Fizikalne i geokemijske karakteristike profila Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar

Antoš, Lara

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:169:727592

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

FIZIKALNE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PROFILA TERRA ROSSE U KAMENOLOMU KANFANAR

Diplomski rad

Lara Antoš

GI 415

Zagreb, 2021.

ZAHVALJUJEM …

… mentoru, izv. prof. dr. sc. Stanku Ružičiću na predloženoj temi i ukazanom povjerenju te pomoći, strpljenju i optimizmu tijekom izrade rada. Također, zahvaljujem na uloženom vremenu i trudu za detaljan pregled rada, korisne primjedbe i poticaju da ovaj rad bude što bolji. Nadam se da sam ispunila Vaša očekivanja.

… prof. dr. sc. Goranu Durnu na pruženoj prilici i temi za diplomski rad u sklopu projekta WIANLab te na pregledu rada, motivaciji, korisnim sugestijama i dostupnosti u svakom trenutku. Nadam se da Vas nisam razočarala.

… prof. dr. sc. Ivanu Sondiju na uloženom vremenu i trudu za pregled rada bez komplikacija.

… dr. sc. Michaeli Hruškovoj Hasan na potpori, spremnosti na pomoć u svakom trenutku, uloženom vremenu i trudu prilikom obrade rezultata te sjajnoj radnoj atmosferi.

… višim tehničarima Branki Prša i Vinku Baranašiću na prijateljskoj atmosferi, korisnim savjetima i nezamjenjivoj pomoći tijekom laboratorijskih istraživanja.

… svima ostalima koji su na bilo koji način doprinijeli nastanku ovog rada.

… svim profesorima koji su mi prenijeli svoje znanje tijekom studiranja.

… svim kolegicama i kolegama koji su mi uljepšali godine studiranja.

… svojim prijateljicama, prijateljima i dečku na nesebičnom strpljenju, savjetima, poticaju i potpori tijekom studiranja i izrade ovog rada. Hvala što ste vjerovali u mene, osobito onda kad ja nisam. ♥

… svojoj obitelji, a osobito roditeljima, na pruženoj mogućnosti te podršci, razumijevanju, strpljenju i vjeri u mene tijekom cijelog mog školovanja. Hvala za sve što ste ikad učinili za mene. ♥

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

FIZIKALNE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PROFILA TERRA ROSSE U KAMENOLOMU KANFANAR

LARA ANTOŠ

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

Sažetak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je bio odrediti fizikalne, granulometrijske, mineraloške i geokemijske karakteristike profila Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar. Terenskim istraživanjima u sklopu projekta *Zapadnoistarska antiklinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama* (*WIANLab*) izuzeto je pet uzoraka tla. Na prikupljenim uzorcima izvršena su detaljna laboratorijska istraživanja koja su uključivala određivanje boje, vrijednosti pH, udjela $CaCO_3$ i fizikalnih analiza (gustoća čvrstih čestica, volumna gustoća, porozitet, kapacitet tla za vodu i za zrak, stabilnost strukturnih agregata, sadržaj humusa), određivanje kapaciteta kationske zamjene (CEC), saturacije bazama (BS) te sadržaja Fe i Mn topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu (DCB) i oksalatu primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), granulometrijsku analizu pomoću laserske difrakcije, mokrog sijanja i pipetne metode, mineraloški analizu primjenom rendgenske difrakcijske analize (XRD) te kemijsku analizu primjenom induktivno spregnute plazme (ICP). Rezultati ovog rada pokazuju kako je Terra Rossa u kamenolomu Kanfanar crveno, glinovito-siltozno tlo s visokim CEC-om i sadržajem dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida (hematita), koje je nastalo procesima dekalcifikacije, rubifikacije te bisialitizacije i/ili monosialitizacije. U njenom mineralnom sastavu dominira kvarc, a detektirani su i kalijevi feldspati, plagioklasi, tinjčasti materijal, 14 Å mineral/i glina, hematit i kaolinit. Dobiveni rezultati podudaraju se s dosadašnjim istraživanjima istarskih Terra Rossa te su oni pridonijeli još boljem shvaćanju pedogenetskih procesa koji su djelovali na formiranje Terra Rosse na području kamenoloma Kanfanar.

Ključne riječi: Terra Rossa, crvenica, granulometrijske značajke, geokemijske značajke, mineraloške značajke, fizikalne značajke, kamenolom Kanfanar, Istra

Diplomski rad sadrži: 106 stranica, 64 slike, 28 tablica, 6 priloga i 108 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
prof. dr. sc. Goran Durn
prof. dr. sc. Ivan Sondi

Datum obrane: 10. prosinca 2021.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

PHYSICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE TERRA ROSSA PROFILE IN THE KANFANAR QUARRY

LARA ANTOŠ

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

Abstract

The aim of this Master's Thesis was to determine physical, granulometric, mineralogical and geochemical characteristics of the Terra Rossa profile located in the Kanfanar quarry. During the field work investigation carried out for the project entitled *Western Istrian Anticline as an ideal natural laboratory for the study of the regional unconformities in carbonate rocks* (*WIANLab*), five samples of soil were taken. Detailed laboratory work was done, including the determination of color, pH value, $CaCO_3$ and physical analyzes (soil particle density, bulk density, porosity, soil water and air holding capacity, soil aggregate stability, soil humus content), determination of cation exchange capacity (CEC), base saturation (BS), content of dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) and oxalate soluble Fe and Mn using atomic absorption spectrometry (AAS), granulometric analysis using laser diffraction, wet sieving and pipette method, mineralogical analysis using X-ray diffraction and chemical analysis using inductively coupled plasma (ICP). The results of this examination show that Terra Rossa in the Kanfanar quarry is red, clayey-silty soil with high CEC, enriched with well-crystallized Fe oxides and hydroxides (hematite), formed as a result of decalcification, rubification and bisiallitisation and/or monosiallitisation. Quartz is the dominant mineral in its mineralogical composition, but K-feldspar, plagioclase, micaceous material, 14 Å clay mineral/s, hematite and kaolinite were also detected. The obtained results coincide with previous research performed on the Istrian Terrae Rossae, and they contributed to even better understanding of pedogenic processes that have influenced the formation of Terra Rossa in the area of the Kanfanar quarry.

Keywords: Terra Rossa, red soil, granulometric characteristics, geochemical characteristics, mineralogical characteristics, physical characteristics, Kanfanar quarry, Istria

Thesis contains: 106 pages, 64 figures, 28 tables, 6 appendices and 108 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD
Prof. Goran Durn, PhD
Prof. Ivan Sondi, PhD

Date of defence: December 10, 2021

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OBILJEŽJA ISTRE I ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2

2.1. Geografska i geomorfološka obilježja Istre 2

2.2. Klimatska obilježja Istre 4

2.3. Geologija Istre 7

2.4. Pedologija Istre 15

2.4.1. Terra Rossa 17

2.4.1.1. Terra Rossa u Istri 18

2.5. Kamenolom Kanfanar 20

3. METODE ISTRAŽIVANJA 22

3.1. Terenska istraživanja 22

3.2. Laboratorijska istraživanja 24

3.2.1. Priprema uzoraka 24

3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem pri 105°C 25

3.2.3. Određivanje boje pomoću Munsell tablice 26

3.2.4. Određivanje pH pomoću KCl i H_2O 26

3.2.5. Određivanje udjela karbonata metodom kalcimetrije 27

3.2.6. Atomska apsorpcijska spektrometrija 28

3.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene i saturacije bazama 30

3.2.7.1. Priprema otopina 31

3.2.7.2. Mjerenje koncentracije suviška Mg iona 32

3.2.7.3. Mjerenje koncentracija izmjenjivog Na i K 33

3.2.7.4. Mjerenje koncentracija izmjenjivog Ca i Mg 34

3.2.8. Fizikalne analize 35

3.2.8.1. Gustoća čvrstih čestica 35

3.2.8.2. Volumna gustoća 36

3.2.8.3. Porozitet 36

3.2.8.4. Kapacitet tla za vodu 37

3.2.8.5. Kapacitet tla za zrak 37

3.2.8.6. Stabilnost strukturnih agregata 38

3.2.8.7. Sadržaj humusa 39

3.2.9. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida 39

3.2.9.1. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću DCB 40
3.2.9.2. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću oksalata 42
3.2.10. Granulometrijska analiza pomoću laserske difrakcije 43
3.2.11. Granulometrijska analiza pomoću mokrog sijanja i pipetne metode 45
3.2.12. Mineraloška analiza primjenom rendgenske difrakcijske analize 50
3.2.13. Induktivno spregnuta plazma 53
3.2.13.1. Induktivno spregnuta plazma – emisijska spektroskopija 54
3.2.13.2. Induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija 55
3.2.14. Kemijske analize 55
3.2.14.1. Geokemijski omjeri 56
3.3. Statistička obrada rezultata 57

4. REZULTATI 58

4.1. Rezultati određivanja gubitka mase sušenjem pri 105°C 58
4.2. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablice 58
4.3. Rezultati određivanja pH pomoću KCl i H_2O 58
4.4. Rezultati određivanja udjela karbonata metodom kalcimetrije 60
4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene primjenom AAS-a 60
4.5.1. Rezultati određivanja izmjenjivih kationa i saturacije bazama 61
4.6. Rezultati fizikalnih analiza 64
4.7. Rezultati određivanja Fe/Mn oksida i hidroksida topivih u DCB-u i oksalatu primjenom AAS-a 67
4.8. Rezultati granulometrijske analize pomoću laserske difrakcije 73
4.9. Rezultati granulometrijske analize pomoću mokrog sijanja i pipetne metode 75
4.10. Rezultati mineraloške analize primjenom rendgenske difrakcijske analize 77
4.11. Rezultati kemijskih analiza primjenom ICP-ES i ICP-MS 78
4.11.1. Rezultati geokemijskih omjera 82

5. RASPRAVA 86

6. ZAKLJUČAK 95

7. LITERATURA 97

POPIS SLIKA

Slika 2.1. a) Geografski položaj Republike Hrvatske s označenim položajem Istre (crveni kvadrat); b) Geografski položaj Istre u Republici Hrvatskoj (izvor: Google Earth Pro, 2021). 2

Slika 2.2. Podjela Istre na tri geomorfološka područja (izvor: Lončar, 2008). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar). 3

Slika 2.3. Prosječna godišnja količina oborina na području Istre (izvor: Gajić-Čapka et al., 2003; preuzeto iz: Gulam, 2012). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar). 4

Slika 2.4. Prosječna godišnja temperatura zraka (izvor: Zaninović et al., 2004; preuzeto iz: Gulam, 2012). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar). 5

Slika 2.5. Geografska raspodjela klimatskih tipova po Köppenu u Hrvatskoj u standardnom razdoblju 1961.-1990. Objašnjenje kratica: Csa= sredozemna klima s vrućim ljetom; Csb= sredozemna klima s toplim ljetom; Cfa= umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom; Cfb= umjerena topla vlažna klima s toplim ljetom; Df= vlažna borealna klima (izvor: Filipčić, 1998; preuzeto iz: Šegota i Filipčić, 2003). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar). 6

Slika 2.6. Trenutno prostiranje naslaga Jadranske karbonatne platforme (AdCP) na temelju izdanaka i off-shore bušotinskih podataka (jugozapadna granica platforme ucrtana je prema Grandić et al., 1999, sjeveroistočna prema Dragičević i Velić, 2002; preuzeto iz: Vlahović et al., 2005, djelomično modificirano). 7

Slika 2.7. Distribucija megasekvenci u Istri te položaj Zapadnoistarske antiklinale (izvor: Velić et al., 1995a; preuzeto iz: Durn, 2003, djelomično modificirano) 11

Slika 2.8. Geološki stup zapadne i južne Istre. Označene su četiri megasekvencije odijeljene emerzijama te megafacijesne jedinice (izvor: Tišljar et al., 2002; preuzeto iz: Horvat, 2014, djelomično modificirano). 13

Slika 2.9. Pedološka karta Istarske županije (izvor: Prekalj, 2012). 15

Slika 2.10. Distribucija Terra Rosse u Istri (modificirano prema Škorić, 1987). Legenda: 1) Terra Rossa, kalkokambisol, eutrični kambisol, rigosol iz Terra Rosse (područje Terra Rosse >70%); 2) Terra Rossa, kalkokambisol, eutrični kambisol (područje Terra Rosse je 50-70%); 3) eutrični kambisol na lesu, luvisol na lesu, rigosol iz luvičnog i eutričnog kambisola (40:30:30) (izvor: Durn, 2003). 19

Slika 2.11. Istarski poluotok. Crvenom oznakom označena je lokacija kamenoloma Kanfanar (GPS koordinate: 45°06'46.5"N, 13°49'10.7"E) (izvor: Google Earth Pro, 2021). 20

Slika 2.12. Kamenolom Kanfanar (izvor: Kamen Pazin, 2018). 21

Slika 3.1. Terra Rossa na vapnencima kredne starosti u kamenolomu Kanfanar (foto: Goran Durn). 22

Slika 3.2. Kopanje i čišćenje profila Terra Rosse na odabranom izdanku (foto: Goran Durn). 23

Slika 3.3. Terra Rossa u kamenolomu Kanfanar: a) Očišćen profil pripremljen za izuzimanje uzoraka; b) Pozicioniranje Kubiena kutija za mikromorfološka istraživanja (foto: Goran Durn). 23

Slika 3.4. Postupak četvrtanja uzorka. 25

Slika 3.5. Shematski dijagram komponenata atomskog apsorpcijskog spektrometra (prema Perkin Elmer Instruments LLC). 28

Slika 3.6. Atomski apsorpcijski spektrometar *PerkinElmer AAnalyst™ 700 Atomic Absorption Spectrometer* (foto: Lara Antoš). 30

Slika 3.7. Slijed postupaka kod DCB metode: a) kivete stavljene na parnu kupelj; b) 1 g natrijevog ditionita; c) hlađenje sadržaja u kivetama; d) kivete stavljene u centrifugu; e) filtracija (foto: Lara Antoš). 41

Slika 3.8. Slijed postupaka kod oksalat metode: a) tamne polibočice; b) uzorci u polibočicama stavljeni na tresilicu; c) aparatura za filtriranje; d) otopine spremne za analizu na AAS-u (foto: Lara Antoš). 43

Slika 3.9. Raspršivanje svjetlosti kod velikih i malih čestica (izvor: Malvern Panalytical, 2021, djelomično modificirano). 44

Slika 3.10. *Malvern Panalytical Mastersizer 3000* na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (foto: Lara Antoš). 44

Slika 3.11. Wentworthova i Attebergova skala (prema: Wentworth, 1922, Atteberg, 1905). 46

Slika 3.12. Priprema uzoraka za mokro sijanje: a) odvaga 50 g uzoraka; b) kvantitativno preneseni uzorci; c) dodano 400 ml destilirane vode; d) čaše s uzorcima stavljene na ultrazvučnu kupelj; e) pripremljeni uzorci miruju 24 h (foto: Lara Antoš). 47

Slika 3.13. Toranj sita složen po Wentworthovoj skali (foto: Lara Antoš). 48

Slika 3.14. Uzorci na satnim staklima stavljeni sušiti na vodenu kupelj (foto: Lara Antoš). 49

Slika 3.15. Prosjev u čašama od 5 l stavljen na uparavanje u vodenu kupelj (foto: Lara Antoš). 49

Slika 3.16. Prosjev stavljen na ultrazvučni štap (foto: Lara Antoš). 50

Slika 3.17. Difrakcija rendgenskih zraka objašnjena refleksijom na skupu mrežnih ravnina (izvor: Slovenec, 2011)..... 52

Slika 3.18. Rendgenski difraktometar *Malvern Panalytical Empyrean* na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (izvor: Šestar, 2020). 53

Slika 3.19. ICP plamenik (izvor: Hruškova Hasan, nepublicirano). 54

Slika 3.20. Komponente ICP-ES-a (izvor: Hruškova Hasan, nepublicirano). 55

Slika 4.1. Grafički prikaz distribucije vrijednosti pH (KCl) na profilu Terra Rosse. 59

Slika 4.2. Grafički prikaz distribucije vrijednosti pH (H_2O) na profilu Terra Rosse. 59

Slika 4.3. Grafički prikaz distribucije masenog udjela $CaCO_3$ na profilu Terra Rosse. 60

Slika 4.4. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske zamjene na profilu Terra Rosse. 61

Slika 4.5. Grafički prikaz distribucije koncentracije magnezija na profilu Terra Rosse. 63

Slika 4.6. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalcija na profilu Terra Rosse..... 63

Slika 4.7. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalija na profilu Terra Rosse. 64

Slika 4.8. Grafički prikaz distribucije kapaciteta tla za vodu (Kv) i za zrak (Kz) na profilu Terra Rosse. 65

Slika 4.9. Grafički prikaz distribucije poroziteta na profilu Terra Rosse. 66

Slika 4.10. Grafički prikaz distribucije volumne gustoće (ρV) i gustoće čvrstih čestica (ρč) na profilu Terra Rosse. 66

Slika 4.11. Grafički prikaz distribucije stabilnosti strukturnih agregata na profilu Terra Rosse..... 67

Slika 4.12. Grafički prikaz distribucije sadržaja humusa na profilu Terra Rosse. 67

Slika 4.13. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u DCB-u (Fe_d) i u oksalatu (Fe_o) na profilu Terra Rosse. 69

Slika 4.14. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u DCB-u (Mn_d) i u oksalatu (Mn_o) na profilu Terra Rosse. 70

Slika 4.15. Dijagrami udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorcima Terra Rosse. 70

Slika 4.16. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog željeza (Fe_d) i ukupnog željeza (Fe_t) (lijevo) i omjera oksalat topivog željeza (Fe_o) i ukupnog željeza (Fe_t) (desno) u uzorcima Terra Rosse. 72

Slika 4.17. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog mangana (Mn_d) i ukupnog mangana (Mn_t) (lijevo) i omjera oksalat topivog mangana (Mn_o) i ukupnog mangana (Fe_t) (desno) u uzorcima Terra Rosse. 72

Slika 4.18. Dijagram udjela frakcija na profilu Terra Rosse određenih pomoću laserska difrakcije. 73

Slika 4.19. Raspodjela veličine čestica uzorka 8041. 74

Slika 4.20. Raspodjela veličine čestica uzorka 8042. 74

Slika 4.21. Raspodjela veličine čestica uzorka 8043. 74

Slika 4.22. Raspodjela veličine čestica uzorka 8044. 75

Slika 4.23. Raspodjela veličine čestica uzorka 8045. 75

Slika 4.24. Dijagram udjela frakcija na profilu Terra Rosse određenih pomoću mokrog sijanja i pipetne metode. 76

