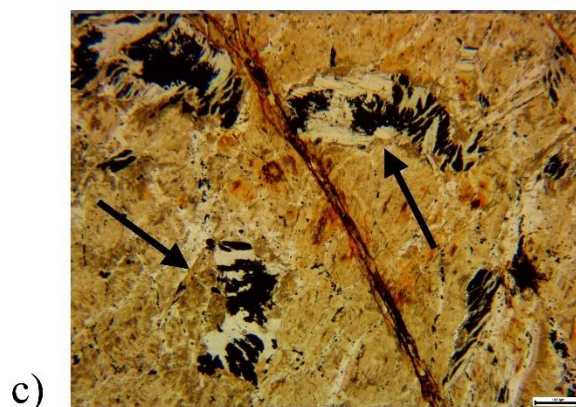
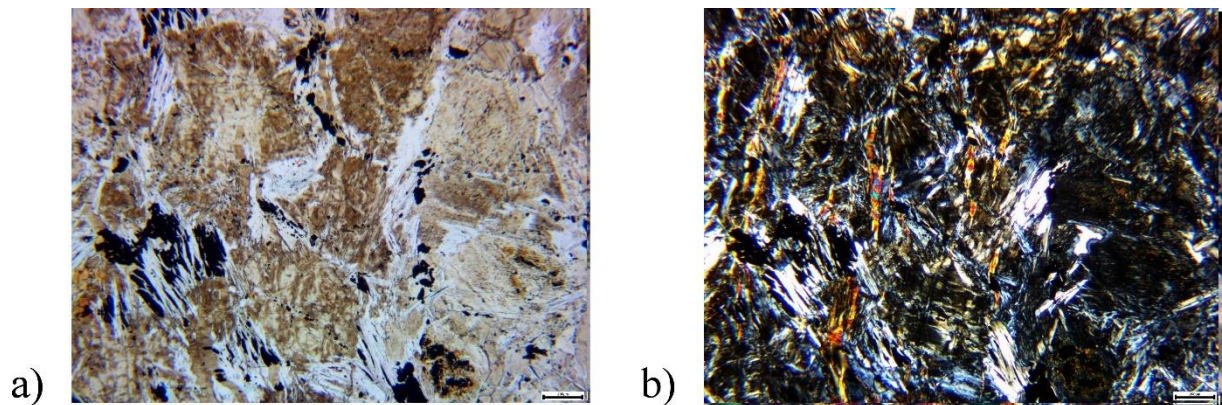
*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 205/9, **Sl. 31.**) Stijena je škriljave teksture i nematogranoblastične strukture. Mineralni sastav čine amfibol i kvarc. Udio opâkih minerala je značajan.





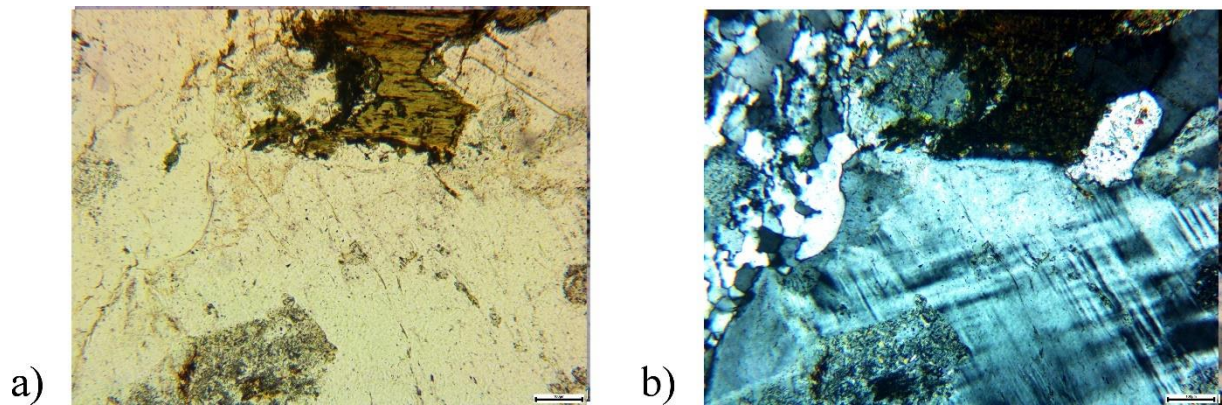
**Slika 31.** Uzorak PS 205/9 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

*Serpentinit* (uzorak PS 205/11, **Sl. 32.**). Stijena je masivna, homogene teksture i mrežaste strukture. Mineralni sastav stijene gotovo u potpunosti odgovara serpentinu, a udio opâkih minerala je značajan.



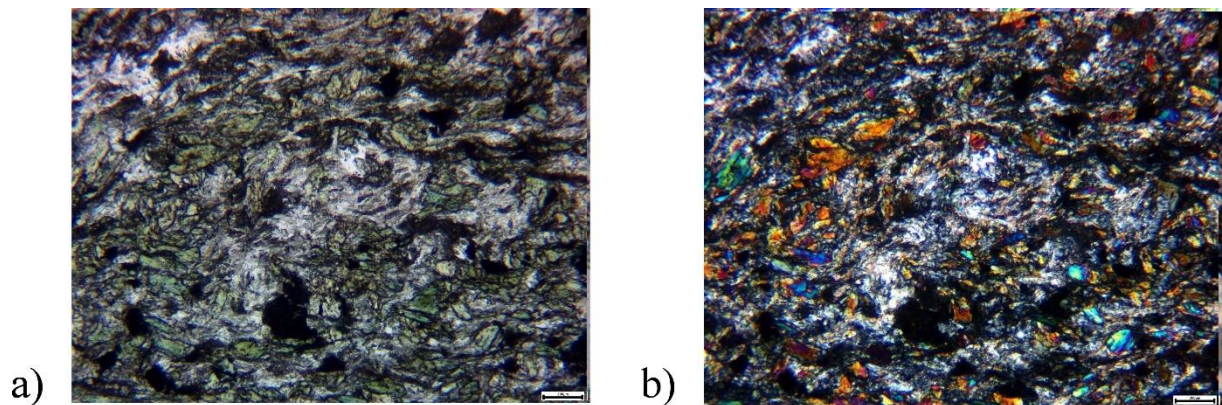
**Slika 32.** Uzorak PS 205/11 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku.

*Granit* (uzorak PS 232/1, **Sl. 33.**). Stijena homogene teksture i porfiroidne strukture. Sadrži velika zrna mikroklina u odnosu na sitne minerale kvarca. Granice među zrnima kvarca su karakteristične za kvarc nastao rekristalizacijom uslijed pritiska. Od feromagnezijskih minerala prisutan je amfibol. Mjestimično su zamjetne sosiritizacija, sericitizacija i kloritizacija. Udio opâkih minerala nije značajan.

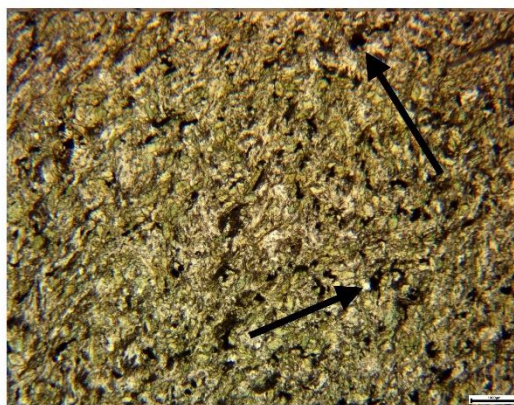


**Slika 33.** Uzorak PS 232/1 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

*Amfibolit* (uzorak PS 232/2, **Sl. 34.**). Stijena je škrljave teksture i nematogranoblastične strukture. Metamorfnu paragenezu čine amfibol, kvarc, plagioklas i epidot. Nastanak epidota može se pripisati izraženom procesu sosiritizacije. Udio opâkih minerala je značajan.



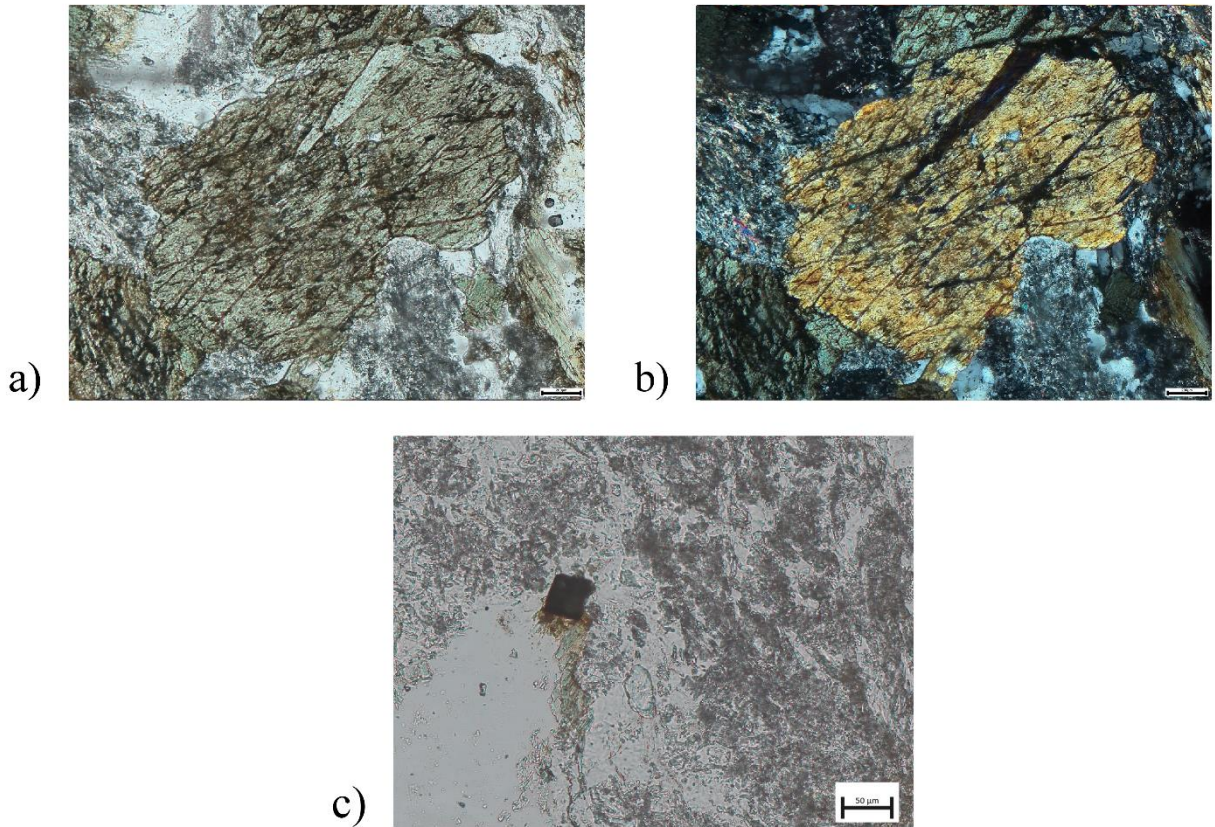
a) b)



c)

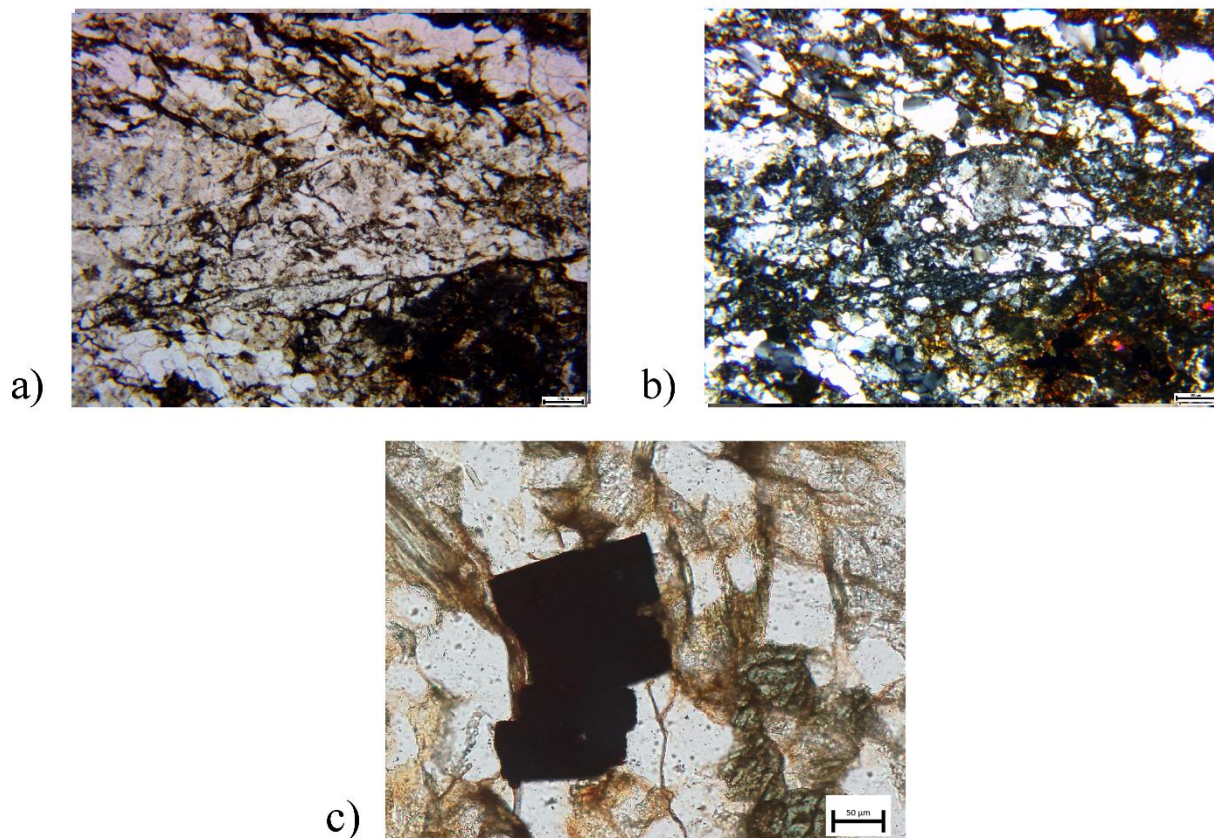
**Slika 34.** Uzorak PS 232/2 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku.

*Amfibolski gnajs* (uzorak PS 232/3, **Sl. 35.**). Stijena je masivna i granoblastične strukture. Minerali koji su prisutni u uzorku su kvarc, plagioklas koji je u velikoj mjeri sosiritiziran što je rezultiralo nastankom epidota, i amfibol. Osim sosiritizacije, od alteracijskih procesa je prisutna i sericitizacija. Udio opâkih minerala nije značajan, ali se mogu prepoznati kvadratni presjeci vjerojatno minerala pirita.



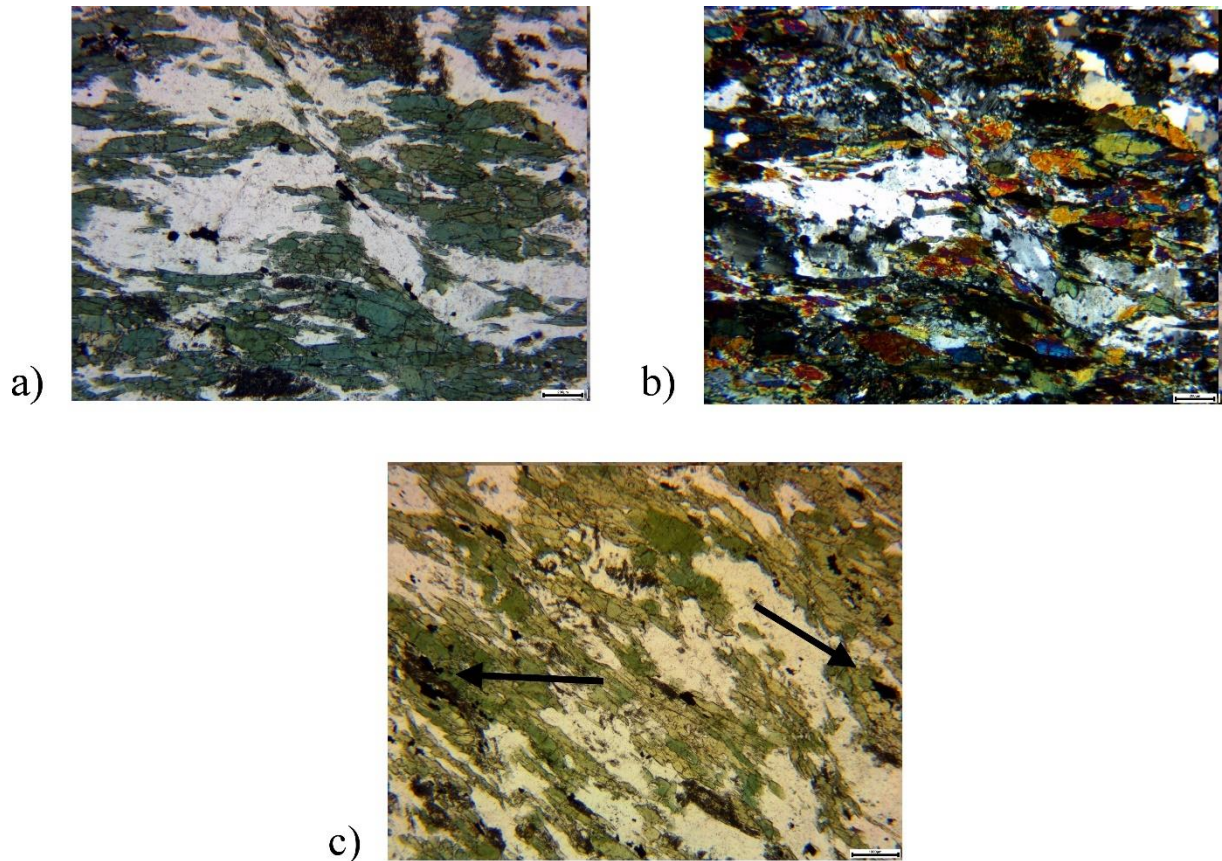
**Slika 35.** *Uzorak PS 232/3 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i kvadratični presjek opâkog minerala.*

*Porfiroblastični retrogradno izmijenjeni gnajs (uzorak PS 232/8, Sl. 36.).* Stijena trakaste teksture i lepidonematogranoblastične strukture. Feldspati su okruženi kvarcom, amfibolom, biotitom, muskovitom i epidotom. Izražena je sosiritizacija i sericitizacija. Udio opâkih minerala nije značajan, ali se mogu prepoznati kvadratni presjeci vjerojatno minerala pirita.



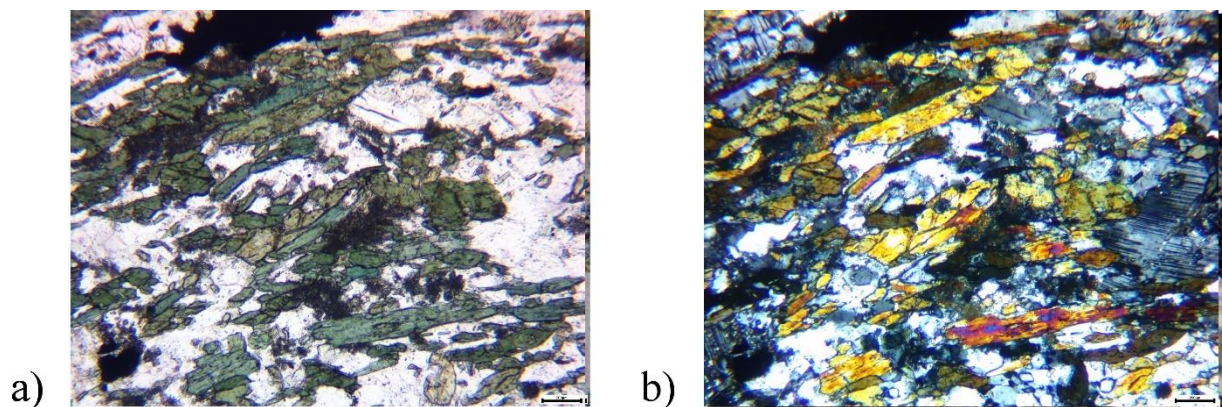
**Slika 36.** Uzorak PS 232/8 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i c) kvadratični presjek opâkog minerala.

*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 272/1, **Sl. 37.**). Stijena je škriljave teksture i nematogranoblastične strukture. Metamorfnu paragenezu čine amfibol, kvarc i plagioklas. Vidljiva je epidotizacija amfibola. Udio opâkih minerala je značajan.



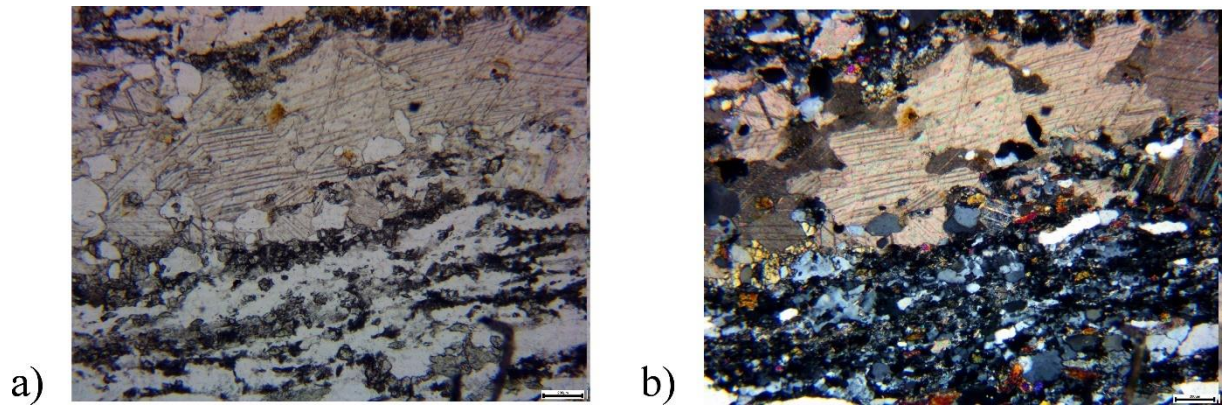
**Slika 37.** Uzorak PS 272/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku.

*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 272/2, **Sl. 38.**). Stijena je škriljave teksture i nematogranoblastične strukture. Metamorfnu paragenezu čine amfibol, kvarc, plagioklas, epidot i klorit. Od alteracijskih procesa prisutne su sosiritizacija i sericitizacija. Kao i kod uzorka PS 272/1, udio opâkih minerala je značajan.



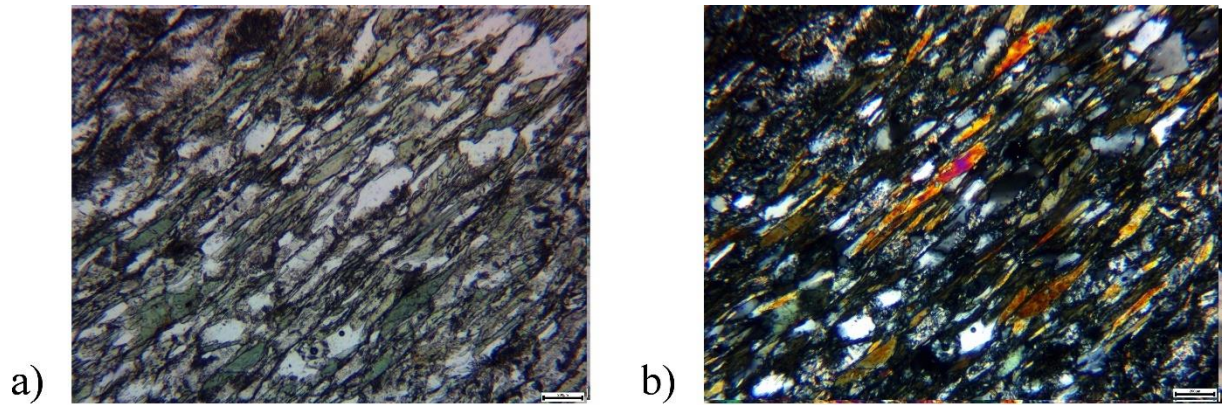
**Slika 38.** Uzorak PS 272/2 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 402/5, **Sl. 39.**). Stijena je škriljave teksture i granoblastične strukture, izgrađuju je kvarc i amfibol, a u manjim količinama kalcit, epidot i klorit. Prisutna je sosiritizacija. Udio opâkih minerala nije značajan.

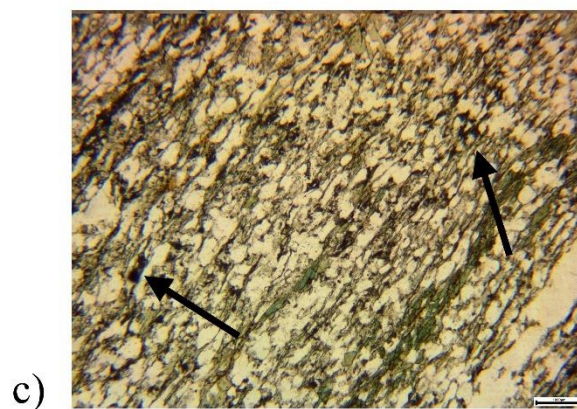


**Slika 39.** Uzorak PS 402/5 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

*Amfibolski škriljavac* (uzorak PS 402/9, **Sl. 40.**). Stijena škriljave teksture i nematogranoblastične strukture. U stijeni su prisutni amfibol, kvarc i epidot nastao sosiritizacijom. Udio opâkih minerala je značajan.

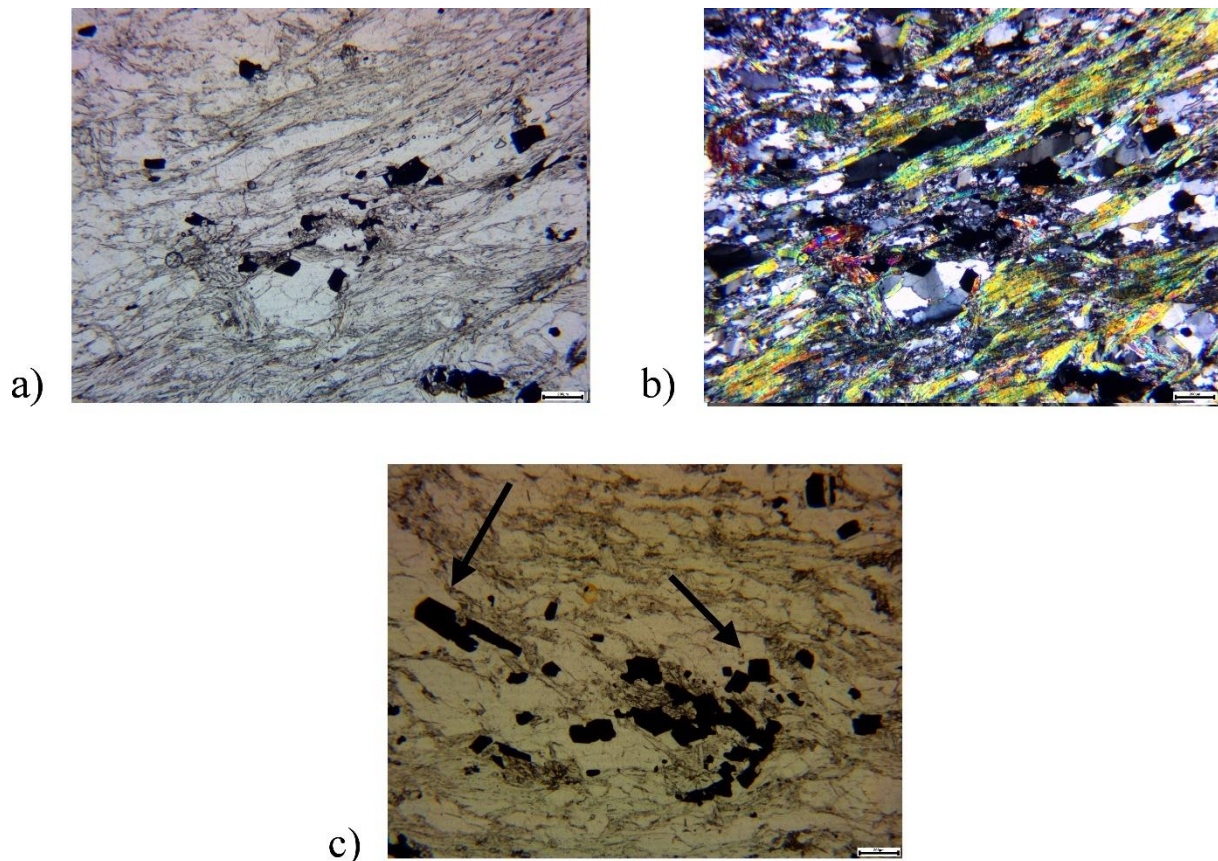


**Slika 40.** Uzorak PS 402/9 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u stijeni.



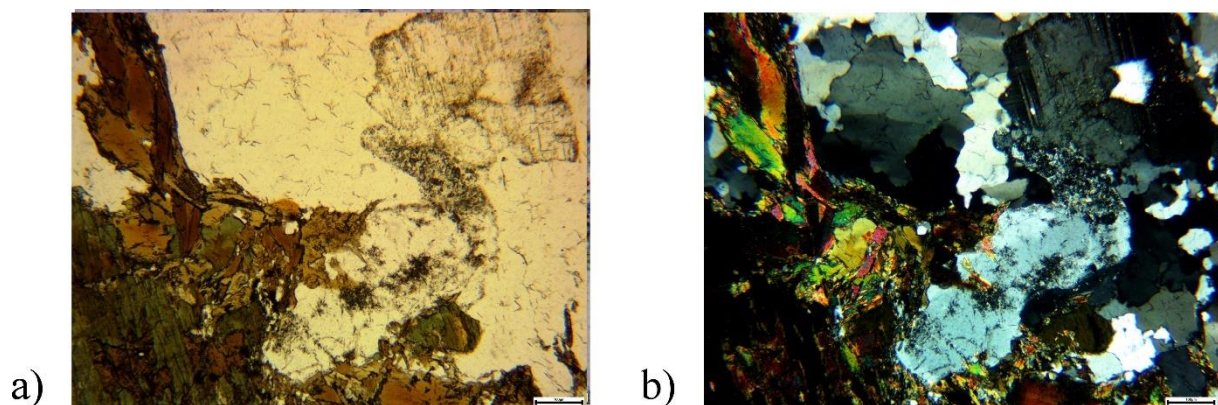
**Slika 40.** Uzorak PS 402/9 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u stijeni.

*Tinjčev škriljavac* (uzorak PS 402/12, **Sl. 41.**). Stijena je škriljave teksture i lepidogranoblastične strukture. Metamorfnu paragenezu čine kvarc, muskovit i epidot. Između kvarca i muskovita prisutan je sitnozrnati matriks. Udio opâkih minerala je značajan. Ističu se kvadratni presjeci opâkih minerala, vjerojatno pirita.



**Slika 41.** Uzorak PS 402/12 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u preparatu.

*Adamelit* (uzorak PS  $\Gamma 2$ , **Sl. 42.**). Stijena je homogene teksture i zrnate strukture. Primarni minerali su K-feldspat, plagioklas, amfibol i kvarc. Apatit se pojavljuje kao akcesoran. Opâkih minerala nema.



**Slika 42.** Uzorak PS  $\Gamma 2$  (a) bez analizatora i (b) s analizatorom.

### 6.3.8. Kemijski sastav stijena

U okviru istraživanja anomalija analiziran je kemijski sastav 15 uzoraka stijena i to: 6 uzoraka amfibolskog škriljavca, 3 uzorka gnajsa, 2 uzorka tinjčevog škriljavca, te po 1 uzorak amfibolita, granita, adamelita i serpentinita. U **Tablici 26.** prikazane su koncentracije analiziranih oksida elemenata, koncentracije Ba i Sr te gubitak žarenjem. **Tablica 28.** prikazuje

koncentracije elemenata u tragovima i **Tablica 29.** koncentracije elemenata rijetkih zemalja (eng. *rare earth elements* - REE).

### 6.3.8.1. Sastav glavnih elemenata

Sastav oksida glavnih elemenata (uključujući Cr i Ti), udio barija, stroncija, te gubitka žarenjem, određeni su XRF metodom te su prikazani u **Tablici 26.**

**Tablica 26.** Koncentracije oksida i elemenata u stijenama izmjerene XRF metodom. LOI – gubitak žarenjem (eng. *loss on ignition*).

Uzorak	Vrsta stijene	LOI [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Ba [%]	CaO [%]	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	K <sub>2</sub> O [%]	MgO [%]	MnO [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	SO <sub>3</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	Sr [%]	TiO <sub>2</sub> [%]
205/11	serpentinit	11,2	2,11	<0,01	0,04	0,61	13,3	<0,01	35,3	0,1	<0,01	<0,01	0,011	37,3	<0,002	0,08
232/2	amfibolit	1,8	15,7	0,03	6,46	0,01	8,57	1,69	5,85	0,17	4,08	0,21	0,033	53,6	0,019	1,42
232/3	amfibolski gnajs	1,6	15,2	0,03	5,89	0,01	8,89	1,38	4,58	0,17	4,07	0,22	0,049	56,1	0,02	1,7
232/8	gnajs	1,1	14,5	0,04	3,37	<0,01	4,66	1,58	1,42	0,08	4,06	0,09	0,002	68,6	0,019	0,38
205/1	amfibolski škriljavac	1	16	0,01	9,8	0,03	11,2	0,36	6,81	0,18	3,32	0,17	<0,002	49,6	0,021	1,48
205/2	gnajs	1,7	14,9	0,14	2,37	<0,01	5,2	2,35	0,97	0,08	4,71	0,18	0,009	66,2	0,013	0,67
205/9	amfibolski škriljavac	1,3	15,7	0,06	5,56	<0,01	8,34	2,32	3,63	0,13	4,12	0,27	0,002	57	0,022	1,51
202/1	tinjčev škriljavac	0,9	14,1	0,06	1,98	0,01	4,58	1,61	1,93	0,06	3,99	0,13	0,144	69,7	0,02	0,67
272/1	amfibolski škriljavac	1,8	17,5	<0,01	9,4	0,03	7,9	0,24	6,37	0,13	3,13	0,09	0,002	52,9	0,038	0,69
272/2	amfibolski škriljavac	2,2	18,2	0,01	7,32	0,01	8,55	0,47	4,9	0,15	4,2	0,08	0,017	53,1	0,029	0,8
402/5	amfibolski škriljavac	4,4	10,3	0,09	11,2	<0,01	2,3	2,56	2,44	0,08	2,12	0,08	0,042	64	0,008	0,33
402/9	amfibolski škriljavac	1,6	13,6	0,05	4,39	<0,01	6,88	0,98	4,16	0,16	3,03	0,12	0,241	64,4	0,019	0,55
402/12	tinjčev škriljavac	3,6	14,5	0,93	0,86	<0,01	4,84	4,19	1,98	0,05	1,86	0,08	2,34	66,8	0,004	0,38
232/1	granit	0,6	14,1	0,07	1,41	<0,01	2,83	3,32	0,53	0,03	4,48	0,07	0,004	71,7	0,011	0,34
Γ2	adamelit	0,8	14,8	0,03	6,55	<0,01	7,46	1	3,96	0,13	3,83	0,14	0,071	59,6	0,022	1,38

Najveći sadržaj SiO<sub>2</sub> je prisutan u granitu 232/1 i iznosi 71,7 %, dok uzorak adamelita Γ2 sadrži 59,6 %. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 66,2 % (205/2) do 71,7 % (232/1). Amfibolski gnajs 232/3 sadrži 56,1 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 49,6 % (205/1) do 64,4 % (402,9) SiO<sub>2</sub>. Najmanji sadržaj SiO<sub>2</sub> (37,3 %) pokazuje serpentinit.

Uzorak granita 232/1 sadrži 14,1 %, a adamelita Γ2 14,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 14,1 % (202/1) do 14,9 % (205/2), amfibolski gnajs 232/3 sadrži 16 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 10,3 % (402/5) do 18,2 % (272/2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Najmanji sadržaj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje serpentinit (2,11 %).

Uzorak granita 232/1 sadrži 2,83 %, a adamelita Γ2 7,46 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 4,58 % (202/1) do 5,2 % (205/2), amfibolski gnajs 232/3 8,89 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 2,3 % (402/5) do 11,2 % (205/1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Najveći sadržaj Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje serpentinit (13,3 %).



Uzorak granita 232/1 sadrži 1,41 %, a adamelita  $\Gamma 2$  6,55 % CaO. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,86 % (402/12) do 3,37 % (232/8), amfibolski gnajs 232/3 5,89 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 4,39 % (402/9) do 9,8 % (205/1)  $Al_2O_3$ . Najmanji sadržaj CaO pokazuje serpentinit (0,04 %).

Uzorak granita 232/1 sadrži 0,53 %, a adamelita  $\Gamma 2$  3,96 % MgO. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,97 % (205/2) do 1,98 % (402/12), amfibolski gnajs 232/3 4,58 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 2,44 % (402/5) do 6,81 % (205/1) MgO. Najveći sadržaj MgO pokazuje serpentinit (35,3 %).

Uzorak granita 232/1 sadrži 0,03 %, a adamelita  $\Gamma 2$  0,13 % MnO. Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,05 % (402/12) do 0,08 % (205/2 i 232/8), amfibolski gnajs 232/3 0,17 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 0,08 % (402/5) do 0,18 % (205/1) MnO. Serpentinit sadrži 0,1 % MnO.

Uzorak granita 232/1 sadrži 3,32 %, a adamelita  $\Gamma 2$  1 %  $K_2O$ . Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 1,58 % (232/8) do 4,19 % (402/12), amfibolski gnajs 232/3 sadrži 1,38 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 0,24 % (272/1) do 2,56 % (402/5)  $K_2O$ . Sadržaj  $K_2O$  u serpentinitu je ispod donje granice detekcije (<0,01 %).

Uzorak granita 232/1 sadrži 4,48 %, a adamelita  $\Gamma 2$  3,83 %  $Na_2O$ . Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 1,86 % (402/12) do 4,71 % (205/2), amfibolski gnajs 232/3 4,07 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 2,12 % (402/5) do 4,2 % (272/2)  $Na_2O$ . Sadržaj  $Na_2O$  u serpentinitu je ispod donje granice detekcije (<0,01 %).

Uzorak granita 232/1 sadrži 0,34 %, a adamelita  $\Gamma 2$  1,38 %  $TiO_2$ . Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,38 % (232/8) do 0,67 % (205/2 i 202/1), amfibolski gnajs 232/3 1,7 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 0,33 % (402/5) do 1,51 % (205/9)  $TiO_2$ . Sadržaj  $TiO_2$  u serpentinitu je 0,08 %.

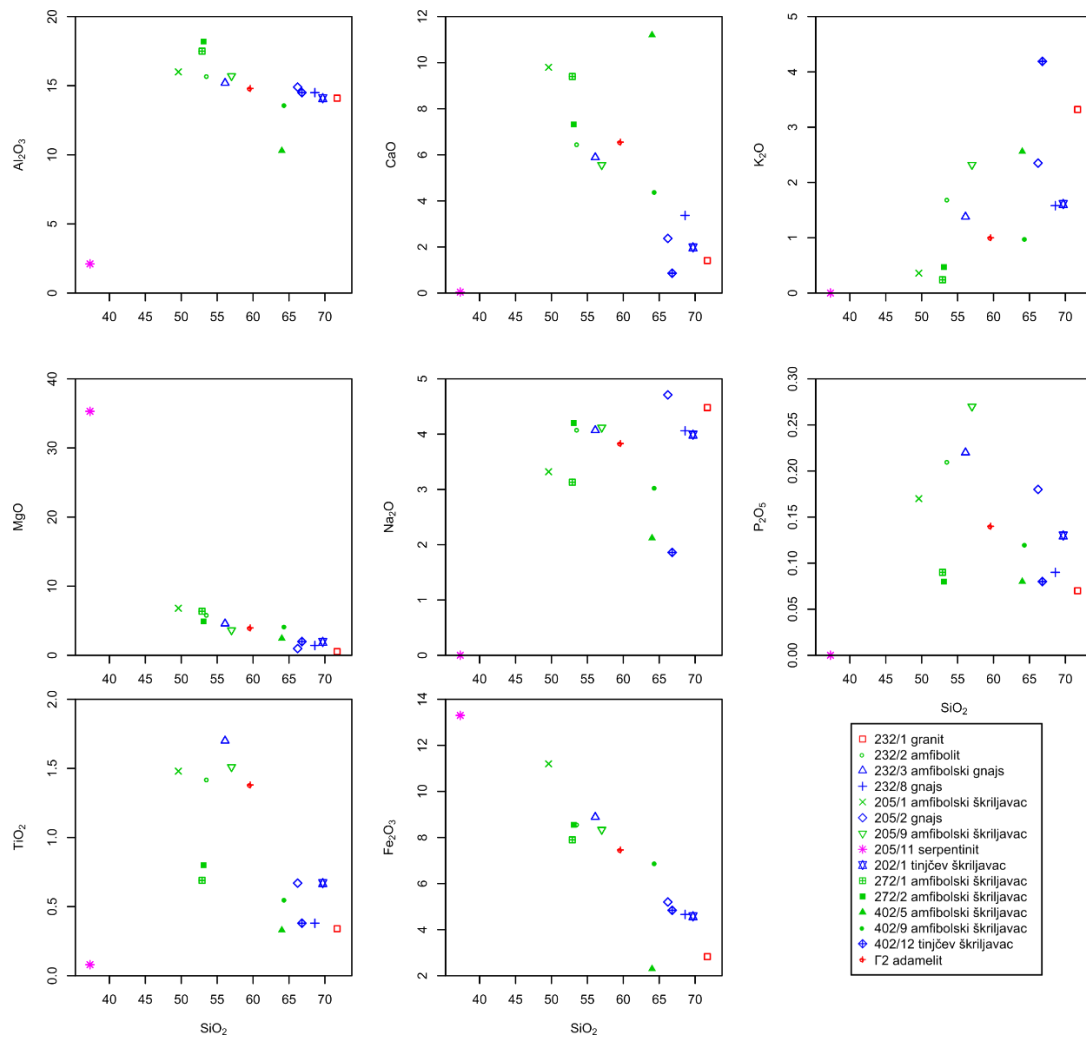
Sadržaj  $Cr_2O_3$  jer ispod granice detekcije (0,01 %) za većinu uzoraka. Jedino uzorak serpentinita pokazuje relativno visok sadržaj  $Cr_2O_3$  od 0,61 %.

Uzorak granita 232/1 sadrži 0,07 %, a adamelita  $\Gamma 2$  0,14 %  $P_2O_5$ . Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,08 % (402/12) do 0,18 % (205/2), amfibolski gnajs 232/3 0,22 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od 0,08 % (272/2 i 402/5) do 0,27 % (205/9)  $P_2O_5$ . Sadržaj  $P_2O_5$  u serpentinitu je ispod donje granice detekcije.

Uzorak granita 232/1 sadrži 0,004 %, a adamelita Γ2 0,071 %  $\text{SO}_3$ . Uzorci tinjčevih škriljavaca i gnajseva sadrže od 0,002 % (232/8) do 2,34 % (402/12), amfibolski gnajs 232/3 0,049 %, a amfibolit i amfibolski škriljavci sadrže od <0,002 % (donja granica detekcije) (402/9) do 0,241 % (402/9)  $\text{SO}_3$ . Sadržaj  $\text{SO}_3$  u serpentinitu je 0,011 %.

LOI uzorka granita 232/1 iznosi 0,6 %, a adamelita Γ2 0,8 %. LOI uzorka tinjčevih škriljavaca i gnajseva iznosi od 0,9 % (202/1) do 3,6 % (402/12), amfibolskog gnajsa 232/3 1,6 %, a amfibolita i amfibolskih škriljavaca od 1 % (205/1) do 4,4 % (402/5). LOI u serpentinitu iznosi 11,2 %.

Razlike u sadržaju glavnih elemenata mogu se prikazati u Harkerovim dijagramima (**Harker, 1909**) (**Sl. 43.**). U Harkerovim dijagramima se uobičajaju prikazivati razlike u koncentracijama oksida glavnih elemenata u odnosu na  $\text{SiO}_2$ .



**Slika 43.** Harkerovi dijagrami oksida glavnih elemenata u stijenama.

Odnos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prema  $\text{SiO}_2$  u uzorcima ukazuje na postojanje jasnog trenda, iako je primjetno odstupanje uzorak amfibolskog škriljavca (272/1, 272/2 i 402/5) i serpentinita (205/11). Korelacija postoji ali je slabije izražena. Uzorci amfibolskog škriljavca 272/1 i 272/2 pokazuju nešto više koncentracije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dok uzorak amfibolskog škriljavca (402/5) pokazuje nešto niže koncentracije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u odnosu na uzorke koji pripadaju trendu. Uzorak serpentinita (205/11) pokazuje značajno niže koncentracije  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  u odnosu na trend.

U odnosu  $\text{CaO}$  prema  $\text{SiO}_2$  je također moguće primijetiti postojanje trenda, iako uzorak amfibolskog škriljavca 402/5 i serpentinita 205/11 pokazuju značajnije odstupanje. Korelacija uzoraka koji čine trend je jasno izražena.

U odnosu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prema  $\text{SiO}_2$  je također prisutan trend, a odstupanje pokazuje jedino uzorak amfibolskog škriljavca 402/5. Korelacija u trendu je jasno izražena.

Iako je trend  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{SiO}_2$  vidljiv, odstupanja su izraženija. Jedino uzorak serpentinita ne pripada trendu. Korelacija u trendu je jasno izražena.

Odnos  $\text{MgO}$  prema  $\text{SiO}_2$  u uzorcima također čini trend, a značajno odstupanje u vidu povišenih koncentracija  $\text{MgO}$  pokazuje uzorak serpentinita. Korelacija je nešto slabije izražena.

Uz manja odstupanja, jasan je i trend u odnosu  $\text{MnO}$  i  $\text{SiO}_2$ . Izraženije odstupanje pokazuje uzorak amfibolskog škriljavca 402/9 i serpentinita 205/11. Korelacija u trendu je jasno izražena.

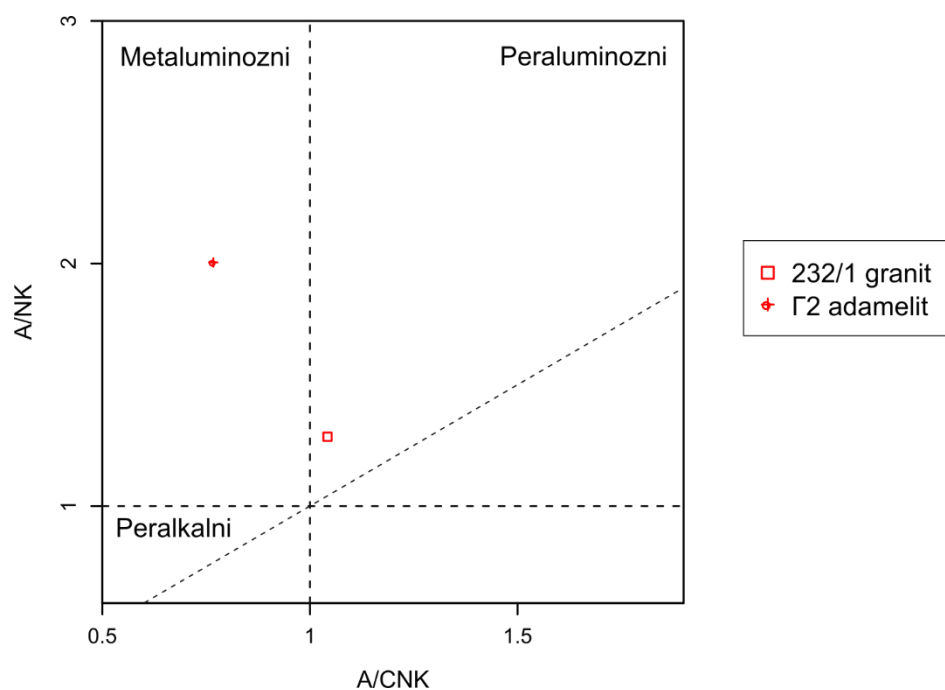
Trend u odnosima koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{SiO}_2$  nije jasno vidljiv. Uz to, uzorak serpentinita 205/11 pokazuje vrlo niske koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  u odnosu na trend.

Trend u odnosima koncentracija  $\text{TiO}_2$  i  $\text{SiO}_2$  nije jasno vidljiv zbog većih odstupanja, ali se ipak može uočiti korelacija. Uzorak serpentinita 205/11 pokazuje značajnije odstupanje u vidu vrlo niskih koncentracija  $\text{TiO}_2$ .

Izuzev u odnosu  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  prema  $\text{SiO}_2$ , u svim ostalim dijagramima je moguće uočiti grupiranje uzoraka granita (232/1), tinjčevog škriljavca (202/1 i 402/12) i gnajsa (232/8 i 205/2). Osim toga, moguće je uočiti grupiranje uzoraka amfibolskog gnajsa (232/3) i amfibolskog škriljavca (205/9), te uzoraka amfibolskog škriljavca (272/1 i 272/2).

U geokemiji granitoidnih stijena važan je indeks zasićenosti aluminijem, koji se može izraziti molarnim omjerom  $A/\text{CNK} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  (**Shand, 1927**). Danas se češće koristi dijagram odnosa  $A/\text{CNK}$  i  $A/\text{NK}$  (**Maniar i Piccoli, 1989**), u kojem su na **Slici 44**. prikazani

uzorci granita (232/1) i adamelita ( $\Gamma 2$ ). Iz dijagrama je vidljivo da uzorak 232/1 pada u polje peraluminoznih stijena, dok uzorak  $\Gamma 2$  pada u polje metaluminoznih stijena, čime se izdvajaju dvije grupe granitoidnih stijena.



**Slika 44.** Dijagram odnosa A/NK prema A/CNK (Maniar i Piccoli, 1989). Uzorak granita je peraluminoznog karaktera, odnosno ukazuje na kiseliji sastav. Uzorak adamelita je metaluminoznog karaktera, odnosno ukazuje na bazičniji sastav.

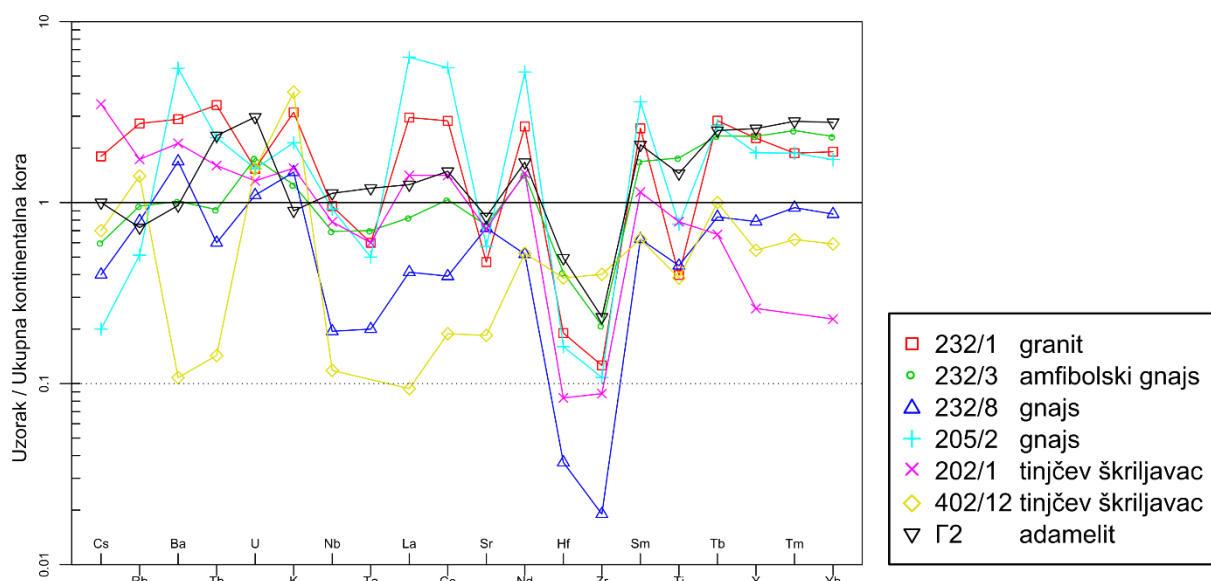
#### 6.3.8.2. Sastav elemenata u tragovima

Koncentracije elemenata u tragovima analiziranih stijena, bez elemenata rijetkih zemalja, prikazane su u **Tablici 27**.

**Tablica 27. Koncentracije elemenata u tragovima u stijenama izmjerene ICP-MS metodom.**

Uzorak	Vrsta stijene	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	As	U	Th	Sr
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
205/11	serpentinit	0,1	307,7	1,03	77,1	82	3097,2	137	749	4,2	0,8	<0,1	2
232/2	amfibolit	0,43	24,3	42,06	81,8	33	60,2	40	1259	3,2	1,5	3,7	215
232/3	amfibolski gnajs	0,76	31	26,57	100,4	44	33,3	27,5	1215	5	1,6	3,2	195
232/8	gnajs	0,1	13,7	5,07	40,8	<20	8,3	9,1	590	2,6	1	2,1	188
205/1	amfibolski škriljavac	0,16	39,7	3,58	90,3	<20	64,2	35,3	1314	3,1	0,3	0,9	212
205/2	gnajs	1,22	6	8,62	96,1	29	5	6,5	621	3,9	1,4	8	149
205/9	amfibolski škriljavac	0,29	31,4	3,89	67,7	<20	55,1	23	981	3,2	1,2	4,9	231
202/1	tinjčev škriljavac	1,65	26,4	9,44	78,3	50	10,7	5,1	463	31	1,2	5,6	186
272/1	amfibolski škriljavac	<0,05	36,8	2,69	73,9	69	66,9	33,9	997	3	0,2	0,4	383
272/2	amfibolski škriljavac	1,04	13,7	4,03	87,1	<20	22,6	27,3	1113	2,9	0,2	0,3	298
402/5	amfibolski škriljavac	0,35	9,6	7,79	43,3	<20	8,2	4,3	604	3,1	1,4	5	137
402/9	amfibolski škriljavac	0,19	45	7,11	100,6	61	10,5	15,6	1172	2,5	0,8	4,2	191
402/12	tinjčev škriljavac	1,31	15,4	5,8	58	133	12,4	15	362	3,8	1,4	0,5	48
232/1	granit	0,08	2,3	15,43	59,7	<20	2,8	3,3	227	2,1	1,4	12,1	122
Γ2	adamelit	0,46	11,6	9,33	73,5	50	7,1	21,9	966	5,3	2,7	8,2	217
Uzorak	Vrsta stijene	Cd	Sb	Bi	V	Y	Cr	Ba	W	Zr	Sn	Be	Se
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
205/11	serpentinit	0,28	0,19	0,35	59	1,5	2738	4	0,2	2,4	0,2	<1	7,4
232/2	amfibolit	0,98	0,73	0,08	176	33,8	71	304	0,6	54,5	1,9	2	24
232/3	amfibolski gnajs	0,8	0,93	0,1	186	46,5	47	254	0,4	20,9	2,6	3	23,8
232/8	gnajs	0,07	0,24	<0,04	39	15,7	12	422	0,2	1,9	1,1	<1	8,3
205/1	amfibolski škriljavac	0,08	0,29	0,14	252	28	145	138	0,3	10,1	1,3	1	35,3
205/2	gnajs	0,15	0,18	0,06	41	37,7	3	1378	0,4	10,8	1,4	<1	8,1
205/9	amfibolski škriljavac	0,11	0,28	0,05	155	43,5	26	631	0,4	26,5	2,6	<1	18,7
202/1	tinjčev škriljavac	0,19	0,11	0,1	108	5,2	49	531	0,4	8,8	1,2	<1	12
272/1	amfibolski škriljavac	0,04	0,25	<0,04	157	7,9	126	71	<0,1	3,1	0,4	<1	23
272/2	amfibolski škriljavac	0,11	0,3	<0,04	182	9	40	168	0,1	2,1	0,3	<1	26,1
402/5	amfibolski škriljavac	0,1	0,6	0,09	33	15,2	23	912	0,7	5,4	1	<1	5,3
402/9	amfibolski škriljavac	0,24	0,76	0,49	89	15,3	21	518	0,5	6,9	2,2	<1	11,9
402/12	tinjčev škriljavac	<0,02	0,64	0,05	124	10,9	25	27	2,5	40,1	0,5	<1	17,5
232/1	granit	0,12	0,41	0,08	22	45,4	3	722	0,4	12,6	2,9	3	5
Γ2	adamelit	0,16	0,64	0,15	172	51,3	14	241	0,4	23,3	6,4	3	21,7
Uzorak	Vrsta stijene	Hf	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Se	Te	Tl	
		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	
205/11	serpentinit	0,09	3,1	<0,1	<0,1	0,13	<0,1	3,17	<0,01	<0,3	3,65	<0,05	
232/2	amfibolit	1,6	23,4	53,5	0,4	5,78	1,3	17,6	0,05	0,7	0,61	0,58	
232/3	amfibolski gnajs	1,23	19,5	30,6	0,7	7,63	0,6	19,53	0,09	<0,3	0,39	0,3	
232/8	gnajs	0,11	7,5	25,3	0,2	2,14	0,4	14,22	0,02	0,5	0,12	0,15	
205/1	amfibolski škriljavac	0,66	6,8	4,9	0,2	2,29	<0,1	17,58	0,07	0,4	0,29	<0,05	
205/2	gnajs	0,48	11,5	16,4	0,5	10,14	0,2	20,17	0,14	<0,3	<0,05	0,09	
205/9	amfibolski škriljavac	0,86	26,7	44,4	0,5	8,27	1,1	19,14	0,07	0,6	0,15	0,59	
202/1	tinjčev škriljavac	0,25	29,4	55,5	0,6	8,61	3,5	15,58	0,05	0,6	<0,05	0,57	
272/1	amfibolski škriljavac	0,23	7,4	1,5	<0,1	0,63	<0,1	16,23	0,03	0,4	0,56	<0,05	
272/2	amfibolski škriljavac	0,2	9,6	3,5	<0,1	0,66	0,2	18,28	0,03	<0,3	0,71	0,05	
402/5	amfibolski škriljavac	0,2	3,8	54,4	0,4	5,01	0,7	10,32	0,01	<0,3	0,63	0,34	
402/9	amfibolski škriljavac	0,28	18,2	15,4	0,3	4,53	0,5	14,48	0,09	<0,3	0,56	0,17	
402/12	tinjčev škriljavac	1,15	11,3	44,9	<0,1	1,3	0,7	14,11	0,02	<0,3	<0,05	2,57	
232/1	granit	0,57	11,3	87,5	0,6	10,5	1,8	20,74	0,09	0,5	<0,05	0,56	
Γ2	adamelit	1,48	8,3	23,3	1,2	12,38	1	21,57	0,05	0,8	0,36	0,15	

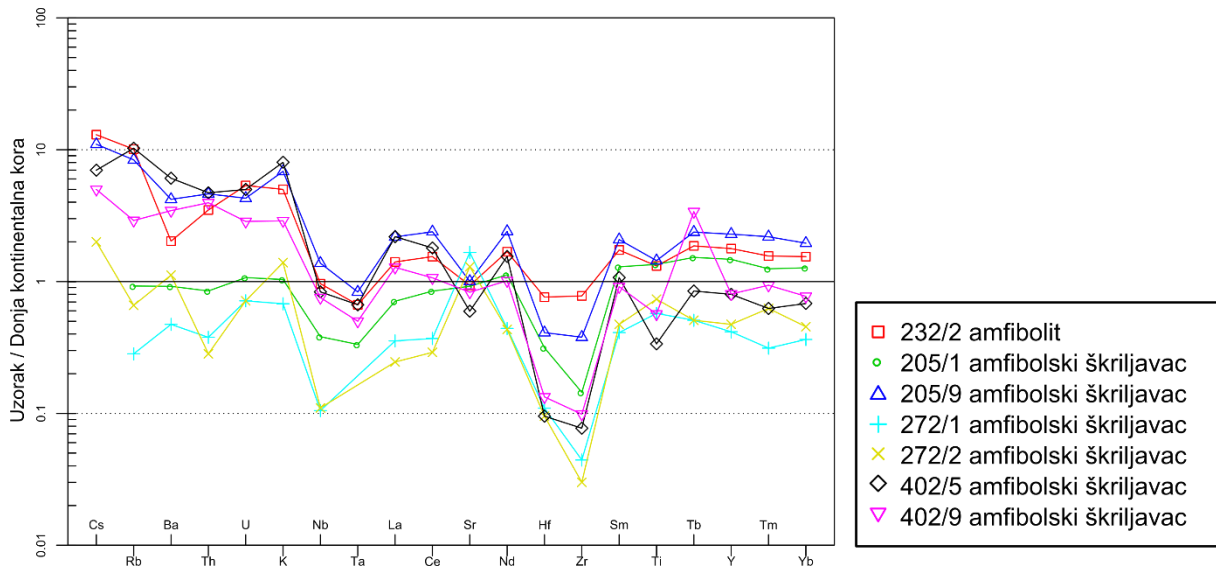
Sastav nekompatibilnih elemenata u uzorcima granita (232/1), adamelita (Γ2), gnajsa (232/3, 232/8 i 205/2) i tinjčevog škriljavca (202/1 i 402/12) normaliziran je na sastav ukupne kontinentalne kore prema **Taylor i McLennan (1995)** i prikazan dijagramom na **Slici 45**.



**Slika 45.** Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorcima granitoidnih stijena, gnajsa i tinjčevog škriljavca, normaliziranih na ukupnu kontinentalnu koru prema **Taylor i McLennan (1995)**.

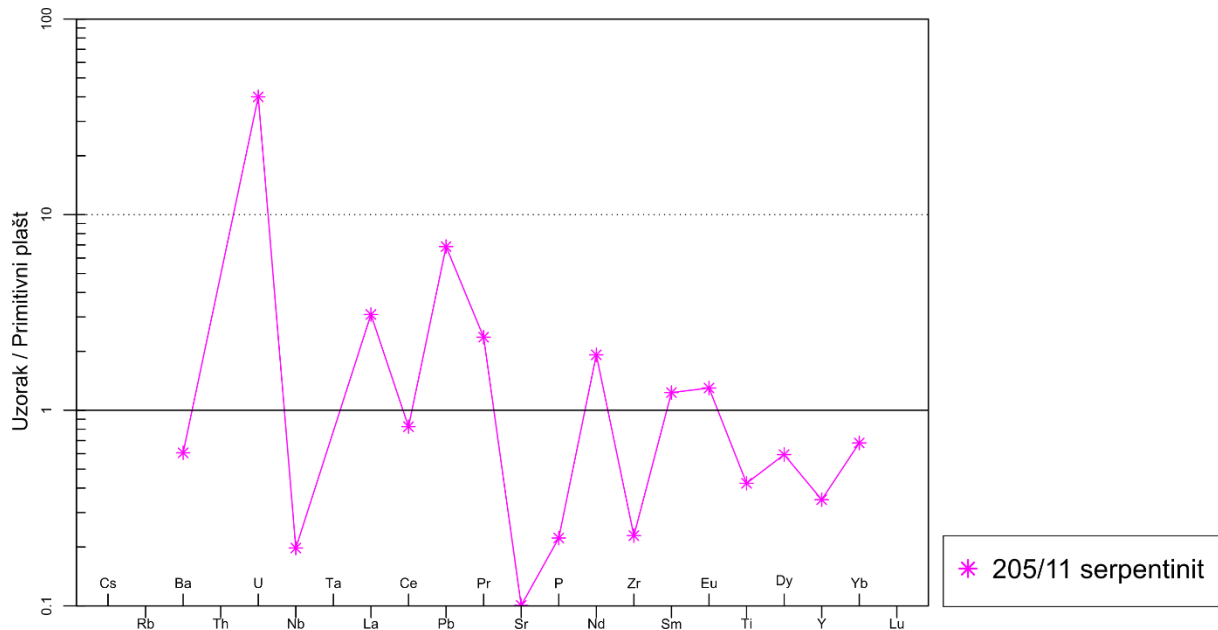
Obrasci raspodjele vrijednosti normaliziranih koncentracija nekompatibilnih elemenata najbolje odgovaraju vrijednostima ukupne kontinentalne kore. Na dijagramu (**Sl. 45.**) se najjasnije ističu niže vrijednosti Hf i Zr u svim promatranim uzorcima u odnosu na ukupnu kontinentalnu koru. Osim toga, mogu se primijetiti niže vrijednosti Nb, La, Ce i Sr tinjčevog škriljavca 402/12 i gnajsa 232/8. Uz to, uzorak tinjčevog škriljavca 402/12 pokazuje i niže koncentracije Ba i Th, ali više Zr.

Sastav nekompatibilnih elemenata u uzorcima amfibolita (232/2) i amfibolskog škriljavca (205/1, 205/9, 272/1, 272/2, 402/5 i 402/9) normaliziran je na sastav donje kontinentalne kore prema **Taylor i McLennan (1995)** i prikazan na **Slici 46**.



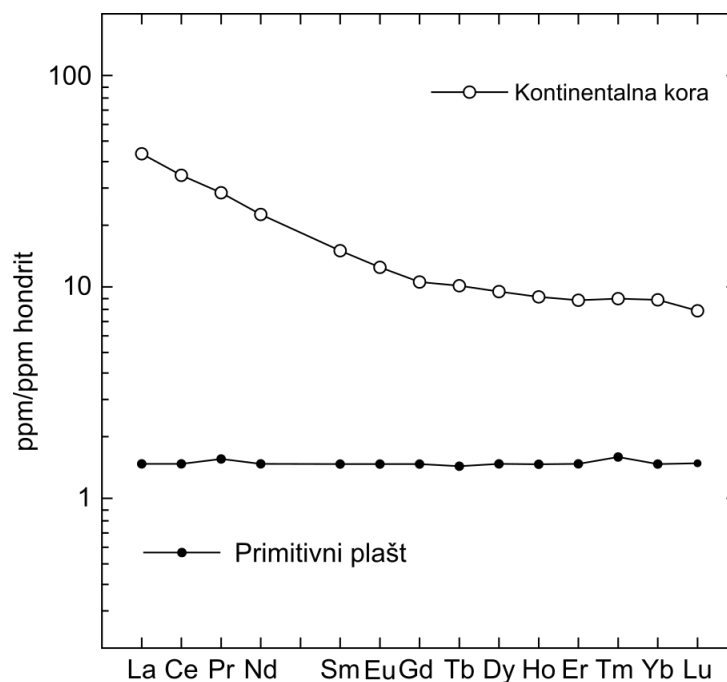
**Slika 46.** Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorcima amfibolita i amfibolskog škrljavca, normaliziranih na donju kontinentalnu koru prema Taylor i McLennan (1995).

Obrasci raspodjele vrijednosti normaliziranih koncentracija nekompatibilnih elemenata najbolje odgovaraju vrijednostima donje kontinentalne kore. Uzorci prikazani na dijagramu (Sl. 46.) se ugrubo mogu podijeliti u dvije skupine. Prvu skupinu čine uzorci amfibolita 232/2 i amfibolskog škrljavca 205/9, 402/5 i 402/9, veće ukupne vrijednosti koncentracija, dok druga skupina pokazuje niže ukupne vrijednosti koncentracija i čine je uzorci amfibolskog škrljavca 272/1, 272/2 i 205/1. Preciznije, razliku ponajviše čine niže vrijednosti Cs, Rb, Ba, Th, U, K, Nb, La i Ca druge skupine. Osim toga, mogu se uočiti i razlike u omjeru Sr prema Co i Nd, kao i Ti prema Sm i Tb.



**Slika 47.** Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorku serpentinita, normaliziranih na primitivni plašt prema **McDonough and Sun (1995)**.

Raspodjela vrijednosti normaliziranih koncentracija u uzorku serpentinita 205/11 (**Sl. 47.**) najbolje odgovara primitivnom plaštu (**Sl. 48.**). Ipak, mogu se uočiti nešto značajnije povišene vrijednosti U, Pb i Ce, te snižene Nb, Sr, P i Zr.



**Slika 48.** Raspodjela REE u Zemljinom plaštu i kontinentalnoj kori (**McLennan i Taylor, 2012**).

### 6.3.8.3. Sastav elemenata rijetkih zemalja

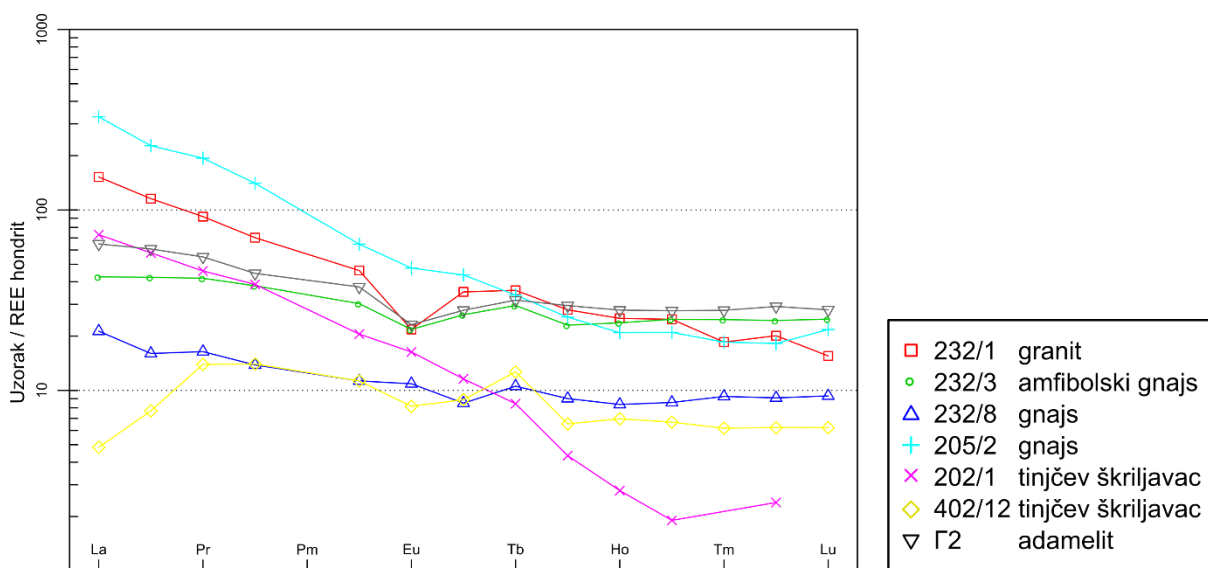
Koncentracije elemenata rijetkih zemalja analiziranih stijena prikazane su u **Tablici 28**.



**Tablica 28.** Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u stijenama izmjerene ICP-MS metodom.

Uzorak	Vrsta stijene	La [mg/kg]	Ce [mg/kg]	Pr [mg/kg]	Nd [mg/kg]	Sm [mg/kg]	Eu [mg/kg]	Gd [mg/kg]	Tb [mg/kg]	Dy [mg/kg]	Ho [mg/kg]	Er [mg/kg]	Tm [mg/kg]	Yb [mg/kg]	Lu [mg/kg]
205/11	serpentinit	2	1,38	0,6	2,4	0,5	0,2	0,5	<0.1	0,4	<0.1	0,3	<0.1	0,3	<0.1
232/2	amfibolit	15,5	35,56	4,9	21,4	5,5	1,6	5,1	1,1	6,6	1,3	4	0,5	3,4	0,5
232/3	amfibolski gnajs	13,2	34,21	5,1	22,8	5,9	1,6	6,8	1,4	7,4	1,7	5,2	0,8	5,1	0,8
232/8	gnajs	6,6	12,94	2	8,3	2,2	0,8	2,2	0,5	2,9	0,6	1,8	0,3	1,9	0,3
205/1	amfibolski škriljavac	7,8	19,47	3	14,3	4,1	1,3	5,1	0,9	5,4	1,1	3,3	0,4	2,8	0,4
205/2	gnajs	102	183,32	23,6	84,3	12,6	3,5	11,3	1,6	8,2	1,5	4,4	0,6	3,8	0,7
205/9	amfibolski škriljavac	24	54,9	7,1	30,5	6,6	2	8,2	1,4	8,5	1,9	4,7	0,7	4,3	0,6
202/1	tinjčev škriljavac	22,6	46,7	5,6	23,2	4	1,2	3	0,4	1,4	0,2	0,4	<0.1	0,5	<0.1
272/1	amfibolski škriljavac	3,9	8,51	1,2	5,6	1,3	0,6	1,3	0,3	1,4	0,3	1	0,1	0,8	<0.1
272/2	amfibolski škriljavac	2,7	6,68	1,1	5,5	1,5	0,6	1,6	0,3	1,7	0,4	1,1	0,2	1	0,1
402/5	amfibolski škriljavac	24,1	41,36	5,3	19,7	3,4	1,1	3,1	0,5	3	0,6	1,7	0,2	1,5	0,2
402/9	amfibolski škriljavac	14,1	24,55	5,9	12,9	2,9	1,1	2,6	2	3	0,6	1,9	0,3	1,7	0,2
402/12	tinjčev škriljavac	1,5	6,22	1,7	8,4	2,2	0,6	2,3	0,6	2,1	0,5	1,4	0,2	1,3	0,2
232/1	granit	47,2	93,34	11,2	42,1	9	1,6	9,1	1,7	9	1,8	5,2	0,6	4,2	0,5
Γ2	adamelit	20,1	49,09	6,7	26,7	7,3	1,7	7,2	1,5	9,5	2	5,8	0,9	6,1	0,9

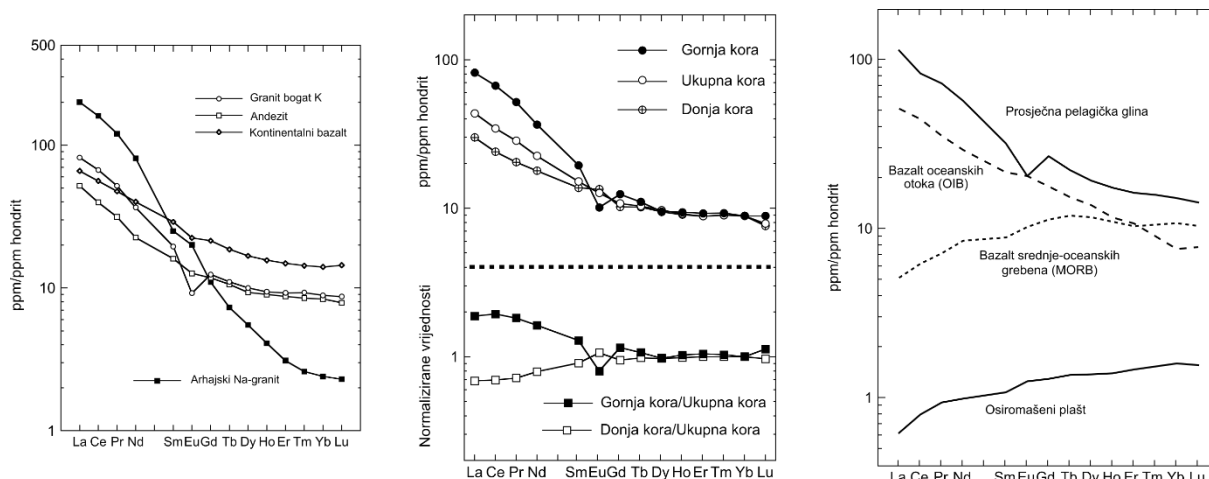
Sastav elemenata u tragovima u uzorcima granita (232/1), adamelita (Γ2), gnajsa (232/3, 232/8 i 205/2) i tinjčevog škriljavca (202/1 i 402/12) normaliziran je na sastav hondrita prema **Boynton (1984)** i prikazan na **Slici 49**.



**Slika 49.** Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima granitoidnih stijena, gnajsa i tinjčevog škriljavca, normaliziranih na hondrit prema **Boynton (1984)**.

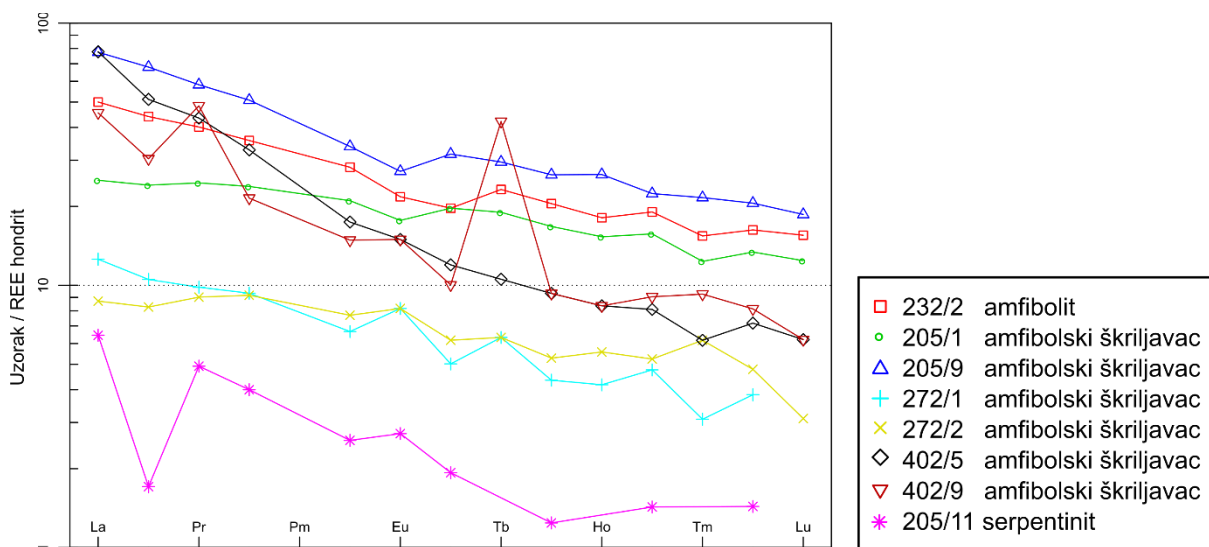
Pogledom na raspodjelu REE može se zaključiti da svi uzorci pokazuju više ukupne vrijednosti LREE u odnosu na HREE. Osim toga, uočava se vrlo sličan obrazac uzoraka gnajsa 232/3 i 205/2, granita 232/1 i adamelita Γ2, a koji su svi najbližnji obrascu gornje kontinentalne kore (**Sl. 50.**). Preostali uzorci su nešto niže ukupne koncentracije REE i pokazuju donekle drukčiji

obrazac. Oblik obrasca tinjčevog škrljavca 202/1 podsjeća na arhajske Na-granite, uz nešto niži sadržaj LREE. Obrazac uzorka gnajsa 232/8 i tinjčevog škrljavca 402/12 je sličan onom donje kontinentalne kore, iako pokazuje nešto niži sadržaj LREE.



**Slika 50.** Obrasci raspodjele REE preuzeti iz **McLennan i Taylor (2012)**.

Sastav elemenata u tragovima u uzorcima amfibolita (232/2), amfibolskog škrljavca (205/1, 205/9, 272/1, 272/1, 402/5 i 402/9) i serpentinita (205/11) je normaliziran na sastav hondrita prema **Boynton (1984)** i prikazan na **Slici 51**.



**Slika 51.** Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima amfibolita, amfibolskog škrljavca i serpentinita, normaliziranih na hondrit prema **Boynton (1984)**.