Slika 4.25. Distribucija udjela SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 na profilu Terra Rosse. 78

Slika 4.26. Distribucija masenih udjela ostalih glavnih oksida na profilu Terra Rosse. 79

Slika 4.27. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse. 79

Slika 4.28. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse. 80

Slika 4.29. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse. 80

Slika 4.30. Distribucija koncentracija REE na profilu Terra Rosse. 81

Slika 4.31. Distribucija geokemijskih omjera na profilu Terra Rosse. Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$). 83

Slika 4.32. Distribucija kemijskog indeksa alteracije (CIA) i kemijskog indeksa trošenja (CIW) na profilu Terra Rosse. 85

POPIS TABLICA

Tablica 3.1. Popis prikupljenih uzoraka s njihovom terenskom oznakom, laboratorijskim brojem i dubinom na kojoj su uzorkovani. 23

Tablica 3.2. Valne duljine mjerenih elemenata. 30

Tablica 3.3. Granične vrijednosti vrednovanja volumne gustoće tla (prema Hazelton i Murphy, 2007). 36

Tablica 3.4. Granične vrijednosti vrednovanja poroziteta tla (prema Gračanin, 1947). 37

Tablica 3.5. Granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za vodu (prema Gračanin, 1945). 37

Tablica 3.6. Granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za zrak (prema Husnjak, 2014). 38

Tablica 3.7. Granične vrijednosti vrednovanja stabilnosti strukturnih agregata (prema Škorić, 1986). 38

Tablica 3.8. Granične vrijednosti vrednovanja tla prema sadržaju humusa (prema Gračanin, 1947). 39

Tablica 3.9. Geokemijski omjeri s pripadajućim formulama i pedogenetskim procesima (Sheldon i Tabor, 2009, djelomično modificirano). Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$ 56

Tablica 4.1. Postotak vlage (w) u uzorcima određen sušenjem pri 105°C. 58

Tablica 4.2. Rezultati određivanja boje tla pomoću Munsell tablice. 58

Tablica 4.3. Rezultati određivanja pH pomoću KCl i H_2O. 59

Tablica 4.4. Rezultati određivanja $CaCO_3$ metodom kalcimetrije. 60

Tablica 4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije. Objašnjenje kratica: CEC – kapacitet kationske zamjene; RSD – relativna standardna devijacija. 61

Tablica 4.6. Rezultati određivanja izmjenjivih kationa (Mg, Ca, K i Na) primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije. Objašnjenje kratica: b – koncentracija pojedine baze; RSD – relativna standardna devijacija; IGD – ispod granice detekcije. 62

Tablica 4.7. Vrijednosti saturacije bazama u uzorcima Terra Rosse. Objašnjenje kratica: ΣCa, K, Mg, Na – suma koncentracija izmjenjivih kationa (Ca, K, Mg i Na); BS – saturacija bazama. 64

Tablica 4.8. Rezultati fizikalnih analiza. Objašnjenje kratica: Kv – kapacitet tla za vodu; Kz – kapacitet tla za zrak; P – porozitet; ρ_V – volumna gustoća; $\rho_č$ – gustoća čvrstih čestica. 65

Tablica 4.9. Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog željeza. Objašnjenje kratica: c (Fe_d) – koncentracija željeza topivog u DCB-u; RSD – relativna standardna devijacija. 68

Tablica 4.10. Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog mangana. Objašnjenje kratica: c (Mn_d) – koncentracija željeza topivog u DCB-u; RSD – relativna standardna devijacija. 68

Tablica 4.11. Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog željeza. Objašnjenje kratica: c (Fe_o) – koncentracija željeza topivog u oksalatu; RSD – relativna standardna devijacija. 68

Tablica 4.12. Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog mangana. Objašnjenje kratica: c (Mn_o) – koncentracija mangana topivog u oksalatu; RSD – relativna standardna devijacija..... 69

Tablica 4.13. Vrijednosti udjela Fe_2O_3, MnO, ukupnog željeza i mangana te omjera Fe_d/Fe_t, Fe_o/Fe_t, Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t. Objašnjenje kratica: Fe_t – ukupno željezo; Fe_d – DCB topivo željezo; Fe_o – oksalat topivo željezo; Mn_t – ukupni mangan; Mn_d – DCB topivi mangan; Mn_o – oksalat topivi mangan. 71

Tablica 4.14. Rezultati određivanja granulometrije pomoću laserske difrakcije. 73

Tablica 4.15. Rezultati određivanja granulometrije pomoću mokrog sijanja i pipetne metode. 76

Tablica 4.16. Kvalitativni mineroški sastav i semikvantitativni udio minerala u uzorcima Terra Rosse. 77

Tablica 4.17. Rezultati izračuna geokemijskih omjera. Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$). 82

Tablica 4.18. Rezultati izračuna kemijskih indeksa. Objašnjenje kratica: CIA – kemijski indeks alteracije; CIW – kemijski indeks trošenja. 85

Tablica 5.1. Usporedba BS i pH (H_2O). Objašnjenje kratica: ΣCa, K, Mg, Na – suma koncentracija izmjenjivih kationa (Ca, K, Mg i Na); CEC – kapacitet kationske zamjene; BS – saturacija bazama. 88

1. UVOD

Na zapadu hrvatskog poluotoka Istre nalazi se Zapadnoistarska antiklinala, područje karakterizirano niskim stupnjem tektonske deformacije, zbog čega su dobro sačuvani odnosi između facijesnih jedinica. Stoga je 2020. godine pokrenut projekt *Zapadnoistarska antiklinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama – WIANLab* (IP-2019-04-8054), pod vodstvom prof. dr. sc. Gorana Durna. Cilj projekta je istražiti postanak paleotala, boksita i sedimenata, koji su vezani za četiri regionalne diskordancije na području Zapadnoistarske antiklinale. Materijali koji su nastali tijekom dugotrajnih emerzija najčešće su paleotla saturirana vodom, krški boksiti te tla tipa Terra Rosse.

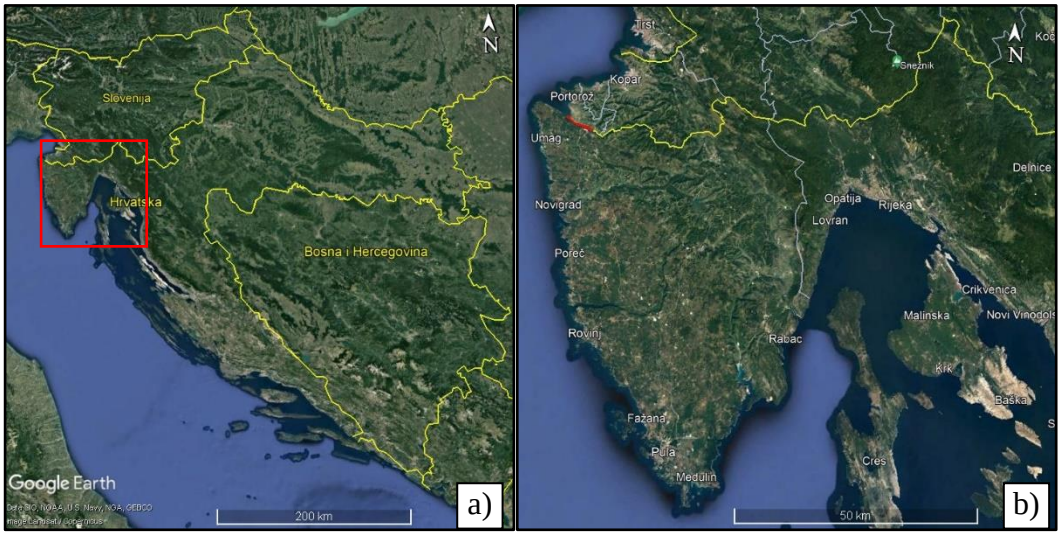
Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu navedenog projekta *WIANLab* te se bavi istraživanjem fizikalnih, granulometrijskih, mineraloških i geokemijskih karakteristika profila Terra Rosse na području kamenoloma Kanfanar s ciljem boljeg razumijevanja geneze ovog tla. U kamenolomu se eksploatiraju blokovi arhitektonsko-građevnog kamena poznatog pod nazivom *Istarski žuti*, koji pripada svijetlosmeđim onkolitnim vapnencima gornjokredne starosti. Njegovu krovinu, uz vapnence, čini tlo tipa Terra Rossa. Na tom području je Terra Rossa nastala kao rezultat emerzije od mlađeg eocena do danas, kada je čitavo područje Istre okopnjelo te je bilo podložno površinskom trošenju, okršavanju i eroziji (Vlahović et al., 2008).

Cilj ovog rada bio je prikazati fizikalne, granulometrijske, mineraloške i geokemijske karakteristike profila Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar kroz terenska i laboratorijska istraživanja provedena u sklopu projekta *WIANLab*. Analize su napravljene u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu, u Laboratoriju Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu te u vanjskom laboratoriju ACME u Vancouveru, Kanada.

2. OBILJEŽJA ISTRE I ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografska i geomorfološka obilježja Istre

Istra je poluotok smješten u najzapadnijem dijelu Republike Hrvatske, na području sjeverozapada Jadranskog mora (Slika 2.1.). Sa svojom površinom od 3476 km^2 najveći je hrvatski poluotok. Područje Istarskog poluotoka teritorijalno pripada trima državama: najveći dio, čak 90% površine, pripada Republici Hrvatskoj, vrlo malen dio na sjevernoj strani Miljskoga poluotoka pripada Republici Italiji, dok Slovensko primorje s Koparskim zaljevom i dijelom Piranskoga zaljeva do ušća rijeke Dragonje pripada Republici Sloveniji. Veći dio hrvatskog dijela poluotoka administrativno-teritorijalno pripada Istarskoj županiji (2820 km^2), dok ostatak pripada Primorsko-goranskoj županiji. Kopnenu geografsku granicu Istre čine Tršćanski zaljev između Milja i Trsta na zapadu, uvala Preluka na istoku te sjeverni rub Ćićarije do Kastva i Klane na sjeveru. U središnjem dijelu Istre prevladavaju blago valoviti reljefni oblici koji na sjeveroistoku prelaze u planinske masive Ćićarije i Učke, koji dijele poluotok od ostatka Hrvatske (Istarska županija, 2009).



Slika 2.1. a) Geografski položaj Republike Hrvatske s označenim položajem Istre (crveni kvadrat); b) Geografski položaj Istre u Republici Hrvatskoj (izvor: Google Earth Pro, 2021).

Posebno geomorfološko obilježje Istre su njene obale. Današnja razina priobalnog mora duž istočne i zapadne obale Istre niža je od oscilirajuće morske razine u pleistocenu. Prije 25 000 godina Istra je s otocima sjevernog Jadrana činila jedinstveno kopno, zbog čega su obalni dijelovi Istre vrlo mladi, a formirani su gibanjima morske razine koja su započela i traju od ledenog doba. Zapadna obala Istre je plića, razvedenija i mlađa te je prije 10 000 godina bila dio naplavne ravnice sjevernog Jadrana, dok je istočna obala strma te je u nju more prodrlo ranije, čime su na ušćima rijeka stvoreni duboki zaljevi (Lončar, 2008).

Istra se u geomorfološkom smislu može podijeliti na tri različita geomorfološka područja (Slika 2.2., Krebs, 1907; Velić et al., 2003):

1) *Bijelu Istru*, koja obuhvaća sjeverni i sjeveroistočni rub poluotoka (masivi Učke i Ćićarije) gdje prevladavaju okršeni bijeli kredno-eocenski vapnenci;
2) *Sivu Istru*, koja obuhvaća središnji dio poluotoka gdje prevladavaju eocenske naslage fliša, koje gradi lapor sive boje te pješčanjaci i
3) *Crvenu Istru,* koja obuhvaća zapadni i južni dio poluotoka gdje prevladava tlo crvenica (*Terra Rossa*) jursko-kredno-eocenske starosti koja prekriva karbonatne stijene mezozoika i tercijara te se taj dio Istre u širem smislu podudara sa Zapadnoistarskom antiklinalom. Na ovom geomorfološkom području je smještena lokacija istraživanja (Slika 2.2.).

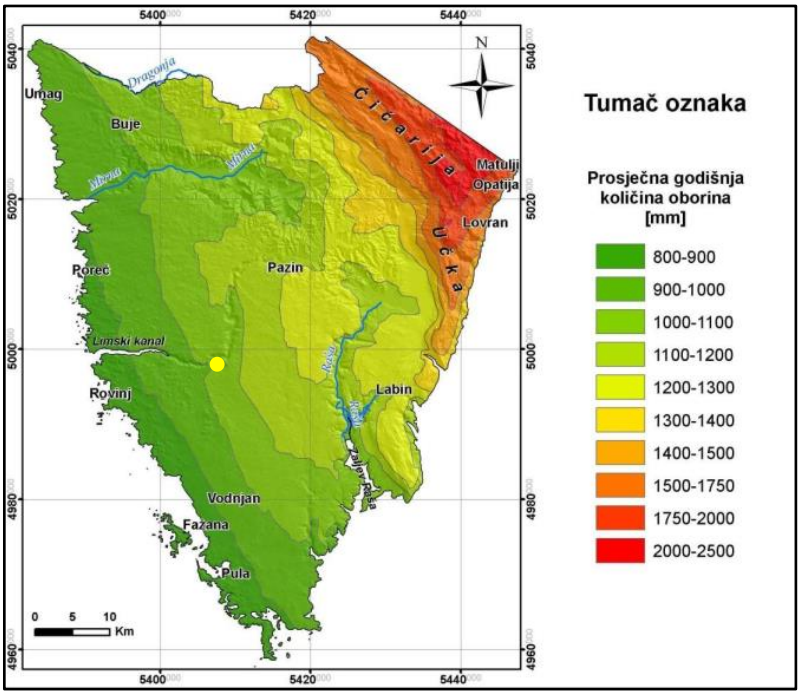


Slika 2.2. Podjela Istre na tri geomorfološka područja (izvor: Lončar, 2008). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar).

2.2. Klimatska obilježja Istre

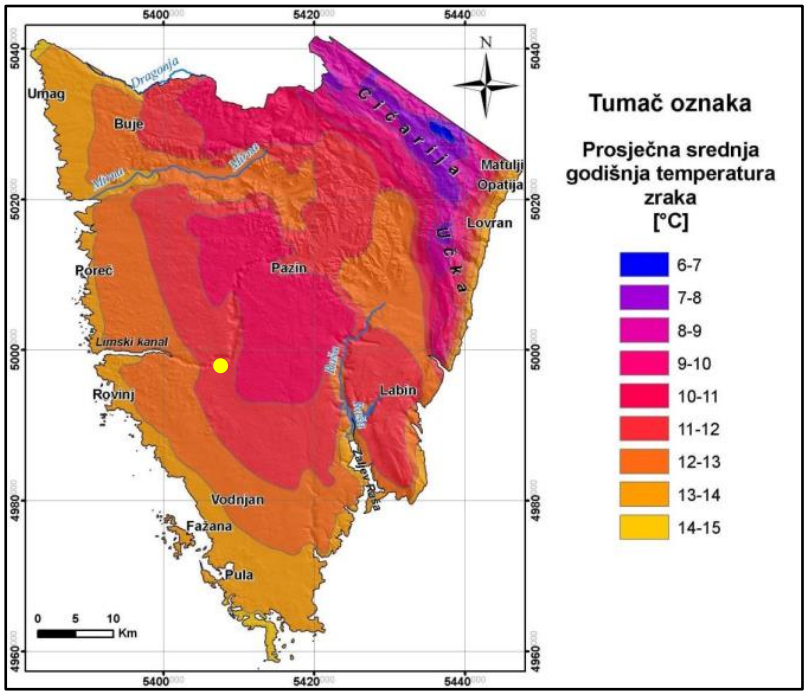
Klima Istre uvjetovana je činjenicom da je Istra poluotok s triju strana okružen morem te položajem Istre u razmjerno toplom pojasu i u području utjecaja zapadne zračne cirkulacije. Utjecaj na klimu imaju more, kopno te reljef, odnosno nadmorska visina. Sa sjeverozapada i zapada postoji utjecaj Atlantskog oceana kao izvora vlage i topline, dok s juga Sredozemno more, i u manjoj količini Jadransko more, ublažavaju neugodne utjecaje suhog i vrućeg zraka koji dolazi s područja sjeverne Afrike. Stoga su zime u Istri blage i vlažne, a ljeta vruća i sparna. Zimi se također osjeća utjecaj s Alpa uslijed prodiranja hladnog i suhog zraka koji snižava temperature (Filipčić, 1992; Šegota i Filipčić, 2003).

Slika 2.3. prikazuje prosječnu godišnju količina oborina na području Istre. Najmanje količine oborina (800 - 900 mm/god) prisutne su duž zapadne obale te rastu prema unutrašnjosti i sjeveroistoku. Zbog većih nadmorskih visina, na području masiva Ćićarije i Učke je količina oborina veća nego na ostatku poluotoka (2000 - 2500 mm/god). Tip godišnjeg hoda mjesečnih količina oborine u Istri je takav da najmanje oborine padne u toplom dijelu godine (travanj - rujan). Glavni maksimum oborine javlja se u studenom, a glavni minimum u srpnju, no također se pojavljuju sekundarni maksimum u travnju i sekundarni minimum u veljači ili ožujku (Zaninović et al., 2008).



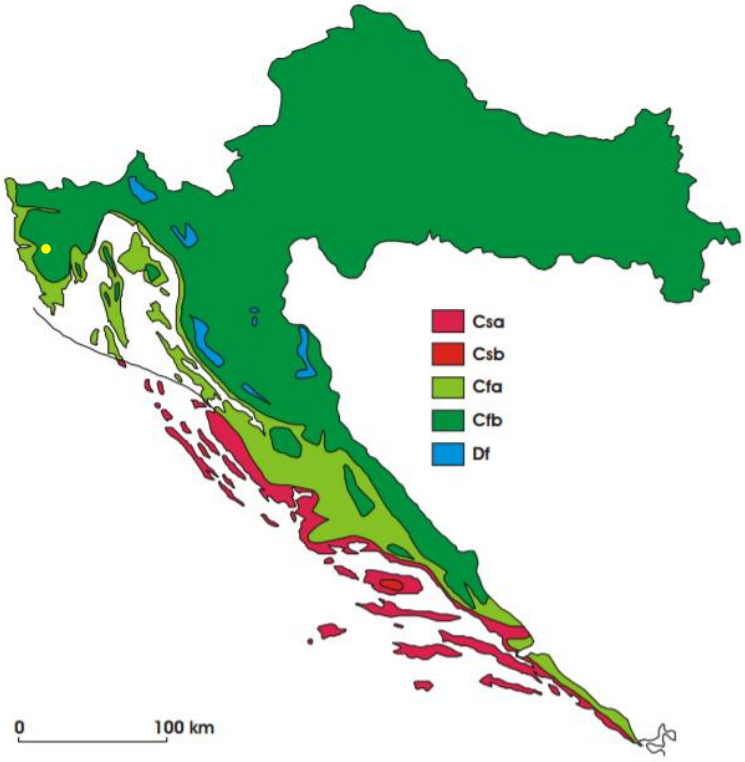
Slika 2.3. Prosječna godišnja količina oborina na području Istre (izvor: Gajić-Čapka et al., 2003; preuzeto iz: Gulam, 2012). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar).