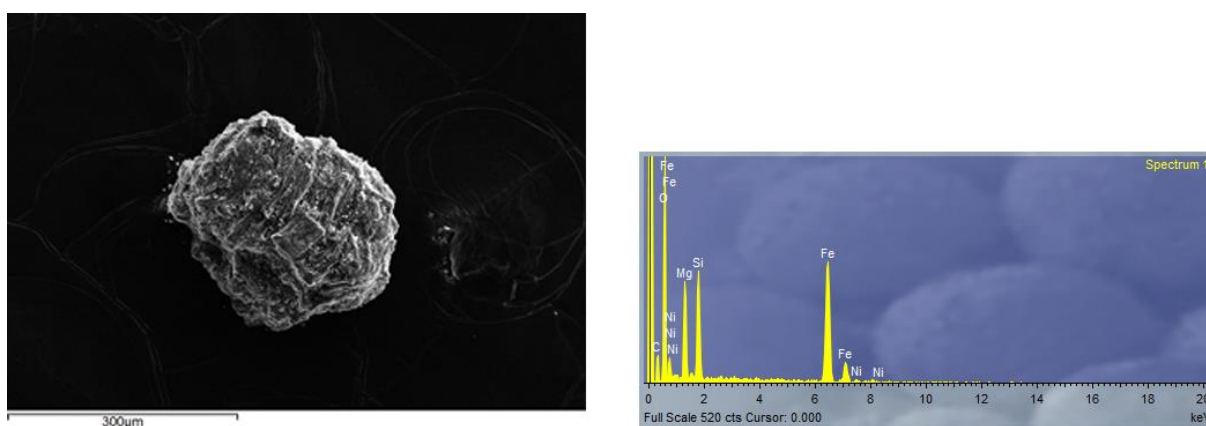
Svi prikazani uzorci pokazuju više vrijednosti LREE u odnosu na HREE. Uzorci amfibolskog škrljavca 272/1 i 272/2 su nižih, a uzorak serpentinita 205/11 najnižih ukupnih vrijednosti REE. Uz uzorke amfibolskog škrljavca 402/5 i 402/9 sadrže pozitivnu Eu anomaliju. Kod uzoraka amfibolita 232/2 i amfibolskog škrljavca 205/1 i 205/9 Eu anomalija je negativna. Uzorci amfibolskog škrljavca 272/1 i 272/2 u odnosu na uzorke negativne anomalije pokazuju

jasno povišene koncentracije  $\text{TiO}_2$ , Zr i Y (**Tab. 26.** i **28.**). Također, u odnosu na uzorke negativne Eu anomalije pokazuju i relativno visoke razlike u koncentracijama drugih elemenata (**Tab. 28.**). Za primjer se mogu navesti rasponi koncentracija Nb (0,63-8,27 mg/kg), Rb (1,5-53,5 mg/kg), Cd (0,04-0,98 mg/kg) i Pb (2,69-42,06 mg/kg). Uzorci 402/5 i 402/9 pokazuju međusobno sličan obrazac REE. Obzirom na HREE ovi uzorci pokazuju prijelazni oblik između uzoraka 272/1 i 272/2, te 232/2, 205/1 i 205/9, dok su prema sadržaju LREE sličniji uzorcima s negativnom Eu anomalijom. Iz obrasca raspodjele vrijednosti REE serpentinita je osim pozitivne anomalije Eu, uočljiva i negativna anomalija Ce. Obrazac raspodjele vrijednosti REE uzoraka amfibolskog škriljavca 272/1 i 272/2 može se opisati kao prijelazni obrazac između donje kore i plašta (**Sl. 51.**), za razliku od obrasca uzoraka amfibolita 232/3 i amfibolskog škriljavca 205/1, 205/9, 402/5 i 402/9 koji je sličniji obrascu gornje kore (**Sl. 50.**).

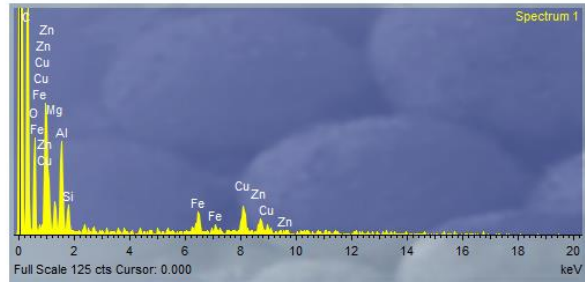
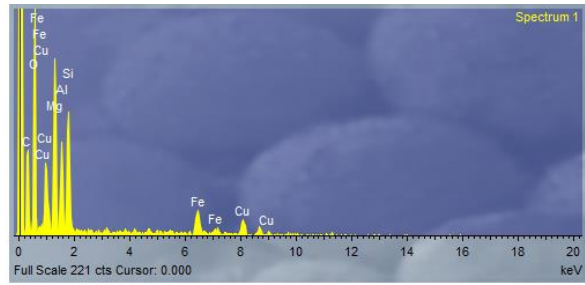
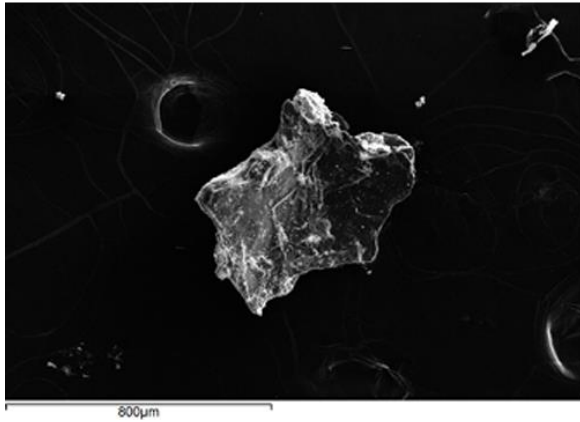
### **6.3.9. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije s energetske disperzijskim spektroskopom**

Rezultati SEM-EDS analize prikazani su fotografijama i energetske disperzivnim spektrima na kojima se  $x$  os odnosi na energiju koju pobuđeni atomi u uzorku emitiraju, a  $y$  os na intenzitet te emisije. Više od jednog spektra prikazano je za uzorke kod kojih je na više mjesta u zrnju utvrđen različit sastav.

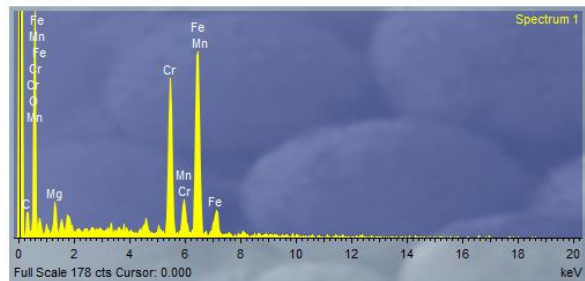
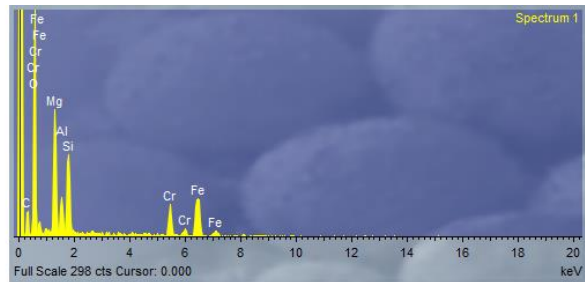
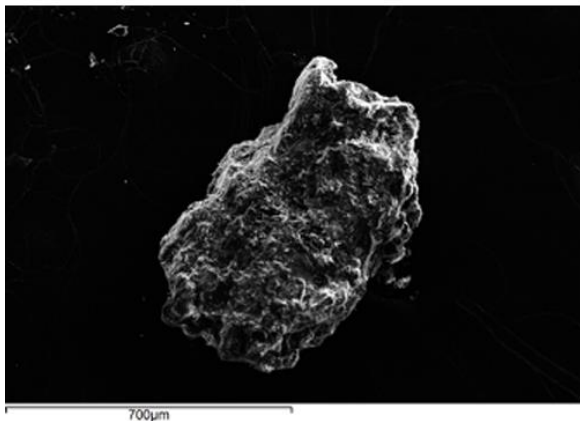
Iz serpentinita (uzorak 205/11) je za SEM-EDS analizu izdvojeno 14 mineralnih zrna. Analizirana zrna uz Al, Si, O i Fe, sadrže Ca, Na, Mn, Mg, P, Cu, Zn i Ni, a određena su kao serpentin. Sastav Cr i O odgovara kromitu, a Al, Si, O, Mg i Fe ortopiroksenu (**Sl. 52.-55.**).



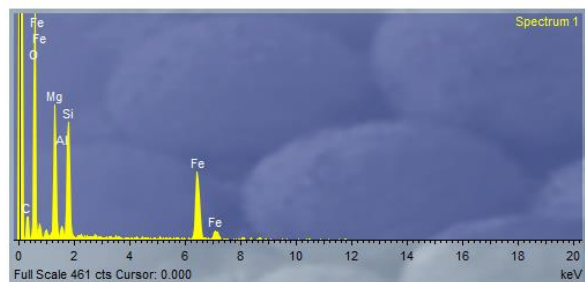
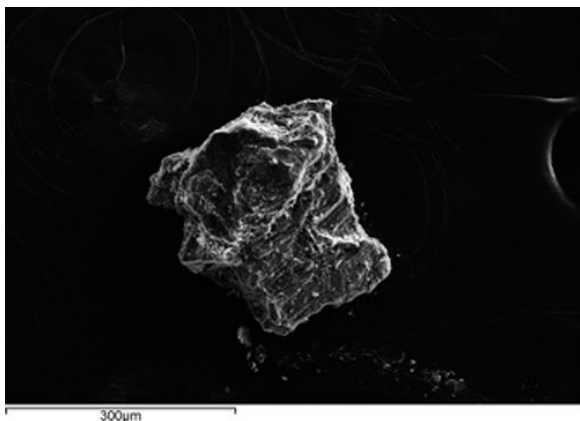
**Slika 52.** Energetske disperzivni spektar zrna serpentinita iz uzorka serpentinita oznake 205/11, u kojoj je utvrđena i prisutnost Ni.



*Slika 53. Energetsko disperzivni spektri zrna serpentina iz uzorka serpentinita oznake 205/11, u kojem su prisutni Cu i Zn.*

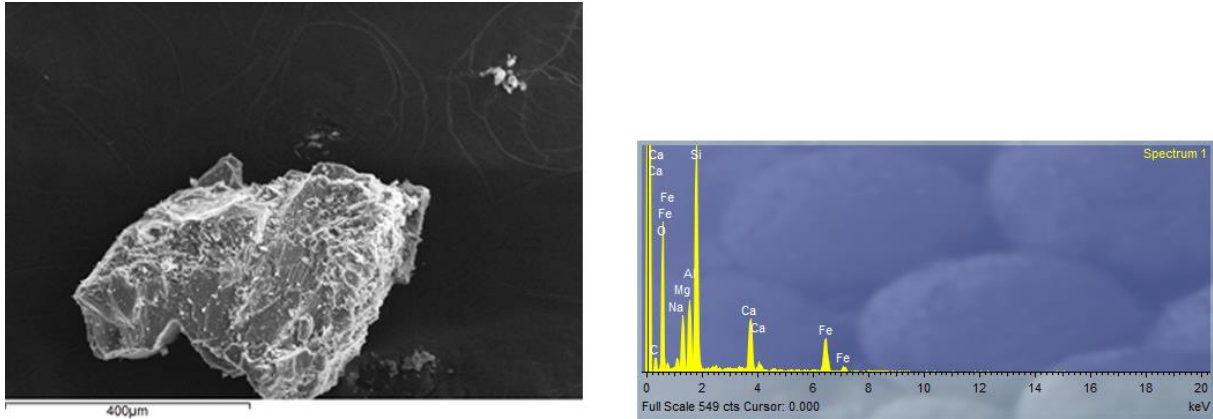


*Slika 54. Energetsko disperzivni spektri zrna serpentina i kromita iz uzorka serpentinita oznake 205/11.*



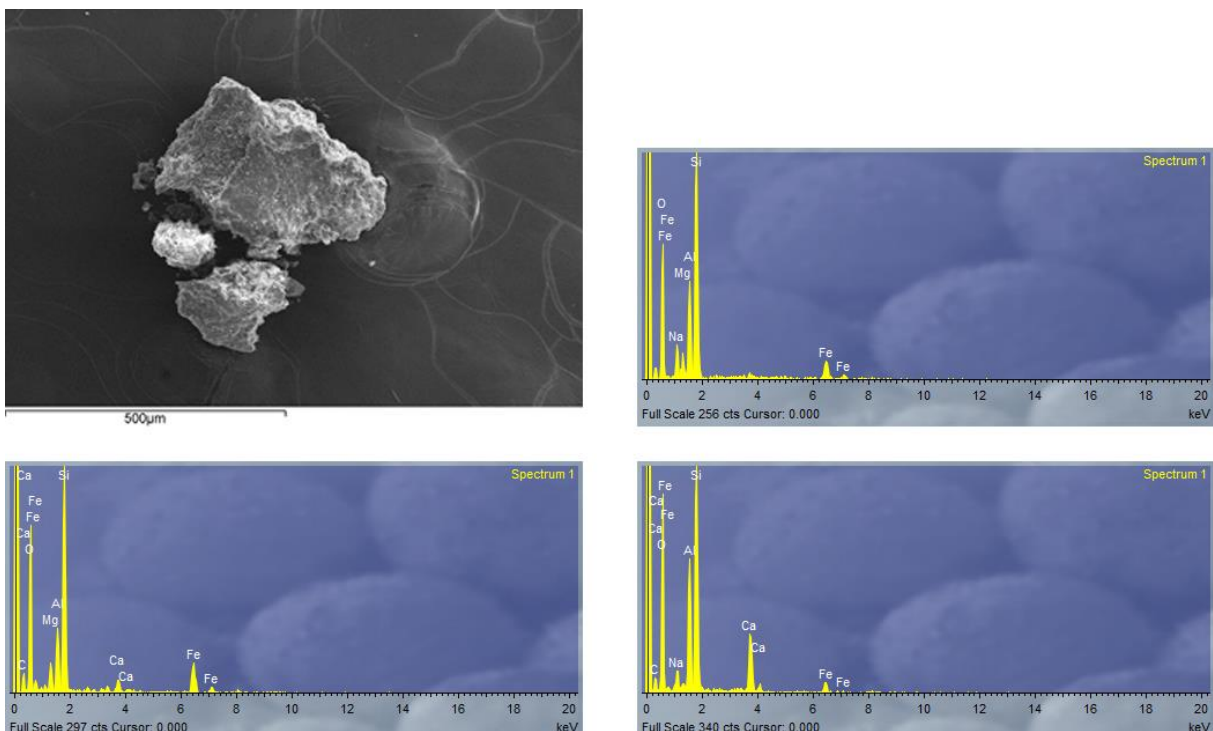
*Slika 55. Energetsko disperzivni spektar zrna ortopirosena iz uzorka serpentinita oznake 205/11.*

Iz amfibolskog škrljavca (uzorak 205/1) izdvojeno je i analizirano 15 zrna. Fe je prisutno u svakom zrnju, njih 13 sadrži Ca, a od ostalih kationa se pojavljuju Na, Mn i Mg. Analizirani sastav odgovara amfibolu (Sl. 56.).

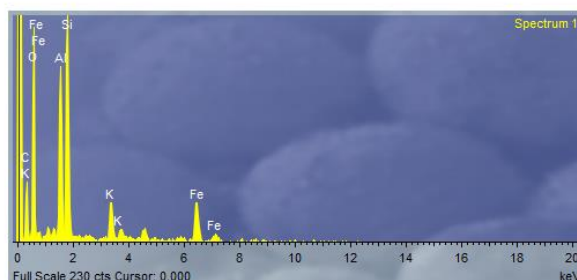
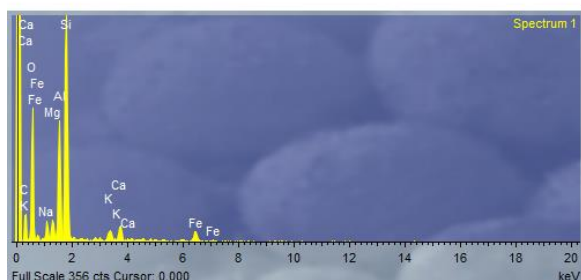
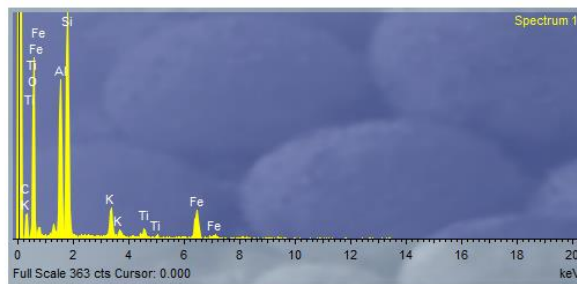
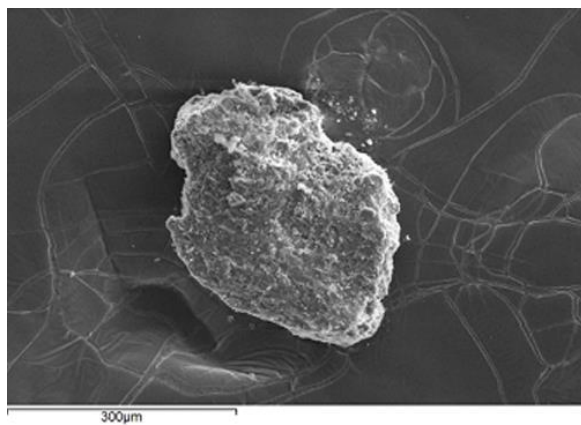


Slika 56. Energetsko disperzivni spektar zrna amfibola iz uzorka amfibolskog škrljavca oznake 205/1.

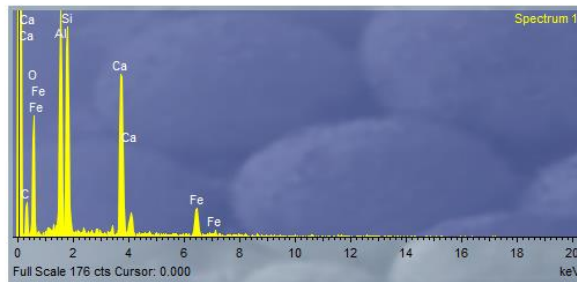
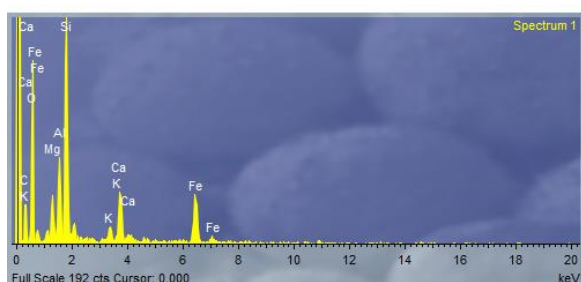
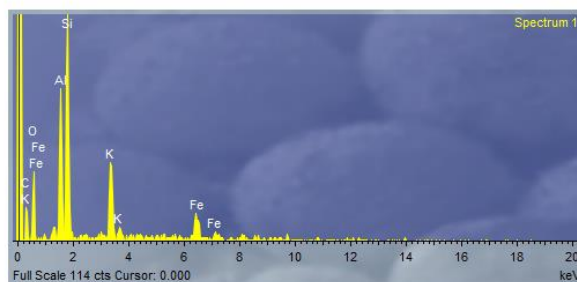
Iz amfibolskog škrljavca (uzorak 232/2) izdvojeno je i analizirano 11 zrna sastava Al, Si, O i Fe, uz Mg, Ca i Na, koja odgovaraju amfibolu (Sl. 57.), dva zrna sastava Al, Si, O i Fe, uz K, Ca, Mg, Na i Ti, koja su određena kao biotit (Sl. 58.) i dva zrna sastava Al, Si i O, uz Ca, K, Fe i Mg, koja odgovaraju epidotu (Sl. 59.).



Slika 57. Energetsko disperzivni spektri zrna amfibola iz uzorka amfibolskog škrljavca oznake 232/2.



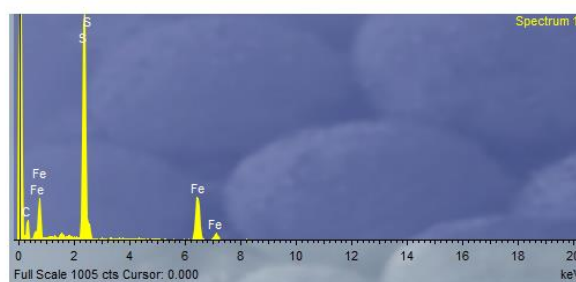
**Slika 58.** Energetsko disperzivni spektri zrna biotita iz uzorka amfibolskog škrljavca oznake 232/2.



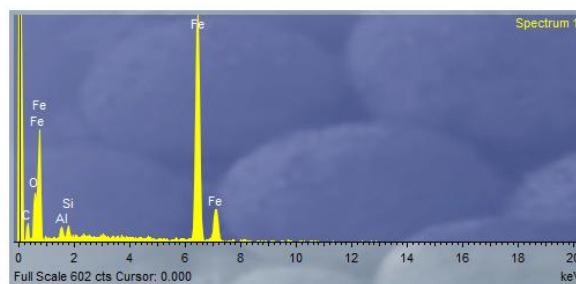
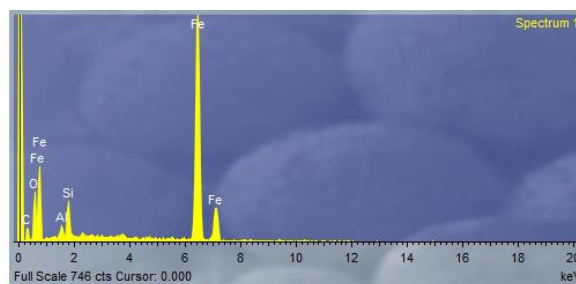
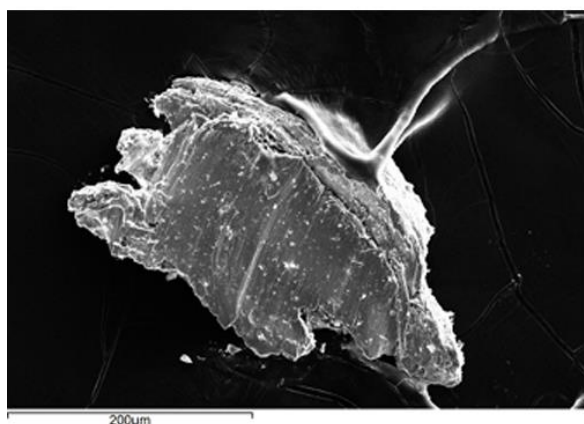
**Slika 59.** Energetsko disperzivni spektri zrna epidota iz uzorka amfibolskog škrljavca oznake 232/2.

Iz amfibolskog škrljavca (uzorak 402/9) izdvojeno je i analizirano 15 zrna sastava Al, Si, O i Fe, uz Mg, Ca i K, koja odgovaraju amfibolu i jedno zrno sastava Al, Si i O, uz Ca, K, Fe i Mg, koje odgovara epidotu. Obzirom na sličnost sa zrnima uzorka 232/2, spektri i fotografije nisu prikazane.

Iz tinjčevog škrljavca 402/12 izdvojeno je i analizirano 13 zrna sastava Fe i S, koja odgovaraju piritu (SI. 60.), dva zrna sastava Mg, Al, Si i O, uz K, Ca, P i Fe, koja odgovaraju tinjcima, 1 zrno sastava epidota i 1 zrno sastava Fe i O, koje odgovara hematitu (SI. 61.).



*Slika 60. Energetsko disperzivni spektar zrna pirita iz uzorka tinjčevog škrljavca oznake 402/12.*



*Slika 61. Energetsko disperzivni spektri zrna hematita iz uzorka tinjčevog škrljavca oznake 402/12.*

## 7. RASPRAVA

### 7.1. Trendovi

#### 7.1.1. Centar podataka

Usporedbom klasičnog i robustnog centra podataka (**Tab. 10.**) može se zaključiti da se Al u uzorcima na istraživanom području ponaša kao konzervativan element, što je za njega i uobičajeno (**Chamley, 1989**). Klasični i robustni centar koncentracija Ca, P, Zr, Th, Pb, K i Ti pokazuju najveće međusobne razlike, čemu uzrok treba tražiti u vrijednostima koje iz određenog razloga značajno odstupaju od klasičnog centra, ali i u mogućem postojanju različitih skupina unutar čitavog skupa podataka. Za odgovor na ovo pitanje potrebno je istražiti strukturu odnosa koncentracija elemenata koji taj skup čine.

#### 7.1.2. Varijacijska matrica

U varijacijskoj matrici (**Tab. 11.**), visoke vrijednosti *clr* varijanci određenih elemenata ukazuju na njihovu varijabilnost unutar skupa. Ukoliko je *clr* varijanca visoka, varijabilnost može biti rezultat postojanja više skupina uzoraka, ili može ukazivati na koncentracije geogenog ili antropogenog porijekla, koje značajno odstupaju od prosjeka. Suprotno tome, niske vrijednosti *clr* varijanci opisuju konzervativne elemente niske varijabilnosti.

Iz odnosa varijanci log-omjera (**Tab. 12.**) je vidljivo da Zr, Pb i Th dijele visoke vrijednosti varijance log-omjera s Mg, Sc, Ti, V i Cr, a niske s K, Nb i La Zr, Pb i Th. Prema tome, jasno je da su razlike u kemizmu vodotočnog sedimenta ponajprije odraz trošenja stijena ili kiselijeg, ili bazičnijeg sastava, što potvrđuje **Tablica 30.** u kojoj su prikazane vrijednosti povišenih koncentracija navedenih elemenata u stijenama ili kiselijeg, ili bazičnijeg sastava (prema **Mielke, 1979**), ili pak analiza glavnih komponenata u kojoj su korišteni navedeni elementi (**Sl. 8.**).



**Tablica 29.** Pripadnost povišenih koncentracija elemenata kiselim ili bazičnim magmatskim stijenama, obzirom na relativno povišene koncentracije (prema *Mielke, 1979*).

Kemijski element	Kisele magmatske stijene	Bazične magmatske stijene
Zr	+	
Pb	+	
Th	+	
K	+	
Nb	+	
La	+	
Mg		+
Ti		+
Sc		+
V		+
Cr		+

### 7.1.3. Analiza glavnih komponenata na temelju najvarijabilnijih elemenata

Prethodno analizi glavnih komponenata na temelju koncentracija glavnih elemenata, obavljena je analiza glavnih komponenata na temelju najvarijabilnijih elemenata. Prva glavna komponenta (PC) objašnjava 70 % ukupne varijabilnosti skupa podataka, dok druga i treća objašnjavaju samo 9 %, odnosno 6 %. Zbog izrazito niskog postotka objašnjene varijabilnosti preostalih komponenti, jedino je prva komponenta uzeta u obzir za interpretaciju.

Na **Slici 8.** se jasno mogu uočiti dvije skupine elemenata koje su određene pozitivnim i negativnim polom prve glavne komponente (PC+, odnosno PC-). PC- pol je karakteriziran povišenim koncentracijama Ti, Mg, Sc, V i Cr, dok je PC+ pol karakteriziran povišenim koncentracijama Zr, La, Nb, K, Th i Pb. Iz opisanog, a sukladno **Tablici 30.**, jasno je da se radi o podjeli uzoraka prema porijeklu, iz stijena bazičnijeg, do stijena kiselijeg sastava. Drugim riječima, prva glavna komponenta opisuje provenijenciju vodotočnog sedimenta.

Ovakav zaključak dodatno se može potvrditi pogledom na prostornu raspodjelu PC bodova (**Sl. 9.**). Većina uzoraka prikupljenih u bazenima većinom izgrađenim od miocenskih klastita i onim većinom izgrađenim od granitnih stijena se nalaze na pozitivnom polu osi, PC+, dok je većina uzoraka koji gravitiraju k negativnom polu osi, PC-, raspoređena diljem metamorfnog dijela Psunja. Sukladno navedenom, jasno je da je većina protolitnih stijena metamorfnog kompleksa bila dominantno bazičnog sastava. Ako se detaljnije pogleda prostorna raspodjela uzoraka PC+, može se ustvrditi da su isti prisutni u drenažnim bazenima na zapadnoj strani Psunja, kao i u bazenima koji okružuju psunjski kristalin sa zapadne, sjeverne i djelomično istočne strane, a dijelom, i u području Brezova polja u središnjem dijelu Psunja. Za uzorke koji su nastali trošenjem granita jasno je da se nalaze na PC+, ali miocenski su klastiti litološki poprilično

različiti u vertikalnom i lateralnom smislu. Naime, izgrađuju ih brečokonglomerati, konglomerati, šljunci, pijesci, gline, pješčenjaci, lapori, tuf i tufiti. Psunjski klastiti s južne strane specifični su po tome što ih dominantno izgrađuju pijesci i šljunci. Sastojci pijesaka su pretežito kvarc i feldspati, uz čestice pelita, listiće klorita i sericita, zatim opâka zrna, a uz nabrojane su prisutni i amfibol, epidot, rutil, cirkon i drugi minerali. Pijesci, često prelaze u pjeskovite gline. Šljunak se pak sastoji od zaobljenih i dijelom zaobljenih fragmenata različitih tipova metamorfnih stijena s Psunja (**Šparica i Buzaljko, 1983**). Nastavno na navedeno, a u skladu s paleogeografijom panonskog bazena (primjerice **Pavelić, 2001, Horváth i sur., 2015**), može se zaključiti da trošenjem starijih miocenskih naslaga, nastalih u vrijeme dominantnog lokalnog trošenja, transporta i taloženja, nastaje vodotočni sediment koji po svom kemijskom sastavu odgovara psunjskom metamorfnom kristalinu (PC-). Suprotno tome, trošenjem mlađih miocenskih naslaga alpsko-karpatkog porijekla (primjerice **Kovačić i sur., 2011**) i kiselijeg kemijskog sastava (**Grizelj et al., 2017**), nastaje vodotočni sediment koji karakterizira PC+.

#### ***7.1.4. Analiza glavnih komponenata na temelju glavnih elemenata***

U slučaju analize glavnih komponenata na temelju glavnih elemenata, udio u ukupnoj objašnjenjivosti varijabilnosti prve dvije komponente iznosi 48 %, odnosno 36 %. Prvu glavnu komponentu (PC1) (**Sl. 10.**) ponajviše određuje varijabilnost koncentracija Ca, na način da više koncentracije Ca leže na negativnom polu PC1 (PC1-), a niže na pozitivnom (PC1+). Povišene koncentracije K također leže na PC1-, ali su opterećenja niža (**Tab. 13.**), što se može zaključiti po većem kutu što ga vektor K zatvara s PC1-. Također, vektori Ca i K međusobno zatvaraju kut od otprilike 90°, što ukazuje na njihovu potpunu nepovezanost, a na što dodatno ukazuje relativno visoka varijanca log-omjera Ca i K (**Tab. 11.**). Najveća opterećenja na PC1+ pokazuju Ti, Mg i Fe (**Tab. 13.**), koji s Al i Na također zatvaraju kut od približno 90°. Takav odnos Ca prema K, i Mg, Ti i Fe prema Al i Na, ukazuje na postojanje dviju podskupina uzoraka u okviru PC1- i PC1+. Prikazom PC1 bodova na karti (**Sl. 11.**), moguće je uočiti obrazac koji vrlo dobro razlikuje magmatsku i metamorfnu jezgru Psunja, od mlađih, klastičnih stijena koje je okružuju. Budući da je PC1- prije svega karakteriziran povišenim koncentracijama Ca (**Tab. 13.**), može se pretpostaviti da je na kemizam vodotočnog sedimenta u uzorcima s negativnom vrijednošću komponentnih bodova (PC1-) ponajviše utjecalo trošenje uglavnom mlađih miocenskih klastita, kojih su osnovni sastojci karbonatni minerali, minerali glina i kvarc (**Grizelj et al., 2017**), a Ca je rezultat udjela karbonatnih minerala. Suprotno tome, na kemizam uzoraka s pozitivnim vrijednostima bodova (PC1+) utjecalo je trošenje psunjskog kristalina. Ovdje valja uključiti i starije miocenske klastite koji su, kao i kod PC-, prisutni s južne strane Psunja. Dobra

korelacija Mg, Ti i Fe ukazuje na njihovo zajedničko porijeklo, najvjerojatnije iz stijena bazičnog sastava, obzirom da su povišene koncentracije ovih elemenata tipične za bazične magmatske stijene (primjerice, **Salminen, 2005**). Također valja spomenuti da je PC1- značajno određen i koncentracijama K koji je u sedimentima u najvećoj mjeri pohranjen u detritusnim feldspatima i mineralima glina, poput ilita (**Albarède, 2009**).

Pozitivan pol osi PC2 (PC2+) (**Sl. 10.**) karakteriziraju relativno povišene koncentracije Ca, zatim Mg, Ti i Fe, pri čemu je Ca slabo koreliran s ostalim nabrojanim elementima, što je vidljivo iz kuta kojeg njihovi vektori zatvaraju, a koji je približno 90°. To je također vidljivo iz visoke varijance njihovih međusobnih log-omjera (**Tab. 11.**). Negativni pol osi PC2 (PC2-) pak snažno određuju povišene koncentracije K i ne toliko naglašeno povišene koncentracije Al i Na. Ovdje su Al i K, te Al i Na relativno dobro, a K i Na loše međusobno korelirani. Istovremena dobra korelacija Al i Na te Al i K, vjerojatno proizlaze iz konzervativnog karaktera Al, a i on je manje mobilan element u procesu reakcije primarnih minerala s vodom, uslijed čega nastaju minerali glina (**Chamley, 1989**). Slabu korelaciju K i Na u vodotočnom sedimentu navodi i **Salminen i sur. (2005)**. K i Na su u glinovitom sedimentu poglavito funkcija udjela minerala glina, a potom i udjela K-feldspata (**Billings, 1970**). Ipak, njihova slaba međusobna povezanost ukazuje na mogućnost razlike u mineralnom sastavu i/ili zrelosti sedimenta. Naime, iako i Na i K bivaju relativno lako isprani iz minerala prilikom trošenja, u sedimentu može doći do obogaćenja kalijem u mineralima glina zbog K metasomatizma prilikom kojeg iz kaolinita nastaje ilit (**Fedo i sur., 1995**). Iz navedenog se može pretpostaviti da PC2 također dijeli uzorke obzirom na mineralni sastav. PC2+ određuje uzorke bogatije mineralima koji ne spadaju u minerale glina poput, primjerice, kvarca, karbonata, amfibola, feldspata, Fe, Mn i Al (oksi)hidroksida i zeolita (**Chamley, 1989**), dok PC2- određuje uzorke bogatije mineralima koji sadrže više K i, nešto manje značajno, Al i Na. Kao i kod PC1, na temelju loših korelacija varijabli koje su grupirane na pozitivnom ili negativnom polu PC1 i PC2, može se pretpostaviti postojanje dviju podskupina uzoraka na svakom polu komponentne osi. Raspodjela PC2 bodova na karti (**Sl. 12.**) ne daje toliko jasnu sliku. Ipak, razaznaje se podjela PC2 bodova po sjevernom (PC2-) i južnom dijelu Psunja (PC2+).

#### **7.1.5. Mineralni sastav**

Rezultati mineralne analize prikazani su u **Tablici 14**. PC1- skupina sadrži veći udio karbonata od uzoraka PC1+ skupine, obzirom da predstavlja skupinu uzoraka koji su nastali trošenjem miocenskih klastita taloženih u različitim vodenim sredinama (primjerice **Kovačić i sur.,**

2011). PC1- skupina ne sadrži amfibole, sadrži više tinjčastog materijala i ne sadrži 14 Å minerale za razliku od PC1+ skupine. Prisustvo amfibola u PC1+ skupini rezultat je trošenja amfibolita i amfibolskih škriljavaca prisutnih u sklopu psunjskog kristalina, a veći udio tinjčastog materijala objašnjava povišene koncentracije K u PC1- skupini uzoraka. Prisustvo 14 Å minerala, a najvjerojatnije i klorita u PC1+ skupini, rezultat je trošenja psunjskog kristalina. Kloriti su uglavnom prisutni kao sporedni minerali, ali u, primjerice, kloritskim škriljancima kakvi jesu prisutni na Psunju, čine dominantne minerale. Kloriti mogu nastati hidrotermalnom alteracijom primarnih Fe-Mg minerala, tinjaca, piroksena, amfibola, granata i olivina. U sedimentima se pojavljuju kao detritalni minerali, ali mogu nastati i dijagenetski. (**Slovenec i Bermanec, 2003**). Klorit je i osnovni sastojak žila u psunjskim metamorfitima u sklopu mineralnih asocijacija vezanih za hidrotermalne procese (**Marci i sur., 1975**). Konačno, može se zaključiti da PC1 određuje provenijenciju vodotočnog sedimenta koja s jedne strane podrazumijeva psunjski kristalin, a s druge miocenske klastite koji ga okružuju.

Razlike u udjelima karbonata PC2+ i PC2- skupine nisu velike. Najjasnija razlika između PC2+ i PC2- skupine uzoraka je u tome da PC2+ skupina uzoraka sadrži amfibole koji u PC2- skupini uzoraka nisu prisutni, dok PC2- skupina sadrži tinjčasti materijal koji nije prisutan u PC2+ skupini. Osim toga, PC2+ skupina sadrži znatno manje kvarca i manje plagioklasa od PC2- skupine. Obzirom da se na negativnom polu PC2- nalazi i Na, vjerojatno je da je njegovo opterećenje na PC2- rezultat prisutnosti Na-plagioklasa koji su stabilniji od Ca-plagioklasa. Kako je PC2+ snažno opterećena koncentracijama Ca, može se pretpostaviti da su takve koncentracije rezultat prisutnosti amfibola i Ca-plagioklasa. Prema tome, kao i PC1, PC2 također određuje provenijenciju vodotočnog sedimenta. Tako se sa sigurnošću može utvrditi da PC2+ grupu uzoraka opisuje manje zreli sediment i trošenje amfibolita i amfibolskih škriljavaca što se očituje manjim udjelom kvarca te prisustvom amfibola i Ca-plagioklasa, dok PC2- skupinu pak opisuje zreliji sediment i trošenje dominantno psunjskih gnajseva i različitih škriljavaca što se očituje većim udjelom kvarca, tinjčastog materijala i Na-plagioklasa. Drugim riječima, druga glavna komponenta definira i zrelost vodotočnog sedimenta koja je rezultat procesa trošenja karakterističnih matičnih stijena.

#### **7.1.6. Udio organske tvari**

Organske tvari u odabranim uzorcima PC1- skupine ima manje nego u uzorcima PC1+ skupine (**Tab. 15. i Sl. 16.**), što je i očekivano s obzirom da su uzorci PC1- skupine prikupljeni u drenažnim bazenima psunjskog pribrežja, gdje je zbog naseljenosti i poljoprivredne aktivnosti

udio površine prekrivene šumom mnogo manji, što se onda odražava i u udjelu organske tvari u vodotočnom sedimentu. Obzirom na to, komponentna os PC1 se može definirati i kao os antropogenog utjecaja u smislu deforestacije, na sadržaj organske tvari u vodotočnom sedimentu.

Odabrani uzorci PC2- skupine sadrže veći udio organske tvari od uzoraka PC2+ skupine. Obzirom da je u PC2- skupini prisutan tinjčasti materijal, a prostorna raspodjela bodova ne poklapa se s biljnim pokrovom kao kod PC1 skupine, vjerojatno je uzrok povećanom udjelu organske tvari upravo tinjčasti materijal. Naime, filosilikati izgrađeni od slojeva u omjeru 2:1 (smektit, vermikulit, muskovit, ilit, flogopit, montmorilonit, talk) adsorbiraju veću količinu otopljene organske tvari od filosilikata izgrađenih od slojeva 1:1 (kaolinit, halloysit, serpentinit, dickit). To je rezultat različitih fizičko-kemijskih značajki poput naboja i specifične površine. Osim toga, razlike se očituju i u zaštiti organske tvari od mikrobiološke degradacije, što također utječe na udio organske tvari. (Sarkar i sur., 2018). Prema tome, druga komponentna os definira mogućnost vodotočnog sedimenta da adsorbira organsku tvar obzirom na sastav filosilikata.

#### ***7.1.7. Udio ditionit i oksalat topivog željeza***

Iz **Tablice 16.** i **Slike 17.** je vidljivo da su vrijednosti udjela  $Fe_d$  i  $Fe_o$  kod PC1- skupine uzoraka niže nego kod PC1+ skupine. Ovakav odnos je rezultat različite provenijencije, što je i potvrđeno analizom glavnih komponenata prema kojoj pozitivan pol PC1+ opisuje povišene koncentracije Fe, odnosno može se pretpostaviti da je psunjski kristalin bogatiji izvor Fe (oksi)hidroksida od klastičnih sedimenta koji okružuju Psunj. Dakle, os PC1 predstavlja os provenijencije koja diferencira psunjski kristalin od obodnih sedimentnih stijena s obzirom na sadržaj Fe u vodotočnom sedimentu.

Odabrani uzorci PC2- skupine sadrže više vrijednosti  $Fe_d$  i  $Fe_o$  od odabranih uzoraka PC2+ skupine, iako je PC2+ pol karakteriziran povećanim koncentracijama Fe. To željezo je pozitivno i dobro korelirano s Ti i Mg te je jasnije da ono dolazi iz primarnih minerala poput amfibola. Obzirom na to, Fe (oksi)hidroksidi u PC2- skupini vjerojatno predstavljaju detritusne čestice i cement u sedimentu koji nastaju u procesu trošenja psunjskih gnajseva i škriljavaca. Suprotno tome, trošenjem amfibolita i amfibolskih škriljavaca nastaje manja količina Fe (oksi)hidroksida. Drugim riječima, os PC2 razlikuje gnajseve i različite škriljavce kiselijeg sastava koji trošenjem oslobađaju Fe u vidu detritusa i cementa, prema amfibolitima i amfibolskim škriljavcima bazičnijeg sastava iz kojih Fe-hidroksidi lakše idu u otopinu.

### 7.1.8. Granulometrijski sastav

Odabrani uzorci PC1- skupine uzoraka sadrže nešto sitnije čestice od uzoraka PC1+ skupine (**Sl. 18.**), što se očituje i gotovo dvostruko većim udjelom glinovite frakcije u toj skupini (**Tab. 17.**). Takvi odnosi mogu ukazivati na ulogu PC1 u definiciji provenijencije obzirom na granulometrijski sastav koji je odraz zrelosti vodotočnog sedimenta. Sediment veće zrelosti nastaje trošenjem miocenskih klastita, a manje zrelosti trošenjem psunjskog kristalina. Kako PC1- skupina sadrži veći udio tinjčastog materijala, ali ne sadrži 14 Å minerale u odnosu na PC1+ skupinu uzoraka, vjerojatno je da glinovitu frakciju pretežito čini tinjčasti materijal.

Odabrani uzorci PC2- skupine uzoraka također sadrže nešto sitnije čestice od uzoraka PC2+ skupine (**Sl. 19.**), kao i gotovo dvostruko veće udjele glinovite frakcije (**Tab. 17.**). Osim toga, PC2- skupina za razliku od PC2+ skupine sadrži tinjčasti materijal i znatno veći udio kvarca i moguće Na-plagioklasa što može ukazivati na veću zrelost sedimenta koji nastaje trošenjem različitih gnajseva i škriljavaca u odnosu na sediment koji nastaje trošenjem amfibolita i amfibolskih škriljavaca. Poput PC1, i PC2 definira provenijenciju obzirom na granulometrijski sastav koji je odraz zrelosti vodotočnog sedimenta.

### 7.1.9. CEC

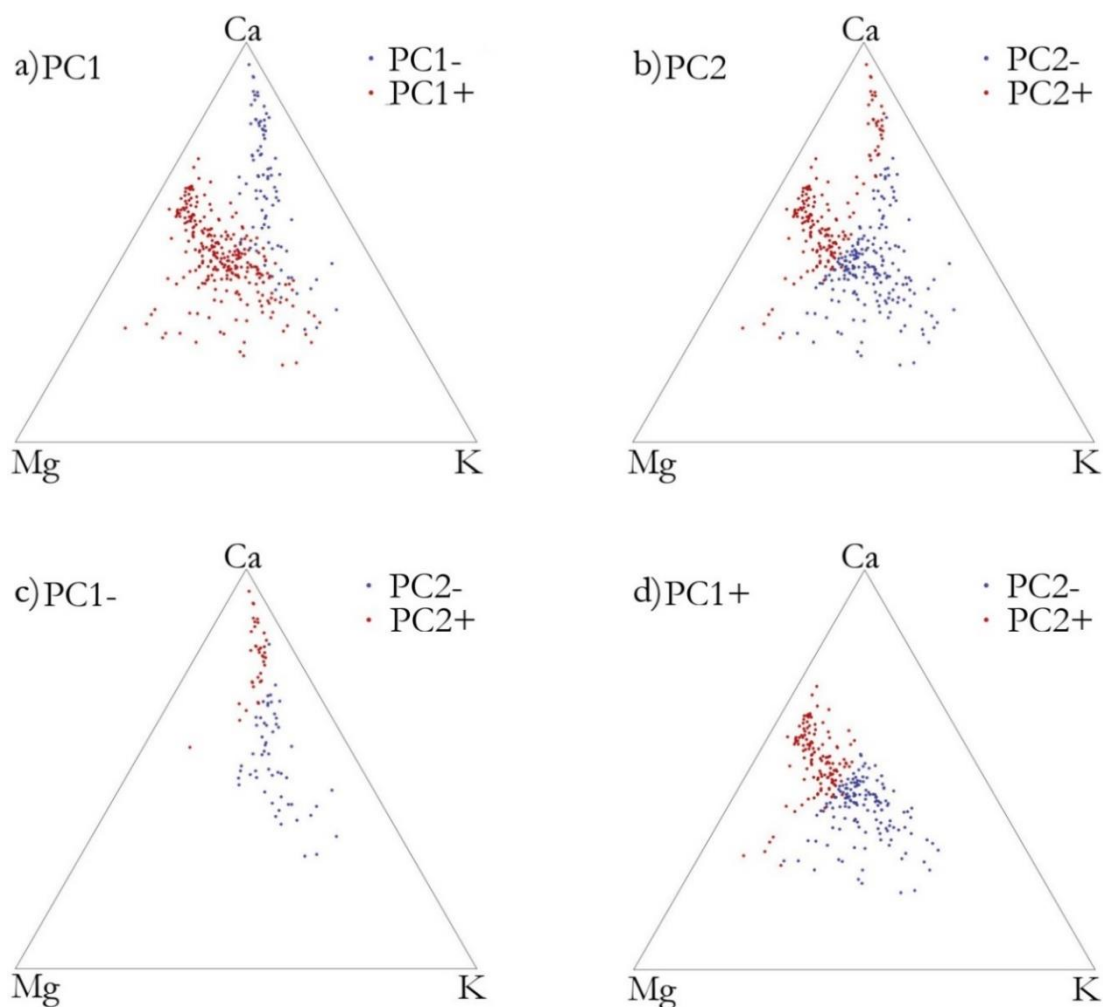
Utvrđeno je da uzorci PC1- skupine pokazuju nešto više CEC vrijednosti od uzoraka PC1+ skupine, iako je njihov medijan nešto niže vrijednosti (**Tab. 18. i Sl. 20.**). Obzirom da na CEC mogu utjecati udio organske tvari i Fe (oksi)hidroksida, te veličina čestica i sastav glinovite frakcije, sve ove parametre valja uzeti u obzir. PC1- skupina sadrži manje organske tvari i manje Fe (oksi)hidroksida od PC1+, ali je čine u prosjeku čestice manjeg promjera od PC1+ skupine. Kako organska tvar ima veći utjecaj na CEC u krupnozrnatišem sedimentu (**Peinemann i sur., 2000**), ostaje za pretpostaviti da razlike u udjelu organske tvari nisu značajnije utjecale na CEC analizirane frakcije. Također, udio Fe (oksi)hidroksida je manji u PC1- skupini, a vrijednosti CEC-a su više u odnosu na PC1+ skupinu. Kako je ranije navedeno, granulometrijski sastav pozitivno je koreliran s udjelom tinjčastog materijala, stoga se može zaključiti da je na CEC ponajviše utjecao upravo udio tinjčastog materijala. Prema tome, PC1 definira vezu između udjela tinjčastog materijala i CEC vrijednosti.

CEC uzoraka PC2- skupine je viših vrijednosti od uzoraka skupine PC2+, što je prema dosadašnjim zaključcima i očekivano, obzirom da je prema istima CEC uglavnom kontroliran udjelom tinjčastog materijala. Dodatno, PC2- skupina sadrži i veći udio Fe (oksi)hidroksida i znatno veći udio organske tvari, što je razlike u CEC vrijednostima između PC2+ i PC2-

skupina učinilo izraženijima. Osim veze između udjela tinjčastog materijala i CEC vrijednosti, PC2 definira i povezanost udjela Fe (oksi)hidroksida i organske tvari s CEC vrijednostima.

#### **7.1.10. Modeli**

Trendovi se najbolje mogu prikazati kroz elemente najvarijabilnijih koncentracija, jer odnosi među takvim elementima sadrže najveću količinu informacije. Obzirom da se rad temelji na glavnim elementima, trendovi su prikazani kroz koncentracije najvarijabilnijih glavnih elemenata K, Ca i Mg (**Sl. 62.a, b, c i d**). PC1+ i PC1- skupine uzoraka djelomično se preklapaju u području najnižih koncentracija Ca i najviših koncentracija K (**Sl. 62.a**) i te uzorke istovremeno određuje PC2- (**Sl. 62.b**). Suprotno tome, u području najviših koncentracija Ca i najnižih K uzorci PC1+ i PC1- skupina se ne preklapaju (**Sl. 62.a**) i njih određuje PC2+ (**Sl. 62.b**). Obzirom da obje skupine, PC1- i PC1+, ali i PC2- sadrže tinjčasti materijal (**Tab. 14.**), očekivano je da je upravo tinjčasti materijal zajednički nazivnik navedenih skupina i uzrok povišenih koncentracija K. Ipak, postojanje dviju slabo odvojenih skupina može se objasniti razlikama u koncentracijama Mg, koje moguće dolaze od udjela 14 Å minerala (vjerojatno klorita) prisutnih u PC1+ skupini za razliku od PC1- skupine uzoraka (**Tab. 14.**). S druge strane, PC2+ skupinu čine dvije jasno odvojene skupine uzoraka (**Sl. 62.b**). Pritom, povišene koncentracije Ca u skupini koju čini presjek PC1- i PC2+ skupina (**Sl. 62.c**) ponajprije dolaze od karbonatnih minerala, a u skupini koju čini presjek PC1+ i PC2+ skupina (**Sl. 62.d**) od amfibola i Ca-plagioklasa.



**Slika 62.** Trokomponentni dijagrami glavnih elemenata najvarijabilnijih koncentracija koji prikazuju trendove prisutne u vodotočnom sedimentu istraživanog područja. a) uzorci PC1 skupine, b) uzorci PC2 skupine, c) uzorci PC2 skupine u sklopu uzoraka PC1- skupine, d) uzorci PC2 skupine u sklopu uzoraka PC1+ skupine.

Prikaz uzoraka u trokomponentnim dijagramima pokazao je da se uzorci prema kemijskom sastavu glavnih elemenata mogu podijeliti u četiri skupine, dobivene presjekom skupina uzorka određenih s PC1 i PC2.

Presjek PC1- i PC2- (**Sl. 62.c**) čini skupinu uzoraka koja se odlikuje povišenim koncentracijama K u odnosu na koncentracije Ca. Ova skupina vrlo je slična skupini koju predstavlja presjek PC1+ i PC2- (**Sl. 62.d**), od koje se razlikuje relativno nižim koncentracijama Mg. Koncentracije K dolaze od tinjčastog materijala, a koncentracije Mg su odraz udjela 14 Å minerala (vjerojatno klorita), koji u PC1- nisu prisutni, za razliku od PC1+ (**Tab. 14.**).

Presjek PC1- i PC2+ (**Sl. 62.c**) čini skupinu uzoraka koju opisuju ponajprije povišene koncentracije Ca u odnosu na K. Ca je u ovoj skupini odraz trošenja dijelom miocenskih naslaga i dijelom amfibolita i amfibolskih škriljavaca.

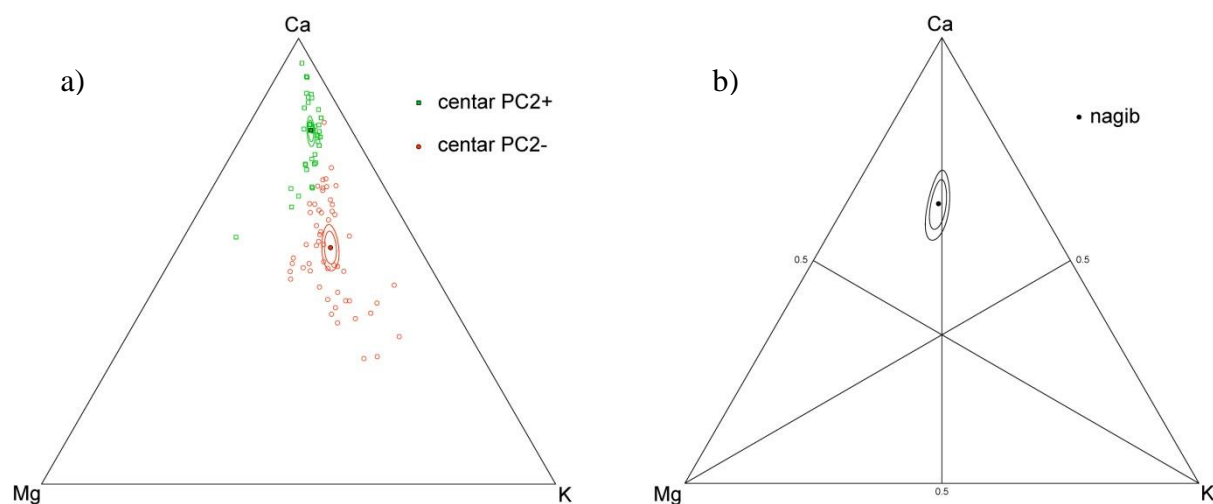


Presjek PC1+ i PC2+ (**Sl. 62.d**) čini skupinu uzoraka relativno povišenih koncentracija Ca u odnosu na K, ali istovremeno nižih nego kod skupine koju opisuje presjek PC1- i PC2+. Prema tome, pretpostavka je da je Ca kod ovih uzoraka rezultat prisutnosti amfibola i Ca-plagioklasa. Također, u odnosu na PC1- i PC2+, ova skupina pokazuje više koncentracije Mg, što je vjerojatno rezultat značajne prisutnosti 14 Å minerala (vjerojatno klorita) i u PC1+ i u PC2+ (**Tab. 14.**).

Kako bi se računski i grafički prikazali modeli koji uključuju PC1 i PC2, korištene su koncentracije najvarijabilnijih glavnih elemenata K, Ca i Mg. Izrađena su dva zasebna linearna modela koji opisuju trend PC1+, odnosno PC1-. PC1- model je izrađen na temelju prijelaza iz centra podataka PC2+ skupine uzoraka u centar podataka PC2- skupine uzoraka, pri čemu se uzorci PC2 skupina odnose samo na one uzorke koji su sadržani u PC1- skupini (**Sl. 62.c**). PC1+ model je izrađen na temelju prijelaza iz centra podataka PC2+ skupine uzoraka u centar podataka PC2- skupine uzoraka, pri čemu se uzorci PC2 skupina odnose samo na one uzorke koji su sadržani u PC1+ skupini (**Sl. 62.d**). Računski model sadrži parametre u vidu odsječka koji predstavlja centar početne kompozicije (centar podataka skupine uzoraka PC2+) i nagiba koji predstavlja razliku centra završne kompozicije (centar podataka skupine uzoraka PC2-) i centra početne kompozicije. Grafički, modeli su prikazani u trokomponentnim dijagramima, u vidu centara i nagiba koji ih povezuje. Kompozicije centara i nagiba prikazane su sa 90 % i 99 % intervalom pouzdanosti.

Dvije skupine uzoraka (PC2- i PC2+) statistički su značajno različite za  $p < 0,001$  u oba modela (PC1- i PC1+), što je potvrđeno analizom varijance (ANOVA) s Pillai-evim i približnim F testom (**Tab. 31. i 33.**).

Usporedbom centra PC2+ i razlike centara PC2- i PC2+ (nagiba) za trend PC1-, može se zaključiti da se ove dvije skupine uzoraka ponajviše razlikuju u koncentracijama Ca i K (**Tab. 30. i Sl. 63.a**). Međutim, pogledom na položaj nagiba (**Sl. 63.b**), postaje jasnije da je omjer Mg i K konstantan duž izolacije Ca, odnosno da je najveća razlika ove dvije skupine uzoraka u odnosu Ca prema Mg i K, odnosno da je ovaj trend ponajviše kontroliran koncentracijama Ca, odnosno udjelom karbonata.



**Slika 63.** PC1- model. a)-prikaz centara PC2+ i PC2-, b)-prikaz nagiba koji opisuje model pri prijelazu iz jednog centra u drugi.

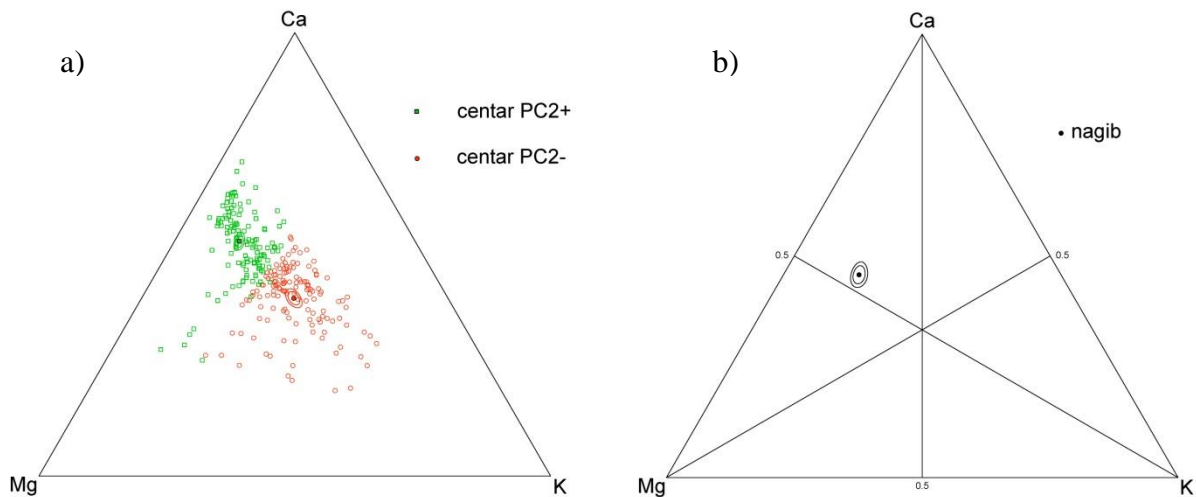
**Tablica 30.** Parametri PC1- modela.

	Mg	K	Ca
<b>odsječak</b>	17,3	29,6	53,1
<b>nagib</b>	19,3	18	62,7

**Tablica 31.** ANOVA test za parametre PC1- trenda (df - stupnjevi slobode, Pillai - Pillai-ev trag, vrijednost između 0 i 1, pri čemu veća vrijednost predstavlja jači utjecaj na model, približni F - izračunata vrijednost obzirom na stupanj značaja  $\alpha=0,05$ , broj df i naz df - parametri F raspodjele, broj df - stupnjevi slobode u brojniku, k-1, pri čemu je k broj varijabli, naz df - stupnjevi slobode u nazivniku, N-k, pri čemu je N broj uzoraka, Pr(>F) - p vrijednost za stupanj značaja  $\alpha$  vezana za F test).

	df	Pillai	približni F	broj df	naz df	Pr(>F)
<b>odsječak</b>	1	0,87625	311,543	2	88	<2,2e-16 ***
<b>nagib</b>	1	0,61953	71,647	2	88	<2,2e-16 ***
<b>ostatci</b>	89					

Usporedbom vrijednosti centra PC2+ i razlike centara PC2- i PC2+ (nagiba) za trend PC1+ stječe se dojam da razliku ove dvije skupine ponajviše čine koncentracije K (**Tab. 32.** i **Sl. 64.a**). Pogledom na položaj nagiba u blizini izolinije K (**Sl. 64.b**) to je djelomično potvrđeno, iako se ne može u potpunosti tvrditi da omjer Mg i Ca ostaje konstantan tijekom promjena u koncentracijama K. Naime, prilikom promjena u koncentracijama K, dolazi i do malih promjena u omjeru Ca i Mg. Zaključno, može se utvrditi da je prijelaz iz PC2+ u PC2- ponajprije kontroliran koncentracijama K, odnosno udjelom tinjčastog materijala, ali djelomično i koncentracijama Ca, odnosno udjelom amfibola i Ca-plagioklasa.



**Slika 64.** PC1+ model. a)-prikaz centara PC2+ i PC2-, b)prikaz nagiba koji opisuje model pri prijelazu iz jednog centra u drugi.

**Tablica 32.** Parametri PC1+ modela.

	Mg	K	Ca
<b>odsječak</b>	30,2	29,7	40,1
<b>nagib</b>	39,5	14,7	45,8

**Tablica 33.** ANOVA test za parametre PC1+ trenda (df - stupnjevi slobode, Pillai - Pillai-ev trag, vrijednost između 0 i 1 pri čemu veća vrijednost predstavlja jači utjecaj na model, približni F - izračunata vrijednost obzirom na stupanj značaja  $\alpha=0,05$ , broj df i naz df - parametri F raspodjele, broj df - stupnjevi slobode u brojniku, k-1, pri čemu je k broj varijabli, naz df - stupnjevi slobode u nazivniku, N-k, pri čemu je N broj uzoraka, Pr(>F) - p vrijednost za stupanj značaja  $\alpha$  vezana za F test).

	df	Pillai	približni F	broj df	naz df	Pr(>F)
<b>odsječak</b>	1	0,7645	433,38	2	267	<2,2e-16 ***
<b>nagib</b>	1	0,6128	211,28	2	267	<2,2e-16 ***
<b>ostatci</b>	268					

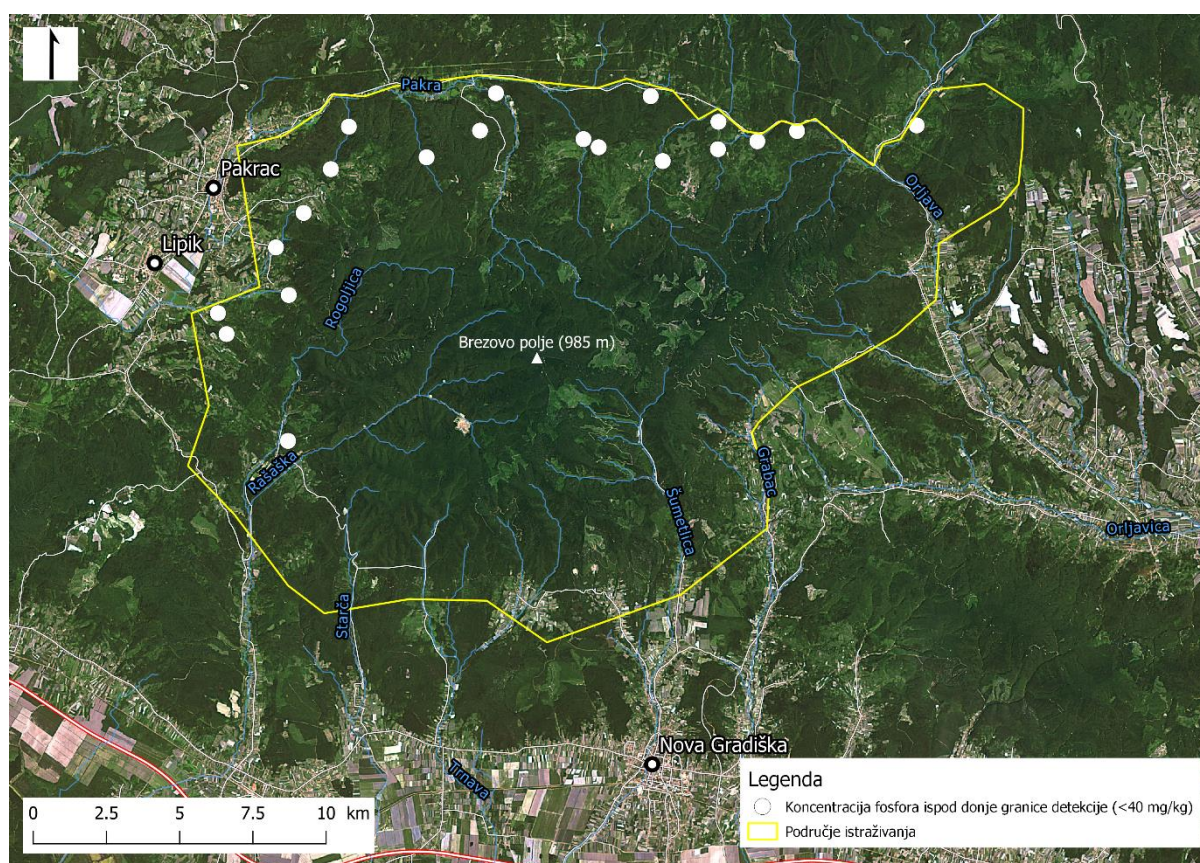
## 7.2. Anomalije

### 7.2.1. Fosfor

Iz varijacijske matrice je vidljivo da P ima visoku varijancu log-omjera sa svim promatranim elementima, među kojima najvišu sa Ca (1,91), Zr (1,44), Pb (1,32), Sr (1,34) i Th (1,33). Najnižu varijancu log-omjera pokazuje s Fe (0,72), Ti (0,74), V (0,74), Mn (0,74) i Sc (0,75). Niže vrijednosti varijance log-omjera s Fe, Ti, V i Mn i više s Zr, Pb i Th ukazuju na porijeklo prirodnog fosfora iz stijena bazičnog sastava.

Koncentracije P kontrolirane su mineralom apatitom, u pojedinim slučajevima i monacitom i ksenotimom. U klastičnim stijenama koncentracije P ovise o izvornim stijenama, a vrijedi pravilo da sitnozrnati klastične stijene sadrže više koncentracije P. Bazične magmatske stijene

također su bogatije P od kiselijih (**Koritniĝ, 1978**), što potvrđuju najviše varijance log-omjera s elementima karakterističnim za stijene kiselijeg sastava. Također treba napomenuti da su na istraživanom području koncentracije P ispod DGD prisutne sa zapadne i sjeverne strane Psunja, uglavnom u blizini naselja, u nizini i uz prometnice (**Sl. 65.**). Obzirom da iz terenskog dnevnika nije moguće uočiti obrazac koji bi ukazivao na posebnosti uzorkovanih lokacija, jedan od mogućih uzroka niskih koncentracija P u sedimentu je eutrofikacija, odnosno povećana količina algi zbog povećane količine nutrijenata koji dolaze iz antropogenih izvora, poput poljoprivrede ili otpadnih voda (**Keller, 2011**). U takvim uvjetima smanjuje se količina kisika u vodi, što pospješuje oslobađanje P iz sedimenta (**Yunhai i sur., 2014**). Drugi mogući uzrok može biti nizak pH vodotoka zbog organskih kiselina ili ispiranja tretiranog poljoprivrednog tla, pri čemu se P oslobađa iz sedimenta (**Li i sur., 2013**). Kako bi se procijenio utjecaj nabrojanih čimbenika na koncentracije P, svakako je potrebno provesti dodatna istraživanja.



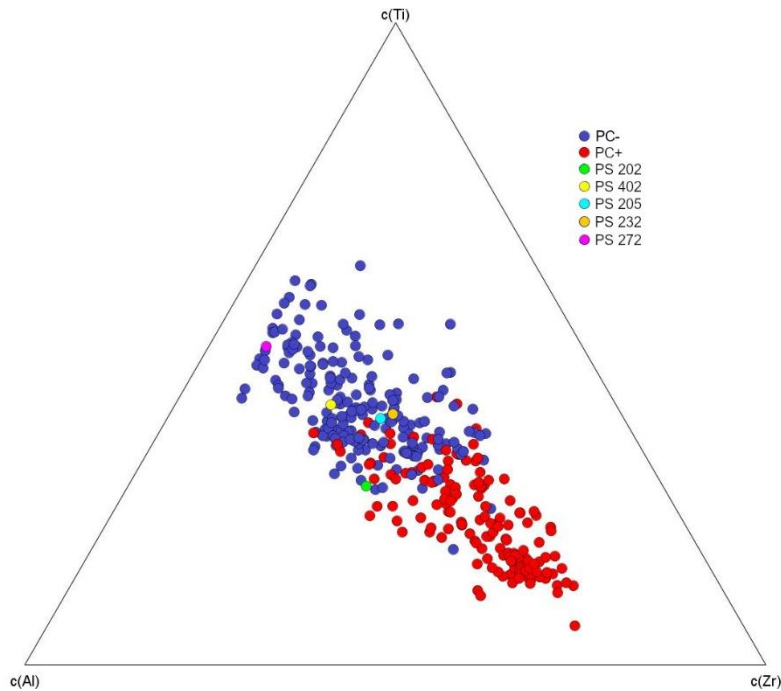
**Slika 65.** Prostorna raspodjela uzoraka u kojima je P ispod donje granice detekcije (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva (**Landsat Science, 2015**)).

### 7.2.2. Anomalni uzorci vodotočnog sedimenta i stijene koje izgrađuju drenažni bazen

Osnovna metodologija kojom su definirane anomalije temeljena je na multivarijatom pristupu. Drugim riječima, u obzir za dodatne analize uzeti su oni uzorci kod kojih nije anomalna

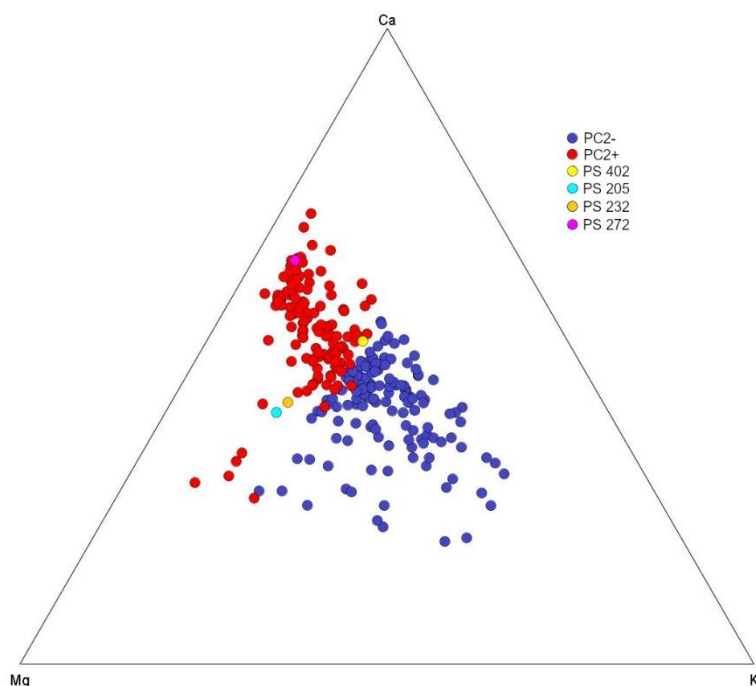
koncentracija samo jednog elementa (univarijatno), već se radi o anomalnoj koncentraciji unutar skupine odabranih elemenata (multivarijatno). Na taj način je metodom paralelnih dijagrama određeno 5 anomalnih uzoraka koji su dodatnim analizama detaljnije istraženi. Važno je naglasiti da su 2 anomalna uzorka određena na temelju kompozicijske analize koncentracija Cu, Ni, Co i Cr, odnosno elemenata asociranih sa stijenama bazičnijeg sastava, a 3 na temelju kompozicijske analize koncentracija Pb, La, Th, Nb i K, odnosno elemenata asociranih sa stijenama kiselijeg sastava. U prvom slučaju, kao anomalan je prepoznat uzorak PS 232 obzirom na koncentracije Cu, a djelomično i Co. Obzirom na koncentracije Ni, kao anomalni su prepoznati uzorci PS 205 i PS 202 (**Sl. 13.**). U slučaju drugog skupa elemenata kao anomalni su prepoznati uzorci PS 402 i PS 272 obzirom na koncentracije Pb. Uz Pb, uzorak PS 272 je prepoznat kao anomalan i obzirom na koncentracije Th, a PS 402 obzirom na koncentracije K (**Sl. 14.**).

U ternarnom dijagramu na **Slici 66.** su prikazani anomalni uzorci obzirom na dva elementa visoke varijance log-omjera koji su karakteristični za kisele ili bazične stijene (Ti i Zr) (**Sl. 8., Tab. 12. i 29.**), te konzervativni element (Al) (**Tab. 10. i 11.**). Uzorak PS 202 pripada skupini PC+, dok ostali anomalni uzorci pripadaju skupini PC-. Drugim riječima, uzorak PS 202 pripada skupini koju određuje proces trošenja stijena kiselijeg sastava, a ostali uzorci skupini koju određuje proces trošenja stijena bazičnijeg sastava. Ipak, obzirom na dijagram na **Slici 66.**, kao i niske apsolutne vrijednosti PC bodova, može se zaključiti da, osim uzorka PS 272, svi ostali predstavljaju miješani sediment.



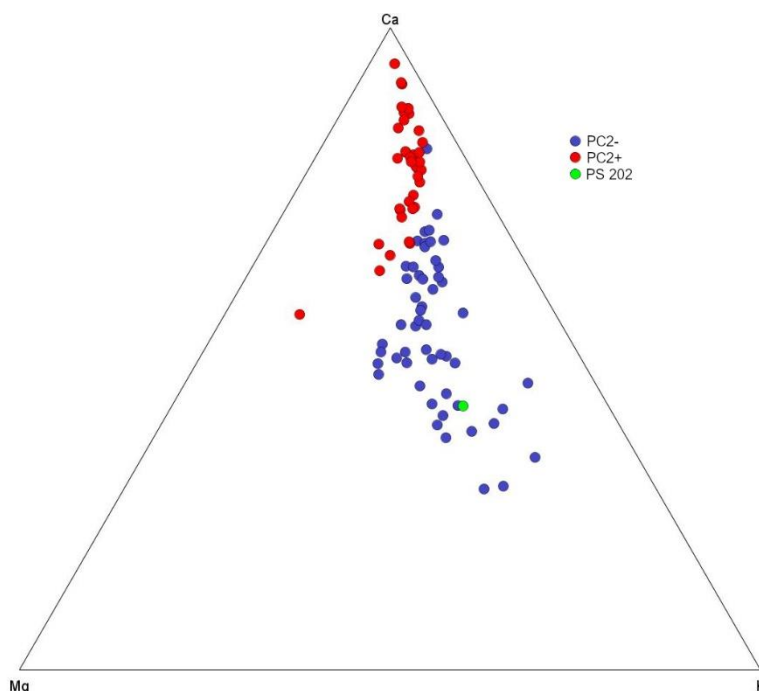
**Slika 66.** Prikaz uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije Ti, Zr i Al. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %. Podaci su također centrirani zbog niskih vrijednosti koncentracija Zr u odnosu na koncentracije Ti i Al (oznaka c).

Na **Slici 67.** i **68.** su u ternarnom dijagramu prikazani anomalni uzorci obzirom na najvarijabilnije glavne elemente, Ca, Mg i K (**Sl. 10., Tab. 13.**). Uzorci PS 205, PS 232, PS 272 i PS 402 pripadaju skupini PC1+, preciznije presjeku skupina PC1+ i PC2+ (**Sl. 67.**). Prema PC2 bodovima i položaju u dijagramu (**Sl. 67.**), može se zaključiti da uzorci PS 205, PS 232 i PS 402 predstavljaju relativno miješani sediment, s nešto dominantnijim utjecajem PC2+, dok PS 272 predstavlja slabo miješani sediment i za njega se može reći, obzirom na dosadašnju interpretaciju, kako u sebi sadrži trag trošenja psunjskog kristalina (pripadnost u okviru PC1+) i preciznije amfibolita i amfibolskih škriljavaca (pripadnost u okviru PC2+). Za preostale uzorke se može zaključiti kako ih zasigurno određuje trošenje psunjskog kristalina (pripadnost u okviru na PC1+), ali budući da se radi o miješanom sedimentu, nije moguće preciznije odrediti koje stijene psunjskog kristalina su trošenjem ostvarile dominantan utjecaj na njihov sastav.



**Slika 67.** Prikaz uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije Ca, Mg i K, u okviru skupine uzoraka određenih PC1+. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %.

Uzorak PS 202 pripada skupini PC1-, preciznije presjeku skupina PC1- i PC2- (**Sl. 68.**). Prema položaju u dijagramu i PC2- bodovima, može se zaključiti da uzorak PS 202 predstavlja relativno čist sediment obzirom na PC2- i PC2+. Stoga, prema dosadašnjoj interpretaciji, uzorak PS 202 dominantno određuje trošenje miocenskih klastita te psunjskih gnajseva i različitih škriljavaca. Iako ovaj drenažni bazen obuhvaća brdo koje je Rogoljicom odvojeno od Psunja (**Sl. 15.**), prema pripadnosti uzorka PS 202 PC2- skupini, može se pretpostaviti kako se radi o trošenju kemijski sličnih stijena prisutnim na Psunju.



**Slika 68.** Prikaz uzorka vodotočnog sedimenta PS 202 obzirom na koncentracije Ca, Mg i K, u okviru skupine uzoraka određenih PC1-. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %.

#### 7.2.2.1. Uzorak PS 232

Uz dosadašnju interpretaciju, visok udio amfibola, tinjčastog materijala i 14 Å minerala (najvjerojatnije klorita) (**Tab. 19.**) u uzorku PS 232 potvrđuju da se radi o miješanom sedimentu nastalom u procesu trošenja psunjskog kristalina. Da miocenski klastiti koje ovaj drenažni bazen mjestimično zahvaća (**Sl. 15.**) nisu značajno utjecali na kemijski sastav, potvrđuje i najniži udio karbonata (**Tab. 19.**).