Slika 2.4. prikazuje prosječnu godišnju temperatura zraka na području Istre. Zbog zagrijavajućeg utjecaja mora, najveće su temperature (14°C - 15°C) na području zapadne obale te se smanjuju prema unutrašnjosti. Najniže temperature se javljaju na vrhovima Ćićarije i Učke te iznose između 6°C i 7°C. Najhladniji mjesec je siječanj kada su temperature oko 6°C, a najtopliji mjesec je srpanj s temperaturama oko 23°C. Godišnji hod temperature zraka u obliku je jednostrukog vala s maksimumom ljeti (najčešće tijekom srpnja, rjeđe u kolovozu) te minimumom zimi (Zaninović et al., 2008).



Slika 2.4. Prosječna godišnja temperatura zraka (izvor: Zaninović et al., 2004; preuzeto iz: Gulam, 2012). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar).

Köppenova klasifikacija klime je sustav koji se temelji na definiranju godišnjeg hoda količine oborina i godišnjeg hoda temperature zraka. Znanstvena klasifikacija klime po Köppenu u Hrvatskoj napravljena je nekoliko godina nakon njene objave (Škreb i Letnik, 1942) te je takva klasifikacija danas posve prihvaćena. Istra pripada u dvije skupine klimatskih tipova po Köppenu, Cfa – umjereno toplu vlažnu klimu s vrućim ljetom (srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca ≥ 22°C) koja se udaljavajući od mora prema kopnu mijenja i prelazi u Cfb – umjereno toplu vlažnu klimu s toplim ljetom (srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca < 22°C) (Slika 2.5.).



Slika 2.5. Geografska raspodjela klimatskih tipova po Köppenu u Hrvatskoj u standardnom razdoblju 1961.-1990. Objašnjenje kratica: Csa= sredozemna klima s vrućim ljetom; Csb= sredozemna klima s toplim ljetom; Cfa= umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom; Cfb= umjerena topla vlažna klima s toplim ljetom; Df= vlažna borealna klima (izvor: Filipčić, 1998; preuzeto iz: Šegota i Filipčić, 2003). Žutom točkom je označena lokacija istraživanja (kamenolom Kanfanar).

Lokacija istraživanja, odnosno kamenolom Kanfanar, se nalazi u području na kojem je prosječna godišnja količina oborina između 900 i 1000 mm/god (Slika 2.3.). Prosječna godišnja temperatura zraka na tom području se kreće između 11°C i 12°C (Slika 2.4.). Stoga se kamenolom Kanfanar nalazi na području klimatskog tipa Cfb – umjerene tople vlažne klime s toplim ljetom (Slika 2.5.).

2.3. Geologija Istre

Istra je predstavljala sjeverozapadni dio nekadašnje Jadranske karbonatne platforme (AdCP) (Slika 2.6.). AdCP bila je jedna od najvećih mezozojskih karbonatnih platforma Perimediteranskog područja koja je kao potpuno izolirano područje egzistirala od kraja donje jure do kraja krede (Vlahović et al., 2005). Kao takva, Istra je pretežito izgrađena od plitkomorskih karbonatnih stijena starosti od srednje jure do eocena debljine preko 2000 m, koje su podređeno prekrivene siliciklastičnim stijenama, flišem i karbonatnim brečama eocenske starosti te Terra Rossom i naslagama lesa kvartarne starosti (Velić et al., 1995a; Durn et al., 2007).



Slika 2.6. Trenutno prostiranje naslaga Jadranske karbonatne platforme (AdCP) na temelju izdanaka i off-shore bušotinskih podataka (jugozapadna granica platforme ucrtana je prema Grandić et al., 1999, sjeveroistočna prema Dragičević i Velić, 2002; preuzeto iz: Vlahović et al., 2005, djelomično modificirano).

Za razliku od ostatka karbonatne platforme, područje zapadne i središnje Istre (Zapadnoistarska antiklinala, susjedni Pazinski flišni bazen i antiklinala Savudrija–Buzet) ne pokazuje visoki stupanj tektonske deformacije, već taj dio predstavlja stabilno predgorje Jadranske mikroploče koje ne pripada Krškim Dinaridima (Marinčić i Matičec, 1991; Schmid et al., 2008; Handy et al., 2010). Polšak i Šikić (1973) opisuju blago zasvođenu i uspravnu Zapadnoistarsku antiklinalu (Slika 2.7.) kao jednu od najistaknutijih geoloških struktura u Istri i njen nastanak povezuju s pokretima u laramijskoj orogenskoj fazi koja se

odvila krajem krede. Naslage Zapadnoistarske antiklinale nagnute su vrlo blago (do 15°) prema sjeverozapadu, sjeveroistoku i jugoistoku (Polšak i Šikić, 1973) te zbog toga što su izvorni međusobni odnosi dobro očuvani, ona omogućava proučavanje emerzijskih intervala na njenim krilima u gotovo potpunom slijedu.

Slijed naslaga u Istri može se prema Velić et al. (2003) podijeliti na četiri velike sekvencije (megasekvencije) ili sedimentacijske cjeline:

1) Megasekvencija bat–najniži kimeridž (prije 168–157 mil. god.);
2) Megasekvencija gornji titon–donji/gornji apt (prije 146–124/114 mil. god.);
3) Megasekvencija gornji alb–gornji cenoman/gornji santon (prije 107/101–94/84 mil. god.);
4) Eocenska megasekvencija.

Slika 2.7. prikazuje distribuciju navedenih megasekvenci u Istri, a Slika 2.8. geološki stup s označenim megasekvencijama.

Regresivna megasekvencija bat–najniži kimeridž karakterizirana je oplićavanjem naviše i pokrupnjavanjem. Pretežito je izgrađena od različitih tipova platformnih vapnenaca. Početak sekvencije obilježen je taloženjem plitkomorskih, debeloslojevitih, svijetlosmeđih mikrita (*Monsena jedinica* prema Velić i Tišljar, 1988). Početkom oksforda i kimeridža prevladavaju slični uvjeti kada se talože debeloslojeviti, masivni, žućkastosivi vapnenci s peletima (*Lim jedinica* prema Velić i Tišljar, 1988) unutar kojih se nalazi leće vapnenaca bogatih fosilnim detritusom i ooidima (*Muča jedinica* prema Velić i Tišljar, 1988). Oplićavanje u vršnom dijelu megafacijesa je obilježeno regresivnim brečama (*Rovinj breče* prema Velić i Tišljar, 1988) te konačnim okopnjavanjem i okršavanjem s pojavom boksita u najdubljim dijelovima reljefa. Ova se megasekvencija proteže na području zapadne Istre od Poreča do Rovinja (Velić et al., 1995a).

Transgresivno-regresivna megasekvencija gornji titon–donji/gornji apt karakterizirana je facijesnom i sekvencijskom raznolikošću te velikom debljinom. Početak megasekvencije obilježen je oscilirajućom transgresijom kada su taloženi vapnenci koji se odlikuju ritmičkom izmjenom tankih slojeva madstona, glinovitih lapora i *black-pebble* breča/konglomerata s laporovitim matriksom. Ovi su vapnenci poznati kao arhitektonsko-građevinski kamen *Kirmenjak* (*Pietra d'Istria*) (Velić i Tišljar, 1988). Za vrijeme berijasa i donjeg valendisa u plitkomorskim okolišima dolazi do taloženja kasnodijagenetskih

dolomitiziranih vapnenaca u izmjeni s ranodijagenetskim dolomitima, koje su Velić i Tišljar (1988) imenovali *Fantazija dolomitima*. Tijekom gornjeg valendisa, otriva i barema nastavljaju se izrazito plitkomorski uvjeti obilježeni LLH-stromatolitnim vapnencima i emerzijskim brečama (Velić et al., 1995a). U takvim plitkomorskim okolišima pronađeni su otisci stopala dinosaura na otoku Veli Brijun, dok su u podmorju unutar nekadašnjih močvarnih okoliša na zapadnoj obali Istre pronađeni i dijelovi kostura dinosaura (Dalla Vecchia, 1998; Dini et al., 1998). Na prijelazu u apt dolazi do regionalne promjene okolišnog režima koja je zahvatila cijelu Istru. Plitkomorski okoliš naglim produbljivanjem prelazi u lagunarni okoliš u kojem su stvoreni uvjeti za taloženje debeloslojevitih onkoidnih i baćinelskih (posljedica djelovanja bakterije *Bacinella irregularis*) madstona i floutstona, koji se danas na području Kanfanara eksploatiraju kao arhitektonsko-građevinski kamen s nazivom *Istarski žuti (Giallo d'Istria).* Kraj megasekvence obilježen je ubrzanim oplićavanjem i okopnjavanjem te taloženjem emerzijskih breča i konglomerata, crnih močvarnih taloga te gline. Naslage ove megasekvence nalaze se na području od Poreča do Červara, odakle se u obliku luka protežu preko Heraka, Seline, Kanfanara, Bala, Negrina, Barbarige i Veloga Brijuna (Slika 2.7.) (Velić et al., 1995a).

Naslage transgresivno-regresivne megasekvencije gornji alb–gornji cenoman/gornji santon vrlo su različite debljine jer je u područjima sjeverne Istre taloženje prekinuto krajem cenomana (prije 94 mil. god), dok je u područjima južne Istre i vrha Učke nastavljeno sve do gornjeg santona (prije 84 mil. god) (Vlahović et al., 2008). Ova je megasekvencija obilježena različitim facijesnim razvojem. U gornjem albu dolazi do postupne marinske ingresije čime je ponovno uspostavljen plitkomorski taložni okoliš na području Istre (Velić et al., 1995a). O taloženju u plitkom okolišu do kraja alba svjedoče otisci stopala dinosaura pronađeni na otoku Veli Brijun (Polšak, 1965), tankoslojeviti zrnasti vapnenci s kosom slojevitošću i riplovima, LLH-stromatolitni vapnenci, te intraformacijske breče (Velić et al., 1995a). Krajem alba, na područje Istre vjetrom je s udaljenih područja gdje su bili vulkani donesen vrlo sitan pepeo koji je postao ishodišni materijal za postanak dijagenetskih kvarcnih sedimenata (Vlahović et al., 2008). Na prijelazu u cenoman zbog promjene uvjeta dolazi do uspostavljanja različitih taložnih okoliša u Istri (Vlahović et al., 2008). Na nekim područjima sjeverne Istre i dalje prevladava plitkovodni okoliš s vapnenačkim pješčanim prudovima, dok je u drugima došlo do stvaranja dubljih okoliša u kojima se talože tamni rudistni vapnenci. Na području srednje Istre dolazi do pojave ranodijagenetskih dolomita koji su naknadnim procesima pretvoreni u kasnodijaganetske. U južnoj Istri talože se

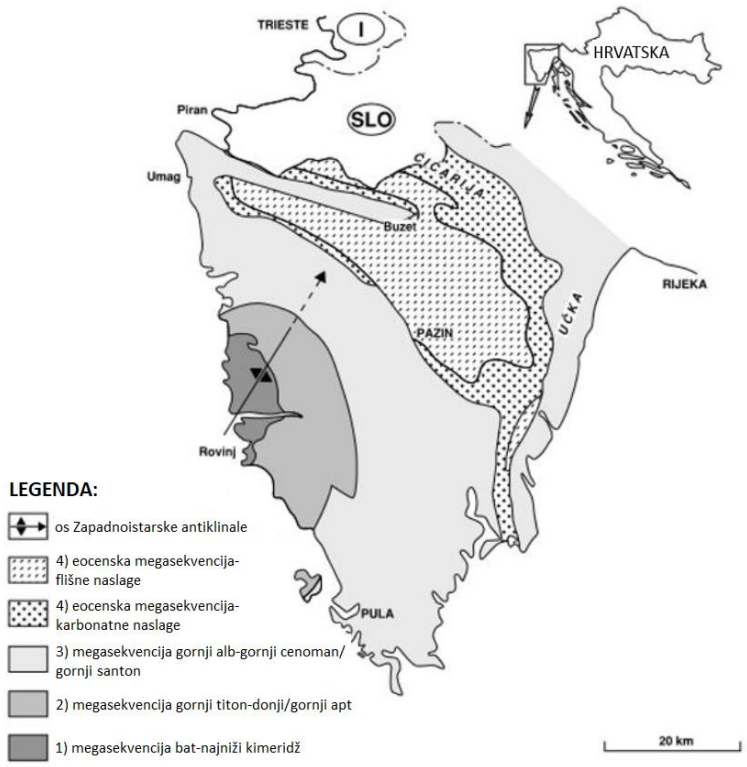
masivni vapnenci bogati rudistnim i hondrodontnim školjkašima, koji su eksploatirani kao arhitektonsko-građevni kamen (najpoznatiji kamenolom je Vinkuran). Gornji dio cenomana je na cijelom istarskom području obilježen ujednačavanjem plitkomorskih taložnih okoliša, a vrlo su zanimljivi nalazi tragova gmazova na otočiću Fenoliga (Gogala, 1975). To je treća i najmlađa pojava tragova gmazova na području južne Istre. Krajem cenomana došlo je do izdizanja sjeverne Istre te je taj dio zahvaćen emerzijom zbog čega su nastali uvjeti za taloženje boksita i paleogenskih transgresivnih naslaga (Vlahović et al., 2008). U južnoj Istri je zbog globalnog podizanja razine mora okoliš produbljen, o čemu svjedoče nalazi vapnenaca s amonitima i planktonskom faunom (Polšak, 1965; Gušić i Jelaska, 1993). Od turona do santona na cijelom području Istre ponovno je uspostavljen plitkomorski platformni taložni sustav, karakteriziran uslojenim vapnencima u izmjeni s tankoslojevitim madstonima, vekstonima/pekstonima i stromatolitnim laminama (Polšak, 1965; Tišljar, 1978).

Eocenska megasekvencija obuhvaća razmjerno debeli slijed karbonatnih i klastičnih stijena, koje se uglavnom nalaze na području Pazinskog flišnog bazena i njegovih rubnih dijelova. Trajanje kopnene faze na prijelazu iz krede u paleogen nije bilo jednako na svim područjima. Paleogenske naslage transgresivno su taložene na krednu podinu pa su paleogenske naslage i lateralno i vertikalno vrlo promjenjive (Velić et al., 1995a). Prema Velić et al. (1995a), općenito se naslage ove sekvencije mogu podijeliti na:

a) *Liburnijske naslage*, koje su predstavljene slatkovodnim i brakičnim naslagama paleocenske starosti. Taložene su samo u najnižim dijelovima paleoreljefa,
b) *Foraminiferske vapnence,* koji se u Istri dijele na tri, odnosno četiri litostratigrafska varijeteta, starosti od kraja paleocena do srednjeg eocena. To su: miliolidni, alveolinski i numulitni vapnenci te diskociklinski vapnenci koji predstavljaju najviši dio numulitnih vapnenaca. Slijed foraminiferskih vapnenaca predstavlja izmjenu taložnog okoliša s tendencijom produbljivanja, od zaštićene platforme (miliolidni vapnenci), preko plićih okoliša (alveolinski i numulitni vapnenci) do dubokovodnih okoliša (diskociklinski vapnenci),

c) *Prijelazne naslage*, koje su izgrađene od glinovitih vapnenaca, kalcitičnih lapora i lapora sa sitnozrnatim karbonatnim i siliciklastičnim matriksom te bentičkim organizmima i planktonskim foraminiferama. One su taložene u znatno produbljenim okolišima tijekom srednjeg eocena i

d) *Fliš,* koji je karakteriziran izmjenom slojeva pješčenjaka i lapora srednjoeocenske do gornjoeocenske starosti. Nalazi se na području Pazinskog, Labinskog i Plominskog bazena te na Učki i Ćićariji.