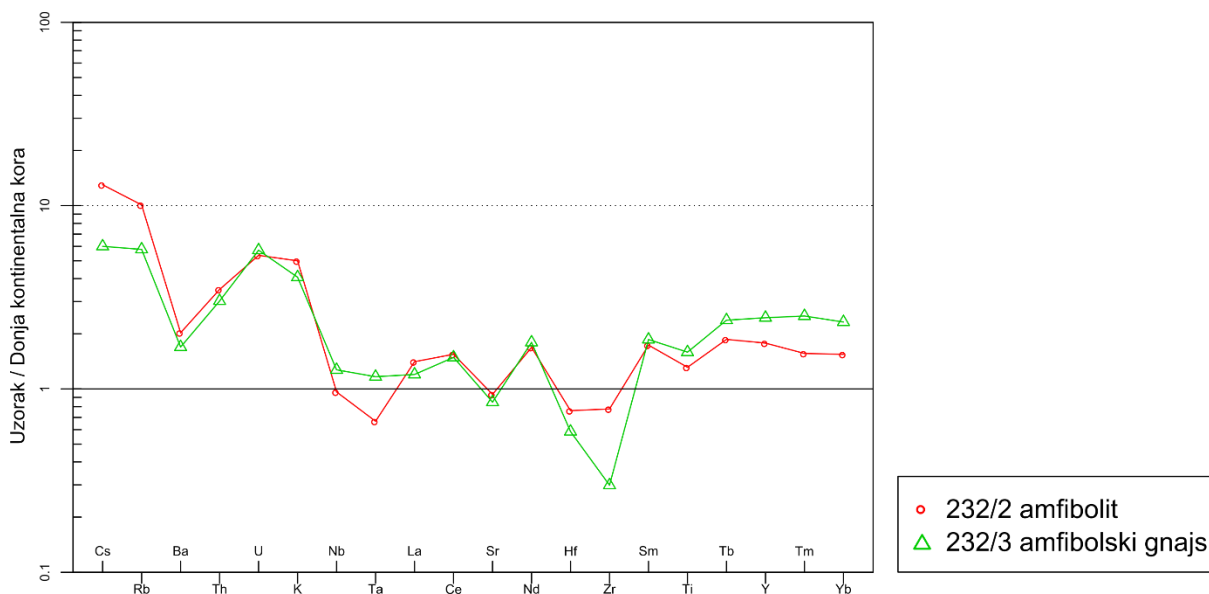
U drenažnom bazenu kojem odgovara ovaj uzorak, uzorkovane su i mikroskopski određene sljedeće stijene: granit (232/1) (**Sl. 33.**), amfibolit (232/2) (**Sl. 34.**), amfibolski gnajs (232/3) (**Sl. 35.**), amfibolski škriljavac (232/4) i retrogradno izmijenjeni gnajs (232/8) (**Sl. 36.**). Od nabrojanih stijena, u amfibolskom škriljavcu (PS 232/4) i amfibolitu (PS 232/2) je prisutna značajnija količina opâkih minerala u odnosu na amfibolski gnajs 232/3 ili gnajs 232/8. Pri tome valja napomenuti da se u gnajsu i amfibolskom gnajsu mogu primijetiti opâki minerali kvadratičnih presjeka (**Sl. 35.** i **Sl. 36.**), vjerojatno pirita čiji je postanak u ovim stijenama u tumaču za list Daruvar OGK SFRJ 1:100.000 (**Jamičić i sur., 1989**) vezan za hidrotermalne promjene. Također valja napomenuti da je u svim pregledanim uzorcima stijena ovog drenažnog bazena primijećena sosiritizacija (hidrotermalna alteracija plagioklasa). Od navedenih stijena koje izgrađuju drenažni bazen 232, na kemijski sastav su analizirani granit (232/1), amfibolit (232/2), gnajs (232/8) i amfibolski gnajs (232/3). Granit ima najniže



vrijednosti metala uzetih u obzir u analizi anomalnih vrijednosti (Cu, Co, Ni i Cr), što je i očekivano obzirom da se radi o kiseljoj magmatskoj stijeni. Nešto više vrijednosti pokazuje gnajs (232/8), a otprilike trostruko više vrijednosti pokazuju amfibolit (232/2) i amfibolski gnajs (232/3) (**Tab. 27.**).

Uzorak amfibolskog gnajsa 232/3 značajno se razlikuje od uzorka gnajsa 232/8. Uzorak 232/3 je za razliku od uzorka 232/8 bazičnog sastava (**Sl. 43.**), što se može uočiti i iz obrasca raspodjele REE (**Sl. 48.**). Također, uzorak 232/8 ima pozitivnu, a 232/3 negativnu Eu anomaliju. Razlike su primjetne i u koncentracijama drugih elemenata, posebice onima čije su povišene vrijednosti karakteristične za stijene bazičnijeg sastava poput MgO, MnO, TiO<sub>2</sub>, kao i Ti, Sc, V i Cr. Za primjer se mogu usporediti prosječne koncentracije MgO (**Carmichael, 1989**) za bazalt (6,44 %) i granit (0,24 %) s uzorcima 232/3 (4,58 %) i 232/8 (1,42 %).

Amfibolski gnajs (232/3) sličniji je uzorku amfibolita (232/2). Padaju vrlo blizu u dijagramima na **Slici 43.** i pokazuju sličan sadržaj REE i negativnu Eu anomaliju (**Sl. 48. i 50.**). Također, oba uzorka pokazuju vrlo sličan sadržaj nekompatibilnih elemenata (**Sl. 69.**).



**Slika 69.** Sadržaj nekompatibilnih elemenata u uzorcima stijena 232/2 i 232/3, normaliziranih na donju kontinentalnu koru, prema **Taylor i McLennan (1995)**.

Uzorak vodotočnog sedimenta PS 232 izdvojen je prvenstveno na temelju koncentracija Cu (**Sl. 13.**). Drugim riječima, ako se promatra odnos koncentracija Cu, Co, Ni i Cr u skupu svih uzoraka, tada je taj odnos u uzorku PS 232 anomalan i očituje se u povišenim koncentracijama Cu prema ostalim elementima skupa, odnosno Co, Ni i Cr. Te koncentracije nisu najviše u skupu svih uzoraka (**Prilog 1.**) koji su prikupljeni na istraživanom području, ali su multivarijatno istaknute. Prema tome, povišene koncentracije Cu u odnosu na Co, Ni i Cr mogu

biti rezultat nekog procesa koji nije u jednakoj mjeri utjecao i na Co, Ni i Cr. Obzirom da uzorak PS 232 predstavlja miješani sediment psunjskog kristalina, ne može se tvrditi da su te koncentracije rezultat procesa trošenja stijena jasno određene jednim od smjerova PC2. Stoga je vjerojatno da se radi o hidrotermalno jače izmijenjenim stijenama u odnosu na slične stijene psunjskog kristalina. Povišene koncentracije Cu u sedimentu drenažnih bazena Psunja **Braun i Dravec (1981)** tumače kao rezultat hidrotermalnih promjena u amfibolitima. Ukoliko je tome tako i ukoliko je u gnajsevima prisutan pirit hidrotermalnog postanka, tada su i amfibolit i gnajs u ovom drenažnom bazenu hidrotermalno izmijenjeni.

U uzorcima amfibolita 232/2 i amfibolskog gnajsa 232/3 su izmjerene relativno povišene koncentracije Pb i Cd (**Tab. 27.**). Povišene koncentracije Cd obično upućuju na sulfidnu mineralizaciju i tada su pozitivno korelirane s Pb, a posebno sa Zn (**Salminen i sur., 2005**). Korelacija Cd sa Zn u ovom slučaju nije značajna, ali jest sa Pb. Osim povišenih koncentracija Pb i Cd, jedino uzorkovani amfibolit pokazuje i jasno povišene koncentracije Zr, Hf i Se (**Tab. 27.**). Cirkonij i Hf vjerojatno potječu od cirkona u koji su ugrađeni. Mineral cirkon je vrlo rijedak u bazičnim magmatskim stijenama, no on ipak može biti iskristaliziran iz hidrotermalnih otopina u kasno-magmatskoj fazi iz magme zasićene fluidnom fazom (**Schaltegger, 2007**). Selenij je prisutan kao element u tragovima koji zamjenjuje S u čestim sulfidnim mineralima poput pirita, halkopirita, pirhotita i sfalerita (**Salminen i sur., 2005**).

Separacija minerala iz amfibolskog škriljavca nije polučila uspjeh u smislu da su separirani rudni minerali pa tako SEM-om isti nisu mogli biti analizirani na kemijski sastav (**Sl. 57.-59.**). Ipak, od 15 separiranih zrna, 6 su bili epidoti. Epidot je čest sekundaran mineral, a pojavljuje se i kao rezultat hidrotermalne alteracije različitih minerala, između ostalih i amfibola.

U konačnici, postoje određene sličnosti u kemijskom sastavu amfibolskog gnajsa (232/3) i amfibolita (232/2), što može ukazivati na donekle povezanu genezu. Još važnije za ovaj rad je da su oba tipa stijena najvjerojatnije u jednom trenutku bila izložena hidrotermalnim promjenama i sulfidnoj mineralizaciji koja je rezultirala povišenim koncentracijama Cu u odnosu na elemente promatranog skupa Co, Ni i Cr u sličnim stijenama, kao i povišenim koncentracijama Pb i Cd.

#### 7.2.2.2. Uzorak PS 205

Uzorak PS 205 izdvojen je kao anomalan uzorak obzirom na koncentracije Ni i Cr (**Sl. 13.**). Obzirom da pripada PC1+ skupini, radi se uzorku nastalom trošenjem ponajprije psunjskog

kristalina, dok se obzirom na pripadnost PC2 skupini i prema položaju u dijagramu na **Slici 67.** može zaključiti da se radi o miješanom sedimentu PC2+ i PC2-. Tome u prilog idu univarijantne vrijednosti koncentracija Ni i Cr koje nisu najviše i ne odskaku značajno od ostalih uzoraka (**Prilog 1.**). U uzorku PS 205 su utvrđeni kvarc, plagioklasi, amfiboli, tinjčasti materijal i 14 Å minerali (**Tab. 19.**). Prisutnost 14 Å minerala među kojima vjerojatno i klorita, vjerojatno je utjecala na sadržaj Mg, obzirom da ovaj uzorak u dijagramu Mg-K-Ca (**Sl. 67.**) pokazuje visok sadržaj Mg u odnosu na Ca i K. Prisutnost klorita bi trebala ukazivati na dominantan utjecaj trošenja filita ili zelenih škriljavaca, ali su u drenažnom bazenu kojem odgovara ovaj uzorak uzorkovane i mikroskopski određene jedino amfibolski škriljavac, gnajs, amfibolit i serpentinit (**Sl. 30.-34.**). Stoga porijeklo klorita u uzorku PS 205 iz drenažnog bazena potoka Vučjak, može biti iz serpentinita i/ili amfibolskih škriljavaca.

Uzorak serpentinita 205/11 koji je uzorkovan u ovom drenažnom bazenu sadrži daleko najviše koncentracije Ni (3.097,2 mg/kg), Cr (2.738 mg/kg), Co (137 mg/kg) i Cu (307,7 mg/kg) (**Tab. 27.**). Mineralna faza koja sadrži najviše Ni je olivin, no međutim u serpentinitu je to serpentinit koji je u procesu serpentinizacije nastao iz olivina. Glavna faza koja je nosilac Cr je kromit i magnetit bogat kromom (**Oze i sur., 2004**). Intenzivnim trošenjem ovakvih stijena nastaju lateritna Ni-Cr ležišta, iz kojih se vadi oko 40 % Ni na svijetu. Ovakva ležišta Unutrašnjih Dinarida su mezozojska (**Berger i sur., 2011**). Obzirom da u sklopu Geokemijskog atlasa tla (**Halamić i Miko, 2009**) nisu utvrđene povišene koncentracije nabrojanih elemenata na istraživanom području, za pretpostaviti je da tijelo serpentinita nije dovoljno veliko kako bi ostavilo trag trošenja u tlu. Dakako, atlas tla je regionalno istraživanje, te bi stoga bilo zanimljivo provesti dodatno istraživanje lokalnog karaktera, usmjereno ka drenažnom bazenu 205, ali i susjednim drenažnim bazenima.

U sklopu SEM analize iz serpentinita su separirana i na kemijski sastav analizirana zrna serpentina i kromita, uz jedno zrno ortopiroksena (**Sl. 52.-55.**). U serpentinu je utvrđen Ni te Cu i Zn. Treba također napomenuti da je kromit uvijek utvrđen u sklopu zrna serpentina. Obzirom da je u svakom uzorku analizirano i Fe, moguće je da je prisutan i magnetit koji obično dolazi u asocijaciji s olivinom (serpentinom), piroksenima i kromitom u serpentinitima (**Bermanec, 1999**).

Obzirom na navedeno, izvjesno je da je na sastav anomalnog uzorka PS 205 ponajprije utjecalo trošenje serpentinita.

### 7.2.2.3. Uzorak PS 202

Analizom glavnih komponenata utvrđeno je da uzorak PS 202 nosi pečat trošenja kiselijih varijeteta stijena, iako prema nižim apsolutnim vrijednostima PC bodova i **Slici 66.**, on realnije predstavlja miješani sediment. Osim toga, uzorak PS 202 pripada presjeku skupina PC1- i PC2- (**Sl. 68.**), što je ranije interpretirano kao pečat trošenja miocenskih klastita i psunjskih gnajseva i različitih škriljavaca. To je potvrđeno analizom mineralnog sastava ovog uzorka, gdje se nalazi značajnija količina tinčastog materijala, a amfiboli su prisutni u tragovima (**Tab. 19.**). Osim toga, to potvrđuje i udio karbonata koji potječe od miocenskih naslaga koje prekrivaju tinjčeve škriljavce.

Kao i uzorak PS 205, i uzorak PS 202 je izdvojen kao anomalan obzirom na koncentracije Ni i Cr (**Sl. 13.**). Uzorak vodotočnog sedimenta PS 202 ne pokazuje visoke apsolutne koncentracije Ni u odnosu na ostale uzorke (**Prilog 1.**), ali te koncentracije su povišene u odnosu na preostale elemente s kojima je promatran u kompoziciji, odnosno Co, Cu i Cr. Na području ovog drenažnog bazena, odnosno u području pritoke Rogoljice prije spajanja s Rašaškom u Sloboštinu, utvrđena je prisutnost tinjčevog škriljavca i miocenskih klastita, a na kemijski sastav je analiziran uzorak tinjčevog škriljavca 202/1. Ono po čemu se ovaj uzorak razlikuje od ostalih analiziranih uzoraka stijena (**Tab. 27.**) su osim visokih koncentracija SiO<sub>2</sub> (**Tab. 26., Sl. 43.**) visoke koncentracije Mo (1,65 mg/kg) i Li (29,4), kao i nekoliko puta više koncentracije Cs (3,5 mg/kg) i As (31 mg/kg). Prosječna koncentracija Mo za kisele magmatske stijene je 1,5 mg/kg (**Vinogradov, 1962**), od čega čak 80 % može biti sadržano u biotitu (**Salminen i sur., 2005**). Koncentracije Li i Cs su također tipične za kiselije varijetete stijena (30-70 mg/kg, odnosno 3-6 mg/kg). Li se uglavnom pojavljuje kao element u tragovima, a u slučaju uzorka 202/1 najvjerojatnije se radi o zamjeni K i Mg u biotitu i K-feldspatima. Cezij zamjenjuje K u tinjcima i K-feldspatima koji u sebi sadrže veći dio Cs u Zemljinoj kori (**Salminen i sur., 2005**). Najzanimljivije su koncentracije As. Prosjek za ukupnu Zemljinu koru iznosi 1 mg/kg, a najviše koncentracije As prisutne su u fosforitima (u prosjeku 20 mg/kg) (**Salminen i sur., 2005**). Dakle, radi se o izuzetno visokim koncentracijama As koje su najvjerojatnije rezultat hidrotermalne alteracije i pohrane u kristaliziranim sulfidima (**Salminen i sur., 2005**). Ovo je izuzetno značajan pronalazak obzirom da su mnogi autori već pisali o povišenim koncentracijama As u različitim medijima Panonskog bazena (primjerice **Halamić i Miko, 2009, Bašić, 2012, Oreščanin, 2013, i Ivanišević i Malvić, 2015**).

#### 7.2.2.4. Uzorak PS 272

Statistički, sastav uzorka PS 272 je rezultat trošenja stijena bazičnog sastava i u tom smislu ne predstavlja miješani sediment (**Sl. 66.**). Iz dijagrama na slici **Slici 67.** je jasna njegova pripadnost skupinama uzoraka PC1+ i PC2+. Prema dosadašnjoj interpretaciji, radi se o sedimentu nastalom procesom trošenja psunjskog kristalina, odnosno preciznije amfibolita i amfibolskih škriljavaca. To potvrđuje i mineralni sastav koji, između ostalog, sadrži značajniju količinu amfibola i odsutnost tinjčastog materijala.

Uzorak PS 272 izdvojen je na temelju koncentracija Pb, La, Th, Nb i K, asocijacije elemenata čije su prosječne koncentracije povišene u stijenama kiselijeg sastava. Ovaj uzorak pokazao se anomalnim obzirom na koncentracije Pb i Th (**Sl. 14.**). Univarijatno, koncentracije Pb i Th u uzorku PS 272 ne odskaku od koncentracija tih elemenata u drugim uzorcima (**Prilog 1.**), ali multivarijatno, u asocijaciji s elementima La, Nb i K, odskaku kao povišene. Kako uzorak PS 272 nije miješani sediment, odnosno jasno pripada skupinama PC1+ i PC2-, asocijacija elemenata Pb, La, Th, Nb i K je prepoznata kao anomalna u okviru uzoraka koji sadrže pečat trošenja dominantno bazičnih stijena, odnosno amfibolita i amfibolskih škriljavaca. U drenažnom bazenu koji odgovara ovom uzorku uzorkovan je jedino amfibolski škriljavac kojem je određen kemijski sastav za uzorke 272/1 i 272/2. Ovi su uzorci blisko pozicionirani u Harkerovim dijagramima (**Sl. 43.**). Uzorci 272/1 i 272/2 se nižim ukupnim sadržajem REE izdvajaju od ostalih uzoraka amfibolskih škriljavaca i amfibolita, i sadrže pozitivnu Eu anomaliju (**Sl. 50.**). Taj sadržaj je tek nešto viši nego kod serpentinita. Osim toga, koncentracije Sn (0,4 mg/kg, odnosno 0,3 mg/kg) i P (390 mg/kg, odnosno 360 mg/kg) su tipične za ultrabazične stijene za koje **Mielke (1979)** navodi prosječne vrijednosti do 0,5 mg/kg (Sn) i 220 mg/kg (P).

Uzorci 272/1 i 272/2 pokazuju relativno visok sadržaj Sr (**Sl. 46.**) što može biti povezano s hidrotermalnim promjenama ili pegmatitima (**Salminen i sur., 2005**). Iako su pegmatiti na površini prisutni tik uz drenažni bazen 272 (**Sl. 15.**), vjerojatnije je da su koncentracije Sr u uzorcima stijena povišene zbog hidrotermalnih promjena. Tome u prilog ide veća količina opâkih minerala u mikroskopskim preparatima, kao i detektirana sosiritizacija i sericitizacija (**Sl. 37. i 38.**). Tada su također i relativno povišene koncentracije Pb i Th u vodotočnom sedimentu povišene zbog hidrotermalnih promjena u amfibolskom škriljavcu, koje su obogatile amfibolske škriljavce s Pb i Th u odnosu na La, Nb i K. Drugim riječima, uzorak PS 272 prepoznat je kao anomalan u okviru uzoraka koje određuje proces trošenja stijena bazičnog

sastava, zbog relativno povišenih koncentracija Pb i Th koje nisu tipične za takve stijene, ali mogu biti rezultat hidrotermalnih promjena.

#### 7.2.2.5. Uzorak PS 402

Uzorak PS 402 označen je kao anomalan po istom principu kao i uzorak PS 272, ali na temelju povišenih koncentracija Pb i K. Kao i kod uzorka PS 272, koncentracije ovih elemenata univarijatno ne odskakuju od ostalih uzoraka (**Prilog 1.**). Ovaj uzorak pripada skupini PC+ (**Sl. 66.**), dakle sedimentu na čiji je sastav većinom utjecalo trošenje stijena bazičnijeg sastava. Osim toga, iako uzorak PS 402 pripada PC1+ skupini uzoraka, prema visokom sadržaju karbonata (**Tab. 19.**) može se smatrati da predstavlja miješani sediment obzirom na PC1+ i PC1-. Također, obzirom na položaj u dijagramu na **Slici 67.** može se smatrati da predstavlja miješani sediment i obzirom na PC2- i PC2+. Da se radi o ovako miješanom sedimentu potvrđuje i mineralni sastav uzorka PS 402 u kojem su prisutni amfiboli, tinjčasti materijal i 7 Å minerali (**Tab. 19.**).

Od stijena koje izgrađuju ovaj drenažni bazen na kemijski sastav su analizirani uzorci amfibolskog (402/5 i 402/9) i tinjčevog škriljavca (402/12). Iako je u svim mikroskopskim preparatima prisutna sositizacija (**Sl. 39-41.**), u amfibolskom (402/9) i tinjčevom škriljavcu (402/12) je prisutna značajnija količina opâkih minerala, a mogu se primijetiti i kvadratni mineralni presjeci piritu u uzorku tinjčevog škriljavca 402/12 (**Sl. 41.**). Obzirom na to, jasno je da svi amfibolski škriljavci nisu podjednako obogaćeni opâkim mineralima. Tome u prilog idu i više koncentracije Tb i Sr, te niže Rb i K u uzorku 402/9 u odnosu na uzorak 402/5 (**Sl. 46.**). Ovdje valja ponoviti da su i kod uzorka 272/1 i 272/2 visoke koncentracije Sr interpretirane kao mogući rezultat hidrotermalnih promjena. Osim navedenog, u Harkerovim dijagramima (**Sl. 43.**) je vidljivo kako uzorci 402/5 i 402/9 imaju podjednak sadržaj SiO<sub>2</sub>, ali poprilično različite koncentracije ostalih oksida, što može ukazivati na promjene kojima nisu bili zahvaćeni u istoj mjeri. Kako je u uzorku tinjčevog škriljavca 402/12 SEM analizom utvrđena prisutnost mnoštva piritu (**Sl. 60. i 61.**), vrlo je vjerojatno da su i amfibolski škriljavac i tinjčev škriljavac istovremeno bili izloženi hidrotermalnim promjenama uslijed kojih su iskristalizirali sulfidi poput piritu. To potvrđuje i relativno visok udio sumpora u uzorcima 402/9 i 402/12 (**Tab. 26.**). Pirit u metamorfnim stijenama najčešće nastaje u kontaktnim zonama (**Bermanec, 1999**), što je i ovdje moguće slučaj.

Tinjčev škriljavac 402/12 od svih analiziranih uzoraka ovog drenažnog bazena pokazuje najviše koncentracije K<sub>2</sub>O (4,19 %) (**Tab. 26.**), a amfibolski škriljavac 402/9 najniže (0,98 %). Također, uzorak 402/9 sadrži niže koncentracije kalija od uzorka 402/5 koji nije značajnije

hidrotermalno izmijenjen. Moguće je da su hidrotermalne promjene utjecale na sadržaj K u amfibolitima i amfibolskim škriljavcima, dok K u tinjčevom škriljavcu potječe uglavnom iz tinjčastog materijala te hidrotermalnim promjenama njegov udio nije značajnije promijenjen. Obzirom na to i povišeni K je u anomalnom uzorku PS 402 rezultat dominantnog utjecaja trošenja tinjčevog škriljavca.

Amfibolski škriljavac (402/5) osim prema koncentracijama CaO (11,2 %) i LOI (4,4 %) (**Tab. 26.**) ne odskaače od drugih uzoraka. Veći dio kalcija vjerojatno dolazi od sekundarnog kalcita koji ispunjava pukotine u ovoj stijeni (**Sl. 39.**). Tinjčev škriljavac pokazuje izrazito visoku koncentraciju Ba (0,93 %) (**Tab. 28.**) analiziranu XRF-om (ona analizirana ICP metodom je vrlo niska i iznosi 27 mg/kg). Koncentracija Ba vjerojatno potječe iz barita koji nije mogao biti otopljen u pripremi uzorka za ICP analizu zbog slabe topivosti u kiselinama (**Potts i Robinson, 2003**). Tinjčev škriljavac također pokazuje visoke koncentracije Ag (133 mg/kg), W (2,5 mg/kg) i Tl (2,57 mg/kg) (**Tab. 28.**). Ag i Tl su halkofilni elementi te stoga i oni najvjerojatnije dolaze kao elementi u tragovima u sastavu sulfida. Tinjci mogu biti značajno obogaćeni W (**Salminen i sur., 2005**), pa su koncentracije W vjerojatno rezultat njihove prisutnosti. U konačnici se može zaključiti kako su povišene koncentracije Pb u anomalnom uzorku PS 402 vjerojatno rezultat dominantnog utjecaja trošenja hidrotermalno izmijenjenih stijena, a ponajprije tinjčevog škriljavca.

#### 7.2.2.6. CEC

Kako je u ranijim poglavljima prikazano, a pokazalo se i kroz interpretaciju trendova, na CEC analizirane frakcije utječe prije svega mineralni sastav, a tek zatim i količina organske tvari i koncentracija željezovih (oksi)hidroksida. Od nabrojanih parametara jedino udio organske tvari ne zavisi o trošenoj stijeni, već o zastupljenosti i vrsti biljnog pokrivača. Osim toga, neizravno na CEC mogu utjecati i parametri poput nagiba padina koji utječu na intenzitet ispiranja tla, kao i na energiju vodotoka, ili pak različite vrste organizama i slično. Broj parametara koji izravno i neizravno utječe na CEC je velik, što ovaj sustav čini izrazito kompleksnim i vrlo je teško sve parametre uzeti u obzir i suditi o pojedinačnom utjecaju. Ipak, mogu se izvući djelomični zaključci i biti korisni kao primjeri povezanosti ili nepovezanosti određenih parametara.

Što se tiče anomalnih uzoraka, najviše CEC vrijednosti sadrži uzorak PS 232 (**Tab. 23.** i **Sl. 24.**), a slijede ga uzorci PS 202, PS 205 i PS 272 te, na kraju, uzorak PS 402. Budući da je područje anomalnih drenažnih bazena podjednako pošumljeno i morfološki slično, ulaz

organske tvari u vodene tokove trebao bi biti podjednak, što je u određenoj mjeri i potvrđeno budući se vrijednosti mnogo manje razlikuju nego što je to kod skupina koje opisuju trendove.

Uzorak PS 232 pokazuje najviše koncentracije organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**) i vrlo visoke koncentracije ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**). Osim od uzorka PS 402, uzorak PS 232 se granulometrijskim sastavom ne razlikuje mnogo od preostalih uzoraka (**Sl. 23.**). Riječ je granulometrijskoj analizi s uključenim sonikatorom. Bez uključenog sonikatora razlike u krivuljama su mnogo veće, ali one vjerojatno potječu od čestica slijepljenih Fe (oksi)hidroksidima (**Mehra i Jackson, 1960**). Uzorak PS 232 sadrži visok udio tinjčastog materijala (**Tab. 19.**), kojeg čine minerali poput, primjerice, ilita, muskovita i flogopita.

S nešto nižim CEC vrijednostima, uzorak PS 202 slijedi uzorak PS 232. Iako ne pokazuje visok udio organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**), sadrži najviši udio ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**), tako da je možda riječ o svojevrsnoj kompenzaciji u vrijednostima parametara koji utječu na CEC u odnosu na PS 232. I ovaj uzorak sadrži vrlo visok udio tinjčastog materijala (**Tab. 19.**), ali uz to sadrži i K-feldspate.

S nešto nižim vrijednostima CEC-a, iza uzorka PS 202 slijedi uzorak PS 205. Ovaj uzorak sadrži tinjčasti materijal (**Tab. 19.**), kao i nešto niže koncentracije organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**) i ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**) od uzorka PS 232.

Iza uzorka PS 205, s nešto nižim CEC vrijednostima slijedi uzorak PS 272. Ovaj uzorak sličnih je koncentracija organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**) kao i uzorak PS 202, a prema udjelu ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**) je najsiromašniji od svih anomalnih uzoraka. U ovom uzorku tinjčasti materijal nije prisutan (**Tab. 19.**).

Posljednji uzorak prema CEC vrijednostima je uzorak PS 402 koji pokazuje i najniže vrijednosti organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**) i uz uzorak PS 272 najniže vrijednosti ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**). Iako je u mineralnom sastavu ovog uzorka prisutan tinjčasti materijal (**Tab. 19.**), nije značajno utjecao na CEC. Razlog tomu mogu biti niske vrijednosti organske tvari (**Tab. 20.** i **Sl. 21.**) i ditionit topivog željeza (**Tab. 21., Sl. 22.**) te krupnija granulometrijska frakcija (**Sl. 23.**).

U konačnici se može zaključiti da uzorci najviših vrijednosti CEC-a sadrže najveću količinu tinjčastog materijala i visoke vrijednosti organske tvari ili ditionit topivog željeza (PS 232 i PS 202). Uzorci najnižih vrijednosti CEC-a sadrže manje tinjčastog materijala i najniže koncentracije ditionit topivog željeza i organske tvari (PS 272 i PS 402). Prema tome može se



zaključiti da na CEC primarno utječe mineralni sastav (tinjčasti materijal), a razliku može činiti i udio organske tvari i Fe (oksi)hidroksida ukoliko se, primjerice, radi o uzorcima sličnog mineralnog sastava.

### 7.2.3. Radionuklidi

U sklopu statističke analize radionuklida provedena je provjera zavisnosti aktiviteta radionuklida u sedimentu o aktivitetu radionuklida u vodi. Rezultati regresijske analize nisu prikazani u sklopu rada, jer niti jedan model nije bio statistički značajan. Razlozi su vrlo vjerojatno statističke prirode i odnose se na malen broj uzoraka ( $n=17$ ) i aktivitet ispod DGD u velikom broju mjerenja.

Univarijatno anomalne vrijednosti aktiviteta (**Sl. 27.**) prisutne su kod  $^{238}\text{U}$  (PS 72, Drijenski potok),  $^{226}\text{Ra}$  (PS 72, Drijenski potok) i  $^{134}\text{Cs}$  (PS 328, Rijeka) u sedimentu te  $^{226}\text{Ra}$  (PS 362, Strmački potok; PS 340, PS 341, Rikavica),  $^{232}\text{Th}$  i  $^{228}\text{Ra}$  (PS 373, Gradinski potok),  $^{137}\text{Cs}$  (PS 278, Zovički potok) i  $^{134}\text{Cs}$  (PS 373, Gradinski potok) u vodi. Ovdje valja napomenuti da niti jedan izmjereni aktivitet zakonski ne predstavlja opasnost po okoliš (**Council Directive 2013/59/EURATOM, 2013**).

Multivarijatno anomalne koncentracije Th (**Sl. 25.**) tražene su u asocijaciji elemenata s kojima je Th pozitivno koreliran: K, La, Ba, Nb i Zr (**Tab. 11.**). Obzirom na takvu asocijaciju elemenata, kao anomalan je istaknut uzorak PS 272. Uzorak PS 272 pripada PC- skupini uzoraka, odnosno primarno je rezultat trošenja bazičnih magmatskih stijena. Uzorci PS 328 i PS 334 također pripadaju skupini PC- skupini uzoraka, a sva 3 uzorka pripadaju presjeku PC1+ i PC2+. Prema tome, riječ je o sedimentu ponajprije nastalom trošenjem amfibolita i amfibolskih škriljavaca, iako ne treba isključiti starije miocenske klastite lokalnog porijekla koji također pripadaju PC- i PC1+ skupinama (**Sl. 9.** i **Sl. 10.**). To je posebno važno obzirom da **Braun i Dravec (1981)** navode niske razine radioaktivnosti amfibolita. Anomalnim uzorcima PS 272, PS 328 i PS 334 odgovaraju drenažni bazeni s južne strane Pšunja (Džakin i Jezerski, kao i potok Rijeka) koji međusobno graniče. Prema OGK SFRJ 1:100.000 list Daruvar (**Jamičić, 1989**), u drenažnom bazenu 334 utvrđene su pegmatitske stijene, a budući da se taj bazen nalazi između bazena 272 i 328, moguće je da se pegmatitsko tijelo rasprostire i ispod površine. Torij se može nalaziti u pegmatitima u sklopu, primjerice, minerala alanita, iako nije tako značajno koncentriran u nekompatibilnoj pegmatitskoj fazi, poput U. Torij također može biti značajnije prisutan kao element u tragovima u mineralima cirkonu, sfenu, epidotu, uraninitu, alanitu i apatitu (**Salminen i sur., 2005**).

Anomalni uzorci su obzirom na koncentracije U (**Sl. 26.**) također određeni na temelju asocijacije elemenata s kojima je on pozitivno koreliran: K, Th, La, Y i Sc, (**Tab. 11.**). Obzirom na takvu asocijaciju, kao anomalni su određeni uzorci PS 72, PS 175 i PS 409. Uzorke PS 72 i PS 175 određuje trošenje stijena kiselijeg sastava, dok uzorak PS 409 ukazuje na relativno miješani sediment s blago dominantnim utjecajem trošenja stijena kiselijeg sastava. Osim toga, uzorci PS 72 i PS 175 pripadaju presjeku skupina PC1- i PC2+, a PS 409 presjeku skupina PC1+ i PC2-. Uzorak PS 409 prema vrijednostima PC1 i PC2 bodova predstavlja relativno miješani sediment. Presjek skupina PC1- i PC2+ ukazuje na porijeklo uzoraka PS 72 i PS 175 ponajprije iz miocenskih klastita i stijena bazičnijeg sastava koje izgrađuju psunjski kristalin. Presjek skupina PC1+ i PC2- ukazuje da je porijeklo materijala u uzorku PS 409 prije svega iz psunjskog kristalina, što je i očekivano obzirom na pripadnost PC- skupini uzoraka.

Povišeni aktivitet  $^{238}\text{U}$  od 108 Bq/kg i  $^{235}\text{U}$  od 4,72 Bq/kg podudara se s nalazima za multivarijatno anomalne koncentracije U u uzorku vodotočnog sedimenta PS 72. Uzorak PS 72 dominantno određuje trošenje stijena kiselijeg sastava (PC+) ili, preciznije, miocenskih klastita i manjim dijelom amfibolita i amfibolskih škriljavaca (presjek PC1- i PC2+). Relativno niže koncentracije organske tvari i ditionit topivog željeza u skupinama uzoraka kojima pripada uzorak PS 72 (**Tab. 15. i 16., Sl. 16. i 17.**), a koje bi mogle utjecati na povišene koncentracije U, mogu značiti da koncentracije U potječu od određene mineralizacije u stijenama. Na temelju provedenih analiza nije moguće preciznije zaključivati o porijeklu U, ali treba napomenuti istraživanje **Braun i Dravec (1981)** u kojem autori predlažu da bi područje sjeverno od Brezova polja, što je relativno blizu drenažnog bazena 72, trebalo dodatno istražiti.

## 8. ZAKLJUČCI

Ovaj rad temelji se na hipotezi o prisutnosti geogenih geokemijskih trendova i anomalija u vodotočnom sedimentu Psunja. Velik broj analiziranih uzoraka omogućio je multivarijatnu statističku analizu koja promatra odnose među varijablama simultano, dakle istovremeno uzimajući u obzir sve varijable i sve uzorke. Kako se takva analiza temelji na varijabilnosti skupa podataka, poželjno je prepoznati odnose koji su odgovorni za najveći udio varijance unutar skupa podataka. U miješanom sedimentu takvi su odnosi manje izraženi, što može predstavljati problem za njihovu detekciju i interpretaciju. Korištene statističke metode obrade kompozicijskih podataka kakve predstavljaju geokemijski podaci, pokazale su kako bez obzira što je to miješani sediment, mogu u njemu prepoznati razlike u odnosima koncentracija elemenata, te kao takve biti korisne u geokemijskim istraživanjima. Slijedom navedenog, postavljene hipoteze su potvrđene, a vodotočni sediment se pokazao kao koristan i reprezentativan medij uzorkovanja.

Analiza glavnih komponenata na temelju najvarijabilnijih elemenata, čije povišene koncentracije ukazuju bilo na stijene kiselijeg, ili bazičnijeg sastava, pokazala je kako se najveći dio varijabilnosti skupa podataka može objasniti procesom trošenja upravo takvih stijena. Pri tome je sediment nastao trošenjem stijena bazičnijeg sastava okarakteriziran povišenim koncentracijama Ti, Mg, Sc, V i Cr, dok je sediment nastao trošenjem stijena kiselijeg sastava okarakteriziran povišenim koncentracijama Zr, La, Nb, K, Th i Pb. Prostorno, metamorfna jezgra Psunja i stariji miocenski klastiti lokalnog porijekla s njegove južne strane pripadaju stijenama bazičnijeg sastava, a graniti, granitoidi i mlađi miocenski klastiti koji okružuju Psunj sa njegove zapadne, sjeverne i istočne strane stijena kiselijeg sastava.

Analiza glavnih komponenata na temelju glavnih elemenata pokazala je kako je varijabilnost njihovih koncentracija rezultat procesa trošenja stijena koji, gotovo u potpunosti, definiraju prve dvije komponentne osi. Prva komponentna os određuje proces trošenja miocenskih klastita s jedne strane (prva skupina uzoraka), i proces trošenja psunjskog kristalina s druge strane (druga skupina uzoraka). Prvu skupinu uzoraka opisuju odnosi koncentracija u kojima su povišene one Mg, Fe i Ti, a drugu odnosi u kojima su povišene koncentracije K i Ca. Relativno povišene koncentracije Mg, Fe i Ti kod prve skupine mogu se povezati s mineralnim sastavom u smislu prisutnosti amfibola i 14 Å minerala, najvjerojatnije klorita. Relativno povišeni K u drugoj skupini se može povezati s većim udjelom tinjčastog materijala, dok je relativno povišeni Ca vezan uz karbonate. Druga komponentna os određuje proces trošenja psunjskog kristalina.

S jedne strane amfibolita i amfibolskih škriljavaca (treća skupina) i s druge strane gnajseva i različitih škriljavaca (četvrta skupina). Treću skupinu uzoraka opisuju odnosi koncentracija u kojima su povišeni Ca, Mg, Fe i Ti, a četvrtu skupinu odnosi u kojima su povišeni K, Al i Na. Relativno povišene koncentracije Ca, Mg, Fe i Ti kod treće skupine mogu se povezati s prisutnošću amfibola, Ca-plagioklasa i Fe (oksi)hidroksida, a relativno povišene koncentracije K i Na s prisutnošću tinjčastog materijala, odnosno Na-plagioklasa. Prostorna raspodjela uzoraka ukazuje na veću zastupljenost uzoraka treće skupine s južne, a četvrte sa sjeverne strane Pšunja.

Kako su međusobne razlike prve i druge, te treće i četvrte skupine razjašnjene, i kako je postotak objašnjene varijabilnosti prve komponentne osi nešto veći, konstruirani su modeli trendova prijelaza iz treće u četvrtu skupinu. Pri tome prvi model uzima u obzir samo one uzorke koji su sadržani unutar prve skupine, dok drugi model uzima u obzir samo one uzorke koji su sadržani u drugoj skupini. Budući da je najveća količina informacije sadržana u odnosima koncentracija najvarijabilnijih elemenata, modeli trendova su konstruirani na temelju Ca, Mg i K. Pokazalo se da prvi trend prijelaza ponajviše kontroliraju koncentracije Ca, dok je omjer Mg i K konstantan, a drugi koncentracije K uz male promjene u omjeru Mg i Ca. Drugim riječima, kad je sastav vodotočnog sedimenta odraz trošenja dominantno miocenskih klastita (visok sadržaj karbonata), tada je utjecaj trošenja pšunjskog kristalina najbolje procijeniti po razlici u sadržaju Ca, odnosno udjelu amfibola i Ca-plagioklasa. Isto tako, kad je sastav vodotočnog sedimenta odraz trošenja dominantno pšunjskog kristalina, utjecaj trošenja miocenskih klastita je najbolje procijeniti po razlici u sadržaju K, odnosno udjelu tinjčastog materijala.

Opisane skupine uzoraka i trendovi prijelaza među njima pridonijeli su povezivanju kemijskog sastava vodotočnog sedimenta i procesa trošenja stijena prilikom kojeg isti nastaje. Neposredni se doprinos očituje u poznavanju litološke raznolikosti Pšunja, a definirani modeli trendova mogu se primijeniti pri procjeni utjecaja trošenja pojedinih vrsta stijena na promatrani uzorak vodotočnog sedimenta, a samim time i procjeni zastupljenosti pojedinih vrsta stijena u odgovarajućem drenažnom bazenu.

Kako je najveći dio varijabilnosti u odnosima koncentracija unutar skupa svih promatranih elemenata rezultat procesa trošenja stijena kiselijeg, odnosno bazičnijeg sastava, tako su multivarijatno anomalne koncentracije u vodotočnom sedimentu promatrane obzirom na elemente čije su povišene koncentracije rezultat trošenja stijena bazičnijeg (Cu, Ni, Co i Cr), odnosno kiselijeg (Pb, La, Th, Nb i K) sastava. Uzorci koji su istaknuti kao anomalni, pokazali

su se kao vrijedan vodič u pronalasku hidrotermalno izmijenjenih stijena koje svojim kemijskim sastavom značajno odskakuju od njima petrološki sličnih, ali i ostalih prisutnih stijena na promatranom području. Naime, bez obzira na miješani sediment, odnosi koncentracija promatranog skupa elemenata koji odstupaju od prosjeka su primjenom odgovarajućih statističkih metoda uspjeli biti detektirani. Anomalni uzorci su istaknuli drenažne bazene u kojima su otkrivene stijene koje odskakuju svojim kemijskim sastavom. Tako su detektirani amfibolit i gnajs vrlo visokih koncentracija Pb (42 mg/kg, odnosno 27 mg/kg) i Cd (0,98 mg/kg, odnosno 0,8 mg/kg), serpentinit vrlo visokih koncentracija Ni (3097 mg/kg) i Cr (2738 mg/kg), tinjčev škrljavac vrlo visokih koncentracija As (31 mg/kg) te tinjčev škrljavac vrlo visokih koncentracija Ag (133 mg/kg), W (2,5 mg/kg), Tl (2,57 mg/kg) i Ba (0,93 %).