Slika 2.7. Distribucija megasekvenci u Istri te položaj Zapadnoistarske antiklinale (izvor: Velić et al., 1995a; preuzeto iz: Durn, 2003, djelomično modificirano)

Megasekvencije su ograničene s četiri regionalne diskordancije koje su karakterizirane dugotrajnim stratigrafskim hijatusima, odnosno prekidom kontinuiteta taloženja, kada su nastale različite kontinentalne naslage (Velić et al., 1995b). Četiri navedene emerzije su:

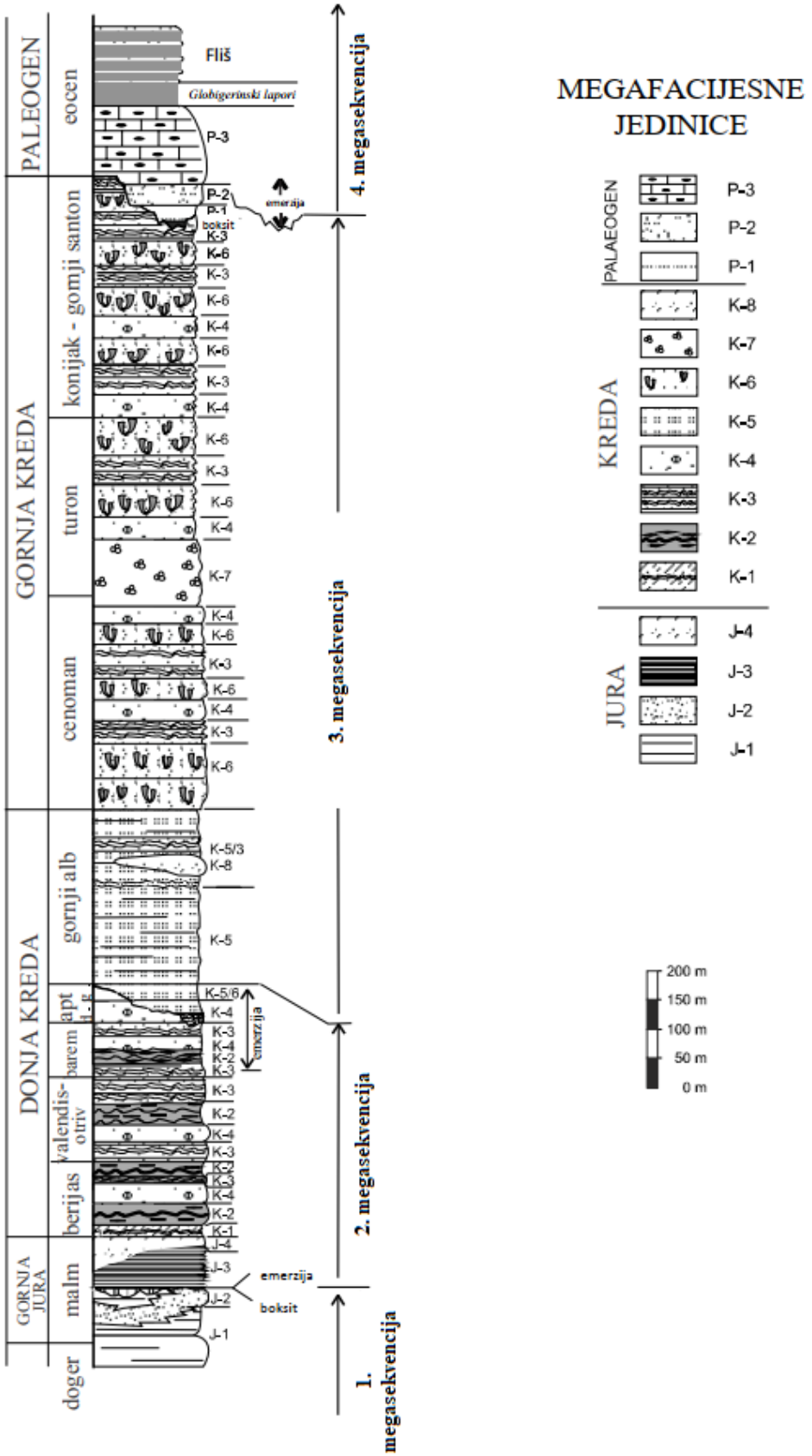
1) Donjekimeridžsko–gornjotitonska emerzija;
2) Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija;
3) Gornjocenomansko/gornjosantonska–donjoeocenska emerzija;
4) Emerzija od mlađeg eocena do danas.

Donjekimeridžsko–gornjotitonska emerzija trajala je relativno dugo, najmanje 6 milijuna godina, te je rezultirala okršenim reljefom u čijim se najdubljim dijelovima taložio boksit (Velić et al., 2003). Naslage boksita crvene su boje i na nekim područjima dosežu debljinu do 20 m (Šinkovec, 1974). U najvišem dijelu naslaga (vršnih 20 do 30 cm) boksit je izrazito izmijenjen, a boja mu je zelenkasto-siva do žućkasto-bijela, s vertikalnom do subvertikalnom penetracijom u crvene boksite ispod njih (Durn et al., 2003). Razlog za ovaj emerzijski događaj bila je obdukcija ofiolita duž sjeveroistočnog ruba AdCP koja je uzrokovala kompresijsku deformaciju (Schmid et al., 2008).

Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija je na području Istre imala različito trajanje, od 11 do 19 milijuna godina (Vlahović et al., 2005). Obilježena je zelenkasto-sivim glinama koje se uglavnom nalaze u paleokršim udubljenjima i brečiranim regolitima. Debljina glina varira od nekoliko centimetara do 1 m (Durn et al., 2003). Uzrok ovog emerzijskog događaja je snižavanje relativne morske razine uzrokovane međudjelovanjem eustatskih promjena i tektonskih pokreta na istarskom dijelu karbonatne platforme (Velić et al., 1995b; Tišljar et al., 1995).

Gornjocenomansko/gornjosantonska–donjoeocenska emerzija je bila vrlo dugotrajna. Na području južne Istre i Učke je trajala oko 30 milijuna godina, dok je na području sjeverne Istre trajala oko 40 milijuna godina. U to vrijeme je zapadna Istra bila prostrani otok, stoga je na području između Rovinja i Poreča stratigrafski hijatus najduži, čak 87 milijuna godina (Matičec et al., 1996). Za vrijeme ove emerzije također su u najnižim dijelovima paleoreljefa taloženi boksiti, kao posljedica dugotrajnog subaerskog izlaganje te vrućih i humidnih klimatskih uvjeta (Durn et al., 2003). Pojava paleogenskih boksita u Istri odgovara jednom od najšire rasprostranjenih događaja postanka boksita u Perimediteranskom području (Bárdossy i Dercourt, 1990).

Emerzija od mlađeg eocena do danas započela je nakon taloženja fliša kao najmlađih paleogenskih naslaga, prije oko 35 milijuna godina. Tada je područje cijele Istre okopnjelo te su sve četiri megasekvence izložene površinskom trošenju, okršavanju i eroziji, a dijelom su prekrivene najmlađim sedimentima od kojih su najzastupljeniji Terra Rossa, les (eolski materijal), paleotla te pedosedimentni kompleksi (Vlahović et al., 2008). Istraživani profil smješten na području jugozapadne Istre nalazi se u tlu tipa Terra Rosse, koja je razvijena uslijed navedene emerzije.

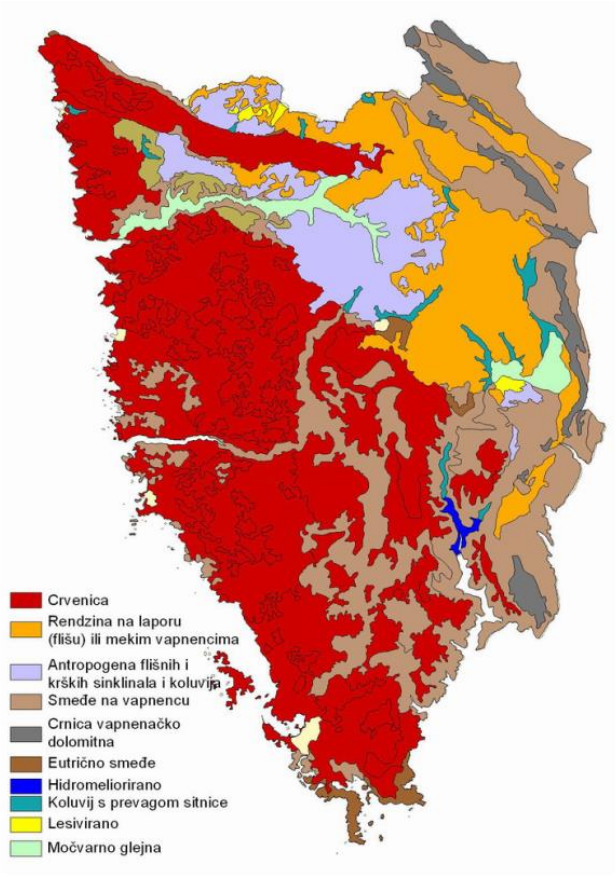


Slika 2.8. Geološki stup zapadne i južne Istre. Označene su četiri megasekvencije odijeljene emerzijama te megafacijesne jedinice (izvor: Tišljar et al., 2002; preuzeto iz: Horvat, 2014, djelomično modificirano).

Legenda megafacijesnih jedinica (Slika 2.8.): P-3) foraminiferski vapnenci (miliolidni, alveolinski, numulitni i diskociklinski vapnenci, različiti okoliši: od ograničenih unutrašnjih dijelova karbonatne platforme, kroz pliće i dublje dijelove relativno otvorenih karbonatnih rampi do gornje padine); P-2) peritajdalni/lagunski stromatolitni, peltni i skeletni mikritni vapnenac; P-1) Liburnijske naslage (slatkovodne do brakične i lagunske – lokalno prisutne, taložene u najnižim dijelovima paleoreljefa); K-8) kasnodijagenetski dolomiti; K-7) vapnenci potopljene platforme s pelagičkom faunom; K-6) rudistni vapnenci (vekstoni, pekstoni, floutstoni/radstoni s rudistnim bioklastima, mjestimično rudistne biostrome i/ili litosomama; K-5) „*foreshore-shoreface*“ peloidni i skeletni grejnstoni /pekstoni; K-4) muljeviti vapnenci laguna i plitkog subtajdala; K-3) periplimni vapnenci ravnice (peletni i skeletni vekstoni/pekstoni), LLH stromatoliti, često ciklusi oplićavanja naviše); K-2) peritajdalni i vadozni vapnenci u izmjeni s emerzijskim i „black-pebble“ brečama i džepovima gline; K-1) izmjene ranodijagenetskih i kasnodijagenetskih dolomita (ciklusi oplićavanja naviše pretežno se sastoje od kasnodijagenetskih dolomitiziranih sedimenata subtajdala - intertajdala i supratajdalnih ranodijagenetskih dolomita s fenestralnim stromatolitima, desikacijskim pukotinama i erozijskim površinama); J-4) kasnodijagenetski dolomiti (kasnodijagenetska dolomitizacija vapnenca megafacijesne jedinice J-3); J-3) peritajdalni ciklusi oplićavanja (većinom stilolitizitani madstoni i fenestralni madstoni s erozijskim površinama ili desikacijskim pukotinama, često prekriveni sedimentima olujnih plima s vadoznom dijagenezom – *Kirmenjak*); J-2) debeloslojeviti ooidni grejstoni i bioklastični radstoni (sastavljeni od ooida i bioklasta briozoa, koralja, stromatoporida i foraminifera – visokoenergijski tajdalni facijes – *Muča jedinica*); J-1) lagunski i plitki subtidalni peletni i karbonatni muljni vapnenci (*Lim jedinica* i *Monsena jedinica*) (preuzeto iz Horvat, 2014).

2.4. Pedologija Istre

Zbog različitih geoloških, litoloških, klimatskih i vegetacijskih prilika te njihovih međusobnih utjecaja, tla u Istri su vrlo raznolika (Škorić, 1981). Prema pedološkoj karti Istarske županije (Slika 2.9.), na ovom području je najzastupljenija crvenica, a uz nju se pojavljuju i rendzina na laporu (flišu) ili mekim vapnencima, antropogena tla, smeđe tlo na vapnencu, vapnenačko dolomitna crnica, eutrično smeđe tlo, hidromeliorirano tlo, koluvij s prevagom sitnice, lesivirano tlo te močvarno glejna tla.



Slika 2.9. Pedološka karta Istarske županije (izvor: Prekalj, 2012).

Koluvij s prevagom sitnice (*Koluvium*) je tlo kojeg čini više od 50% sitnice. Nastaje spiranjem sitnice na padinama s nagibom i njenim nakupljanjem u podnožju, odnosno na zaravnjenim dijelovima terena. Tlo i matični supstrat su na tim područjima rastresiti i podložni eroziji vodom, do koje dolazi uslijed klime obilježene čestim i intenzivnim oborinama (Husnjak, 2014).

Crnica vapnenačko dolomitna (*Kalkomelanosol*) se razvija na čistim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti. Uglavnom nastaje na padinama s izraženim nagibom terena, kao što su gorska i planinska područja, gdje klima varira od perhumidne do

humidne. Zbog nedostatka topline i vlage na padinama, mineralizacija organske tvari u tlu je usporena, što pridonosi nakupljanju humusa (Husnjak, 2014).

Rendzina se razvija na rastresitim karbonatnim stijenama, u ovom slučaju na laporu (flišu) ili mekim vapnencima. Nastaje na različitim reljefnim formama, uglavnom na brežuljkastim i brdovitim terenima, ali i na zaravnjenim dijelovima. Klima na prostorima nastanka varira od perhumidne do humidne i semihumidne. U takvim je uvjetima usporen intenzitet transformacije mineralne i organske tvari zbog nedostatka topline ili vlage, ali i zbog odnošenja čestica erozijom vodom (Husnjak, 2014).

Eutrično smeđe tlo (*Eutrični kambisol*) nastaje na matičnim supstratima koji su karakterizirani visokom opskrbljenošću bazama. Razvija se na različitim reljefnim formama (terase, zaravni, brežuljci i brda). Klima na područjima nastanka varira od semiaridne do humidne, koja se u konstelaciji s tlom manifestira kao umjereno vlažna i topla pedoklima. Ova tla imaju prirodno visok proizvodni potencijal (Husnjak, 2014).

Smeđe tlo na vapnencu (*Kalkokambisol*) uglavnom nastaje na kompaktnim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti iz crnice vapnenačko dolomitne. Nastaje na nižim nadmorskim visinama i blaže nagnutim te zaravnjenim terenima, odnosno područjima pogodnim za trošenje matičnog supstrata i nakupljanje netopivog ostatka. Na području nastanka klima je uglavnom humidna (Husnjak, 2014).

Crvenica (*Terra Rossa*) se razvija ocrvenjivanjem crnice vapnenačko dolomitne na čistim i tvrdim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti. Na području nastanka crvenice klima je semihumidna s mediteranskim obilježjima. Crvenica nastaje na vrlo različitim reljefima – od brežuljaka i brda do zaravnjenih dijelova, gdje postoje uvjeti za kemijsko trošenje matičnog supstrata i nakupljanje njegovog netopivog ostatka. Minerali kalcit i dolomit iz matičnog supstrata se otapaju, dok se netopivi ostatak nakuplja i potom ulazi u pedogenezu, čineći mineralnu komponentu tla. Zbog dugotrajnog nastanka i razvoja koji se odvija i danas, crvenica se svrstava u reliktno-recentno tlo (Husnjak, 2014). Terra Rossa sadrži visok udio gline te se sastoji od poliedarskih struktura oštrih rubova. Njeni strukturni agregati imaju poseban sjajan film na svojoj površini (Bašić, 2013).

Lesivirano tlo (*Luvisol*) se razvija na različitim matičnim supstratima. Najčešće su to različite sedimentne stijene (les, vapnenci, dolomiti). Obilježeno je ilovastom teksturom, rahlošću i povoljnom vodopropusnosti. Ova tla nastaju na područjima humidne klime, koja

je obilježena izmjenom vlažnih i izrazito sušnih razdoblja. Za vrijeme sušnih razdoblja stvaraju se mikropukotine kroz koje dolazi do otjecanja gravitacijske vode i premještanja čestica gline. Lesivirano tlo uglavnom nastaje na ravnim do blago valovitim terenima (Husnjak, 2014).

Močvarno glejno tlo (*Hipoglej*) je tlo močvarnih terena koje obilježava trajna prisutnost podzemne vode. Nastaje na području prostranih mikrodepresija s relativno plitkim podzemnim vodama koje često dopiru do površine (Husnjak, 2014).

Antropogena tla su tla kod kojih je površinska zona nastala ljudskom djelatnošću primjenom različitih agrotehničkih zahvata (duboko oranje, rigolanje, cijevna drenaža, organska i mineralna gnojidba, kalcifikacija, itd.). Ovim zahvatima su izmijenjena izvorna svojstva tla, prekida se razvoj većeg dijela pedogenetskih procesa, a pedogeneza kreće ispočetka u novim okolnostima, uz antropogenu zonu (Husnjak, 2014).

Hidromeliorirano tlo je tlo nastalo odvodnjom i isušivanjem voda koje prekrivaju terene na kojima se nalazi subakvalno tlo (tlo pod plitkim slojem vode stajačice), koje uslijed isušivanja gubi svoja obilježja (Husnjak, 2014).

2.4.1. Terra Rossa

U ovom potpoglavlju detaljnije su opisana tla tipa Terra Rosse, budući da je istraživani profil smješten u njima. Terra Rossa je crvenkasto glinovito do siltozno-glinovito tlo široko rasprostranjeno na području čitavog Mediterana (Durn et al., 1999). Razvija se na vapnencima i dolomitima, u debljini od nekoliko centimetara do nekoliko metara, no također ispunjava i pukotine u njima. Temeljna značajka Terra Rosse, njena crvena boja (5YR do 10R prema Munsell tablici), posljedica je procesa rubifikacije – preferencijalnog formiranja hematita umjesto goethita (Durn, 2003). Zbog svog jakog pigmenta, utjecaj na boju također mogu imati Mn oksidi i hidroksidi. Pigment Fe oksida i hidroksida je slabiji nego onaj kod Mn oksida, zbog čega njihov pigment prevlada ako su u tlu prisutna oba konstituenta (Schwertmann i Fanning, 1976). Terra Rossa ima blago alkalni do neutralni pH i visok stupanj saturacije bazama, osobito kalcijem i/ili magnezijem (Durn et al., 2015). Terra Rossa može biti prekrivena pliocensko-pleistocenskim sedimentima uglavnom karbonatnog sastava (Moresi i Mongelli, 1988) ili gornjopleistocenskim lesom (Cremaschi, 1990; Durn et al., 1999).

Na temelju pristupa različitih autora (pedoloških, geoloških, geografskih, klimatskih) te terenskih i laboratorijskih metoda, Terra Rossa se može smatrati tlom, reliktnim tlom (nezakopanim paleotlom) ili pedosedimentim kompleksom. Većina autora smatra kako je Terra Rossa paleotlo i/ili poligenetsko reliktno tlo formirano tijekom paleogena, neogena i/ili vrućih i humidnih razdoblja u kvartaru (Altay, 1997; Bronger i Bruhn-Lobin, 1997; Durn et al., 1999; Durn et al., 2018; Zhang et al., 2018).

Različiti autori također imaju različita mišljenja o postanku i izvorišnim materijalima Terra Rosse te njenoj povezanosti s karbonatnom podinom. Durn et al. (2007) su došli do zaključka kako se u izoliranim krškim terenima Terra Rossa može formirati isključivo od netopivog ostatka vapnenaca i dolomita te da sadrži različite materijale donesene na karbonatni teren različitim mehanizmima transporta. Merino i Banerjee (2008) i Banerjee i Merino (2011) predložili su novi model postanka Terra Rosse, u kojem bi ona nastajala zamjenom vapnenca autigenom glinom na uskoj reakcijskoj fronti, čime su također objasnili povezanost Terra Rosse i krša. Prema Varga et al. (2016) saharska prašina također sudjeluje u formiranju Terra Rosse.

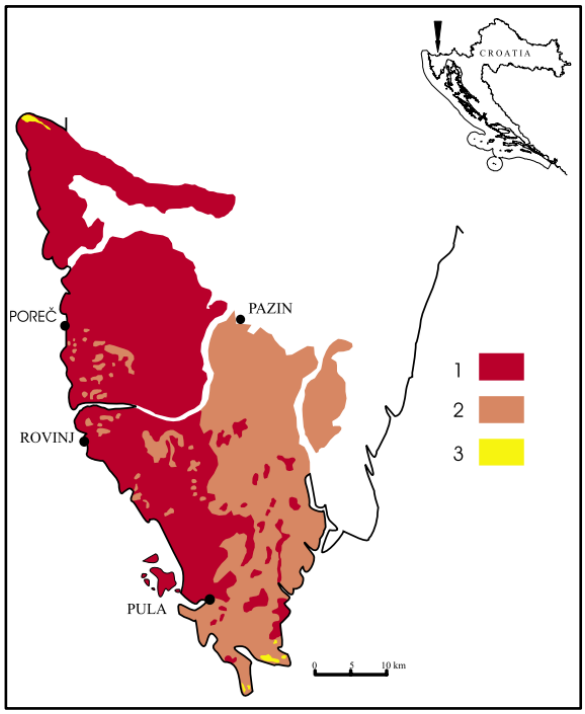
Zbog svoje poligenetske prirode, Terra Rossa prema različitim autorima i klasifikacijama pripada različitim klasama. Prema Svjetskoj klasifikaciji tala (WRB, 2006), Terra Rossa pripada kambisolima. Hrvatski autori Bašić (2013) i Husnjak (2014) Terra Rossu su svrstali u red terestričkih tala i razred rezidualnih kambičnih tala.

2.4.1.1. Terra Rossa u Istri

Terra Rossa je najraširenije tlo u Istri (Durn, 2003). Iako se klima mijenjala tijekom kasnog tercijara i kvartara, uvjeti na jursko-kredno-paleogenskoj karbonatnoj ravnici južne i zapadne Istre su ostali povoljni za proces rubifikacije (Durn et al., 2007). Na tom području Terra Rossa ispunjava pukotine i krška udubljenja te formira diskontinuirani površinski sloj debljine do 2,5 m, a mjestimično je prekrivena kasnopleistocenskim lesom. Prema Durn (2003), za razvoj sloja Terra Rosse debljine oko 50 cm u okolici Umaga, koji je nastao otapanjem sloja vapnenaca debelog 50 m, trebalo je oko 2 milijuna godina. Slika 2.10. prikazuje distribuciju Terra Rosse u Istri.

Durn et al. (1999) su predstavili dokaze za poligenetski nastanak Terra Rosse na području Istre, koji su temeljeni na mineraloškim i geokemijskim istraživanjima. Ona je formirana od netopivog ostatka vapnenaca, s vanjskim donosom eolske prašine te kasnije

flišnih sedimenata i boksita (Durn et al., 2007). Istarska Terra Rossa je glinovito do siltozno-glinovito tlo sastavljeno uglavnom od kvarca, plagioklasa, K-feldspata, tinjčevih glinovitih minerala (ilitični materijal i tinjci), kaolinita (Kl_D i Kl), klorita, vermikulita, vermikulita niskog naboja ili smektita visokog naboja, mješanoslojnih minerala glina, hematita, goethita i XRD-amorfnih anorganskih komponenti. Podređeno se nalaze kalcit, dolomit i boehmit. Kaolinit i illit su dominantne glinovite mineralne faze u frakciji gline Terra Rosse na području čitave Istre (Durn et al., 1999). Hematit i goethit su dominantne pedogenetske mineralne faze u istarskoj Terra Rossi, dok se lepidokrokit, maghemit i ferihidrit pojavljuju rjeđe, i to samo u specifičnim pedogenetskim okolišima (Durn et al., 2001).

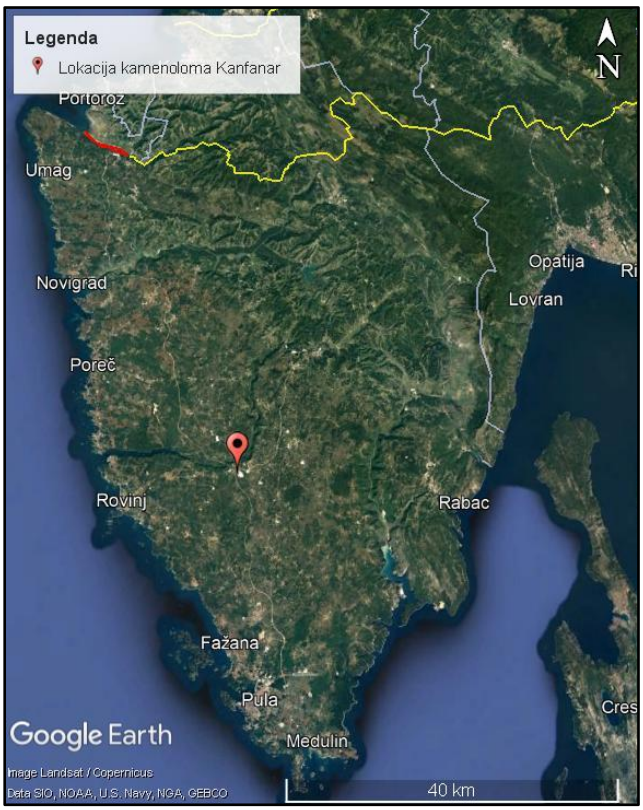


Slika 2.10. Distribucija Terra Rosse u Istri (modificirano prema Škorić, 1987). Legenda: 1) Terra Rossa, kalkokambisol, eutrični kambisol, rigosol iz Terra Rosse (područje Terra Rosse >70%); 2) Terra Rossa, kalkokambisol, eutrični kambisol (područje Terra Rosse je 50-70%); 3) eutrični kambisol na lesu, luvisol na lesu, rigosol iz luvičnog i eutričnog kambisola (40:30:30) (izvor: Durn, 2003).

Terra Rossa u Istri ima velik poljoprivredni potencijal, osobito u vinogradarstvu. Ona je kvalitetna podloga za vinograde u kojima se proizvodi vino karakterističnog voćnog okusa (Durn et al., 2015). Zbog uzgoja i rasta na podlozi Terra Rosse, istarski vinski varijeteti, a osobito Teran i Malvazija, imaju poseban, nezaboravan okus (Bašić, 2013). Zbog svog granulometrijskog sastava je lako obradiva. Od elemenata je dominantno zastupljen kalij (Vinopedia, 2012), dok su dušik i osobito biodostupan fosfor slabo zastupljeni, budući da je fosfor vezan za slabo topive Fe i Al fosfate (Bašić, 2013).

2.5. Kamenolom Kanfanar

Kamenolom Kanfanar se nalazi na području jugozapadne Istre, 17 km istočno od grada Rovinja i 2 km zapadno od naselja Kanfanar (Slika 2.11.). Kamenolom je u vlasništvu tvrtke Kamen d.d. Pazin, a kamen koji se eksploatira je svijetlosmeđi onkolitni vapnenac gornjokredne starosti. Taj je arhitektonsko-građevni kamen najpoznatiji po nazivu *Istarski žuti* (*Giallo d'Istria*). (Cotman, 2019). Kamenolom Kanfanar, uz kamenolome Selina i Korenići, je jedini kamenolom u kojem se uz površinsku, obavlja i podzemna eksploatacija blokova u Republici Hrvatskoj (Kovačević Zelić et al., 2019). Slika 2.12. prikazuje eksploatirane blokove u kamenolomu Kanfanar.



Slika 2.11. Istarski poluotok. Crvenom oznakom označena je lokacija kamenoloma Kanfanar (GPS koordinate: 45°06'46.5"N, 13°49'10.7"E) (izvor: Google Earth Pro, 2021).

Vapnenci u kamenolomu su eksploatabilno podijeljeni u slojeve, koji se razlikuju po estetskom izgledu i fizičko-mehaničkim svojstvima. Slojevi su odijeljeni slojnicama koje mogu biti otvorene i zatvorene. Otvorene slojnice su diskontinuiteti koji predstavljaju sedimentacijsku granicu te nisu čvrsta veza između dva sloja. Zatvorene slojnice su diskontinuiteti koji predstavljaju prekid litološke jedinice (Gradimo.hr, 2021).

U ležištu se razlikuju tri stratigrafska člana: podina, produktivni sloj i krovina. U podini produktivnog sloja se nalaze vapnenci gornjeg barema s proslojcima pelsparita, pelmikrita, biopelsparita, intrasparita i stromatolita, dok se neposredno ispod *Istarskog žutog* nalazi 0,3 – 0,8 m debeo sloj onkoidnog gastropodnog biointrasparita. Krovinu produktivnog sloja čini otkrivka, visine 10 – 15 m. Neposredno iznad *Istarskog žutog* nalazi se primarna otkrivka, koju čine homogeni vapnenac sličnih svojstava kao produktivni sloj te iznad njega vapnenac slabije kvalitete. Iznad primarne otkrivke se nalazi sekundarna otkrivka debljine 0 – 4 m, koja je izgrađena od pločastih vapnenaca i Terra Rosse, koja je predmet istraživanja ovog diplomskoga rada. Na kraju mjestimično slijede naslage fliša (Gradimo.hr, 2021).



Slika 2.12. Kamenolom Kanfanar (izvor: Kamen Pazin, 2018).

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Terenska istraživanja

Uzorci tla koji su analizirani u ovom diplomskom radu prikupljeni su tijekom terenskog istraživanja najmlađe diskordancije (emerzije od mlađeg eocena do danas) u kamenolomu Kanfanar, koja su provedena u razdoblju od 24. do 27. rujna 2020. godine. Terenska istraživanja napravljena su u sklopu projekta *WIANLab* (*Zapadnoistarska antiklinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama*). U kamenolomu Kanfanar detaljno je uzorkovano pet uzoraka Terra Rosse smještene na vapnencima kredne starosti (Slika 3.1.).

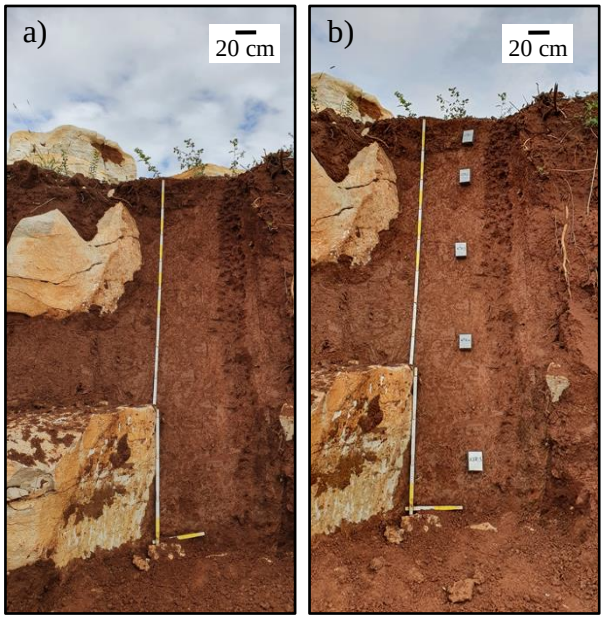


Slika 3.1. Terra Rossa na vapnencima kredne starosti u kamenolomu Kanfanar (foto: Goran Durn).

U sklopu terenskog rada na odabranom izdanku (Slika 3.2.) napravljeno je kopanje, čišćenje površine profila, detaljan terenski opis te izuzimanje uzoraka. Debljina Terra Rosse do kontakta s paleookršenim vapnencima na odabranoj lokaciji uzorkovanja iznosi 225 cm. Slika 3.3. prikazuje faze u otvaranju i čišćenju profila, opisu profila i pozicioniranju Kubiena kutija za mikromorfološka istraživanja. Profil je detaljno pregledan te su horizonti tla preliminarno na terenu određeni na temelju boje, teksture, strukture, konzistentnosti, akumulacije karbonata, glina i/ili oksihidroksida, odnosno redoksimorfnih obilježja (ako su bila prisutna). Izuzimanje uzoraka temeljilo se na preliminarnom terenskom određivanju horizonata. Uzorci su izuzeti s različitih dubina profila tla (Tablica 3.1.).



Slika 3.2. Kopanje i čišćenje profila Terra Rosse na odabranom izdanku (foto: Goran Durn).



Slika 3.3. Terra Rossa u kamenolomu Kanfanar: a) Očišćen profil pripremljen za izuzimanje uzoraka; b) Pozicioniranje Kubiena kutija za mikromorfološka istraživanja (foto: Goran Durn).

Tablica 3.1. Popis prikupljenih uzoraka s njihovom terenskom oznakom, laboratorijskim brojem i dubinom na kojoj su uzorkovani.

Terenska oznaka	Laboratorijski broj	Dubina (cm)
KTR-1	8041	0-20
KTR-2	8042	20-60
KTR-3	8043	60-100
KTR-4	8044	100-155
KTR-5	8045	155-225

3.2. Laboratorijska istraživanja

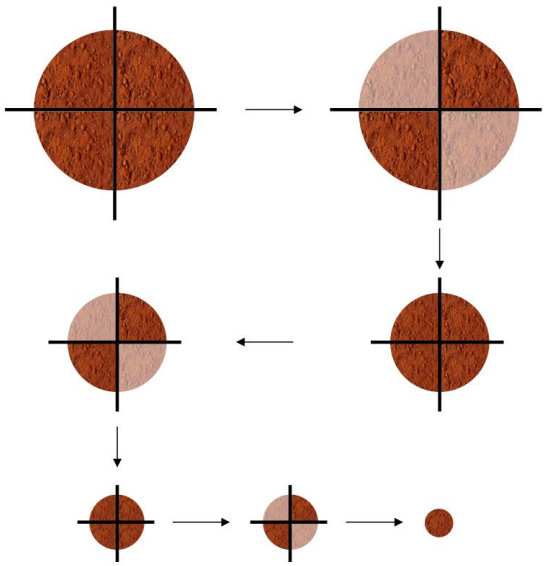
Priprema uzoraka, određivanje gubitka mase sušenjem, određivanje boje, određivanje pH, određivanje udjela karbonata, određivanje kapaciteta kationske zamjene, uklanjanje Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB i oksalata, analiza pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije, određivanje granulometrije pomoću laserske difrakcije, mokrog sijanja i pipetne metode te rendgenska difrakcijska analiza napravljeni su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. Određivanje gustoće čvrstih čestica, volumne gustoće, poroziteta, kapaciteta tla za vodu i za zrak te sadržaja humusa napravljeno je u Laboratoriju Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Kemijske analize uzoraka pomoću induktivno spregnute plazme napravljene su u vanjskom laboratoriju ACME (Vancouver, Kanada).

U nastavku će biti opisane sve korištene metode.

3.2.1. Priprema uzoraka

Pri zaprimanju u Laboratorij za analizu geoloških materijala, prikupljenim uzorcima s terena je najprije bilo potrebno dodijeliti laboratorijske brojeve pa su tako uzorcima KTR-1K, KTR-2K, KTR-3K, KTR-4K i KTR-5K dodijeljeni laboratorijski brojevi 8041, 8042, 8043, 8044 i 8045 (Tablica 3.1.).

Za uspješno provođenje svake metode i dobivanje što preciznijih rezultata, svaka metoda zahtijeva određenu veličinu čestica. Tako su za neke metode korišteni uzorci >2 mm (ostatak na situ kod sijanja), za neke uzorci <2 mm (prosjev kod sijanja), a za neke uzorci <2 mm koji su mljeveni na dimenzije praha. Stoga su najprije uzorci koji su sušeni na zraku prosijani kroz sito veličine 2 mm. Ostatak na situ >2 mm je spremljen u PVC vrećicu, dok je na prosjevu <2 mm napravljena homogenizacija i četvrtanje uzoraka na sljedeći način: uzorak se istrese na karton postavljen na ravnu podlogu te se promiješa rukama kako bi se homogenizirao. Od cjelokupne količine uzorka formira se krug jednake debljine te se rubom šake podijeli na četiri podjednaka dijela. Dva nasuprotna dijela se odaberu i maknu s radne površine, a preostala dva dijela se skupe, promiješaju i od njih se ponovno radi krug koji se raspoređuje na četiri dijela. Nasuprotni dijelovi se maknu te se postupak ponavlja sve dok se ne dobije reprezentativan uzorak željene mase, u ovom slučaju oko 20 g. Slika 3.4. prikazuje postupak četvrtanja.



Slika 3.4. Postupak četvrtanja uzorka.

3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem pri 105°C

Određivanje gubitka mase sušenjem uzorka pri 105°C radi se kako bi se provela korekcija mase uzorka na vlagu i time u izračunima dobili precizniji rezultati. Iako su uzorci na kojima se provode laboratorijske analize najčešće suhi, oni sadrže određenu količinu adsorbirane vlage koja povećava njihovu masu, ali ne utječe na njihova svojstva.

Određivanje gubitka mase sušenjem provodi se tako da se prvo na analitičkoj vagi izvaga prazan porculanski lončić (m_L). Masa lončića se zapiše te se u lončić zatim stavlja oko 5 g uzorka <2 mm i dobiva se masa lončića i uzorka (m_{L+U}). Uzorci u lončićima se na 24 sata stavljaju u sušionik kako bi se osušili pri temperaturi od 105°C te se nakon toga stavljaju u eksikator kako bi se ohladili do vaganja. Eksikator je staklena posuda koja se hermetički zatvara te u sebi sadrži modru galicu koja na sebe apsorbira vlagu i na taj način sprječava vezivanje vlage na uzorak. Ponovnim vaganjem dobiva se masa lončića i osušenog uzorka (m_{L+U2}) te se jednostavnim izračunom dobivaju rezultati udjela vlage u uzorcima prema formuli:

$$w\ (\%)\frac{m_{L+U}-m_{L+U2}}{m_{L+U}-m_L}\cdot 100 \qquad (3\text{-}1)$$

gdje je:
w – udio vlage u uzorku (%)
m_L – masa praznog porculanskog lončića (g)
m_{L+U} – masa lončića i uzorka (g)
m_{L+U2} – masa lončića i osušenog uzorka (g)

3.2.3. Određivanje boje pomoću Munsell tablice

Boja tla određena je pomoću Munsell tablice ili atlasa boja (Munsell Soil Color Chart). Munsell atlas boja sadržava kartice boja koje su definirane s tri parametra: *Hue*, *Value* i *Chroma*. Ton boje (engl. *Hue*) se dijeli na pet glavnih boja: crvena (R), žuta (Y), zelena (G), plava (B) i ljubičasta (P) te na njihove kombinacije: žuto-crvena (YR), zeleno-žuta (GY), plavozelena (BG), ljubičasto-plava (PB) i crveno-ljubičasta (RP). Svjetlina boje (engl. V*alue*) može varirati između vrijednosti 0 za potpuno crnu boju i vrijednosti 10 za čisto bijelu boju. Intenzitet boje (engl. *Chroma)* predstavlja stupanj odstupanja boje od neutralnih tonova. U Munsell atlasu boja *Hue* se odnosi na stranicu kartice u atlasu, *Value* se odnosi na redak kartice, a *Chroma* se odnosi na stupac kartice.