Primijenjenom analizom anomalnih vrijednosti detektirane su stijene koje sadrže vrlo visoke koncentracije pojedinih elemenata, što čini izravan doprinos geološkom poznavanju Pšunja, ali i pruža temelj budućim istraživanjima. Slijedom toga, pokazalo se kako i miješani sediment čuva informaciju koja može biti dobro iskorištena u pronalasku specifičnih varijeteta stijena i eventualnih rudnih pojava.

Udio organske tvari u analiziranim uzorcima vodotočnog sedimenta ovisi o prekrivenosti područja istraživanja šumom. Osim toga, zaključeno je kako pšunjski kristalin predstavlja bogatiji izvor Fe (oksi)hidroksida u odnosu na prisutne klastite, dok su u sklopu kristalina veći izvor Fe (oksi)hidroksida gnajsevi i različiti škrljavci u odnosu na amfibolite i amfibolske škrljavce. Također, pokazalo se da je udio glinovite komponente pozitivno koreliran s udjelom tinjčastog materijala koji predstavlja sastavnicu vodotočnog sedimenta s najvećim utjecajem na kapacitet kationske zamjene uzoraka.

U sklopu analize radionuklida u vodi i vodotočnom sedimentu nisu ustanovljeni aktiviteti opasni po okoliš prema standardima Europske Unije. Također, u sklopu analize U i Th nije bilo mogućnosti za precizno definiranje porijekla multivarijatnih anomalija, jer nisu analizirane stijene drenažnih bazena kojima odgovaraju anomalni uzorci. Ipak, može se zaključiti da se u prostornom smislu pojedini rezultati djelomično podudaraju s rezultatima **Braun i Dravec (1981)** koji navode moguću mineralizaciju uranom na sjevernoj strani Pšunja.

## 9. NERIJEŠENA I NOVOOTVORENA PITANJA

Hipoteze na kojima se temeljio ovaj rad su potvrđene, ali su za njihovu potpuniju interpretaciju neophodna dodatna istraživanja. U svrhu potpunije interpretacije trendova potrebno je provesti analizu minerala glina u reprezentativnim uzorcima koji predstavljaju skupine. Ti rezultati omogućili bi točniju interpretaciju porijekla različitih skupina uzoraka i precizniju odredbu minerala koji najviše utječu na kapacitet kationske zamjene.

U okviru anomalija prije svega se otvara pitanje zašto isti element čiji je sadržaj povišen u stijeni nije povišen i u sedimentu? Kako bi se došlo do odgovora potrebno je preciznije odrediti anomaliju u smislu minerala koji je njen nosilac. Osim ovog pitanja otvara se i pitanje mjere u kojoj je pojedina stijena hidrotermalno izmijenjena i zašto je tomu tako, a također i u kojoj su mjeri hidrotermalne promjene u stijenama genetski povezane, budući da su njima zahvaćeni različiti varijeteti stijena?

Povišene koncentracije As rezultat su trošenja tinjčevog škriljavca u drenažnom bazenu koji zahvaća brdo potokom Rogoljicom odvojeno od Psunja. Obzirom na brojna istraživanja koja spominju povišene koncentracije As u raznim medijima uzorkovanja u Panonskom bazenu, vrlo je važno da se utvrde minerali koji su nosioci As u toj stijeni te da se opiše topivost tih minerala u određenim uvjetima u okolišu kako bi se utvrdila biodostupnost As.

Kako su u drenažnom bazenu koji odgovara uzorku PS 205 pronađeni serpentiniti izrazito visokih koncentracija Ni, Cr, Co i Cu, korisno bi bilo utvrditi točne lokacije i volumen serpentinitnih tijela na Psunju.

Prema prikupljenim rezultatima nije bilo moguće nedvosmisleno dokazati porijeklo anomalnih koncentracija Th i U, iako postoje naznake o mineralizaciji U na sjevernoj strani Psunja, najvjerojatnije vezanoj za miocenske klastite. Stoga bi za konačan odgovor na navedenom području bilo potrebno provesti istraživanje usmjereno na uranij u miocenskim klastitima.

U sklopu istraživanja utvrđeno je postojanje amfibolita i amfibolskih škriljavaca značajno različitog kemijskog sastava. Kako bi se tome utvrdili razlozi, neophodno je, uz kemijsku, provesti i detaljniju mineraloško-petrografsku analizu i utvrditi kemizam minerala na većem broju uzoraka.

## POPIS LITERATURE

Abzalov, M. (2016): Applied Mining Geology. Springer, 447 str., Switzerland.

ACME Labs (2015): 2015 Schedule of Services and Fees. Bureau Veritas Minerals, Vancouver.

ACME Labs (2017): 2017 Schedule of Services and Fees. Bureau Veritas Minerals, Vancouver.

Adams, F. (2005): X-Ray absorption and diffraction. U: Worsfold, P., Townshend, A i Poole, C. (ur.): Encyclopedia of analytical science, 2<sup>nd</sup> edition. Elsevier, 365-378, Amsterdam.

Aitchison, J. (1981): A new approach to null correlations of proportions. *Mathematical Geology*, 13, 2, 175–189.

Aitchison, J. (1982): The statistical analysis of compositional data (with discussion). *Journal of the Royal Statistical Society, Series B (Statistical Methodology)*, 44, 2, 139–177.

Aitchison, J. (1983): Principal component analysis of compositional data. *Biometrika*, 70, 1, 57–65.

Aitchison, J. (1984) Reducing the dimensionality of compositional data sets. *Mathematical Geology*, 16, 6, 617–636.

Aitchison, J. (1986): *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Monographs on Statistics and Applied Probability. Chapman & Hall, 416 str., London.

Aitchison, J. (1997): The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis is simple. U: Pawlowsky-Glahn, V. (ur.): Proceedings of IAMG'97—The Third Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology. International Center for Numerical Methods in Engineering, 3-35, Barcelona.

Aitchison, J. i Egozcue, J. J. (2005) Compositional data analysis: where are we and where should we be heading?. *Mathematical Geology*, 37, 7, 829–850.

Aitchison, J., Barceló-Vidal, C., Martín-Fernández, J. A. i Pawlowsky-Glahn, V. (2000): Logratio analysis and compositional distance. *Mathematical Geology*, 32, 3, 271–275.

Akagi, M. (2019): Qgis2threejs, 3D visualization powered by WebGL technology and three.js JavaScript library. Dodatak za QGIS.

Albarède, F. (2009): *Geochemistry: An Introduction*. 2<sup>nd</sup> edition. Cambridge University Press, 341 str, Cambridge.

Alloway, B. J. (2013): *Heavy metals in soils. Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Springer, 613 str., Dordrecht.

Babić, B. (1949): Kremen i pijesci, šljunci i kvarciti u NR Hrvatskoj. Fond Instituta za geološka istraživanja, 1597, 1–11, Zagreb.

Balen, D. (2014): Microstructural, geothermobarometric and geochronological constraints on the complex Alpine collisional history recorded on the low-grade „Psunj Complex – metamorphic rocks of the Slavonian Mts. (Croatia). *Geophysical Research Abstracts*, 16, EGU2014, 6122.

Balen, D., Bermanec, V. i Marci, V. (1997): Compositional Zoning in Amphibole from Amphibole Bearing Parageneses of West Psunj (Croatia): Evidence for Progressive Metamorphism?. *Geologia Croatica*, 50, 1, 7–15.

Balen, D., Horvath, P., Finger, F. i Starijaš, B. (2013): Phase equilibrium, geothermobarometric and xenotime age dating constraints on the Alpine metamorphism recorded in chloritoid schists from the southern part of the Tisia Mega-Unit (Slavonian Mts., NE Croatia). *International Journal of Earth Sciences*, 102, 1091–1109.

Balen, D., Horváth, P., Tomljenović, B., Finger, F., Humer, B., Pamić, J. i Árkai, P. (2006): A record of pre-Variscan Barrovian regional metamorphism in the eastern part of the Slavonian Mountains (NE Croatia). *Mineralogy and Petrology*, 87, 143–162.

Balen, D., Massonne, H. – J. i Petrinec, Z. (2015): Collision-related Early Paleozoic evolution of a crustal fragment from the northern Gondwana margin (Slavonian Mountains, Tisia Mega-Unit, Croatia): reconstruction of the P-T path, timing and paleotectonic implications. *Lithos*, 232, 211–228.

Basch, O. (1965): Tercijarne naslage Slavonskog gorja (Moslavačka gora, Psunj, Papuk, Krndija, Požeška gora, Dilj). *Arhiv Instituta za geološka istraživanja*, 4003, Zagreb.

Baskaran, M. (2011): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. I. Springer, 951 str., Berlin, Heidelberg.



Bašić, S. (2012): Procjena rizika štetnosti arsena prisutnog u vodi za piće na zdravlje ljudi na području Istočne Slavonije. Specijalistički rad, Institut Ruđer Bošković, Zagreb/Sveučilište J. J. Strossmayer, Osijek.

Bergaya, E. i Vayer, M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12, 275-280.

Berger, V. I., Singer, D. A., Bliss, J. D. i Moring, B. C. (2011): Ni-Co laterite deposits of the world; database and grade and tonnage models: U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1058.

Bermanec, V. (1999): Sistematska mineralogija: mineralogija nesilikata. Targa, 264 str., Zagreb.

Billings, G. K. (1970): Potassium U: Wedepohl, K. H. (ur.): Handbook of geochemistry. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, II/2, 19-K-1.

Biševac, V., Balogh, K., Balen, D. i Tibljaš, D. (2010): Eoalpine (Cretaceous) very low- to low-grade metamorphism recorded on the illite – muscovite-rich fraction of metasediments from South Tisia (eastern Mt Papuk, Croatia). *Geologia Carpathica*, 61, 6, 469–481.

Biševac, V., Krenn, E., Finger, F., Lužar–Oberiter, B. i Balen, D. (2013): Provenance of Paleozoic very low- to low-grade metasedimentary rocks of South Tisia (Slavonian Mountains, Radlovac Complex, Croatia). *Geologia Carpathica*, 64, 1, 3–22.

Blašković, I., Tišljar, J., Dragičević, I. i Velić, J. (1984): Razvoj sedimentacijskih okoliša miocenskih naslaga na zapadnim obroncima Psunja (Sjeverna Hrvatska). *Geološki vjesnik*, 37, 11–32.

Blume, H. P. i Schwertman, V. (1969): Genetic evaluation of profile distribution of Al, Fe and Mn oxides. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, 438-444.

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S. i Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske M 1 : 300 000. Agronomski fakultet, Zavod za pedologiju, 50 str., Zagreb.

Boynton, W. V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. U: Henderson, P. (ur.): *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, 63-114, Amsterdam.

Braun, K. i Dravec, J. (1981): Istraživanje nuklearnih sirovina u SRH, II faza. Radiometrijska i geokemijska istraživanja na području Psunja. Fond stručnih dokumenata Geološkog zavoda, 7825, Zagreb.

Buccianti, A., Mateu-Figueras, G. i Pawlowsky-Glahn, V. (2006): Compositional data analysis in the geosciences. From theory to practice. The Geological Society, 212 str., London.

Carmichael, R. S. (1989): Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals. CRC Press Inc., 741 str., Boca Raton, Florida.

Carroll, D. (1959): Ion exchange in clays and other minerals. Bulletin of the geological society of America, 70, 749-780.

Chamley, H. (1989): Clay Sedimentology, Springer, 623 str., Verlag.

Chayes, F. (1960): On correlation between variables of constant sum. Journal of Geophysical Research, 65, 12, 4185–4193.

Comas-Cufí, M. i Thió-Henestrosa, S. (2011): CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software. U: Egozcue, J. J., Tolosana-Delgado, R. i Ortego, M. I. (ur.): CoDaWork'11: 4th International Workshop on Compositional Data Analysis. Sant Feliu de Guíxols.

Cornell R. M. i Schwertmann U. (2003): The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley-VCH, 664 str., Weinheim.

COUNCIL DIRECTIVE 2013/59/EURATOM (2013): Laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionising radiation, and repealing Directives 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom and 2003/122/Euratom. Official Journal of the European Union, L 13/1.

Darnley, A. G., Björklund, A., Bølviken, B., Gustavsson, N., Koval, V., Plant, J. A., Steenfelt, A., Tauchid, M. i Xuejing, X. (1995): A global geochemical database for environmental and resource management – Recommendations for international geochemical mapping – Final report of IGCP Project 259. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 55 str., Paris.

- Daunis-i-Estadella, J., Barceló-Vidal, C. i Buccianti, A. (2006): Exploratory compositional data analysis. U: Buccianti, A., Mateu-Figueras, G. i Pawlowsky-Glahn, V. (ur.): *Compositional Data Analysis in the Geosciences: From Theory to Practice*. Geological Society, 1-10, London.
- de Caritat, P. i Cooper, M. (2011): *The Geochemical Atlas of Australia*. Commonwealth of Australia (Geoscience Australia), 557 str., Canberra.
- de Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D., Frizzo, P., Di Lella, A., Raccagni, L., Bove, M. A., Albanese, S., Grezzi, G., Sabatini, G., Protano, G. i Riccobono, F. (2009): *Geochemical Environmental Atlas of Italy*. ARCANE editrice, 512 str., Rim.
- Demetriades, A. i Birke, M. (2015): *Urban Geochemical Mapping Manual: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting*. EuroGeoSurveys, 162 str., Brisel.
- Dolton, G. L. (2006): *Pannonian Basin Province, Central Europe (Province 4808) – Petroleum Geology, Total Petroleum Systems, and Petroleum Resource Assessment*. U.S. Geological Survey, 47 str., Reston, Virginia.
- Drosdoff, M. i Miles, E. F. (1938): Action of hydrogen peroxide on weathered mica. *Soil Science*, 46, 391–396.
- Egozcue, J. J. i Pawlowsky-Glahn, V. (2005) Groups of parts and their balances in compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 37, 7, 795–828.
- Egozcue, J. J., Pawlowsky-Glahn, V., Mateu-Figueras, G., i Barceló-Vidal, C. (2003): Isometric logratio transformations for compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 35, 279-300.
- Egozcue, J.J., Lovell, D. i Pawlowsky-Glahn, V. (2013): *Testing Compositional Association*. Technische Universität Wien, 28–36.
- Eisenbud, M. i Gesell, T. F. (1997): *Environmental Radio-activity from Natural, Industrial & Military Sources*. Academic Press, 656 str., San Diego.
- Fauth, H., Hindel, R., Siewers, U. i Zinner, J. (1985): *Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland-Verteilung von Schwermetallen in Wässern und Bachsedimenten*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

- Fedo, C. M., Nesbitt, H. W. i Young, G. M. (1995): Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921–924.
- Fernández, B., Lobo, L. i Pereiro, R. (2019): Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. U: Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C. i Miró, M. (ur.): *Encyclopedia of Analytical Science*, 3<sup>rd</sup> edition. Elsevier, 137-143.
- Filzmoser, P. i Hron, K. (2008): Outlier detection for compositional data using robust methods. *Mathematical Geosciences*, 40, 3, 233–248.
- Filzmoser, P., Garrett, R. G. i Reimann, C. (2005): Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers & Geosciences*, 31, 5, 579-587.
- Filzmoser, P., Hron, K. i Reimann, C. (2009a): Principal component analysis for compositional data with outliers. *Environmetrics*, 20, 621–632.
- Filzmoser, P., Hron, K. i Templ, M. (2009b): Discriminant analysis for compositional data and robust estimation. Department of Statistics and Probability Theory, Vienna University of Technology, Technical Report SM-2009-3, 1-27, Vienna.
- Filzmoser, P., Hron, K., Reimann, C. i Garrett, R. (2009c): Robust factor analysis for compositional data. *Computers and Geosciences*, 35, 1854–1861.
- Frančičković-Bilinski, S. (2006): Barium anomaly in Kupa River drainage basin. *Journal of geochemical exploration*, 88, 1-3, 106–109.
- Frančičković-Bilinski, S. (2007): An assessment of multielemental composition in stream sediments of Kupa River drainage basin, Croatia, for evaluating sediment quality guidelines. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16, 5, 561-575.
- Frančičković-Bilinski, S. (2008a): Detection of coal combustion products in stream sediments by chemical analysis and magnetic-susceptibility measurements. *Mineralogical Magazine*, 72, 1, 43-48.
- Frančičković-Bilinski, S. (2008b): Detection of geochemical anomalies in stream sediments of the upper Sava River drainage basin (Slovenia, Croatia). *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 2, 188-196.

Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Grbac, R., Žunić, J., Nečemer, M. i Hanžel, D. (2007): Multidisciplinary work on barium contamination of the karstic upper Kupa River drainage basin (Croatia and Slovenia); calling for watershed management. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 1, 69-79.

Gabriel, K. R. (1971): The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika* 58, 3, 453-467.

Galović, L., Peh, Z., Halamić, J. i Bukovec, D. (2012): Geochemical atlas of the Medvednica Mt.: natural distribution of geochemical elements in stream sediments. *Journal of Maps*, 8, 478–483.

Govett, G. J. S. (1983): *Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Handbook of Exploration Geochemistry, Vol. 3.* Elsevier, 461 str., Amsterdam.

Grizelj, A., Peh, Z., Tibljaš, D., Kovačić, M. i Kurečić, T. (2017): Mineralogical and geochemical characteristics of Miocene pelitic sedimentary rocks from the south-western part of the Pannonian Basin System (Croatia): Implications for provenance studies. *Geoscience Frontiers*, 8, 1, 65–80.

Hajek-Tadesse, V. (2006): *Miocenski ostrakodi sjeverne Hrvatske.* Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, 179 str., Zagreb.

Halamić, J. i Miko, S. (ur.) (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske.* Hrvatski geološki institut, 87 str., Zagreb.

Harker, A. (1909): *The natural history of igneous rocks.* Macmillan, 385 str., New York.

Harzhauser, M., Mandić, O. i Zuschin, M. (2003): Changes in Paratethyan marine molluscs at the Early/Middle Miocene transition – diversity, palaeogeography and palaeoclimate. *Acta Geologica Polonica*, 53, 4, 323–339.

Hawkes, H. E. (1957). Principles of geochemical prospecting. *Bulletin U.S. Geological Survey*, 1000-F, 225–355.

Horvat, M. (2004): *Geochemistry and petrology of granitoids of Papuk and Psunj Mts. (Slavonia, Croatia).* Neobjavljena doktorska disertacija, University of Budapest, 241 str., Budimpešta.

Horvat, M. i Buda, G. (2004): Geochemistry and Petrology of some Granitoids from Papuk and Psunj Slavonian Mountains (Croatia). *Acta Mineralogica Petrographica*, 45, 1, 93–100.

Horvat, M., Klötzli, U., Jamičić, D., Buda, Gy., Klötzli, E. i Hauzenberger, C. (2018): Geochronology of Granitoids from Psunj and Papuk Mt., Croatia. *Geochronometria*, 45, 1, 198–210.

Horvat, M., Klötzli, U., Klötzli, E., Jamičić, D. i Buda, G. (2015): Magmatic formation/intrusion age of monzogranite from Omanovac Quarry, Psunj Mt., Croatia. U: Horvat, M. i Wacha, L. (ur.): 5. Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem, Knjiga sažetaka, 111–112 str., Osijek.

Horváth, F. i Royden, L. H. (1981): Mechanism for the Formation of the Intra-Carpathian Basins: A Review. *Earth Science Reviews*, 3-4, 307-316.

Horváth, F., Musitz, B., Balázs, A., Végh, A., Uhrin, A., Nádor, A., Koroknai, B., Papd, N., Tóth, T. i Wórum G. (2015): Evolution of the Pannonian basin and its geothermal resources. *Geothermics*, 53, 328–352.

Hron, K., Filzmoser, P. i Thompson, K. (2012): Linear regression with compositional explanatory variables. *Journal of Applied Statistics*, 39, 5, 1115-1128.

Hron, K., Templ, M. i Filzmoser, P. (2010): Imputation of missing values for compositional data using classical and robust methods. *Computational Statistics and Data Analysis*, 54, 12, 3095–3107.

Hu, Q.-H., Weng, J.-Q. i Wang, J. S. (2010): Sources of Anthropogenic Radionuclides in the Environment: A Review. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 6, 426-437.

Husnjak, S. (2014): Sistematika tala Hrvatske. Hrvatska sveučilišna naknada, 375 str., Zagreb.

Ibrahim, N. M., Abd El Ghani, A. H., Shawky, E. M., Ashraf, E. M., Farouk, M. A. (1993): Measurement of radioactivity levels in soils in the Nile Delta and Middle Egypt. *Health Physics* 64, 6, 620–627.

ICDD (2017): Powder diffraction file. ICDD, Philadelphia.

Ivanišević, D. i Malvić, T. (2015): Distribution of potentially toxic metals (As, Cu, Hg, Pb and Zn) in the topsoil of the Pannonian Basin System and associated parts of the surrounding orogens. *Journal of Maps*, 12, 5, 968-974.

Jamičić, D. (1983): Strukturni sklop metamorfnih stijena Krndije i južnih padina Papuka. *Geološki vjesnik*, 36, 51–72.

Jamičić, D. (1988): Strukturni sklop slavonskih planina. Neobjavljena doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 152 str., Zagreb.

Jamičić, D. (1989): Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, list Daruvar. Geološki zavod Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.

Jamičić, D. i Brkić, M. (1987): Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, list Orahovica. Savezni geološki zavod Beograd.

Jamičić, D. i Crnko, J. (2009): Kompleks metamorfnih stijena (prekambrij – Pk). U: Velić, I. i Vlahović, I.: Tumač geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000. Hrvatski geološki institut, 11-13, Zagreb.

Jamičić, D., Brkić, M., Crnko, J. i Vragović, M. (1986): Tumač za Osnovnu geološku kartu 1 : 100.000, list Orahovica. Savezni geološki zavod, 72 str., Beograd.

Jamičić, D., Vragović, M. i Matičec, D. (1989): Tumač za Osnovnu geološku kartu 1 : 100.000, list Daruvar. Savezni geološki zavod, 55 str., Beograd.

Janoušek, V., Farrow, C. M. i Erban, V. (2006): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). *Journal of Petrology*, 47, 6, 1255-1259.

Jerinić, G., Pamić, J., Sremac J. i Španić, D. (1994): First palynological data and organic – petrographic data on very low- and low-grade metamorphic rocks in Slavonian Mountains (North Croatia). *Geologica Croatica*, 47, 149–155.

Johnson, C. C., Flight, D. M. A., Ander, L. E., Lister, R. T., Breward, N., Fordyce, F. M. i Nice, S. E. (2008): The collection of Drainage Samples for Environmental Analyses from Active Stream Channels. U: De Vivo, B., Belkin, H. E. i Lima, A. (ur.): *Environmental Geochemistry. Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier, 59–92, Amsterdam.

- Jović, P. i Šćavničar, B. (1955): Izvještaj o istraživanju rijetkih minerala iz nanosa na području kno Slavonska Požega. Fond Instituta za geološka istraživanja, 2429, Zagreb.
- Jurković, I. (2003): Metalogenija južne Tisije – Moslavačka gora, Psunj, Papuk, Krndija. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 15, 1, 1–17.
- Keller, E. A. (2011): Environmental Geology, 9<sup>th</sup> edition. Pearson Education, 596 str., New Jersey.
- Kišpatić, M. (1878): Slike iz rudarstva. Poučna knjižnica Matice Hrvatske, 2, 239 str., Zagreb.
- Kišpatić, M. (1892): Prilog geološkom poznavanju Psunja. Rad Jugoslavenske akademije znanosti, 109, 1–57.
- Koritnig, S. (1978): Phosphorus. U: Wedepohl, K. H. (ur.): Handbook of geochemistry, II-2, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, B-1-O-19.
- Kovačić, M., Horvat, M., Pikija, M. i Slovenec, D. (2011): Composition and provenance of Neogene sedimentary rocks of Dilj gora Mt. (south Pannonian Basin, Croatia). Geologia Croatica, 64, 2, 121-132.
- Kralj, D., Romić, D., Romić, M., Cukrov, N., Mlakar, M., Kontrec, J., Barišić, D. i Širac, S. (2016): Geochemistry of stream sediments within the reclaimed coastal floodplain as indicator of anthropogenic impact (River Neretva, Croatia). Journal of soils and sediments, 16, 4, 1150-1167.
- Krkalo, E. (1979): Detaljna geološka prospekcija kvarca i kvarcita na području Krndije, centralnog i južnog Papuka te sjeveroistočnih padina Psunja. Fond stručnih dokumenata Geološkog zavoda, 7240, Zagreb.
- Krkalo, E. (1998): Ležišta neogenskih kvarcnih pijesaka u rubnim područjima Slavonskih planina. Institut za geološka istraživanja, Zagreb.
- Li, H., Liu, L., Li, M. i Zhang, X. (2013): Effects of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate on phosphorus release processes at the sediment and water interface in storm sewer. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 1–7.
- Magaš, D. (2013): Geografija Hrvatske. Sveučilište u Zadru, Odjel za geografiju i Meridijani izdavačka kuća, 600 str., Zadar.



- Magill i Galy (2005): *Radioactivity Radionuclides Radiation*. Springer, 259 str., Karlsruhe.
- Maksimović, S. i Petrović, J. (1955): *Mineraloško ispitivanje nanosa rijeka slavonskih planina*. Fond Instituta za geološka istraživanja, 2519, Zagreb.
- Mandić, O., Kurečić, T., Neubauer, T.A. i Harzhauser, M. (2015): Stratigraphic and paleogeographic significance of lacustrine mollusks from the Pliocene *Viviparus* beds in central Croatia. *Geologia Croatica*, 68, 179–207.
- Maniar, P. D. i Piccoli, P. M. (1989): Tectonic Discrimination of Granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101, 635-643.
- Marci, V. (1965): Petrografija zapadnog dijela Psunja. *Acta geologica*, 4, 316–322.
- Marci, V. (1971): Metasomatski procesi u kontaktnim zonama granita i amfibolita na području Donje Rašaške, Psunj. *Geološki Vjesnik*, 24, 123–131.
- Marci, V. (1973): Geneza granitnih stijena Psunja. *Acta Geologica*, 7, 195–231.
- Marci, V. (1976): Spilitizirani dijabazi sa Trešnjeva brda (Psunj). *Geološki vjesnik*, 29, 237–242.
- Marci, V. (1979): Niskometamorfne mineralne asocijacije sjeverozapadnog dijela Psunja. *Geološki vjesnik*, 28, 217–242.
- Marci, V. i Raffaelli, P. (1981): Kemijske karakteristike amfibolskih stijena sjeverozapadnog dijela Psunja. *Geološki vjesnik*, 33, 133–144.
- Marci, V., Međimorec, S. i Šćavničar, S. (1975): Žilne pojave klorita u jugozapadnom dijelu Psunja. *Geološki vjesnik*, 28, 217-241.
- Marković, S. (2002): *Hrvatske mineralne sirovine*. Institut za geološka istraživanja, Zavod za geologiju, 544 str., Zagreb.
- Martín-Fernández, J. A., Bren, M., Barceló-Vidal, C. i Pawlowsky-Glahn, V. (1999): A measure of difference for compositional data based on measures of divergence. *Proceedings of the Fifth Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology*, 211-216, Trondheim.

- Martín-Fernández, J. A., Hron, K., Templ, M., Filzmoser, P. i Palarea-Albaladejo, J. (2012): Model-based replacement of rounded zeros in compositional data: Classical and robust approaches. *Computational Statistics*, 56, 9, 2688 - 2704.
- Martín-Fernández, J. A., Palarea-Albaladejo, J. i Olea, R. A. (2011): Dealing with Zeros. U: Pawlowsky, V. i Buccianti, A. (ur.): *Compositional Data Analysis: Theory and Applications*. John Wiley & Sons, 43-58, Chichester.
- Mateu-Figueras, G., Pawlowsky-Glahn, V. i Egozcue, J. J. (2011): The Principle of Working on Coordinates. U: Pawlowsky-Glahn, V. i Buccianti, A. (ur.): *Compositional data analysis. Theory and applications*. John Wiley & Sons, 31–42, Chichester.
- McDonough, W. i Sun, S. S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- McKillup, S. i Darby Dyar, M. (2010): *Geostatistics Explained: Introductory Guide for Earth Scientists*. Cambridge University Press, 396 str., Cambridge.
- McLennan, S. M. i Taylor, S. R. (2012): *Geology, Geochemistry, and Natural Abundances of the Rare Earth Elements*. U: Atwood, D. A. (ur.): *The Rare Earth Elements. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., 1-20 str., Chichester, West Sussex.
- Medunić, G. i Šmit, Z. (2016): Organic micropollutants in the sava and bosna river overbank and floodplain sediments during the may through june 2014 catastrophic flood. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 31, 1, 45-52.
- Mehra, O. P. i Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Mielke, J. E. (1979): Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. Review of research on modern problems in Geochemistry. UNESCO Report, 13–37, Paris.
- Mietelski, J. W. (2011): *Anthropogenic Radioactivity*. U: Atwood, D. A. (ur.): *Radionuclides in the environment*. John Wiley & Sons, 1-19, Chichester, West Sussex.
- Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K. i Jahn, R. (2005): Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Science Society of America*, 69, 120–135.

- Mileusnić, M., Peh, Z., Miko, S., Halamić, J., Galović, L. i Durn, G. (2004): Mercury in the stream and overbank sediments of the Žumberak area (Northwestern Croatia). *RMZ - Materials and geoenvironment*, 51, 1, 151–154.
- Mitchell, J. K. i Soga, K. (2005): *Fundamentals of Soil Behavior*. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, 592 str., Hoboken.
- Mukherjee, S. (2013): *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment*. Capital Publishing Company, Springer, 335 str., Heidelberg.
- Nance, R. D., Gutiérrez-Alonso, G., Keppie, J. D., Linnemann, U., Murphy, J. B., Quesada, C., Strachan, R. A. i Woodcock, N. H. (2012): A brief history of the Rheic Ocean. *Geoscience Frontiers*, 3, 125–135.
- Narayana, Y., Radhakrishna, A. P., Somashekarappa, H. M., Karunakara, N., Balakrishna K. M. i Siddappa, K. (1995): Distribution and enrichment of radionuclides in the newly discovered high background area in Ullal on the southwest coast of India. *Health Physics*, 69, 2, 178-186.
- Neubauer, F. (2002): Evolution of late Neoproterozoic to early Paleozoic tectonic elements in Central and Southeast European Alpine mountain belts: review and synthesis. *Tectonophysics* 352, 87–103.
- Neubauer, F. (2014): Gondwana-land goes Europe. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 107, 147–155.
- NRC - National Research Council (1999): *Health effects of exposure to radon: Committee on health risks of exposure to radon*. National Academy Press, 516 str., Washington.
- Oreščanin, V. (2013): Arsen u vodama – porijeklo. Toksični učinak i metode uklanjanja, *Hrvatske vode*, 83, 7-16.
- Ottesen, R. T. i Theobald, P. K. (1994): *Stream Sediments in Mineral Exploration*. U: Hale, M. i Plant, J. A. (ur.): *Drainage Geochemistry*. Elsevier, 147–184, Amsterdam.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K. i Coleman, R. G. (2004): Chromium Geochemistry of Serpentinite Soils. *International Geology Review*, 46, 97-126.
- Pamić, J. i Jurković, I. (2002): Paleozoic tectonostratigraphic units in the northwest and central Dinarides and the adjoining South Tisia. *International Journal of Earth Sciences*, 91, 538–554.

Pamić, J. i Lanphere, M. (1991): Hercynian granites and metamorphic rocks from the Papuk, Psunj, Krndija and the surrounding basement of the Pannonian Basin (northern Croatia, Yugoslavia). *Geologija*, 34, 81–253.

Pamić, J., Balen, D. i Tibljaš, D. (2002): Petrology and geochemistry of orthoamphibolites from the Variscan metamorphic sequences of the South Tisia in Croatia – an overview with geodynamic implications. *International Journal of Earth Sciences*, 91, 787–798.

Pamić, J., Crnko, J. i Jamičić, D. (1984a): Lamprofirska pojava sa Psunj planine u Slavoniji. *Geološki vjesnik*, 37, 145–151.

Pamić, J., Jamičić, D. i Crnko, J. (1984b): Bazične i intermedijarne magmatske stijene iz metamorfita središnjih dijelova Psunja u Slavoniji. *Geološki vjesnik*, 37, 127–144.

Pamić, J., Lanphere, M. i Belak, M. (1996): Hercynian I-type and S-type granitoids from the Slavonian Mountains (southern Pannonian, north Croatia). *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 171, 155–186.

Pamić, J., Lanphere, M. i McKee, E. (1988): Radiometric ages of metamorphic and associated igneous rocks of the Slavonian Mountains in the southern part of the Pannonian Basin, Yugoslavia. *Acta Geologica*, 18, 13–39.

PANalytical (2008): X'Pert HighScorePlus, version 2.2d (2.2.4). Almelo, Nizozemska.

Pavelić i Kovačić (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia): A review. *Marine and Petroleum Geology*, 91, 455–469.

Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research*, 12, 359–376.

Pavelić, D. (2013): Karpatian – Badenian freshwater deposits from the Mt. Psunj. *Vijesti Hrvatskoga geološkog društva*, 49, 1, 21–22.

Pavelić, D., Miknić, M. i Sarkotić Šlat, M. (1998): Early to middle miocene facies succession in lacustrine and marine environments on the southwestern margin of the Pannonian basin system. *Geologia Carpathica*, 49, 6, 433–443.

Pavlović, G., Barišić, D., Lovrenčić, I., Oreščanin, V., Prohić, E. (2005): Use of fallout  $^{137}\text{Cs}$  for documenting the chronology of overbank sediments from the river Sava, Croatia, and interpreting their geochemical patterns. *Environmental geology*, 47, 4, 475-481.

Pavlović, G., Prohić, E. i Tibljaš, D. (2004): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava. *Environmental geology*, 46, 1, 132-143.

Pawlowsky-Glahn, V. (2003): Statistical modeling on coordinates. U: Proceedings of CoDaWork '03. The 1st Compositional data Analysis Workshop (ur.: Thió-Henestrosa, S. i Martín-Fernández, J. A.). University of Girona, Girona.

Pawlowsky-Glahn, V. i Buccianti, A. (2011): Compositional data analysis. Theory and applications. John Wiley & Sons, 378 str., Chichester.

Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J. J. i Tolosana-Delgado, R. (2015): Modeling and Analysis of Compositional Data. John Wiley & Sons, 247 str., Chichester.

Pearson, K. (1896): Mathematical contributions to the theory of evolution. On a form of spurious correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs. *Proceedings of the Royal Society of London*, LX, 489–502.

Peh, Z. i Miko, S. (2001): Geochemical comparison of stream and overbank sediments : a case study from Žumberak region, Croatia. *Geologia Croatica*, 54, 1, 119–130.

Peh, Z. i Miko, S. (2003): Impact of geomorphological variables in weighing the lithological influence on geochemical composition of stream and overbank sediments: a regression model for the Žumberak Area (NW Croatia). *Geologia Croatica*, 56, 2, 199–214.

Peh, Z., Mileusnić, M. i Miko, S. (2011): Canonical correlation analysis as a tool in the provenance study of overbank sediments from the small mountainous watersheds. *Environmental earth sciences*, 64, 4, 1139–1155.

Peinemann, N., Amiotti, N., Zalba, P. i Villamil, M. B. (2000): Effect of Clay Minerals and Organic Matter on the Cation Exchange Capacity of Silt Fractions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 163, 1, 47 – 52.

Peterson, P. P. (1911): Effect of heat and oxidation on the phosphorus of the soil, Wisconsin Agricultural Experiment Station, Research Bulletin 19, 16.

Plant, J. A. i Hale, M. (1994): Introduction: The Foundations of Modern Drainage Geochemistry. U: Hale, M. i Plant, J. A. (ur.): Drainage Geochemistry. Elsevier, 3–9, Amsterdam.

Plant, J. A., Whittaker, A., Demetriades, A., De Vivo, B. i Lexa, J. (2005): The Geological and Tectonic Framework of Europe. U: Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. i Tarvainen, T.: Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, 526 str., Espoo.

Poljak, Ž. (2001): Požeško gorje. U: Hrvatske planine. Golden marketing, 207-244, Zagreb.

Potts, P. J. i Robinson, P. (2003): Sample preparation of geological samples, soils and sediments. U: Mester, Z. i Sturgeon, R.: Sample preparation for trace element analysis. Elsevier, 1286 str., Amsterdam.

QGIS Development Team (2019): QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project.

Radhakrishna, A. P., Somashekarappa, H. M., Narayana, Y. i Siddappa, K. (1993): A new natural background radiation area on the Southwest coast of India. Health Physics 65, 4, 390–395.

Raffaelli, P. (1965): Metamorphism of Paleozoic pelitic schists of Ravna Gora (Papuk Mountain – Croatia). Geološki vjesnik, 18, 61–111.

Rawlins, B. G., McGrath, S. P., Scheib, A. J., Brevard, N., Cave, M., Lister, T. R., Ingham, M., Gowing, C. i Carter, S. (2012): The advanced soil geochemical atlas of England and Wales. British Geological Survey, 227 str., Keyworth.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. G. i Dutter, R. (2008): Statistical data analysis explained. Applied environmental statistics with R. John Wiley & Sons, 343 str., Chichester.

Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P. i O'Connor, P. (2014): Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set.

Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 102, Schweizerbart Science Publishers, 523 str., Stuttgart.

Ritter, D. F., Kochel, R. C. i Miller, J. R. (1995): Process Geomorphology. William C. Brown Publishers, Dubuque, 546 str., Iowa.

Robinson, G. W. (1922): Note on the mechanical analysis of humus soils, Journal of Agricultural Science, 12, 287-291.

Rollinson, H. (1993): Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman Group Limited, 352 str., Essex.

Rose, A. W., Webb, J. S. i Hawkes, H. E. (1979): Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, 657 str., London.

Rousseuw, P. J. (1985). Multivariate estimation with high breakdown point. U: Grossmann, W., Pflug, G., Vincze, I. i Werz, W. (ur.): Mathematical Statistics and Applications. Reidel, 283-297, Dordrecht.

Rousseuw, P. J. i van Driessen, K. (1999): A fast algorithm for the minimum covariance determinant estimator. Technometrics, 41, 3, 212-223.

Royden, L. H. (1988): Late Cenozoic Tectonics of the Pannonian Basin System. U: Royden, L. H. i Horváth, F. (ur.): The Pannonian Basin, a study in Basin Evolution. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem, 45, 27-48.

Royden, L. H., Horvath, F., Nagymarosy, A. i Stegena, L. (1983): Evolution of the Pannonian Basin System 2, Subsidence and thermal history. Tectonics, 2, 91-137.

Ržanicin, N. A. (1964): Morfologičeskie i gidrologičeskie zakonomernosti stroenija rečnoj seti. Gidrometeoizdat, Leningrad, 238 str.

Salminen i Gregorauskiene (2000): Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. Applied Geochemistry, 15, 647-653.

Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P. J., Olsson, S.Å.,

Ottesen, R.-T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A. i Tarvainen, T. (2005): *Geochemical Atlas of Europe*. Geological Survey of Finland, 526 str., Espoo.

Sarkar, B., Singh, M., Mandal, S., Churchman, G. J. i Bolan N. S. (2018): *Clay Minerals—Organic Matter Interactions in Relation to Carbon Stabilization in Soils*. U: Garcia, C., Nannipieri, P. i Hernandez, T. (ur.): *The Future of Soil Carbon Its Conservation and Formation*. Academic Press , 71-86.

Schaltegger, U. (2007): *Hydrothermal Zircon*. *Elements*, 3, 1, 51-79.

Schmid, S. M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Matenco, L., Schefer, S., Schuster, R., Tischler, M. i Ustaszewski, K. (2008): *The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units*. *Swiss Journal of Geosciences*, 101, 139–183.

Seletković, Z. i Katušin, Z. (1992): *Klima Hrvatske*. U: Rauš, Đ. (ur.): *Šume u Hrvatskoj*. Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatske šume, p. o. Zagreb, 13-18, Zagreb.

Shand, S. J. (1927): *Eruptive Rocks. Their Genesis, Composition, Classification, and Their Relation to Ore-deposits with a Chapter on Meteorites*. Thomas Murby & Co., 360 str., London.

Skoog, D. A., West, D. M. i Holler, F. J. (1999): *Osnove analitičke kemije, šesto izdanje*. Školska knjiga, 952 str., Zagreb.

Slovenec, D. i Bermanec, V. (2003): *Sistematska mineralogija: Mineralogija silikata*. Denona, 359 str., Zagreb.

Stille, P. i Shields, G. (1997): *Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems*. Springer, 217 str., Berlin.

Strahler, A. N. (1957): *Quantitative analysis of watershed geomorphology*. *American Geophysical Union Transactions*, 38, 6, 912–920.

Stur D. (1861): *Erste mitteilung über die geologische übersichtaufnahme von west Slavonien*. *Jahrb. geol. Reichsanst.* 12, H.1, 115-118.

Stur, D. (1862): *Zweite mitteilung bersichtsaufnahme von west Slavonien*. *Jahrb. geol. Reichsanst.*, 12. H.2, 200-204.



Šćavničar, B. i Jović, P. (1955): Izvještaj o istraživanju potočnih nanosa u području Papuka. Fond Instituta za geološka istraživanja, 2491, Zagreb.

Šćavničar, S. i Šinkovec, B. (1964): Talk-kloritni škriljci na istočnim obroncima Psunja. Geološki vjesnik, 17, 3–18.

Škvorc, Ž., Franjić, J., Krstonošić, D., Sever, K. i Alešković, I. (2011): Vegetacijska obilježja bukovih šuma Psunja, Papuka i Krndije. Croatian Journal of Forest Engineering, 32, 157-176.

Šparica, M. i Buzaljko, R. (1983): Tumač za Osnovnu geološku kartu 1 : 100.000, list Nova Gradiška. Savezni geološki zavod, 54 str., Beograd.

Šparica, M., Buzaljko, R. i Jovanović, C. (1983): Osnovna geološka karta SFRJ 1 : 100.000, list Nova Gradiška. Savezni geološki zavod Beograd.

Šumanovac, F. i Dudjak, D. (2016): Descending lithosphere slab beneath the Northwest Dinarides from teleseismic tomography. J. of Geodyn., 102, 171–184.

Šumanovac, F., Markušić, S., Engelsfeld, T., Jurković, K. i Orešković, J. (2017): Shallow and deep lithosphere slabs beneath the Dinarides from teleseismic tomography as the result of the Adriatic lithosphere downwelling. Tectonophysics, 712–713, 523–541.

Tabachnik, B. i Fidell, L. S. (2007): Using Multivariate Statistics. Pearson Education, 980 str., Boston.

Tajder, M. (1969): Magmatizam i metamorfizam planinskog područja Papuk – Psunj. Geološki vjesnik, 22, 469–476.

Taylor, S. R. i McLennan, S. M. (1995): The geochemical evolution of the continental crust. Reviews in Geophysics, 33, 241-265.

Templ, M., Hron, K. i Filzmoser, P. (2011): robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data. U: Pawlowsky-Glahn, V. i Buccianti, A. (ur.): Compositional Data Analysis. Theory and Applications. John Wiley & Sons, 378 str., Chichester .

Thalman, F., Schermann, O., Schroll, E. i Hausberger, G. (1989): Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1:1,000,000-Stream sediments <80 mesh. Arbeitsgemeinschaft Voest-

Alpine, Bundesversuchs und Forschungsanstalt Arsenal und Geologische Bundesanstalt, 141 str., Wien.

Thió-Henestrosa, S. i Martín-Fernández, J. A. (2005): Dealing with compositional data: the freeware CoDaPack. *Mathematical Geology*, 37, 7, 773–793.

Tolosana-Delgado, R., van den Boogaart, K.G. i Pawlowsky-Glahn, V. (2009): Estimating and modeling variograms of compositional data with occasional missing variables in R. *StatGIS'09, Geoinformatics for Environmental Surveillance Workshop*, 17.-19. lipnja, 2009., Milos.

Tucker, M. E. (2001): *Sedimentary petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*, 3rd edition. Blackwell Science, 272 str., Oxford.

van den Boogaart, K. G. i Tolosana-Delgado, R. (2008): “Compositions”: a unified R package to analyze compositional data. *Computers and Geosciences*, 34, 4, 320–338.

van den Boogaart, K. G. i Tolosana-Delgado, R. (2013): *Analysing Compositional Data with R*. Springer, 280 str., Heidelberg.

Velić, I. i Vlahović, I. (2009): *Tumač Geološke karte Republike Hrvatske 1:300.000*, Hrvatski geološki institut, 141 str., Zagreb.

Verdin, K. L. i Verdin, J. P. (1999): A topological system for delineation and codification of the Earth's river basins. *Journal of Hydrology*, 218, 1–12.

Verma, S. P. (2020): *Road from Geochemistry to Geochemometrics*. Springer, 669 str., Singapur.

Vinogradov, A. P. (1962): Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the Earth's crust. *Geochemistry*, 7, 641-664.

Vogt, J., Soille, P., de Jager, A., Rimavičiūtė, E., Mehl, W., Foisneau, S., Bódis, K., Dusart, J., Paracchini, M. L., Haastrup, P. i Bamps, C. (2007): *A pan-European River and Catchment Database*. Office for Official Publications of the European Communities, 121 str., Luxembourg.

von Eynatten, H. V., Pawlowsky-Glahn, V. i Egozcue, J. J. (2002): Understanding perturbation on the simplex: a simple method to better visualise and interpret compositional data in ternary diagrams. *Mathematical Geology*, 34, 3, 249–257.

von Gunten, H. R. i Beneš, P. (1995): Speciation of Radionuclides in the Environment. *Radiochimica Acta*, 69, 1-29.

Vrkljan, M., Borojević Šoštarić, S. i Tomašić, N. (2018): Optička mineralogija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet i Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 331 str., Zagreb.

Webb, J. S. (1978): *The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales*. Oxford University Press, 63 str., Oxford.

Yunhai, W., Yajun, W., Jianxin, Z. i Yunying, W. (2014): Phosphorus release from lake sediments: Effects of pH, temperature and dissolved oxygen. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 18, 1, 323-329.

### **Internet izvori**

Haas, J. (2009): Natural environment: Geology. U: Kocsis, K. i Schweitzer, F. (ur.): *Hungary in maps*. Geographical Research Institute, Hungarian Academy of Sciences, 34–37, Budapest (posljednji posjet: 14. ožujka, 2020). <http://www.mtafki.hu/konyvtar/HIM/content.html>

<http://hr.metapedia.org/wiki/Slavonija> (posljednji posjet: 14. ožujka, 2020).

<http://klima.hr/klima.php?id=k1> (posljednji posjet: 14. ožujka, 2020).

[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) (posljednji posjet: 28. veljače, 2020.).

<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (posljednji posjet: 28. veljače, 2020.).

Landsat Science (2015): *Landsat 8 Bands*. (posljednji posjet: 18. ožujka, 2020). [http://landsat.gsfc.nasa.gov/?page\\_id=5377](http://landsat.gsfc.nasa.gov/?page_id=5377)

R Core Team (2017): *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna (posljednji posjet: 14. ožujka, 2020). <http://www.R-project.org>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1.</b> Položajna karta Psunja (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva ( <b>Landsat Science, 2015</b> )).	<b>4</b>
<b>Slika 2.</b> 3D prikaz reljefa Psunja. Nadmorska visina je dvostruko uvećana (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva ( <b>Landsat Science, 2015</b> ), dok je 3D prikaz dobiven Qgis2threejs ( <b>Akagi, 2020</b> ) dodatkom za QGIS ( <b>QGIS Development Team, 2019</b> )).	<b>6</b>
<b>Slika 3.</b> Pedološka karta Psunja (prema <b>Bogunović i sur., 1996</b> ).	<b>9</b>
<b>Slika 4.</b> Shematska geološka karta Psunja M 1:100.000 (prema <b>Jamičić, 1989, Jamičić i Brkić, 1987 i Šparica i sur., 1983</b> ).	<b>13</b>
<b>Slika 5.</b> Drenažni bazen potoka Stara rijeka na Psunju (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva ( <b>Landsat Science, 2015</b> ), dok je 3D prikaz dobiven Qgis2threejs ( <b>Akagi, 2020</b> ) dodatkom za QGIS ( <b>QGIS Development Team, 2019</b> )).	<b>26</b>
<b>Slika 6.</b> Podjela jedinica drenažnog bazena prema a) Strahleru i b) Pfafstetteru.	<b>27</b>
<b>Slika 7.</b> Lokacije uzorkovanja na području istraživanja (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva ( <b>Landsat Science, 2015</b> )).	<b>39</b>
<b>Slika 8.</b> Prikaz rezultata analize glavnih komponenata na temelju koncentracija elemenata karakterističnih za stijene kiselijeg s jedne strane, i stijene bazičnijeg sastava s druge strane. Stijene kiselijeg sastava su označene položajem varijabli i uzoraka na pozitivnom polu, a bazičnijeg na negativnom polu PC. Vrijednosti bodova su prikazane dolje i lijevo, a vrijednosti opterećenja gore i desno na dijagramu.	<b>65</b>
<b>Slika 9.</b> Prostorna raspodjela PC bodova dobivenih analizom glavnih komponenata na temelju koncentracija elemenata karakterističnih za stijene kiselijeg, odnosno bazičnijeg sastava. Geološka podloga i tumač oznaka kao na <b>Sl. 4</b> .	<b>66</b>
<b>Slika 10.</b> Prikaz rezultata analize glavnih komponenata na temelju koncentracija glavnih elemenata vodotočnog sedimenta. Vrijednosti bodova su prikazane dolje i lijevo, a vrijednosti opterećenja gore i desno na dijagramu. Vrijednosti opterećenja i bodova su uvećane 10 puta zbog bolje razlučivosti prikaza.	<b>67</b>
<b>Slika 11.</b> Prostorna raspodjela PC1 bodova dobivenih analizom glavnih komponenata na temelju koncentracija glavnih elemenata. Geološka podloga i tumač oznaka kao na <b>Slici 4</b> .	<b>68</b>

<b>Slika 12.</b> Prostorna raspodjela PC2 bodova dobivenih analizom glavnih komponenata na temelju koncentracija glavnih elemenata. Geološka podloga i tumač oznaka kao na <b>Slici 4.</b> .....	<b>69</b>
<b>Slika 13.</b> Paralelni dijagrami anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije elemenata asociranih s bazičnim stijenama. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.....	<b>70</b>
<b>Slika 14.</b> Paralelni dijagrami anomalnih uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije elemenata asociranih s kiselim stijenama. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.....	<b>71</b>
<b>Slika 15.</b> Položaj anomalnih drenažnih bazena na geološkoj karti istraživanog područja. Geološka podloga i tumač oznaka kao na <b>Sl. 4.</b> .....	<b>72</b>
<b>Slika 16.</b> Boxplot vrijednosti udjela organske tvari po skupinama uzoraka.....	<b>75</b>
<b>Slika 17.</b> Boxplot vrijednosti udjela a) ditionit i b) oksalat topivog željeza po skupinama uzoraka.....	<b>76</b>
<b>Slika 18.</b> Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za skupinu uzoraka PC1. ....	<b>77</b>
<b>Slika 19.</b> Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za skupinu uzoraka PC2. ....	<b>77</b>
<b>Slika 20.</b> Boxplot CEC vrijednosti po skupinama uzoraka. ....	<b>79</b>
<b>Slika 21.</b> Usporedba udjela organske tvari u anomalnim uzorcima. ....	<b>80</b>
<b>Slika 22.</b> Prikaz udjela ditionit i oksalat topivog željeza u anomalnim uzorcima. ....	<b>81</b>
<b>Slika 23.</b> Krivulja odnosa veličine zrna i pripadajuće zastupljenosti za anomalne uzorke. ....	<b>82</b>
<b>Slika 24.</b> Usporedba CEC vrijednosti anomalnih uzoraka. ....	<b>83</b>
<b>Slika 25.</b> Paralelni dijagram s istaknutim multivarijatno anomalnim uzorcima vodotočnog sedimenta koje opisuju povišene koncentracije Th. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.....	<b>84</b>
<b>Slika 26.</b> Paralelni dijagram s istaknutim multivarijatno anomalnim uzorcima vodotočnog sedimenta koje opisuju povišene koncentracije U. Crvene linije predstavljaju statistički najznačajnije anomalije, žute linije nešto manje značajne, a zelene linije najmanje statistički značajne anomalije.....	<b>84</b>

<b>Slika 27.</b> Boxplot dijagrami aktiviteta radionuklida u uzorcima vodotočnog sedimenta i vode. Dijagrami prikazuju i aktivite koji značajno odstupaju od prosjeka. ....	<b>87</b>
<b>Slika 28.</b> Uzorak PS 202/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) mineral monacit u biotitu. ....	<b>88</b>
<b>Slika 29.</b> Uzorak PS 205/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku. ....	<b>89</b>
<b>Slika 30.</b> Uzorak PS 205/2 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>89</b>
<b>Slika 31.</b> Uzorak PS 205/9 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>90</b>
<b>Slika 32.</b> Uzorak PS 205/11 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku. ....	<b>90</b>
<b>Slika 33.</b> Uzorak PS 232/1 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>91</b>
<b>Slika 34.</b> Uzorak PS 232/2 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku. ....	<b>91</b>
<b>Slika 35.</b> Uzorak PS 232/3 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i kvadratični presjek opâkog minerala. ....	<b>92</b>
<b>Slika 36.</b> Uzorak PS 232/8 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i c) kvadratični presjek opâkog minerala. ....	<b>93</b>
<b>Slika 37.</b> Uzorak PS 272/1 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u uzorku. ....	<b>94</b>
<b>Slika 38.</b> Uzorak PS 272/2 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>94</b>
<b>Slika 39.</b> Uzorak PS 402/5 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>95</b>
<b>Slika 40.</b> Uzorak PS 402/9 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u stijeni. ....	<b>95</b>
<b>Slika 41.</b> Uzorak PS 402/12 (a) bez analizatora, (b) s analizatorom i (c) opâki minerali u preparatu. ....	<b>96</b>
<b>Slika 42.</b> Uzorak PS $\Gamma$ 2 (a) bez analizatora i (b) s analizatorom. ....	<b>96</b>
<b>Slika 43.</b> Harkerovi dijagrami oksida glavnih elemenata u stijenama. ....	<b>99</b>
<b>Slika 44.</b> Dijagram odnosa A/NK prema A/CNK ( <b>Maniar i Piccoli, 1989</b> ). Uzorak granita je peraluminoznog karaktera, odnosno ukazuje na kiseli sastav. Uzorak adamelita je metaluminoznog karaktera, odnosno ukazuje na bazičniji sastav. ....	<b>101</b>
<b>Slika 45.</b> Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorcima granitoidnih stijena, gnajsa i tinjčevog škriljavca, normaliziranih na ukupnu kontinentalnu koru prema <b>Taylor i McLennan (1995)</b> . ....	<b>103</b>

<b>Slika 46.</b> Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorcima amfibolita i amfibolskog škriljavca, normaliziranih na donju kontinentalnu koru prema <b>Taylor i McLennan (1995)</b> . .....	<b>104</b>
<b>Slika 47.</b> Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija nekompatibilnih elemenata u uzorku serpentinita, normaliziranih na primitivni plašt prema <b>McDonough and Sun (1995)</b> . .....	<b>105</b>
<b>Slika 48.</b> Raspodjela REE u Zemljinom plaštu i kontinentalnoj kori ( <b>McLennan i Taylor, 2012</b> ). .....	<b>105</b>
<b>Slika 49.</b> Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima granitoidnih stijena, gnajsa i tinjčevog škriljavca, normaliziranih na hondrit prema <b>Boynton (1984)</b> . .....	<b>106</b>
<b>Slika 50.</b> Obrasci raspodjele REE preuzeti iz <b>McLennan i Taylor (2012)</b> . .....	<b>107</b>
<b>Slika 51.</b> Obrazac raspodjele vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima amfibolita, amfibolskog škriljavca i serpentinita, normaliziranih na hondrit prema <b>Boynton (1984)</b> . .....	<b>107</b>
<b>Slika 52.</b> Energetsko disperzivni spektar zrna serpentina iz uzorka serpentinita oznake 205/11, u kojem je utvrđena i prisutnost Ni.....	<b>108</b>
<b>Slika 53.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna serpentina iz uzorka serpentinita oznake 205/11, u kojem su prisutni Cu i Zn. ....	<b>109</b>
<b>Slika 54.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna serpentina i kromita iz uzorka serpentinita oznake 205/11.....	<b>109</b>
<b>Slika 55.</b> Energetsko disperzivni spektar zrna ortopiroksena iz uzorka serpentinita oznake 205/11. ....	<b>109</b>
<b>Slika 56.</b> Energetsko disperzivni spektar zrna amfibola iz uzorka amfibolskog škriljavca oznake 205/1. ....	<b>110</b>
<b>Slika 57.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna amfibola iz uzorka amfibolskog škriljavca oznake 232/2. ....	<b>110</b>
<b>Slika 58.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna biotita iz uzorka amfibolskog škriljavca oznake 232/2. ....	<b>111</b>
<b>Slika 59.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna epidota iz uzorka amfibolskog škriljavca oznake 232/2. ....	<b>111</b>
<b>Slika 60.</b> Energetsko disperzivni spektar zrna piritita iz uzorka tinjčevog škriljavca oznake 402/12. ....	<b>112</b>

<b>Slika 61.</b> Energetsko disperzivni spektri zrna hematita iz uzorka tinjčevog škriljavca oznake 402/12. ....	<b>112</b>
<b>Slika 62.</b> Trokomponentni dijagrami glavnih elemenata najvarijabilnijih koncentracija koji prikazuju trendove prisutne u vodotočnom sedimentu istraživanog područja. a) uzorci PC1 skupine, b) uzorci PC2 skupine, c) uzorci PC2 skupine u sklopu uzoraka PC1- skupine, d) uzorci PC2 skupine u sklopu uzoraka PC1+ skupine. ....	<b>121</b>
<b>Slika 63.</b> PC1- model. a)-prikaz centara PC2+ i PC2-, b)-prikaz nagiba koji opisuje model pri prijelazu iz jednog centra u drugi. ....	<b>123</b>
<b>Slika 64.</b> PC1+ model. a)-prikaz centara PC2+ i PC2-, b)prikaz nagiba koji opisuje model pri prijelazu iz jednog centra u drugi. ....	<b>124</b>
<b>Slika 65.</b> Prostorna raspodjela uzoraka u kojima je P ispod donje granice detekcije (RGB snimak je izveden iz Landsat 8 pojaseva ( <b>Landsat Science, 2015</b> )). ....	<b>125</b>
<b>Slika 66.</b> Prikaz uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije Ti, Zr i Al. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %. Podaci su također centrirani zbog niskih vrijednosti koncentracija Zr u odnosu na koncentracije Ti i Al (oznaka c).....	<b>127</b>
<b>Slika 67.</b> Prikaz uzoraka vodotočnog sedimenta obzirom na koncentracije Ca, Mg i K, u okviru skupine uzoraka određenih PC1+. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %. ....	<b>128</b>
<b>Slika 68.</b> Prikaz uzorka vodotočnog sedimenta PS 202 obzirom na koncentracije Ca, Mg i K, u okviru skupine uzoraka određenih PC1-. Podaci za prikazane varijable su proporcionalno transformirani kako bi njihov zbroj u sve tri varijable iznosio 100 %. ....	<b>129</b>
<b>Slika 69.</b> Sadržaj ne kompatibilnih elemenata u uzorcima stijena 232/2 i 232/3, normaliziranih na donju kontinentalnu koru, prema <b>Taylor i McLennan (1995)</b> . ....	<b>130</b>



## POPIS TABLICA

<b>Tablica 1.</b> Srednja vrijednost količine oborina za Daruvar i Gorice u razdoblju od 2006. do 2016. godine, prema podacima Državnog hidrometeorološkog zavoda. ....	7
<b>Tablica 2.</b> Vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi vodotočnog sedimenta za one elemente koji su u pojedinim uzorcima sadržavali takve vrijednosti i broj uzoraka u kojima su one prisutne.....	51
<b>Tablica 3.</b> Vrijednosti DGD mjernog uređaja pri analizi stijena za one elemente koji su u pojedinim uzorcima sadržavali takve vrijednosti. ....	51
<b>Tablica 4.</b> Točnost rezultata ICP-AES mjerenja koncentracija u vodotočnom sedimentu izračunata prema referentnim koncentracijama CT2 standarda i iskazana kao relativna pogreška točnosti.....	53
<b>Tablica 5.</b> Preciznost rezultata ICP-AES mjerenja koncentracija u vodotočnom sedimentu izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata i iskazana kao prosječni koeficijent varijacije. ....	53
<b>Tablica 6.</b> Točnost rezultata ICP-MS mjerenja koncentracija u stijenama izračunata prema referentnim koncentracijama OREAS25A-4A i OREAS45E standarda.....	54
<b>Tablica 7.</b> Preciznost rezultata ICP-MS mjerenja koncentracija u stijenama iskazana kao prosječni koeficijent varijacije i izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata. ....	55
<b>Tablica 8.</b> Točnost rezultata XRF mjerenja koncentracija u stijenama izračunata prema referentnim koncentracijama OREAS184 i SY-4(D) standarda. ....	55
<b>Tablica 9.</b> Preciznost rezultata XRF mjerenja koncentracija u stijenama prikazana kao prosječni koeficijent varijacije i izračunata iz mjerenja uzoraka duplikata. ....	55
<b>Tablica 10.</b> Usporedba robustne i klasične verzije centra. Zelenom bojom su označene više vrijednosti centra. ....	63
<b>Tablica 11.</b> Varijacijska matrica podataka dobivenih ICP-AES mjerenjima vodotočnog sedimenta.....	64
<b>Tablica 12.</b> Elementi najviših clr varijanci i elementi s kojima dijele najviše, odnosno najniže vrijednosti varijance log-omjera.....	65
<b>Tablica 13.</b> Opterećenja varijabli na PC1 i PC2.....	67
<b>Tablica 14.</b> Rezultati XRD mineralne analize za uzorke koji predstavljaju skupine (*-udio kalcita određen je kalcimetrijski; ++-prisutan u većoj mjeri, +-prisutan, *-prisutan u tragovima, ?-moguće prisutan, n.p.-nije prisutan).....	73

<b>Tablica 15.</b> Rezultati analize udjela organske tvari u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine.....	<b>74</b>
<b>Tablica 16.</b> Rezultati analize oksalat i ditionit topivog željeza u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine. ....	<b>76</b>
<b>Tablica 17.</b> Srednja vrijednost udjela glinovite frakcije za svaku skupinu uzoraka. ....	<b>78</b>
<b>Tablica 18.</b> Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene u odabranim uzorcima koji predstavljaju skupine. ....	<b>78</b>
<b>Tablica 19.</b> Rezultati XRD mineralne analize anomalnih uzoraka (*-udio kalcita određen je kalcimetrijski, ++-prisutan u većoj mjeri, +-prisutan, *-prisutan u tragovima, ?-moguće prisutan, n.p.-nije prisutan). ....	<b>79</b>
<b>Tablica 20.</b> Udio organske tvari u anomalnim uzorcima. ....	<b>80</b>
<b>Tablica 21.</b> Udio oksalat i ditionit topivog željeza u anomalnim uzorcima.....	<b>81</b>
<b>Tablica 22.</b> Udio glinovite frakcije u anomalnim uzorcima.....	<b>82</b>
<b>Tablica 23.</b> Rezultati CEC analize za anomalne uzorke. ....	<b>83</b>
<b>Tablica 24.</b> Aktivitet radionuklida u uzorcima vodotočnog sedimenta.....	<b>85</b>
<b>Tablica 25.</b> Aktivitet radionuklida u uzorcima vode.....	<b>85</b>
<b>Tablica 26.</b> Koncentracije oksida i elemenata u stijenama izmjerene XRF metodom. LOI – gubitak žarenjem (eng. loss on ignition). ....	<b>97</b>
<b>Tablica 27.</b> Koncentracije elemenata u tragovima u stijenama izmjerene ICP-MS metodom. ....	<b>102</b>
<b>Tablica 28.</b> Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u stijenama izmjerene ICP-MS metodom.....	<b>106</b>
<b>Tablica 29.</b> Pripadnost povišenih koncentracija elemenata kiselim ili bazičnim magmatskim stijenama, obzirom na relativno povišene koncentracije (prema <b>Mielke, 1979</b> ). ....	<b>114</b>
<b>Tablica 30.</b> Parametri PC1- modela. ....	<b>123</b>
<b>Tablica 31.</b> ANOVA test za parametre PC1- trenda (df - stupnjevi slobode, Pillai - Pillai-ev trag, vrijednost između 0 i 1, pri čemu veća vrijednost predstavlja jači utjecaj na model, približni F - izračunata vrijednost obzirom na stupanj značaja $\alpha=0,05$ , broj df i naz df - parametri F raspodjele, broj df - stupnjevi slobode u brojniku, k-1, pri čemu je k broj varijabli, naz df - stupnjevi slobode u nazivniku, N-k, pri čemu je N broj uzoraka, Pr(>F) - p vrijednost za stupanj značaja $\alpha$ vezana za F test). ...	<b>123</b>
<b>Tablica 32.</b> Parametri PC1+ modela.....	<b>124</b>

**Tablica 33.** ANOVA test za parametre PC1+ trenda (df - stupnjevi slobode, Pillai - Pillai-  
ev trag, vrijednost između 0 i 1 pri čemu veća vrijednost predstavlja jači  
utjecaj na model, približni F - izračunata vrijednost obzirom na stupanj  
značaja  $\alpha=0,05$ , broj dF i naz df - parametri F raspodjele, broj df - stupnjevi  
slobode u brojniku, k-1, pri čemu je k broj varijabli, naz df - stupnjevi slobode  
u nazivniku, N-k, pri čemu je N broj uzoraka, Pr(>F) - p vrijednost za stupanj  
značaja  $\alpha$  vezana za F test). ..... **124**

## **POPIS PRILOGA**

<b>Prilog 1.</b> Kemijski sastav uzoraka vodotočnog sedimenta dobiven ICP-MS analizom. ....	<b>174</b>
<b>Prilog 2.</b> Rendgenogrami a) reprezentativnih uzoraka koji predstavljaju skupine i b) anomalnih uzoraka. ....	<b>185</b>

Prilog 1. Kemijski sastav uzoraka vodotočnog sedimenta dobiven ICP-AES analizom.

Uzorak	Fe [%]	Ca [%]	Mg [%]	Ti [%]	Al [%]	Na [%]	K [%]	P [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Co [mg/kg]	As [mg/kg]	Th [mg/kg]	Sr [mg/kg]	V [mg/kg]	La [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Zr [mg/kg]	Y [mg/kg]	Nb [mg/kg]	Be [mg/kg]	Sc [mg/kg]
PS 35	2,14	12,42	0,77	0,23	4,85	0,86	1,32	8,53	906,00	19,00	20,00	55,00	29,00	7,00	6,00	13,00	631,00	50,00	24,00	40,00	388,00	20,00	16,00	6,00	1,00	8,00
PS 36	2,61	4,29	0,78	0,37	5,98	1,63	1,39	260	594,00	14,00	15,00	58,00	26,00	6,00	6,00	8,00	230,00	68,00	24,00	52,00	425,00	10,00	16,00	7,00	1,00	11,00
PS 37	2,55	1,22	0,59	0,48	6,15	2,09	1,21	420	1181,00	14,00	15,00	62,00	15,00	6,00	0,37	6,00	142,00	72,00	24,00	43,00	428,00	7,00	14,00	6,00	0,12	12,00
PS 38	3,60	1,01	0,92	0,46	7,46	1,65	1,54	450	681,00	17,00	12,00	71,00	24,00	8,00	8,00	7,00	130,00	90,00	34,00	61,00	396,00	18,00	20,00	7,00	1,00	18,00
PS 39	3,50	2,42	1,37	0,70	5,79	1,47	1,14	520	920,00	23,00	21,00	149,00	27,00	8,00	10,00	11,00	151,00	109,00	26,00	101,00	348,00	16,00	22,00	10,00	1,00	18,00
PS 40	2,84	5,06	0,58	0,35	5,83	1,17	1,49	710	870,00	21,00	20,00	56,00	29,00	6,00	8,00	9,00	158,00	74,00	30,00	62,00	410,00	17,00	17,00	8,00	1,00	11,00
PS 41	2,55	4,93	0,92	0,47	5,31	1,43	1,14	500	705,00	17,00	17,00	70,00	23,00	8,00	0,28	9,00	162,00	83,00	30,00	75,00	352,00	16,00	18,00	7,00	0,13	14,00
PS 42	4,67	3,16	1,69	1,51	6,91	2,06	1,16	440	2120,00	20,00	27,00	115,00	20,00	7,00	7,00	4,00	176,00	137,00	26,00	96,00	410,00	10,00	27,00	15,00	0,13	27,00
PS 43	3,52	1,78	1,03	0,56	6,99	2,43	1,47	480	899,00	32,00	20,00	86,00	26,00	9,00	9,00	7,00	137,00	99,00	19,00	55,00	426,00	6,00	20,00	8,00	2,00	15,00
PS 44	3,70	1,94	0,98	0,65	6,32	1,68	1,34	370	828,00	23,00	18,00	71,00	25,00	9,00	8,00	8,00	128,00	114,00	21,00	60,00	342,00	7,00	20,00	7,00	1,00	17,00
PS 45	4,21	2,48	1,75	0,75	6,86	1,96	1,17	470	1100,00	36,00	20,00	103,00	30,00	13,00	0,43	8,00	156,00	140,00	28,00	89,00	365,00	12,00	25,00	6,00	0,12	23,00
PS 46	4,15	2,39	1,45	0,89	7,32	1,88	1,55	450	1193,00	18,00	20,00	80,00	23,00	10,00	0,45	7,00	146,00	122,00	35,00	66,00	499,00	14,00	29,00	9,00	1,00	23,00
PS 47	2,37	1,04	0,64	0,36	6,84	2,75	1,61	410	885,00	16,00	11,00	59,00	15,00	5,00	8,00	7,00	130,00	57,00	24,00	31,00	458,00	8,00	15,00	8,00	2,00	10,00
PS 48	3,50	1,64	0,94	0,60	6,08	1,68	1,30	530	977,00	21,00	14,00	81,00	24,00	8,00	0,42	6,00	140,00	107,00	25,00	58,00	353,00	11,00	23,00	7,00	1,00	17,00
PS 49	2,84	3,28	0,69	0,36	5,52	1,14	1,39	730	1153,00	23,00	20,00	71,00	48,00	12,00	0,36	12,00	208,00	77,00	33,00	59,00	334,00	19,00	19,00	7,00	1,00	12,00
PS 50	3,36	1,65	1,11	0,38	7,49	1,60	1,80	400	722,00	23,00	19,00	100,00	30,00	10,00	0,55	8,00	150,00	94,00	26,00	66,00	463,00	11,00	14,00	7,00	2,00	16,00
PS 51	3,42	1,84	1,11	0,52	6,73	1,51	1,32	320	1027,00	22,00	17,00	86,00	22,00	8,00	14,00	7,00	154,00	95,00	19,00	68,00	393,00	6,00	19,00	9,00	1,00	18,00
PS 52	4,61	2,75	1,58	0,74	6,83	2,04	1,01	550	1153,00	13,00	20,00	91,00	26,00	11,00	0,33	6,00	160,00	144,00	17,00	77,00	307,00	7,00	30,00	7,00	1,00	23,00
PS 53	4,31	2,47	1,54	0,65	7,49	1,96	1,17	520	1207,00	20,00	17,00	95,00	24,00	9,00	10,00	5,00	169,00	131,00	20,00	74,00	360,00	6,00	26,00	5,00	1,00	22,00
PS 54	3,57	1,99	1,22	0,51	7,13	1,66	1,33	380	1016,00	15,00	7,00	74,00	23,00	9,00	5,00	2,83	158,00	97,00	22,00	77,00	391,00	5,00	21,00	7,00	1,00	19,00
PS 55	3,80	2,26	1,31	0,63	6,78	1,86	1,22	370	1083,00	15,00	18,00	81,00	25,00	7,00	0,39	6,00	169,00	114,00	20,00	78,00	352,00	6,00	23,00	7,00	1,00	20,00
PS 56	3,63	2,17	1,15	0,63	6,34	1,65	1,20	420	959,00	16,00	10,00	75,00	23,00	9,00	0,42	6,00	159,00	111,00	22,00	66,00	357,00	6,00	24,00	7,00	1,00	19,00
PS 57	3,76	2,10	1,34	0,59	7,38	1,87	1,37	390	969,00	21,00	10,00	81,00	25,00	8,00	0,44	4,00	166,00	113,00	20,00	72,00	385,00	9,00	23,00	5,00	1,00	20,00
PS 58	3,60	1,91	1,27	0,56	7,00	1,74	1,18	320	955,00	15,00	14,00	77,00	26,00	9,00	6,00	5,00	142,00	115,00	24,00	63,00	337,00	12,00	22,00	7,00	1,00	20,00
PS 59	3,88	1,36	1,18	0,61	7,05	1,51	1,45	390	1111,00	30,00	24,00	86,00	34,00	10,00	8,00	10,00	143,00	117,00	27,00	74,00	409,00	9,00	21,00	9,00	2,00	18,00
PS 60	4,94	1,39	1,59	0,61	7,05	1,29	1,60	540	1130,00	50,00	19,00	115,00	32,00	20,00	11,00	9,00	121,00	156,00	29,00	116,00	463,00	7,00	27,00	10,00	2,00	21,00
PS 61	3,79	1,42	1,32	0,54	7,70	1,63	1,63	490	1134,00	27,00	21,00	97,00	39,00	13,00	5,00	5,00	153,00	124,00	27,00	92,00	494,00	7,00	24,00	8,00	1,00	21,00
PS 62	3,37	1,27	0,88	0,62	6,70	1,50	1,26	410	1178,00	21,00	20,00	69,00	31,00	13,00	0,49	10,00	129,00	101,00	21,00	69,00	362,00	7,00	19,00	7,00	1,00	17,00
PS 63	3,21	2,86	0,97	0,45	6,08	1,25	1,49	420	795,00	28,00	16,00	71,00	37,00	10,00	8,00	14,00	141,00	94,00	36,00	72,00	364,00	17,00	21,00	7,00	2,00	14,00
PS 64	3,70	2,71	1,09	0,58	5,95	1,55	1,24	410	828,00	23,00	14,00	75,00	33,00	11,00	0,43	8,00	170,00	114,00	20,00	87,00	334,00	8,00	22,00	7,00	1,00	17,00
PS 65	3,40	1,03	0,64	0,48	6,71	1,37	1,50	500	1012,00	33,00	23,00	55,00	29,00	6,00	0,49	10,00	133,00	92,00	41,00	70,00	382,00	8,00	22,00	8,00	1,00	15,00