Određivanje boje tla provodi se tako da se uzorak rasprostre po bijeloj podlozi (bijelom papiru). U Munsell atlasu boja pronađe se kartica s bojama koje najbolje odgovaraju boji uzorka.

3.2.4. Određivanje pH pomoću KCl i H_2O

Reakcija tla ili pH tla (engl. *potential of Hydrogen*) je mjera kiselosti ili bazičnosti tla. Definira se kao negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini tla. Otopinu tla je vrlo teško prikupiti, zbog čega se pH određuje u suspenziji tla. Vrijednost pH tala se kreće između 5,6 i 7,2 (Ružičić, 2013), a tlo nije neutralno samo kod pH=7, već kada se pH nalazi u rasponu između 6,7 i 7,3.

pH vrijednost pokazuje koliko vodikovih iona (H^+ iona) adsorpcijski kompleks tla može ispustiti u vodenu fazu tla. Prema podrijetlu vodikovih iona, ukupna reakcija tla se dijeli u dvije skupine: aktivna kiselost i potencijalna (izmjenjiva) kiselost. Aktivna kiselost je definirana kao suma kiselosti u vodi topljivih kiselina i kiselih soli tla. Ona se određuje u vodenoj suspenziji tla, pri čemu se određuju slobodni ioni koji su se oslobodili s adsorpcijskog kompleksa uslijed zamjene s različitim topivim anorganskim i organskim kiselinama te solima slabih baza i jakih kiselina. Pod pojmom potencijalna kiselost se smatra suma vodikovih iona sorbiranih na površini adsorpcijskog kompleksa, kao i njegova sposobnost da slabe baze tog kompleksa mijenja za katione neutralnih soli i soli jakih baza i slabih kiselina. Potencijalna kiselost se određuje u suspenziji tla u 1M KCl (metoda koja se najčešće koristi u Europi) ili 0,01M $CaCl_2$ (metoda koja se češće koristi u SAD-u). U reakciji s otopinom KCl se ne određuju samo slobodni H^+ ioni, nego i Al^{3+} i H^+ ioni koji su vezani u

adsorpcijski kompleks u tlu, a istiskuju se K^+ ionima, zbog čega je potencijalna kiselost uvijek veća od aktivne kiselosti.

Određivanje pH tla napravljeno je prema standardu HRN ISO 10390 (2005), koji propisuje instrumentalnu metodu za rutinsku determinaciju pH u suspenziji uzorka pomoću pH-metra sa staklenom elektrodom. Suspenzija mora biti priređena na način da je volumni omjer uzorka i dodanog otapala 1:5.

Određivanje pH tla napravljeno je u vodi (pH (H_2O)) te u 1 mol/l otopini kalijevog klorida (pH (KCl)), na način da se u dvije polietilenske kivete od 50 ml stavi sitan uzorak tla do oznake 5 ml. Uzorak u jednoj kiveti se prelije s 25 ml destilirane vode, a uzorak u drugoj kiveti se prelije s 25 ml 1M otopine KCl. Zatvorene kivete se prvo protresu rukom, a zatim se stavljaju 30 minuta na tresilicu. Nakon toga se stavljaju u centrifugu na 5 minuta uz 3800 rpm kako bi se suspenzija odvojila od krute tvari. Elektroda pH-metra se uranja u suspenziju unutar kivete te se nakon stabilizacije vrijednosti na zaslonu dobiva pH vrijednost tla pri određenoj temperaturi.

3.2.5. Određivanje udjela karbonata metodom kalcimetrije

Kalcimetrija (engl. *Calcimetry*) je metoda koja služi za kvantitativno određivanje udjela karbonata, odnosno kalcijevog karbonata ($CaCO_3$). Iako dolomit spada u karbonate, kinematika njegovog otapanja je vrlo spora te se iz tog razloga dobiva samo udio kalcita. Određivanje udjela $CaCO_3$ temelji se na oslobađanju ugljikovog dioksida (CO_2) prilikom reakcije otapanja karbonata koja se događa pri tretiranju tla klorovodičnom kiselinom (HCl). Kemijska reakcija otapanja $CaCO_3$ je sljedeća:

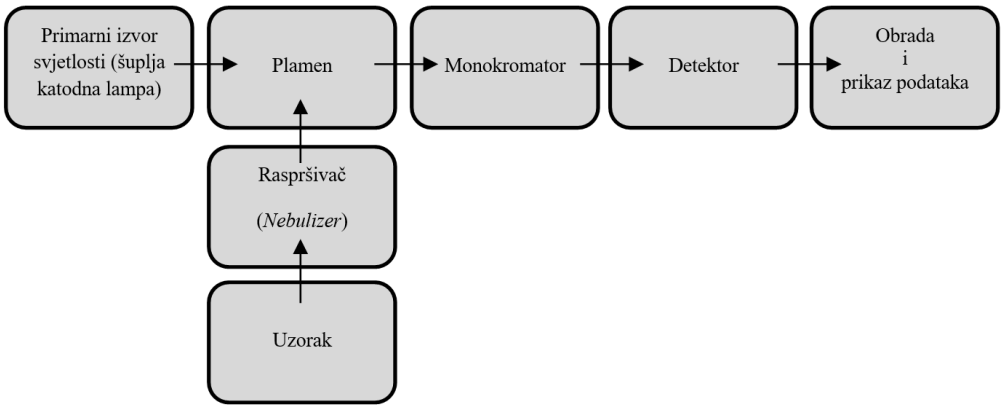
$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Instrument koji se koristi za određivanje udjela $CaCO_3$ je Scheiblerov kalcimetar (prema Head, 1992). On radi na principu otapanja uzorka 10%-tnom HCl u zatvorenom cilindru, prilikom čega dolazi do oslobađanja CO_2 i stvaranja tlaka koji je proporcionalan udjelu $CaCO_3$ u uzorku. Kalcimetar mjeri volumen oslobođenog plina. Uz volumen plina, potrebno je znati tlak i temperaturu u trenutku mjerenja kako bi se iz tablice za korekciju tlaka i temperature iščitao koeficijent te se tada pomoću jednadžbe idealnog plina može izračunati maseni postotak $CaCO_3$ u uzorku.

3.2.6. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS; engl. *Atomic Absorption Spectrometry*) je analitička metoda koja se koristi za mjerenje koncentracije elemenata u uzorcima. Ova metoda temelji se na činjenici da slobodni atomi u plinovitom stanju imaju sposobnost apsorbirati svjetlost određene valne duljine iz vanjskog izvora svjetlosti. Svaki element ima jedinstvenu strukturu elektrona pa je valna duljina emitirane svjetlosti jedinstvena za svaki element. Pomoću AAS-a nije moguće odrediti makroelemente (C, N, O, P, S, itd.)

Atomski apsorpcijski spektrometar se sastoji od pet osnovnih komponenata (Slika 3.5.): (1) izvora svjetlosti koji emitira spektar svjetlosti elementa koji se ispituje, (2) „apsorpcijske ćelije“ u kojoj se uzorak atomizira, (3) monokromatora za raspršivanje svjetlosti, (4) detektora koji mjeri intenzitet svjetlosti i pojačava signal te (5) zaslona koji prikazuje očitanja, koja je prethodno obradila elektronika instrumenta (Perkin Elmer Instruments LLC).



Slika 3.5. Shematski dijagram komponenata atomskog apsorpcijskog spektrometra (prema Perkin Elmer Instruments LLC).

Primarni izvor svjetlosti je najčešće šuplja katodna lampa. Ona se sastoji od katode napravljene od elementa koji se mjeri, anode napravljene od materijala otpornog na visoke temperature te staklene cijevi unutar koje se one nalaze. Cijev je ispunjena inertnim plinom – neonom ili argonom. Kad se lampa zagrije, atomi inertnog plina se ioniziraju, a pozitivno nabijeni ioni katode počnu se sudarati s negativno nabijenim ionima anode. Dolazi do istiskivanja atoma elementa (“*sputtering*„), njihovog sudaranja s ionima plina, prelaska u pobuđeno stanje te emisije monokromatske svjetlosti. Šuplje katodne lampe postoje za više od 60 elemenata (Perkin Elmer Instruments LLC).

Jedna od najčešćih tehnika koje se koriste za određivanje koncentracija elemenata u uzorcima je plamena tehnika pa je tako i u ovom radu korištena atomska apsorpcijska spektrometrija u plamenu (F-AAS; engl. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*). Tekući se uzorak usisava u plamen, raspršivač (engl. *Nebulizer*) ga raspršuje te se on kao aerosol miješa sa smjesom zrak-acetilen i N_2O-acetilen. Zagrijavanjem dolazi do atomizacije, odnosno disocijacije na atome koji mogu apsorbirati svjetlost. Kroz njih prolazi snop monokromatske svjetlosti iz primarnog izvora, točno određene valne duljine i intenziteta, pri čemu dolazi do apsorbiranja zračenja i smanjenja intenziteta. Zračenje dolazi do monokromatora koji raspršuje različite valne duljine svjetlosti i izolira valnu duljinu koja se mjeri, a zatim dolazi do detektora koji pretvara svjetlost u električni signal i pojačava ga elektronikom instrumenta. Elektronika mjeri slabljenje svjetlosti i pretvara je u koncentraciju elementa u otopini uzorka u kojoj se mjeri, prema činjenici da je slabljenje intenziteta svjetlosti proporcionalno koncentraciji elementa. Naposlijetku se očitanje šalje do zaslona (Perkin Elmer Instruments LLC).

Prije mjerenja je potrebno napraviti kalibraciju instrumenta. Kalibracija je usporedba mjerenih vrijednosti koje isporučuje mjerni instrument s vrijednostima kalibracijskog standarda (kalibracijske otopine). Kalibracijski standardi su otopine točno određene koncentracije čije se vrijednosti zadaju instrumentu kako bi on mogao odrediti koncentraciju u uzorcima.

Očitanje, odnosno koncentracija koja se dobiva mjerenjem nije stvarna koncentracija elementa u uzorku, već je to koncentracija elementa u otopini u kojoj se vrši mjerenje. Kako bi se dobila stvarna koncentracija elementa u uzorku, potrebno je napraviti stehiometrijski izračun.

Korišteni atomski apsorpcijski spektrometar je *PerkinElmer AAnalyst™ 700 Atomic Absorption Spectrometer* (Slika 3.6.), kojim su mjerene koncentracije Fe i Mn u otopinama nakon tretiranja uzoraka DCB-om i oksalatom, koncentracija Mg iona u suvišku, koja odgovara kapacitetu kationske zamjene, te koncentracije izmjenjivih Na, K, Ca i Mg. Tablica 3.2. prikazuje valne duljine svih mjerenih elemenata.



Slika 3.6. Atomski apsorpcijski spektrometar *PerkinElmer AAnalyst™ 700 Atomic Absorption Spectrometer* (foto: Lara Antoš).

Tablica 3.2. Valne duljine mjerenih elemenata.

Element	Valna duljina (nm)
Fe	248,3
Mn	279,5
Mg	285,2
Ca	422,7
K	766,5
Na	589,0

3.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene i saturacije bazama

Kapacitet kationske zamjene (CEC; engl. *Cation Exchange Capacity*) je mjera sposobnosti tla za privlačenje i zadržavanje izmjenjivih kationa, kao što su Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} i H^+ (Tomašić et al., 2013), odnosno mjera za negativne naboje konstituenata tla (minerale glina, okside i humus) koji nastoje vezati i zadržati katione. Saturacija bazama (BS; engl. *Base Saturation*) predstavlja zastupljenost sume izmjenjivih baznih kationa (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) u ukupnom kapacitetu kationske zamjene, a računa se po formuli:

$$BS = \frac{\Sigma Ca,K,Mg,Na}{CEC} \cdot 100 \qquad (3\text{-}2)$$

gdje je:
BS – saturacija bazama (%);
ΣCa, K, Mg, Na – suma koncentracija izmjenjivih kationa (meq/100 g);
CEC – kapacitet kationske zamjene (meq/100 g).

CEC i BS se mogu izraziti u jedinici SI sustava cmol+/kg (centimol pozitivnog naboja na kilogram suhog uzorka) ili u ekvivalentoj jedinici meq/100 g (miliekvivalent na 100 g suhog uzorka). Osim toga, može se izraziti u mmol+/100 g (milimol pozitivnog naboja na 100 g suhog uzorka). Najčešće vrijednosti CEC-a kod tala su u rasponu između 15 i 45 meq/100 g (Ružičić, 2013).

CEC i BS su određeni prema standardu HRN ISO 112600 (2004) u kojem je propisana metoda za određivanje kapaciteta kationske izmjene kationa i saturacije bazama pomoću otopine barijevog klorida ($BaCl_2$). Princip metode se temelji na saturaciji tla barijevim kloridom, nakon čega se dodaje suvišak magnezijevog sulfata. Prisutni ioni barija se obaraju i mjesta kationske izmjene postaju saturirana Mg. Za svaki uzorak napravljene su tri paralele, odnosno tri istovjetna uzorka te je konačan rezultat određen kao aritmetička sredina dobivenih vrijednosti za tri paralele istog uzorka. Mjerenje koncentracija vrši se pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra. Prije mjerenja, potrebno je pripremiti kalibracijske otopine i razrijeđene otopine uzoraka na odgovarajući način, ovisno o tome što se mjeri.

3.2.7.1. Priprema otopina

Otopine u kojima se određuje kapacitet kationske izmjene i saturacija bazama pripremaju se na sljedeći način: 2,50 g uzorka <2 mm se izvaga i stavi u kivetu volumena 50 ml, nakon čega se zabilježi masa zatvorene kivete s uzorkom (m_1), ali i masa samog uzorka. Nakon toga se u kivetu doda 30 ml 0,1M $BaCl_2$, koji je napravljen na način da je 24,43 g barijevog klorida dihidrata ($BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$) otopljeno u 1000 ml destilirane vode. Kiveta se najprije protrese rukom, a zatim se stavlja na tresilicu 1 sat. Nakon toga se stavlja u centrifugu na 10 minuta uz 3000 rpm (okretaja u minuti). Kako kruta tvar ne bi zaostala u otopini, potrebno je napraviti filtraciju kroz filtar papir bijele vrpce, a otopina se sakuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml. Dodavanje 30 ml 0,1M $BaCl_2$, treskanje, centrifugiranje i filtraciju je potrebno napraviti još dva puta. Otopina se prikuplja u istu tikvicu, tikvica se nadopuni do oznake 100 ml s 0,1M $BaCl_2$ te se otopina prenosi u plastičnu bočicu od 100 ml. Tako pripremljene otopine koriste se za određivanje koncentracija Na, K, Ca i Mg pomoću AAS-a.

Talogu zaostalom u kiveti se zatim dodaje 30 ml 0,0025M $BaCl_2$ koji je napravljen tako da je 25 ml 0,1M $BaCl_2$ otopljeno u 1000 ml destilirane vode. Kiveta se najprije protrese rukom, a zatim se stavlja na tresilicu 24 sata. Nakon toga se kiveta stavlja u centrifugu na 10 minuta uz 3000 rpm, otopina se dekantira (baca se), a zatvorena kiveta s talogom se odvagne (m_2). Nakon vaganja se u kivetu s talogom dodaje 30 ml 0,02M magnezijevog sulfata ($MgSO_4$) koji je napravljen na način da je 4,93 g magnezijevog sulfata heptahidrata ($MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$) otopljeno u 1000 ml destilirane vode. Kiveta se najprije protrese rukom, a zatim stavlja na tresilicu 24 sata. Nakon skidanja s tresilice, kiveta se stavlja u centrifugu 5 minuta uz 3000 rpm. Otopina se filtrira kroz filtar papir crne vrpce u volumetrijsku tikvicu od 50 ml (koja se ne nadopunjava do oznake) te se sprema u plastičnu bočicu. Tako pripremljene otopine koriste se za određivanje koncentracije suviška Mg pomoću AAS-a. Također je potrebno napraviti slijepu probu (blank), koja se priprema na način da se u nju ne dodaje uzorak tla, već samo kemikalije.

3.2.7.2. Mjerenje koncentracije suviška Mg iona

Kako bi se dobile kalibracijske otopine koncentracija 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 i 0,05 mmol/l potrebne za mjerenje CEC-a (suviška Mg), potrebno ih je pripremiti na način da se u seriju od pet volumetrijskih tikvica volumena 100 ml pipetira 0, 1, 2, 3, 4 i 5 ml otopine 0,001M magnezijevog standarda pripremljenog na način da se 50 ml 0,02M $MgSO_4$ izmiješa s 1000 ml destilirane vode. Zatim se dodaje zakiseljena otopina lantanova nitrata pripremljena na način da se 15,6 mg lantanovog nitrata heksahidrata ($La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$) otopi u vodi, doda se 42 ml 12M HCl i nadopuni do 500 ml deioniziranom vodom. Tikvice s kalibracijskim otopinama se na kraju nadopune do oznake 50 ml s destiliranom vodom i protresu. Otopina u kojoj će se mjeriti CEC-a priprema se tako da se u volumetrijsku tikvicu od 50 ml pipetira 0,1 ml otopine uzorka, 0,15 ml 0,1M $BaCl_2$, 5 ml zakiseljene otopine lantanova nitrata te se tikvica nadopuni do oznake 50 ml deioniziranom vodom. Isto je potrebno napraviti i sa slijepom probom. Nakon mjerenja koncentracije suviška Mg u otopini pomoću AAS-a (c_1), potrebno je korigirati koncentracije Mg za preostali barijev klorid prema formuli:

$$c_2 = \frac{c_1(30+m_2-m_1)}{30} \tag{3-3}$$

gdje je:
c_2 – korigirana koncentracija Mg iona u otopini (mmol/l);
c_1 – izmjerena koncentracija Mg iona u otopini (mmol/l);
m_2 – masa zatvorene kivete i uzorka nakon dekantiranja (g);
m_1 – masa zatvorene kivete i uzorka (g).

Također je potrebno izmjeriti koncentraciju suviška Mg i u slijepoj probi (c_{b1}) te odrediti masu uzorka korigiranu za udio vlage (m). Zatim se može pristupiti izračunu CEC-a po formuli:

$$CEC = \frac{(c_{b1} - c_2)3000}{m} \tag{3-4}$$

gdje je:
CEC – kapacitet kationske izmjene (cmol+/l);
c_{b1} – koncentracija suviška Mg u slijepoj probi (mmol/l);
m – masa uzorka korigirana za udio vlage (g).

3.2.7.3. Mjerenje koncentracija izmjenjivog Na i K

Kalibracijske otopine za potrebne za mjerenje koncentracija izmjenjivog Na i K rade se na sljedeći način: u seriju od pet volumetrijskih tikvica volumena 50 ml se pipetira 0; 0,125; 0,25; 0,375; 0,5 i 0,625 ml razrijeđene standardne otopine (u kojoj je koncentracija K 100 mg/l, a Na 40 mg/l; ρ(K)=100 mg/l i ρ(Na)=40 mg/l), 10 ml 0,1M $BaCl_2$ i 5 ml zakiseljene otopine cezijevog klorida ($CsCl_2$) koja je napravljena na način da je 10 g cezijevog klorida otopljeno u manjoj količini vode, dodano je 83 ml 12M HCl i izmiješano u 1000 ml destilirane vode. Sve tikvice potrebno je nadopuniti do oznake 50 ml deioniziranom vodom. Tako pripremljene kalibracijske otopine odgovaraju sadržaju Na u koncentracijama 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 mg/l te sadržaju K u koncentracijama 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1 i 1,25 mg/l. Otopina u kojoj će se mjeriti koncentracije izmjenjivih Na i K priprema se tako da se u epruvetu pipetira 2 ml otopine tla, 1 ml zakiseljene otopine $CsCl_2$ i 7 ml deionizirane vode. Uz koncentracije izmjenjivih Na i K na AAS-u (ρ_3) potrebno je izmjeriti i njihove koncentracije u slijepoj probi (ρ_{b2}) te znati masu uzorka korigiranu za udio vlage (m) kako bi se odredio sadržaj izmjenjivog Na i K po formulama:

$$b(Na, exch) = \frac{2{,}1749(\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \tag{3-5}$$

$$b(K, exch) = \frac{1{,}2788(\rho_3 - \rho_{b2})}{m} \tag{3-6}$$

gdje je:
b(Na, exch) – sadržaj izmjenjivog Na u tlu (cmol+/kg);
b(K, exch) – sadržaj izmjenjivog K u tlu (cmol+/kg);
ρ_3 – izmjerena koncentracija Na ili K u otopini tla (mg/l);
ρb_2 – izmjerena koncentracija Na ili K u slijepoj probi (mg/l);
m – masa uzorka korigirana za udio vlage (g).

3.2.7.4. Mjerenje koncentracija izmjenjivog Ca i Mg

Kalibracijske otopine za potrebne za mjerenje koncentracija izmjenjivog Ca i Mg rade se na sljedeći način: u seriju od pet volumetrijskih tikvica volumena 50 ml se pipetira 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 i 15 ml miješane standardne otopine (u kojoj je koncentracija Ca 50 mg/l, a Mg 5 mg/l; ρ(Ca)=50 mg/l i ρ(Mg)=5 mg/l), 5 ml 0,1M $BaCl_2$ i 5 ml zakiseljene otopine lantanova nitrata. Sve tikvice potrebno je nadopuniti do oznake 50 ml deioniziranom vodom. Tako pripremljene kalibracijske otopine odgovaraju sadržaju Ca u koncentracijama 5; 0,10; 15; 20; 25 i 30 mg/l te sadržaju Mg u koncentracijama 3; 2,5; 2; 1,5; 1 i 0,5 mg/l. Otopina u kojoj će se mjeriti koncentracije izmjenjivih Ca i Mg priprema se tako da se u epruvetu pipetira 1 ml otopine tla, 1 ml zakiseljene otopine lantanova nitrata i 8 ml deionizirane vode. Uz koncentracije izmjenjivih Ca i Mg na AAS-u (ρ_4) potrebno je izmjeriti i njihove koncentracije u slijepoj probi (ρ_{b3}) te znati masu uzorka korigiranu za udio vlage (m) kako bi se odredio sadržaj izmjenjivog Na i K po formulama:

$$b(Mg, exch) = \frac{8{,}2288(\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \quad (3\text{-}7)$$

$$b(Ca, exch) = \frac{4{,}9903(\rho_4 - \rho_{b3})}{m} \quad (3\text{-}8)$$

gdje je:
b(Mg, exch) – sadržaj izmjenjivog Mg u tlu (cmol+/kg);
b(Ca, exch) – sadržaj izmjenjivog Ca u tlu (cmol+/kg);
ρ_4 – izmjerena koncentracija Mg ili Ca u otopini tla (mg/l);
ρ_{b3} – izmjerena koncentracija Mg ili Ca u slijepoj probi (mg/l);
m – masa uzorka korigirana za udio vlage (g).

3.2.8. Fizikalne analize

Fizikalne analize uključuju određivanje gustoće čvrstih čestica ($\rho_č$), volumne gustoće (ρ_V), poroziteta (P), kapaciteta tla za vodu (Kv) i za zrak (Kz), stabilnosti strukturnih agregata te sadržaja humusa. Na neporušenim uzorcima tla (cilindrima po Kopeckom) napravljeno je određivanje gustoće čvrstih čestica, volumne gustoće, poroziteta te kapaciteta tla za vodu i za zrak, a na porušenim uzorcima određena je stabilnost strukturnih agregata te sadržaj humusa. Sve navedene analize napravljene su u Laboratoriju Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu.

3.2.8.1. Gustoća čvrstih čestica

Gustoća čvrstih čestica ($\rho_č$, engl. *Soil Particle Density*) je definirana kao omjer mase suhoga tla i neporoznog volumena koje tlo ima (volumena samo čvrstih čestica, mineralnih i organskih, bez zraka). Ona služi za izračunavanje poroziteta tla, a donekle daje i predodžbu o petrografskom sastavu te odnosu mineralnog i organskog dijela tla. Gustoća čvrstih čestica tla se određuje piknometarskom metodom u nekoj inertnoj tekućini kao što su voda, alkohol ili ksilol (Škorić, 1986). Određuje se prema normi HRN ISO 11508 (2004), a izračunava se iz odnosa količine tla i volumena istisnute tekućine prema formuli:

$$\varphi_č = \frac{T_t}{V_t} \tag{3-9}$$

gdje je:
$\rho_č$ – gustoća čvrstih čestica (g/cm^3);
T_t – težina suhog tla (uzima se 10 g);
V_t – volumen istisnute vode koji zauzima odvaga 10 g tla (cm^3).

Volumen istisnute vode računa se po formuli:

$$V_t = \left(T_{pv} + 10\right) - T_{pt} \tag{3-10}$$

gdje je:
V_t – masa ististnute vode, odnosno volumen 10 g tla;
T_{pv} – težina piknometra s vodom (g);
T_{pt} – težina piknometra s tlom (g).

3.2.8.2. Volumna gustoća

Volumna gustoća (ρ_V, engl. *Bulk Density*) je definirana kao omjer mase šupljikavog suhog tla (sušenog na 105°C) i poroznog volumena koje to tlo ima u prirodnom, neporušenom stanju (Škorić, 1986). Određuje se prema normi HRN ISO 11272 (2004), a izračunava po formuli:

$$\rho_V = \frac{w_s}{V_s} \tag{3-11}$$

gdje je:
ρ_V – volumna gustoća (g/cm^3);
w_s – masa šupljikavog suhog tla sušenog na 105°C (g);
V_s – volumen koje tlo ima u prirodnom, neporušenom stanju (cm^3).

Tablica 3.3. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja volumne gustoće tla.

Tablica 3.3. Granične vrijednosti vrednovanja volumne gustoće tla (prema Hazelton i Murphy, 2007).

Volumna gustoća (vol. %)	Ocjena volumne gustoće
<1,0	Vrlo niska
1,0 – 1,3	Niska
1,3 – 1,6	Srednja
1,6 – 1,9	Visoka
>1,9	Vrlo visoka

3.2.8.3. Porozitet

Porozitet (P, engl. *Porosity*) je suma svih šupljina u tlu bez obzira jesu li šupljine ispunjene zrakom ili vodom (Škorić, 1986). Računa se iz volumne gustoće i gustoće čvrstih čestica prema formuli:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_b}{\varphi_č}\right) \cdot 100 \tag{3-12}$$

gdje je:
P – porozitet (%);
ρ_b – volumna gustoća (g/cm^3);
$\rho_č$ – gustoća čvrstih čestica (g/cm^3).

Tablica 3.4. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja poroziteta tla.

Tablica 3.4. Granične vrijednosti vrednovanja poroziteta tla (prema Gračanin, 1947).

Porozitet (vol. %)	Ocjena
<30	Vrlo malo porozno tlo
30 – 45	Malo porozno tlo
45 – 60	Porozno tlo
60	Vrlo porozno tlo

3.2.8.4. Kapacitet tla za vodu

Kapacitet tla za vodu (Kv, engl. *Soil Water Holding Capacity*) je sposobnost tla da zadržava vodu u sebi, i to energijom i čvrste i šupljikave faze (tzv. opnena i kapilarna voda) (Škorić, 1986). Određuje se prema normi HRN ISO 11465 (2004), na način da se tlo zasiti do retencijskog kapaciteta, a zatim se gravimetrijskom metodom (vaganjem) određuje količina vode u tlu na temelju razlike težina vlažnog i suhog uzorka. Dobivena vrijednost se obračunava na temelju poznatog volumena tla u cilindru (100 cm^3) prema formuli:

$$Kv = \frac{(Tav - Ts)}{v} \cdot 100 \qquad (3\text{-}13)$$

gdje je:
Kv – kapacitet tla za vodu (vol. %);
Tav – težina vlažnog tla zasićenog do retencijskog kapaciteta (g);
Ts – težina suhog tla (g);
v – volumen tla (100 cm^3).

Tablica 3.5. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za vodu.

Tablica 3.5. Granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za vodu (prema Gračanin, 1945).

Kapacitet tla za vodu (vol. %)	Ocjena kapaciteta tla za vodu
<25	Vrlo mali
25 – 35	Mali
35 – 45	Srednji
45 – 60	Veliki
>60	Vrlo veliki

3.2.8.5. Kapacitet tla za zrak

Kapacitet tla za zrak (Kz, engl. *Soil Air Capacity*) je količina zraka u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv) (Škorić, 1986). Računa se iz poroziteta (P) i kapaciteta tla za vodu (Kv) prema formuli:

$$Kz = P - Kv \tag{3-14}$$

gdje je:
Kz – kapacitet tla za zrak (vol. %);
P – porozitet (vol. %);
Kv – kapacitet tla za vodu (vol. %).

Tablica 3.6. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za zrak.

Tablica 3.6. Granične vrijednosti vrednovanja kapaciteta tla za zrak (prema Husnjak, 2014).

Kapacitet tla za zrak (vol. %)	Ocjena kapaciteta tla za zrak
<4	Vrlo mali
4 – 8	Mali
8 – 12	Osrednji
12 – 16	Dobar
>16	Visok

3.2.8.6. Stabilnost strukturnih agregata

Stabilnost strukturnih agregata (engl. *Soil Aggregate Stability*) može se odrediti formulom prema Vageleru:

$$S_s = (F_p - F_{np}) \cdot 100 \tag{3-15}$$

gdje je:
S_s – stabilnost strukturnih agregata (mas.%);
F_p – sadržaj čestica <0,002 mm u prepariranom tlu (mas. %);
F_{np} – sadržaj čestica <0,002 mm u neprepariranom tlu (mas. %).

Tablica 3.7. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja stabilnosti agregata.

Tablica 3.7. Granične vrijednosti vrednovanja stabilnosti strukturnih agregata (prema Škorić, 1986).

Stabilnost strukturnih agregata (mas. %)	Ocjena stabilnosti strukturnih agregata
<10	Potpuno nestabilni
10 – 20	Nestabilni
20 – 30	Vrlo malo stabilni
30 – 50	Malo stabilni
50 - 70	Dosta stabilni
70 - 90	Stabilni
>90	Vrlo stabilni

3.2.8.7. Sadržaj humusa

Sadržaj humusa (engl. *Soil Humus Content*) se određuje metodom prema Tjurinu, koja se temelji na potpunoj oksidaciji organskog ugljika iz humusa pomoću kalijevog bikromata. Titracijom s Mohrovom soli određuje se količina preostalog kalijevog bikromata koji nije utrošen za oksidaciju organskog ugljika. Sadržaj humusa se izračunava prema formuli:

$$\%\ humusa = \frac{(a-b)\ x\ 0{,}0005172}{n} \cdot 100 \qquad (3\text{-}16)$$

gdje je:
% humusa – sadržaj humusa (mas. %);
a – volumen utrošene Mohrove soli za titraciju slijepe probe (ml);
b – volumen utrošene Mohrove soli za titraciju uzorka (ml);
x – normalitet Mohrove soli;
n – odvaga tla (g).

Tablica 3.8. prikazuje granične vrijednosti vrednovanja tla prema sadržaju humusa.

Tablica 3.8. Granične vrijednosti vrednovanja tla prema sadržaju humusa (prema Gračanin, 1947).

Sadržaj humusa (mas. %)	Ocjena
<1	Vrlo slabo humozno
1 – 3	Slabo humozno
3 – 5	Dosta humozno
5 – 10	Jako humozno
>10	Vrlo jako humozno

3.2.9. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida

Fe oksidi i hidroksidi mogu biti ravnomjerno raspršeni u tlu, koncentrirati se u određenim horizontima ili se javljaju u određenom morfološkom obliku, kao što su nodule (Schwertman i Taylor, 1989). Mn oksidi i hidroksidi se uglavnom pojavljuju kao prevlake na ostalim česticama tla, u pukotinama u tlu ili se miješaju s Fe oksidima i ostalim konstituentima tla u nodule (Fanning i Fanning, 1989; McKenzie, 1989).

Identificiranje prisutnosti Fe i Mn oksida i hidroksida u tlu pomoću rendgenske difrakcijske analize (XRD) može biti vrlo kompliciranо, a najčešće i neuspješno, zbog njihovih malih količina u tlu, preklapanja njihovih dijagnostičkih linija s linijama udruženih minerala te slabog kristaliniteta nekih mineralnih faza. Iz tog razloga se za identifikaciju i

kvantifikaciju Fe i Mn oksida i hidroksida u tlima koriste određene metode selektivnog otapanja. Najučinkovitijima se pokazalo tretiranje ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) te tretiranje amonijevim oksalatom (Durn et al., 2001). Kationi Fe^{3+} i Mn^{4+} su slabo mobilni te ovim metodama postižu reduktivni uvjeti koji povećavaju mobilnost i omogućuju uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida iz uzorka u otopinu (ioni prelaze u Fe^{2+} i Mn^{2+}). Podaci o koncentracijama Fe i Mn oksida i hidroksida ekstrahiranih DCB i oksalat metodom značajni su za istraživanje geneze tla te za njegovu klasifikaciju (McKeague i Day, 1966).

3.2.9.1. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću DCB

Selektivno otapanje Fe i Mn oksida i hidroksida ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) predložili su Mehra i Jackson (1960). Ovom metodom se iz uzorka ekstrahiraju sve mineralne vrste Fe i Mn oksida i hidroksida (i amorfne i dobro kristalizirane). Željezo i mangan ekstrahirani ovom metodom nazivaju se ditionit topivo željezo (Fe_d) i ditionit topivi mangan (Mn_d). Za svaki uzorak napravljene su tri paralele, odnosno tri istovjetna uzorka te je konačan rezultat određen kao aritmetička sredina dobivenih vrijednosti za tri paralele istog uzorka.

Priprema i obrada uzoraka tla za ekstrakciju Fe i Mn oksida i hidroksida radi se prema metodi Mehre i Jacksona (1960) koja je modificirana prema Schwertmannu (1964). Postupak se provodi tako da se 1 g uzorka tla u prahu stavlja u kivetu Beckman centrifuge. Dodaje se 80 ml 0,3M otopine natrijevog citrata ($C_6H_5Na_3O_7$) i 20 ml 1M otopine natrijevog bikarbonata ($NaHCO_3$). Otopina natrijevog citrata napravljena je tako da je 88 g natrij citrata dihidrata ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) otopljeno u 1 l deionizirane vode, a otopina natrijevog bikarbonata je napravljena tako da je 42,1 g natrijevog bikarbonata otopljen u 500 ml deionizirane vode. Sadržaj u kiveti se promiješa staklenim štapićem te se kivete stavljaju na vodenu kupelj na 80°C (Slika 3.7a). Nakon 15 minuta se uz miješanje dodaje 1 g reagensa – natrijevog ditionita ($Na_2S_2O_4$) (Slika 3.7b). Njega je potrebno dodavati vrlo oprezno i pomalo jer dolazi do burne reakcije prilikom koje se stvara pjena. Uzorak je potrebno ostaviti 15 minuta kako bi reagens reagirao s uzorcima. Postupak dodavanja se ponavlja još dva puta. Kivete se zatim izvade iz vodene kupelji te stavljaju u posudu s hladnom vodom kako bi se sadržaj u njima što prije ohladio (Slika 3.7c). Nakon hlađenja se kivete dobro zatvore čepom, stave u centrifugu na 5 minuta uz 3000 rpm (Slika 3.7d) te se supernatant pažljivo dekantira kroz filtar papir plave vrpce u volumetrijsku tikvicu od 200 ml (Slika 3.7e). Na dnu kivete zaostaje talog te se u nju dodaje 20 ml 0,1M magnezijevog klorida kako bi se uzorak isprao.

Kiveta se ponovno stavlja na centrifugu 5 minuta uz 3000 rpm i filtrira kroz isti filtar papir u istu volumetrijsku tikvicu. Tikvica se dopuni do oznake 200 ml deioniziranom vodom te se sadržaj iz nje sprema u plastičnu bočicu volumena 200 ml. Dodatno se radi slijepa proba, u koju se ne dodaje uzorak, već samo kemikalije.



Slika 3.7. Slijed postupaka kod DCB metode: a) kivete stavljene na parnu kupelj; b) 1 g natrijevog ditionita; c) hlađenje sadržaja u kivetama; d) kivete stavljene u centrifugu; e) filtracija (foto: Lara Antoš).