PS 66	3,58	1,42	1,02	0,50	7,67	1,39	1,62	660	1227,00	45,00	32,00	89,00	42,00	14,00	9,00	12,00	153,00	102,00	44,00	88,00	484,00	18,00	29,00	9,00	2,00	18,00
PS 67	2,33	14,32	0,75	0,27	4,58	1,01	1,26	9,02	847,00	24,00	21,00	68,00	41,00	9,00	9,00	11,00	447,00	59,00	25,00	55,00	346,00	16,00	18,00	6,00	1,00	9,00
PS 68	3,02	0,81	0,76	0,34	6,21	1,12	1,68	490	872,00	23,00	17,00	66,00	32,00	10,00	9,00	12,00	104,00	79,00	38,00	71,00	393,00	23,00	15,00	9,00	2,00	12,00
PS 69	2,13	11,32	0,49	0,25	4,05	0,90	1,13	9,10	721,00	15,00	16,00	51,00	26,00	6,00	0,51	6,00	344,00	49,00	21,00	42,00	327,00	14,00	12,00	5,00	1,00	7,00
PS 70	3,01	6,92	1,04	0,38	6,52	1,28	1,53	560	857,00	21,00	24,00	80,00	42,00	14,00	0,34	13,00	278,00	86,00	30,00	69,00	395,00	20,00	19,00	6,00	2,00	13,00
PS 71	2,56	8,59	0,79	0,30	5,06	1,02	1,38	10,56	890,00	21,00	25,00	64,00	38,00	9,00	6,00	11,00	292,00	70,00	24,00	59,00	341,00	17,00	17,00	7,00	2,00	10,00
PS 72	1,59	14,95	0,45	0,21	3,59	0,91	0,99	7,31	569,00	12,00	13,00	44,00	25,00	6,00	0,44	6,00	462,00	41,00	16,00	38,00	256,00	11,00	12,00	5,00	1,00	6,00
PS 73	3,93	1,52	1,16	0,58	7,39	1,74	1,37	340	1211,00	31,00	24,00	94,00	24,00	9,00	12,00	5,00	142,00	121,00	24,00	59,00	410,00	10,00	21,00	6,00	1,00	20,00
PS 74	4,91	2,15	1,45	0,78	8,08	2,02	1,17	590	1127,00	28,00	26,00	116,00	31,00	17,00	13,00	8,00	160,00	159,00	21,00	80,00	384,00	7,00	28,00	6,00	1,00	24,00
PS 75	4,53	1,77	1,31	0,60	6,94	1,49	1,16	640	1286,00	51,00	22,00	111,00	32,00	13,00	18,00	9,00	136,00	139,00	24,00	80,00	358,00	11,00	25,00	6,00	2,00	21,00
PS 76	3,80	1,88	1,31	0,59	6,51	1,56	1,13	230	839,00	20,00	9,00	74,00	35,00	11,00	8,00	8,00	137,00	124,00	19,00	96,00	330,00	7,00	21,00	8,00	1,00	20,00
PS 77	4,32	2,09	1,47	1,78	7,15	1,48	1,25	470	1565,00	31,00	18,00	91,00	40,00	12,00	0,48	5,00	157,00	140,00	27,00	121,00	399,00	6,00	27,00	7,00	1,00	23,00
PS 78	5,86	2,92	1,86	0,97	7,68	1,65	1,01	550	1646,00	25,00	14,00	108,00	37,00	23,00	11,00	10,00	146,00	192,00	20,00	104,00	348,00	7,00	36,00	8,00	0,10	30,00
PS 79	5,36	2,73	1,70	0,89	6,91	1,68	1,03	380	1496,00	29,00	24,00	106,00	37,00	14,00	10,00	8,00	146,00	175,00	16,00	96,00	337,00	5,00	28,00	7,00	1,00	26,00
PS 80	5,27	2,63	1,65	0,89	6,69	1,61	1,02	330	1545,00	26,00	10,00	98,00	34,00	14,00	0,53	6,00	140,00	170,00	21,00	97,00	320,00	4,00	29,00	8,00	1,00	26,00
PS 81	3,50	1,29	0,95	0,61	6,75	1,50	1,34	280	990,00	26,00	12,00	69,00	30,00	8,00	5,00	4,00	135,00	107,00	23,00	69,00	354,00	7,00	20,00	6,00	1,00	17,00
PS 82	4,50	2,01	1,50	0,67	7,74	1,76	1,15	530	1202,00	28,00	20,00	100,00	36,00	17,00	12,00	10,00	155,00	142,00	24,00	90,00	385,00	8,00	27,00	7,00	1,00	23,00
PS 83	6,56	2,59	1,73	0,83	6,27	1,49	0,95	220	1363,00	20,00	23,00	96,00	62,00	10,00	8,00	6,00	139,00	146,00	16,00	119,00	356,00	5,00	23,00	8,00	1,00	23,00
PS 84	3,57	1,22	0,97	0,55	6,66	1,28	1,32	280	951,00	22,00	17,00	71,00	32,00	11,00	0,53	9,00	128,00	102,00	22,00	950,00	377,00	6,00	17,00	8,00	1,00	16,00
PS 85	3,64	1,39	1,06	0,59	7,17	1,39	1,33	320	973,00	25,00	13,00	75,00	36,00	9,00	0,57	6,00	139,00	107,00	24,00	93,00	393,00	6,00	19,00	8,00	1,00	18,00
PS 86	4,80	1,92	1,44	0,77	7,54	1,59	1,23	390	1391,00	28,00	19,00	97,00	37,00	17,00	0,52	10,00	132,00	146,00	24,00	83,00	354,00	6,00	27,00	6,00	1,00	22,00
PS 87	3,54	1,69	1,07	0,61	6,18	1,48	1,26	350	1410,00	18,00	16,00	71,00	31,00	11,00	7,00	8,00	131,00	105,00	23,00	71,00	341,00	10,00	20,00	7,00	1,00	16,00
PS 88	3,97	1,98	1,36	0,65	6,52	1,64	1,18	300	1106,00	25,00	18,00	79,00	32,00	11,00	0,50	7,00	139,00	126,00	18,00	79,00	341,00	6,00	22,00	7,00	1,00	19,00
PS 89	3,11	1,80	0,97	0,57	6,10	1,41	1,30	290	1139,00	18,00	16,00	61,00	29,00	7,00	0,43	6,00	139,00	92,00	28,00	66,00	341,00	13,00	20,00	6,00	1,00	15,00
PS 90	2,73	8,49	0,81	0,34	5,55	0,98	1,43	670	866,00	23,00	26,00	76,00	44,00	12,00	0,29	12,00	270,00	75,00	31,00	64,00	338,00	22,00	17,00	7,00	1,00	11,00
PS 91	2,30	7,49	0,61	0,28	5,03	1,08	1,37	9,23	99,00	18,00	10,00	64,00	36,00	8,00	6,00	10,00	291,00	61,00	25,00	49,00	337,00	17,00	15,00	6,00	1,00	9,00
PS 92	3,47	2,19	1,12	0,58	5,96	1,49	1,20	380	959,00	21,00	15,00	75,00	29,00	10,00	9,00	7,00	151,00	103,00	20,00	70,00	367,00	9,00	21,00	7,00	1,00	16,00
PS 93	2,86	5,57	0,91	0,30	6,26	1,21	1,68	130	472,00	22,00	19,00	72,00	45,00	10,00	9,00	6,00	230,00	76,00	25,00	59,00	346,00	15,00	15,00	6,00	1,00	12,00
PS 94	3,18	2,01	1,00	0,50	6,28	1,54	1,19	520	819,00	19,00	23,00	76,00	29,00	11,00	0,43	8,00	168,00	92,00	23,00	63,00	463,00	4,28	17,00	6,00	1,00	15,00
PS 95	1,54	8,18	0,45	0,28	4,77	1,13	1,45	9,26	534,00	12,00	9,00	52,00	23,00	5,00	7,00	8,00	224,00	48,00	17,00	31,00	434,00	12,00	15,00	7,00	1,00	7,00
PS 96	2,98	1,02	0,84	0,31	6,38	1,15	1,76	520	546,00	22,00	11,00	72,00	29,00	9,00	0,56	9,00	130,00	78,00	30,00	65,00	442,00	19,00	12,00	7,00	2,00	13,00
PS 97	2,79	4,65	0,71	0,27	5,33	1,00	1,43	360	1188,00	24,00	14,00	74,00	33,00	7,00	18,00	8,00	155,00	70,00	27,00	48,00	407,00	17,00	14,00	6,00	1,00	10,00
PS 98	3,48	1,19	1,11	0,63	6,70	1,46	1,52	330	835,00	21,00	11,00	71,00	35,00	8,00	6,00	10,00	133,00	106,00	27,00	93,00	437,00	5,00	17,00	9,00	2,00	16,00
PS 99	3,17	1,32	0,96	0,54	6,25	1,38	1,43	270	719,00	20,00	8,00	64,00	32,00	8,00	5,00	6,00	123,00	96,00	20,00	82,00	408,00	6,00	15,00	9,00	1,00	15,00

PS 100	3,03	1,49	0,98	0,48	6,07	1,12	1,26	490	1149,00	22,00	19,00	75,00	32,00	7,00	0,47	4,00	124,00	90,00	23,00	74,00	385,00	7,00	17,00	7,00	1,00	15,00
PS 102	3,27	2,04	0,99	0,40	6,58	1,30	1,71	380	865,00	21,00	23,00	77,00	42,00	12,00	10,00	9,00	152,00	89,00	29,00	68,00	398,00	16,00	18,00	8,00	2,00	14,00
PS 103	2,76	3,95	0,76	0,36	5,82	1,20	1,59	180	792,00	21,00	19,00	60,00	41,00	10,00	5,00	10,00	213,00	77,00	29,00	62,00	355,00	18,00	17,00	8,00	2,00	11,00
PS 104	3,30	1,49	0,98	0,48	6,07	1,12	1,26	490	955,00	26,00	17,00	71,00	35,00	8,00	5,00	5,00	143,00	90,00	23,00	74,00	385,00	7,00	17,00	7,00	1,00	15,00
PS 105	3,64	3,01	1,11	0,51	6,88	1,24	1,50	520	1116,00	26,00	20,00	75,00	40,00	16,00	6,00	12,00	165,00	100,00	35,00	88,00	369,00	13,00	21,00	7,00	1,00	16,00
PS 106	3,73	2,07	1,02	0,45	7,29	1,15	1,94	240	771,00	30,00	19,00	76,00	38,00	11,00	5,00	11,00	158,00	97,00	32,00	72,00	434,00	10,00	18,00	8,00	2,00	15,00
PS 107	2,26	0,87	0,62	0,32	5,43	1,02	1,55	470	987,00	21,00	19,00	61,00	24,00	8,00	0,50	9,00	109,00	69,00	32,00	55,00	377,00	26,00	12,00	8,00	2,00	10,00
PS 108	2,73	3,35	1,03	0,35	6,36	1,38	1,54	220	633,00	19,00	16,00	58,00	31,00	8,00	0,45	6,00	216,00	75,00	22,00	53,00	396,00	9,00	14,00	5,00	1,00	12,00
PS 109	3,26	1,08	1,09	0,34	7,45	1,37	1,72	610	677,00	25,00	19,00	86,00	31,00	11,00	8,00	12,00	125,00	85,00	35,00	58,00	421,00	21,00	9,00	7,00	2,00	15,00
PS 110	2,03	6,70	0,68	0,31	4,86	1,18	1,34	10,39	439,00	14,00	14,00	56,00	27,00	7,00	5,00	10,00	240,00	57,00	27,00	46,00	297,00	17,00	14,00	7,00	1,00	9,00
PS 111	2,19	7,19	0,67	0,24	4,92	1,06	1,32	10,45	474,00	14,00	10,00	59,00	23,00	7,00	0,62	8,00	203,00	58,00	21,00	45,00	301,00	13,00	10,00	6,00	1,00	9,00
PS 112	3,72	0,83	1,22	0,27	8,13	1,29	2,13	670	765,00	42,00	19,00	86,00	43,00	13,00	16,00	9,00	130,00	106,00	37,00	76,00	529,00	19,00	14,00	5,00	2,00	17,00
PS 113	3,16	6,64	1,02	0,32	6,66	1,15	1,59	570	1026,00	28,00	19,00	81,00	42,00	14,00	6,00	12,00	187,00	83,00	32,00	66,00	401,00	21,00	14,00	5,00	1,00	13,00
PS 114	3,00	3,67	1,11	0,36	6,14	1,41	1,55	310	735,00	22,00	20,00	69,00	31,00	9,00	9,00	10,00	200,00	81,00	25,00	57,00	388,00	11,00	14,00	7,00	2,00	12,00
PS 116	2,87	1,43	0,92	0,17	5,48	1,35	1,40	400	602,00	24,00	13,00	69,00	27,00	11,00	17,00	6,00	107,00	68,00	21,00	58,00	377,00	13,00	9,00	4,00	1,00	10,00
PS 117	4,24	1,71	1,26	0,71	7,15	1,71	1,32	350	976,00	30,00	15,00	87,00	26,00	9,00	26,00	6,00	133,00	137,00	26,00	71,00	352,00	14,00	25,00	7,00	2,00	21,00
PS 118	3,67	1,83	1,22	0,74	7,14	1,74	1,24	490	924,00	16,00	20,00	86,00	25,00	11,00	15,00	6,00	154,00	127,00	15,00	71,00	394,00	6,00	17,00	8,00	2,00	20,00
PS 119	4,54	2,27	1,71	1,24	6,61	1,32	1,21	290	1113,00	22,00	16,00	94,00	28,00	4,00	6,00	5,00	148,00	161,00	14,00	83,00	341,00	6,00	19,00	8,00	1,00	22,00
PS 120	4,45	2,06	1,54	0,76	6,57	1,65	1,19	370	993,00	22,00	11,00	104,00	27,00	11,00	14,00	5,00	135,00	150,00	17,00	80,00	338,00	9,00	22,00	7,00	2,00	22,00
PS 121	4,14	1,85	1,39	0,67	7,24	1,58	1,25	430	903,00	31,00	17,00	97,00	28,00	9,00	12,00	4,00	145,00	136,00	21,00	71,00	370,00	9,00	23,00	6,00	1,00	22,00
PS 122	4,03	1,54	1,25	0,57	5,83	1,13	1,00	590	1237,00	25,00	27,00	98,00	24,00	11,00	11,00	5,00	128,00	117,00	20,00	61,00	296,00	9,00	19,00	7,00	2,00	19,00
PS 123	4,17	1,64	1,61	0,54	5,99	1,06	1,04	620	1301,00	28,00	20,00	101,00	30,00	13,00	5,00	5,00	118,00	124,00	19,00	60,00	311,00	10,00	19,00	6,00	1,00	19,00
PS 124	4,36	1,43	1,07	0,70	6,14	1,21	0,93	550	1249,00	24,00	18,00	82,00	29,00	11,00	0,40	4,00	114,00	135,00	18,00	71,00	266,00	8,00	19,00	5,00	1,00	20,00
PS 125	4,51	1,85	1,75	0,74	6,63	1,33	0,97	460	990,00	20,00	19,00	100,00	27,00	14,00	8,00	7,00	131,00	145,00	19,00	66,00	261,00	7,00	20,00	4,00	1,00	23,00
PS 126	4,29	1,52	1,14	0,74	5,78	1,20	0,92	420	1302,00	24,00	17,00	84,00	29,00	11,00	12,00	6,00	112,00	139,00	18,00	75,00	253,00	10,00	19,00	6,00	1,00	20,00
PS 127	4,49	2,21	1,36	0,74	6,20	1,62	0,68	400	1170,00	26,00	8,00	91,00	25,00	12,00	0,41	3,00	165,00	158,00	11,00	68,00	225,00	5,00	22,00	6,00	1,00	22,00
PS 128	4,46	1,50	1,65	0,63	6,91	1,22	1,07	630	1141,00	28,00	20,00	123,00	28,00	10,00	0,42	6,00	144,00	135,00	23,00	62,00	334,00	8,00	23,00	5,00	1,00	22,00
PS 129	4,30	1,70	1,35	0,73	6,17	1,37	0,83	470	1195,00	22,00	22,00	90,00	30,00	15,00	10,00	9,00	128,00	140,00	19,00	65,00	254,00	7,00	20,00	6,00	1,00	22,00
PS 130	4,41	1,95	1,47	0,78	6,46	1,51	1,20	530	1245,00	21,00	14,00	107,00	29,00	10,00	12,00	4,00	144,00	145,00	21,00	74,00	345,00	8,00	21,00	6,00	1,00	21,00
PS 131	4,35	2,17	1,44	0,89	6,35	1,59	1,07	350	1146,00	20,00	9,00	88,00	24,00	9,00	0,42	5,00	145,00	144,00	17,00	69,00	301,00	9,00	25,00	6,00	1,00	21,00
PS 132	4,70	2,23	1,61	0,92	8,01	1,87	1,23	500	1274,00	21,00	26,00	121,00	25,00	8,00	9,00	5,00	181,00	144,00	28,00	66,00	364,00	12,00	28,00	9,00	1,00	24,00
PS 133	4,01	2,01	1,39	0,72	6,80	1,69	1,03	420	898,00	20,00	11,00	83,00	26,00	14,00	7,00	7,00	145,00	127,00	21,00	66,00	311,00	11,00	25,00	7,00	1,00	20,00
PS 134	4,12	2,04	1,49	0,67	6,59	1,70	1,18	400	963,00	21,00	18,00	87,00	30,00	10,00	13,00	7,00	142,00	132,00	24,00	75,00	323,00	11,00	25,00	6,00	2,00	20,00
PS 135	4,13	2,12	1,55	0,68	6,52	1,66	1,17	390	939,00	23,00	8,00	83,00	31,00	10,00	7,00	6,00	139,00	130,00	23,00	82,00	315,00	11,00	24,00	9,00	2,00	20,00

PS 136	6,09	0,87	1,54	0,82	8,23	1,47	1,44	510	1108,00	32,00	27,00	86,00	68,00	15,00	12,00	7,00	113,00	127,00	32,00	130,00	326,00	31,00	16,00	9,00	2,00	19,00
PS 137	4,37	1,18	1,80	0,57	8,31	1,27	1,38	530	1104,00	25,00	28,00	91,00	52,00	22,00	0,53	10,00	103,00	127,00	29,00	107,00	343,00	22,00	18,00	5,00	1,00	21,00
PS 138	4,76	1,51	3,18	0,77	6,57	1,18	1,09	520	1213,00	45,00	25,00	90,00	124,00	29,00	9,00	10,00	105,00	126,00	25,00	252,00	266,00	27,00	18,00	7,00	2,00	18,00
PS 140	4,94	1,85	2,64	0,78	8,44	1,66	1,24	450	1286,00	29,00	5,00	85,00	79,00	22,00	10,00	8,00	121,00	144,00	25,00	187,00	285,00	24,00	18,00	6,00	2,00	20,00
PS 141	5,25	1,36	2,63	0,58	9,03	1,72	1,45	700	1511,00	44,00	26,00	98,00	83,00	26,00	9,00	8,00	139,00	138,00	33,00	194,00	346,00	26,00	21,00	5,00	1,00	22,00
PS 142	5,34	2,66	1,61	0,83	7,34	1,90	1,42	660	1344,00	25,00	15,00	109,00	30,00	19,00	0,47	10,00	147,00	134,00	34,00	57,00	430,00	12,00	57,00	9,00	1,00	22,00
PS 143	4,54	1,76	2,43	0,54	7,75	1,56	1,28	520	1201,00	28,00	13,00	88,00	74,00	20,00	12,00	8,00	117,00	128,00	27,00	150,00	298,00	21,00	19,00	6,00	2,00	19,00
PS 144	4,71	1,57	2,92	0,53	7,22	1,52	1,27	460	895,00	28,00	9,00	80,00	95,00	23,00	10,00	10,00	115,00	124,00	28,00	203,00	285,00	22,00	20,00	7,00	2,00	20,00
PS 145	4,84	2,49	2,01	0,79	7,84	1,81	1,27	460	1111,00	27,00	16,00	93,00	46,00	12,00	10,00	6,00	153,00	147,00	25,00	105,00	334,00	13,00	29,00	7,00	1,00	23,00
PS 146	4,66	1,06	1,61	0,61	7,78	1,56	1,18	770	1247,00	25,00	27,00	103,00	46,00	21,00	0,44	10,00	115,00	130,00	33,00	107,00	340,00	20,00	23,00	5,00	0,13	19,00
PS 147	3,74	0,81	1,49	0,46	6,72	1,22	1,45	440	1277,00	24,00	14,00	80,00	41,00	13,00	8,00	8,00	95,00	112,00	31,00	87,00	364,00	15,00	16,00	7,00	2,00	16,00
PS 148	4,17	0,96	1,46	0,54	6,94	1,41	1,43	520	1254,00	28,00	10,00	88,00	37,00	15,00	17,00	9,00	103,00	120,00	35,00	86,00	371,00	14,00	20,00	8,00	2,00	18,00
PS 149	4,88	1,36	1,64	0,69	8,00	1,71	1,45	720	1405,00	25,00	25,00	104,00	37,00	14,00	17,00	5,00	130,00	133,00	35,00	77,00	525,00	14,00	28,00	9,00	1,00	20,00
PS 150	3,81	1,32	1,25	0,62	7,32	1,96	1,27	580	1434,00	19,00	34,00	105,00	25,00	13,00	0,44	11,00	125,00	100,00	36,00	58,00	449,00	15,00	26,00	7,00	2,00	16,00
PS 151	4,65	2,12	1,92	0,79	7,00	2,03	1,20	480	1258,00	28,00	20,00	111,00	32,00	11,00	0,47	6,00	162,00	137,00	30,00	69,00	412,00	11,00	34,00	7,00	2,00	20,00
PS 152	3,98	1,65	1,45	0,66	6,87	2,02	1,28	570	1051,00	22,00	13,00	98,00	27,00	9,00	0,48	7,00	139,00	114,00	30,00	63,00	377,00	14,00	30,00	10,00	2,00	17,00
PS 153	4,24	1,70	1,53	0,71	7,56	2,03	1,33	630	1056,00	23,00	23,00	100,00	29,00	8,00	12,00	6,00	144,00	119,00	36,00	64,00	387,00	13,00	32,00	9,00	2,00	19,00
PS 154	3,31	1,20	0,79	0,57	6,59	1,41	1,38	270	911,00	20,00	20,00	64,00	29,00	13,00	8,00	12,00	127,00	95,00	31,00	58,00	335,00	21,00	20,00	7,00	2,00	15,00
PS 155	4,71	2,38	1,91	0,81	6,95	1,75	1,23	570	1038,00	26,00	22,00	94,00	40,00	12,00	7,00	7,00	143,00	143,00	26,00	99,00	319,00	14,00	30,00	8,00	2,00	21,00
PS 156	2,93	1,93	0,71	0,52	5,96	1,66	1,31	310	872,00	18,00	10,00	56,00	22,00	8,00	6,00	8,00	140,00	86,00	27,00	49,00	297,00	11,00	23,00	8,00	1,00	13,00
PS 157	3,70	1,73	1,03	0,55	7,12	1,53	1,45	300	972,00	21,00	16,00	64,00	29,00	7,00	5,00	8,00	146,00	102,00	28,00	73,00	336,00	10,00	23,00	7,00	1,00	18,00
PS 159	3,27	4,31	1,07	0,32	7,36	1,30	1,70	460	716,00	26,00	20,00	90,00	34,00	13,00	9,00	13,00	187,00	92,00	32,00	70,00	454,00	22,00	15,00	5,00	2,00	15,00
PS 160	4,24	2,65	1,82	0,79	6,60	1,71	1,28	440	1090,00	22,00	18,00	87,00	34,00	10,00	13,00	8,00	146,00	127,00	26,00	79,00	330,00	14,00	28,00	9,00	2,00	18,00
PS 161	2,93	6,33	3,94	0,47	5,12	1,16	1,16	12,41	743,00	21,00	25,00	69,00	29,00	7,00	10,00	9,00	111,00	88,00	24,00	59,00	263,00	14,00	19,00	7,00	1,00	12,00
PS 162	2,49	3,51	0,74	0,33	5,94	1,29	1,56	250	700,00	16,00	21,00	55,00	30,00	8,00	6,00	8,00	153,00	72,00	33,00	61,00	349,00	23,00	14,00	6,00	1,00	12,00
PS 163	2,21	1,41	0,82	0,33	5,31	1,26	1,33	320	554,00	15,00	16,00	53,00	25,00	9,00	9,00	13,00	107,00	66,00	35,00	50,00	351,00	22,00	10,00	6,00	1,00	11,00
PS 164	2,83	6,66	0,89	0,26	5,47	1,27	1,46	11,20	689,00	23,00	17,00	70,00	35,00	13,00	8,00	10,00	211,00	79,00	26,00	53,00	361,00	15,00	13,00	4,00	1,00	11,00
PS 165	2,66	3,42	0,84	0,29	5,66	1,24	1,51	220	594,00	23,00	9,00	66,00	32,00	10,00	7,00	8,00	151,00	77,00	31,00	57,00	375,00	19,00	13,00	7,00	2,00	11,00
PS 166	2,63	1,33	0,73	0,31	6,09	1,14	1,52	630	339,00	28,00	19,00	66,00	31,00	6,00	0,45	9,00	101,00	74,00	37,00	56,00	382,00	21,00	15,00	6,00	1,00	12,00
PS 167	2,80	1,31	0,72	0,55	6,38	1,94	1,41	440	814,00	11,00	15,00	65,00	17,00	9,00	0,36	10,00	123,00	75,00	26,00	31,00	372,00	13,00	34,00	6,00	1,00	12,00
PS 168	3,06	1,45	0,80	0,52	5,88	1,73	1,43	430	750,00	15,00	20,00	89,00	18,00	6,00	7,00	8,00	123,00	86,00	29,00	37,00	322,00	13,00	31,00	9,00	2,00	13,00
PS 169	2,91	1,44	0,76	0,61	5,81	1,86	1,44	420	908,00	15,00	2,40	75,00	17,00	5,00	7,00	9,00	120,00	81,00	27,00	34,00	331,00	15,00	31,00	11,00	2,00	12,00
PS 170	3,23	2,65	0,92	0,46	6,27	1,66	1,30	730	915,00	21,00	16,00	66,00	28,00	7,00	7,00	7,00	148,00	82,00	28,00	47,00	287,00	13,00	23,00	7,00	1,00	13,00
PS 171	3,34	1,96	0,74	0,69	6,63	1,70	1,29	500	1059,00	18,00	15,00	67,00	25,00	13,00	0,38	10,00	149,00	94,00	30,00	46,00	352,00	14,00	29,00	6,00	1,00	14,00









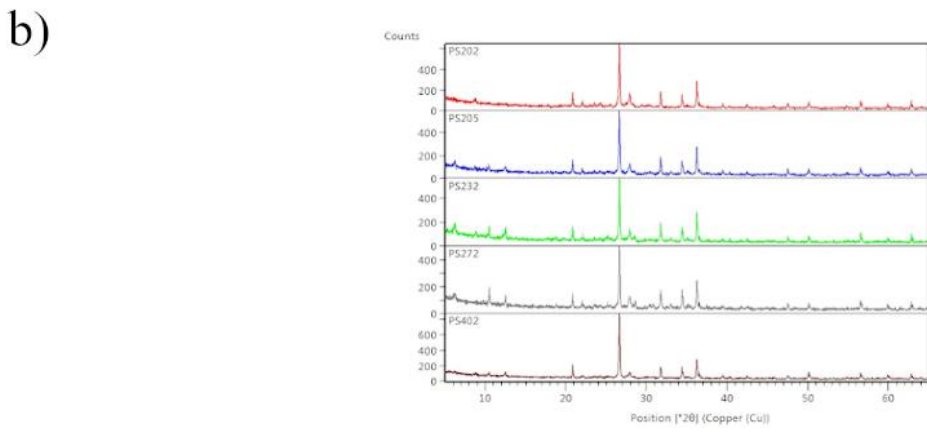
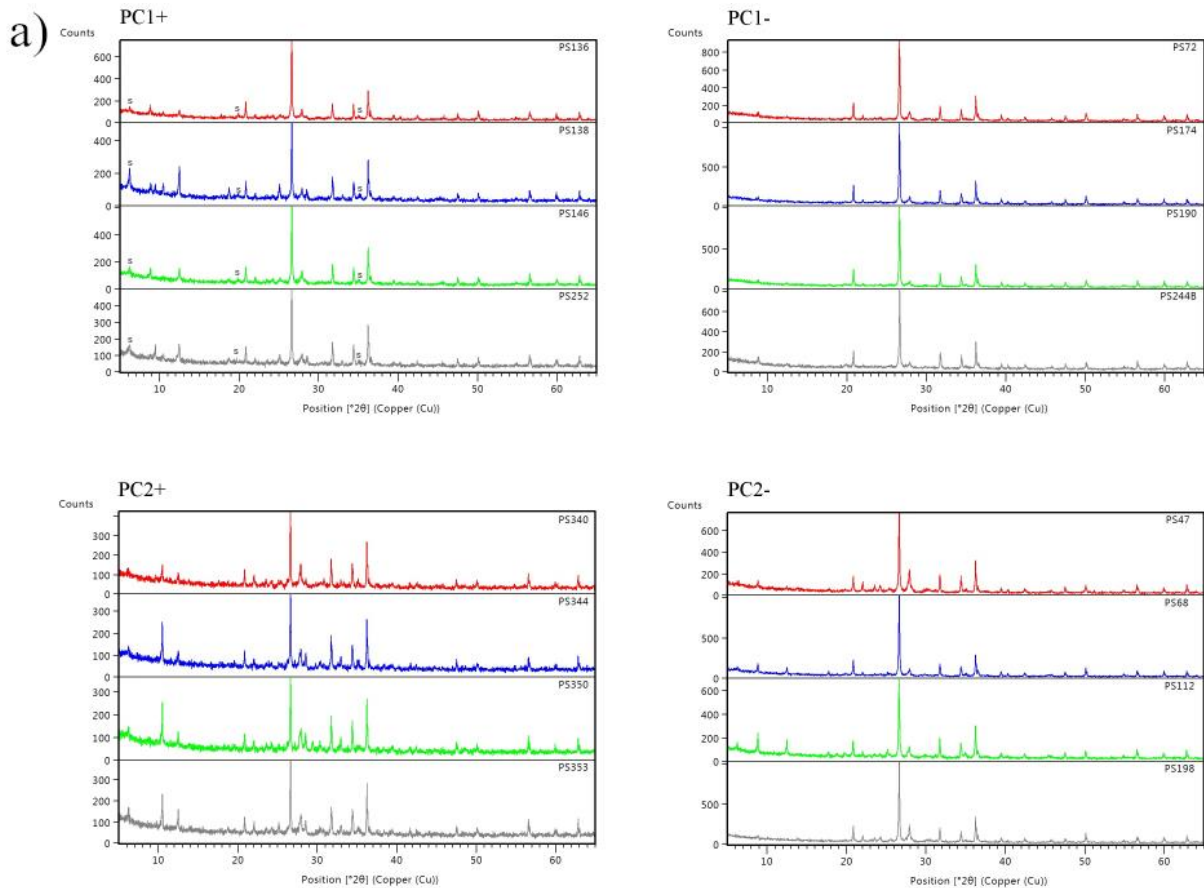






PS 398	3,84	2,29	1,62	0,62	5,99	1,62	0,86	310	1020,00	20,00	14,00	79,00	22,00	7,00	9,00	4,00	163,00	125,00	18,00	51,00	362,00	7,00	23,00	5,00	1,00	21,00
PS 399	3,58	2,64	1,41	0,53	6,26	1,35	1,28	180	909,00	20,00	13,00	83,00	18,00	8,00	8,00	4,00	161,00	121,00	18,00	54,00	540,00	5,00	19,00	3,00	0,08	21,00
PS 400	3,87	2,61	1,52	0,56	6,77	1,47	1,34	500	950,00	24,00	20,00	80,00	23,00	8,00	0,36	3,00	210,00	132,00	22,00	57,00	502,00	7,00	23,00	4,00	0,08	21,00
PS 401	3,51	2,21	0,98	0,65	5,53	1,48	0,91	160	1039,00	17,00	18,00	105,00	16,00	5,00	5,00	2,00	155,00	116,00	13,00	41,00	363,00	4,00	17,00	3,00	1,00	21,00
PS 402	4,08	2,55	1,40	0,65	6,51	1,51	1,07	250	1172,00	21,00	17,00	100,00	17,00	7,00	0,35	2,00	176,00	132,00	16,00	56,00	409,00	5,00	23,00	2,00	1,00	23,00
PS 403	3,91	3,83	1,05	0,64	6,54	1,46	1,05	390	1150,00	30,00	18,00	105,00	22,00	8,00	8,00	4,00	187,00	109,00	18,00	49,00	349,00	10,00	22,00	4,00	1,00	20,00
PS 404	3,02	2,43	1,01	0,38	6,78	1,54	1,58	580	740,00	21,00	25,00	89,00	28,00	4,00	0,37	7,00	189,00	84,00	29,00	58,00	447,00	12,00	16,00	7,00	1,00	13,00
PS 405	3,80	2,71	1,37	0,59	6,59	1,48	1,26	240	924,00	24,00	16,00	84,00	21,00	7,00	5,00	3,00	181,00	121,00	19,00	49,00	440,00	5,00	21,00	3,00	0,07	20,00
PS 407	4,02	1,95	1,17	0,56	6,63	1,67	0,97	300	1193,00	29,00	8,00	89,00	21,00	10,00	9,00	4,00	151,00	117,00	17,00	49,00	301,00	5,00	19,00	4,00	1,00	20,00
PS 408	4,41	2,26	1,39	0,68	7,53	1,83	1,18	420	1161,00	32,00	19,00	108,00	26,00	11,00	0,45	3,00	172,00	129,00	18,00	55,00	355,00	7,00	21,00	5,00	1,00	23,00
PS 409	3,38	2,02	1,06	0,52	6,07	1,62	0,96	560	1073,00	23,00	23,00	83,00	24,00	7,00	0,32	2,00	143,00	105,00	17,00	51,00	295,00	4,00	19,00	4,00	0,04	7,00
PS 410	3,42	1,68	1,04	0,54	6,71	1,70	1,25	440	1040,00	23,00	17,00	80,00	22,00	8,00	5,00	3,00	135,00	113,00	17,00	52,00	365,00	5,00	17,00	4,00	1,00	18,00
PS 411	3,59	2,04	1,11	0,60	6,63	1,87	1,08	290	1147,00	16,00	14,00	74,00	21,00	7,00	11,00	4,00	161,00	115,00	15,00	52,00	330,00	3,00	19,00	4,00	1,00	19,00
PS 412	3,60	2,06	1,70	0,58	7,19	1,94	1,28	370	963,00	23,00	6,00	87,00	21,00	8,00	7,00	3,00	168,00	110,00	18,00	52,00	361,00	5,00	19,00	4,00	1,00	19,00
PS 412A	3,89	2,03	1,74	0,62	6,98	1,77	1,21	570	1015,00	22,00	18,00	94,00	19,00	7,00	0,35	3,00	158,00	119,00	21,00	51,00	336,00	6,00	23,00	5,00	0,09	19,00
PS 413	2,99	1,63	1,00	0,55	6,41	1,92	1,24	290	998,00	13,00	11,00	62,00	31,00	6,00	0,43	3,00	151,00	88,00	17,00	75,00	344,00	5,00	15,00	4,00	1,00	15,00
PS 414	3,50	2,18	1,26	0,49	6,72	1,80	1,09	310	1119,00	20,00	15,00	83,00	22,00	8,00	0,41	4,00	155,00	112,00	19,00	51,00	348,00	7,00	19,00	4,00	1,00	19,00
PS 415	3,21	1,86	1,33	0,52	7,07	2,06	1,32	320	1077,00	17,00	10,00	96,00	30,00	8,00	0,48	3,00	167,00	94,00	18,00	64,00	387,00	5,00	16,00	4,00	1,00	17,00
PS 416	2,88	7,69	0,71	0,36	5,91	1,02	1,45	550	724,00	29,00	14,00	72,00	34,00	8,00	0,34	9,00	190,00	81,00	30,00	67,00	364,00	18,00	19,00	7,00	1,00	12,00
PS 417	3,16	1,74	1,04	0,45	6,91	2,05	1,25	440	1171,00	21,00	16,00	76,00	19,00	7,00	0,44	2,00	141,00	91,00	20,00	46,00	402,00	6,00	17,00	5,00	1,00	16,00
PS 418	2,84	1,61	0,82	0,44	6,50	4,08	1,12	490	1655,00	17,00	13,00	73,00	22,00	7,00	9,00	3,00	147,00	86,00	20,00	49,00	398,00	7,00	16,00	2,00	1,00	15,00
PS 420	2,57	4,66	1,29	0,38	5,51	1,91	1,08	110	827,00	20,00	6,00	61,00	83,00	10,00	9,00	3,00	176,00	75,00	15,00	107,00	347,00	7,00	14,00	5,00	1,00	13,00
PS 421	2,68	3,49	0,87	0,40	6,43	1,92	1,32	560	800,00	19,00	15,00	64,00	33,00	5,00	0,34	6,00	169,00	78,00	27,00	62,00	369,00	13,00	18,00	6,00	1,00	13,00
PS 422	2,73	4,15	0,80	0,38	6,51	1,93	1,26	220	864,00	23,00	7,00	67,00	23,00	7,00	8,00	5,00	166,00	74,00	20,00	44,00	374,00	8,00	5,00	5,00	1,00	12,00
PS 423	3,63	2,08	1,29	0,44	6,63	1,87	1,15	590	1500,00	36,00	9,00	81,00	13,00	12,00	11,00	4,00	147,00	112,00	21,00	61,00	438,00	8,00	20,00	4,00	1,00	17,00
PS 424	4,23	2,66	1,82	0,92	7,25	1,97	1,38	480	1460,00	27,00	21,00	114,00	28,00	10,00	9,00	5,00	158,00	132,00	23,00	78,00	474,00	8,00	24,00	6,00	1,00	21,00

**Prilog 2.** Rendgenogrami a) reprezentativnih uzoraka koji predstavljaju skupine i b) anomalnih uzoraka.





## ŽIVOTOPIS

Danijel Ivanišević rođen je u Zagrebu 1984. godine. Završio je V., prirodoslovno-matematičku gimnaziju, nakon čega upisuje studij geologije na Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je na mineraloško-petrografskom smjeru 2009. godine radom naslova Geokemijska i mineraloška obilježja tla industrijske zone u Garešnici, Bjelovarsko-bilogorska županija. 2013. se zapošljava na Hrvatskom geološkom institutu kao stručni suradnik na Zavodu za geologiju. Iste godine upisuje doktorski studij na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. 2017. godine postaje viši stručni suradnik na Zavodu za geologiju Hrvatskog geološkog instituta.

Do sada je sudjelovao u nekoliko projekata od kojih se mogu izdvojiti Osnovna geokemijska karta Republike Hrvatske, HRZZ projekt Standardizacija i primijenjeno istraživanje kvartarnih sedimenta u Hrvatskoj i INTERREG projekt Uspostava sustava nadzora kakvoće drenažnog sedimenta dunavskog slijeva.

Znanstvene interese primarno pokazuje u području geokemije i statistike, pri čemu nastoji koristiti računalne alate otvorenog koda i otkrivati njihove mogućnosti primjene općenito u geološkim istraživanjima.

Dugogodišnji je član Hrvatskog geološkog društva, a od 2013. i član Geomatematičkog odsjeka Hrvatskog geološkog društva.

## **POPIS RADOVA**

### **Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima**

Ivanišević, D. i Malvić, T. (2016): Distribution of potentially toxic metals (As, Cu, Hg, Pb and Zn) in the topsoil of the Pannonian Basin System and associated parts of the surrounding orogens. *Journal of Maps*, 12, 5, 968-974.

### **Znanstveni radovi u drugim časopisima**

Medunić, G., Tomašić, N., Balen, D., Oreščanin, V., Prohić, E., Kampić, Š., Ivanišević, D. (2009): Distribution of copper and zinc in the soil of an industrial zone in the city of Garešnica, Croatia. *Geologia Croatica*, 62, 3, 179-187.

### **Znanstveni i stručni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom**

Ivanišević, D., Halamić, J. i Peh, Z. (2014): Assessing natural and anthropogenic impact on soil chemistry using principal component analysis for compositional data. U: Cvetković, M., Novak Zelenika, K. i Geiger, J. (ur.): 6<sup>th</sup> Croatian-Hungarian and 17<sup>th</sup> Hungarian geomathematical congress, 26.-28.5. 2014., Zbornik radova, 45-52, Opatija.

Ivanišević, D., Mišur, I., Čaić Janković, A., Šorša, A., Halamić, J., Medić, D., Antolić, J., Kovačević, A. i Vićanović, J. (2019): SIMONA - projekt uspostave sustava nadzora kakvoće drenažnog sedimenta dunavskog slijeva. U: Biondić, D, Holjević, D. i Vizner, M. (ur.): 7<sup>th</sup> Croatian water conference with international participation, 30.5.-1.6. 2019., Zbornik radova, 861-868, Opatija.

### **Sažeci u zbornicima skupova**

Brek, M., Ivanišević, D., Galović, L. i Wacha, L. (2015): Principles of using stable isotopes (C, O, and H), biomarkers, and <sup>14</sup>C dating methods on Quaternary loess-palaeosol sequences from the North Adriatic for paleo –environment, –vegetation and –climate reconstructions. U: Marjanac, Lj. (ur.): 4<sup>th</sup> Scientific meeting Quaternary geology in Croatia and Slovenia, 25.-26.3. 2015., Knjiga sažetaka, 4-6, Zagreb.

Ivanišević, D., Galović, L., Horvat, M., Wacha, L. (2015): Visualisation and interpretation of the mineralogical data from the boreholes in Quaternary deposits of the southern part of the Pannonian Basin system, by using multivariate statistics combined with volume interpolation.

U: Horvat, M. i Wacha, L.: 5<sup>th</sup> Croatian geological congress with international participation, 23.-25.09. 2015., Knjiga sažetaka, 117-118, Osijek.

Ivanišević, D., Wacha, L., Banak, A. i Frechen, M. (2017); Change-in-ratio of grain-size fractions along the Zmajevac loess profile, northeastern Croatia. U: Marjanac, Lj. (ur.): The 5<sup>th</sup> regional scientific meeting on quaternary geology dedicated to geological hazards, 9.-10.11. 2017, Knjiga sažetaka, 24-25, Starigrad.

Wacha, L., Grizelj, A., Banak, A., Bakrač, K., Ivanišević, D., Rolf, C. i Frechen, M. (2017): High resolution multi-proxy study of the Zmajevac loess section, Croatia. U: Khormali, F., Frechen, M. i Kehl, M. (ur.): International Conference on Loess Research, 8.-12.10. 2017, Knjiga sažetaka, 32-33, Gorgan, Iran.

Banak, A., Ivanišević, D., Bakrač, K., Grizelj, A. i Wacha, L. (2018): Pleistocene aeolian, alluvial and glacio-fluvial sediments in the northern part of the eastern Adriatic coast, Croatia. U: Neubauer, F., Brendel, U. i Friedl, G. (ur.): Advances of Geology in southeast European mountain belts, 10.-13.9. 2018., Knjiga sažetaka, 232, Salzburg.

Banak, A., Lužar-Oberiter, B., Pikelj, K., Grizelj, A. i Ivanišević, D. (2019): Facies properties and provenance of glaciofluvial sediments deposited in the Eastern Adriatic coast (Croatia). U: 34th IAS International Meeting of Sedimentology, 10.-13.9. 2019., Knjiga sažetaka, 168, Rim, Italija.

Mišur, I., Ivanišević, D., Šorša, A., Halamić, J., Čaić Janković, A., Galović, L., Medić, Đ., Antolić, J.; Kovačević, A. i Vićanović, J. (2019): SIMONA project - Transnationally harmonized protocol for drainage sediment sampling and laboratory analysis of hazardous substances content in Danube river basin. U: Horvat, M., Matoš, B. i Wacha, L. (ur.): 6. Hrvatski geološki kongres s međunarodnim sudjelovanjem, 9.-12.10. 2019., Knjiga sažetaka, 136, Zagreb.