Za mjerenje na AAS-u kalibracijske otopine napravljene su tako da je najprije iz 1000 ppm multielementne otopine napravljena 100 ppm multielementna otopina, na način da je 10 ml 1000 ppm multielementne otopine pipetirano u volumetrijsku tikvicu volumena 100 ml te nadopunjeno deioniziranom vodom do oznake 100 ml. Za mjerenje koncentracije Fe_d u seriju od šest volumetrijskih tikvica volumena 50 ml se pipetira 5; 10; 15; 20; 25 i 37,5 ml 100 ppm multielementne otopine te se svaka nadopuni 1%-tnom dušičnom kiselinom (HNO_3) do oznake 100 ml. Tako pripremljene kalibracijske otopine odgovaraju sadržaju Fe u koncentracijama 10; 20; 30; 40; 50 i 75 mg/l. Za mjerenje koncentracije Mn_d u seriju od osam volumetrijskih tikvica volumena 50 ml se pipetira 0,25; 0,5; 1,25; 2,5; 3,75; 5; 10 i 15 ml 100 ppm multielementne otopine te se svaka nadopuni 1%-tnom HNO_3 do oznake 50 ml. Tako pripremljene kalibracijske otopine odgovaraju sadržaju Mn u koncentracijama 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 20 i 30 mg/l. Otopina u kojoj su mjerene koncentracije Fe_d i Mn_d priprema se tako da se u volumetrijsku tikvicu volumena 50 ml pipetira 10 ml otopine tla te se do

oznake 50 ml nadopuni 1%-tnom HNO_3. Isto je potrebno napraviti i sa slijepom probom te preračunati izmjerene koncentracije u otopini na koncentracije u uzorku.

3.2.9.2. Uklanjanje Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću oksalata

Selektivno otapanje Fe i Mn oksida i hidroksida amonijevim oksalatom i oksalatnom kiselinom predložio je Schwertmann (1964). Ovom metodom se iz uzorka ekstrahiraju samo slabo kristalizirani Fe i Mn oksidi i hidroksidi (uglavnom ferihidrit). Važno je naglasiti da je ovaj postupak potrebno provoditi u mraku kako bi se spriječila fotoredukcija, odnosno kako na svjetlu ne bi došlo do brze oksidacije, a time i do otapanja i dobro kristaliziranih oksida i hidroksida. Željezo i mangan ekstrahirani ovom metodom nazivaju se oksalat topivo željezo (Fe_o) i oksalat topivi mangan (Mn_o). Za svaki uzorak napravljene su tri paralele, odnosno tri istovjetna uzorka te je konačan rezultat određen kao aritmetička sredina dobivenih vrijednosti za tri paralele istog uzorka.

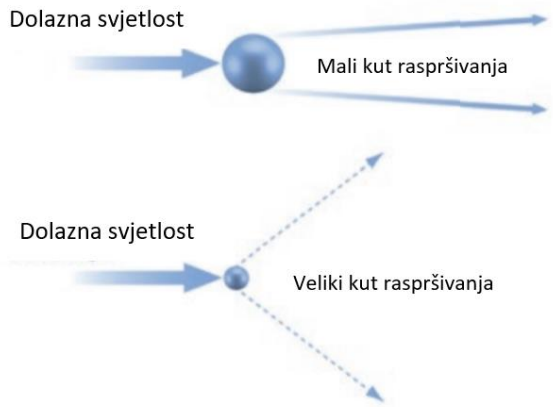
Priprema i obrada uzoraka tla za ekstrakciju Fe i Mn oksida i hidroksida radi se prema Schwertmannu (1964). Postupak se provodi tako da se oko 2 g uprašenog uzorka tla stavi u tamne polibočice (Slika 3.8a) te mu se dodaje 50 ml miješane otopine oksalatne kiseline ($H_2C_2O_4$) i amonijevog oksalata ($(NH_4)_2C_2O_4$). Miješana otopina je pripremljena tako da je 10,9 g oksalatne kiseline i 16,1 g amonijevog oksalata otopljeno u 1000 ml destilirane vode. Dodavanje je potrebno vršiti u mraku (foto-laboratoriju) pri čemu smije biti upaljeno samo slabo crveno svjetlo. Nakon dodavanja otopine, uzorci se stavljaju na tresilicu 2 sata (Slika 3.8b) te zatim u centrifugu na 5 minuta uz 3000 rpm. Nakon toga se ponovno u mraku radi filtracija kroz filtar papir plave vrpce (Slika 3.8c). Otopina se sakuplja u volumetrijske tikvice od 100 ml koje se nakon filtracije nadopune do oznake 100 ml deioniziranom vodom. Naposlijetku se sadržaj tikvica stavlja u plastične bočice volumena 100 ml i kao takav je spreman za analizu na AAS-u (Slika 3.8d). Dodatno se radi slijepa proba, u koju se ne dodaje uzorak, već samo kemikalije. Za mjerenje na AAS-u korištene su kalibracijske otopine pripremljene za mjerenje Fe_d i Mn_d. Nakon mjerenja koncentracija u otopini, potrebno ih je preračunati na koncentracije Fe_o i Mn_o u uzorku.



Slika 3.8. Slijed postupaka kod oksalat metode: a) tamne polibočice; b) uzorci u polibočicama stavljeni na tresilicu; c) aparatura za filtriranje; d) otopine spremne za analizu na AAS-u (foto: Lara Antoš).

3.2.10. Granulometrijska analiza pomoću laserske difrakcije

Određivanje veličine čestica pomoću laserske difrakcije temelji se na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz izvor svjetlosti, odnosno zraku lasera, raspršuju svjetlost pod određenim kutom. Laserski granulometar mjeri promjenu kuta i intenziteta raspršene svjetlosti. Velike čestice raspršuju svjetlost pod malim kutom u odnosu na lasersku zraku, dok male čestice raspršuju svjetlost pod velikim kutom (Slika 3.9.). Tada instrument analizira kutno raspršivanje svjetlosti kako bi izračunao veličinu čestica. Rezultat koji se na kraju dobiva su volumni postotci pojedinih frakcija (Malvern Panalytical, 2021). Instrument korišten za određivanje veličine čestica pomoću laserske difrakcije je *Malvern Panalytical Mastersizer 3000* (Slika 3.10.). On omogućava mjerenje veličine čestica od 10 nm do 3,5 mm (Malvern Panalytical, 2021).



Slika 3.9. Raspršivanje svjetlosti kod velikih i malih čestica (izvor: Malvern Panalytical, 2021, djelomično modificirano).



Slika 3.10. *Malvern Panalytical Mastersizer 3000* na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (foto: Lara Antoš).

Postupak pripreme uzoraka za lasersku difrakciju je sljedeći: u kivete se stavi 0,5 g uzorka tla <2 mm, ulije se 25 ml deionizirane vode, 1 ml natrijevog pirofosfata koji predstavlja antikoagulans te se kivete nadopune deioniziranom vodom do oznake 50 ml. Kivete se zatim stavljaju na tresilicu minimalno 24 sata te su nakon toga uzorci spremni za granulometrijsku analizu laserskom difrakcijom. Iz kivete se kapaljkom uzima uzorak te se stavlja u čašu u kojoj je oko 450 ml deionizirane vode do opskuracije 2%. Opskuracija predstavlja količinu svjetlosti koja je blokirana ili raspršena česticama kao mjeru koncentracije čestica (Longworth-Cook, 2016). Prije nego instrument počne s mjerenjem, postavi se tretiranje ultrazvukom na 25 sekundi kako bi došlo do razljepljivanja čestica i točnijih rezultata. Instrument za jedan uzorak radi pet paralelnih mjerenja, a svaku paralelu mjeri tri puta. Na kraju se dobivaju volumni udjeli frakcija po Wentworthovoj skali (Slika 3.11.).

3.2.11. Granulometrijska analiza pomoću mokrog sijanja i pipetne metode

Najčešći način određivanja granulometrijskog sastava u laboratoriju je mokrim ili suhim sijanjem. Sijanje je ograničeno tehničkim mogućnostima proizvodnje sita (najfinija mreža ima veličinu otvora od 25 μm), dok se sadržaj manjih čestica mora odrediti nekom drugom metodom, kao što su pipetna metoda, areometriranje, sedigraf ili laserska difrakcija. Metoda sijanja temelji se na tome da frakcija uzorka veća od mreže na situ zaostaje na situ, a ona koja je manja prolazi kroz njega. Ostatak koji prođe kroz sva sita naziva se prosjev i kod mokrog sijanja nalazi se u vodi u obliku suspenzije.

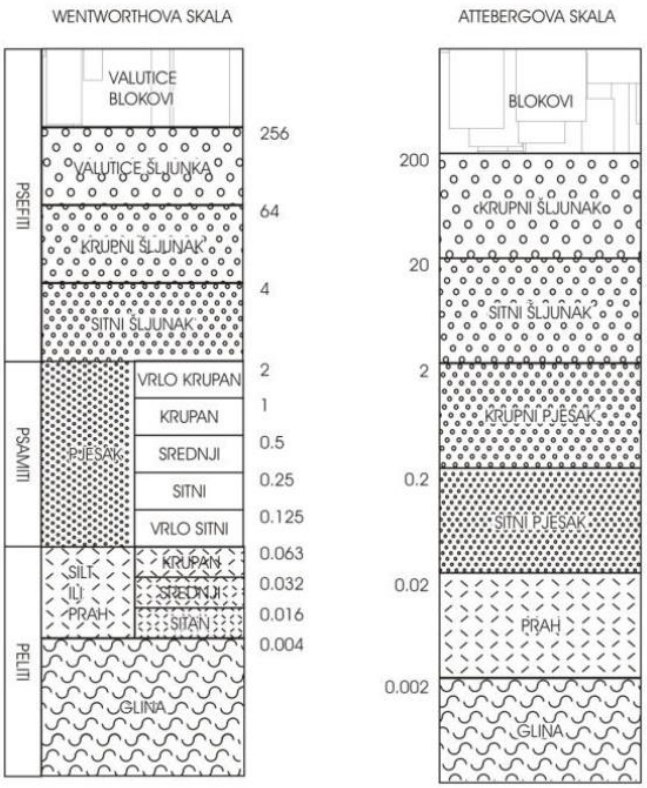
Pipetna metoda se koristi za određivanje distribucije veličine finijih zrna (<25 μm) u suspenziji. Metoda se zasniva na taloženju čestica u vodenoj suspenziji uzorka temeljenom na Stokesovom zakonu:

$$d_p = 2 \cdot r_p = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot H}{(\rho_p - \rho_l) \cdot a \cdot t}} \tag{3-17}$$

gdje je:
d_p – promjer čestice (m);
r_p – polumjer čestice (m);
η – dinamički viskozitet tekućine ($1 \cdot 10^{-3}$ kg/ms);
H – dubina (m);
ρ_l – gustoća tekućine (kg/m^3);
ρ_p – gustoća čestice (kg/m^3);
a – ubrzanje u gravitacijskom polju Zemlje (9,81 m/s^2);
t – vrijeme od početka sedimentacije (s).

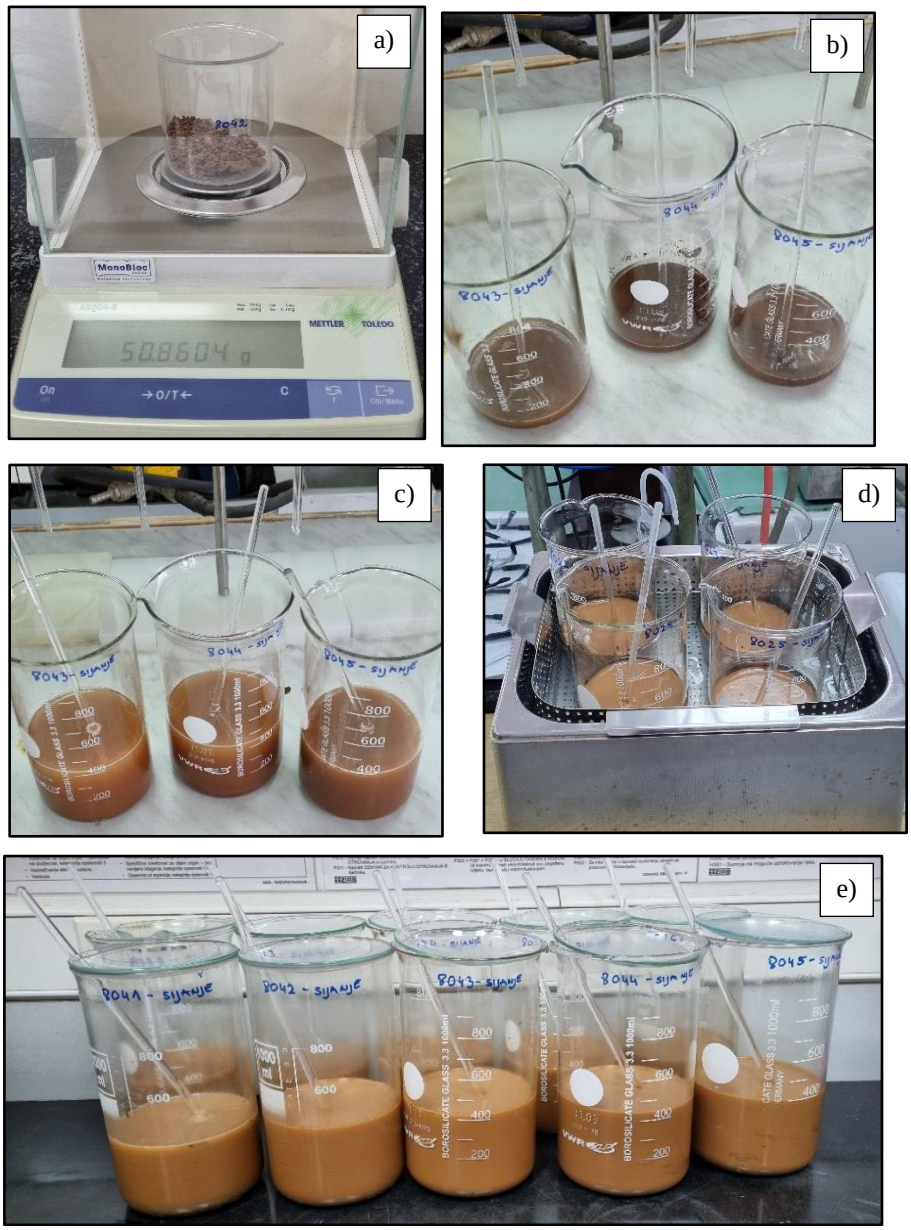
Dvije temeljne pretpostavke zakona su da ne dolazi do interakcije čestica i da su čestice sferične. Čestice se sedimentiraju pod utjecajem gravitacijskog polja, s time da veće čestice tonu brže od manjih kada su suspendirane u tekućini. Provođenje pipetne metode temelji se na tome da se u različitim vremenima s iste dubine pipetom uzima uzorak kojeg je potrebno osušiti kako bi se dobili podaci o masi taloga, odnosno masi pojedine frakcije (koju treba korigirati za masu antikoagulansa).

Slika 3.11. prikazuje dvije skale za definiranje naziva i veličina frakcija. Skala po Wentworthu (1922) se češće koristi u sedimentologiji i petrografiji, dok se skala po Attebergu (1905) češće koristi u geologiji i hidrogeologiji.



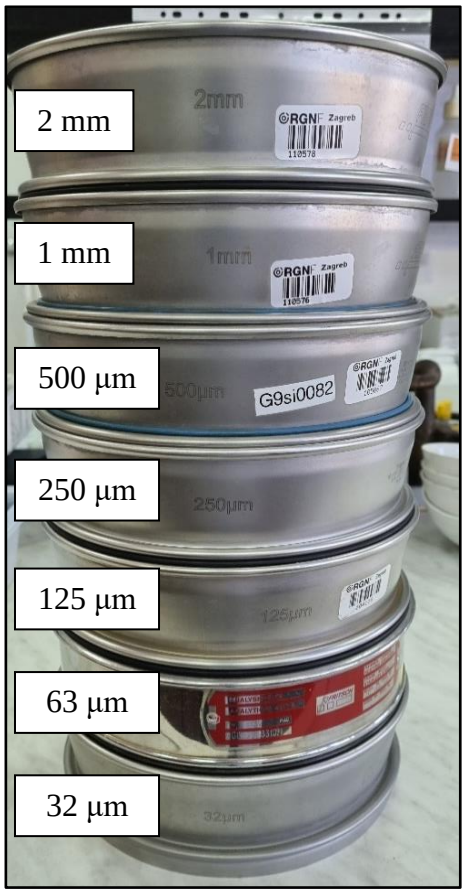
Slika 3.11. Wentworthova i Attebergova skala (prema: Wentworth, 1922, Atteberg, 1905).

Određivanje granulometrijskog sastava Terra Rosse napravljeno je pomoću mokrog sijanja i pipetne metode. Postupak mokrog sijanja se provodi tako da se najprije u čašu od 250 ml izvaga oko 50 g uzorka >2 mm (Slika 3.12a) koji se zatim kvantitativno prenosi u čašu od 1 l (Slika 3.12b). Uzorku se doda oko 400 ml destilirane vode i promiješa staklenim štapićem (Slika 3.12c) nakon čega se čaše stavljaju na ultrazvučnu kupelj 15 minuta (Slika 3.12d). Poslije toga se čaše izvade, poklope satnim staklom i miruju minimalno 24 sata (Slika 3.12e).



Slika 3.12. Priprema uzoraka za mokro sijanje: a) odvaga 50 g uzoraka; b) kvantitativno preneseni uzorci; c) dodano 400 ml destilirane vode; d) čaše s uzorcima stavljene na ultrazvučnu kupelj; e) pripremljeni uzorci miruju 24 h (foto: Lara Antoš).

Nakon 24 sata kreće se s postupkom mokrog sijanja. Slaže se toranj sita prema Wentworthovoj skali (Slika 3.13.), tako da se sito s najvećim otvorima stavlja na vrh, a sito s najmanjim otvorima na dno. Ispod donjeg sita stavlja se kanta u koju se sakuplja prosjev.



Slika 3.13. Toranj sita složen po Wentworthovoj skali (foto: Lara Antoš).

Postupak sijanja započinje tako da se uzorak iz čaše kvantitativno polako izlije na prvo sito te se malim količinama destilirane vode uzorak zaostao na situ postupno dezintegrira i ispire. Nakon ispiranja, sito se diže te se pomoću destilirane vode ostatak s prvog sita (frakcija >2 mm) prenese na satno staklo i stavlja sušiti na vodenu kupelj (Slika 3.14.). Nakon toga se postupak ponavlja za svako sito u tornju. Prosjev iz kante se kvantitativno prenosi u cilindar od 1 l, a ako je njegov volumen veći, prenosi se kvantitativno u čašu od 5 l (Slika 3.15.) i stavlja na uparavanje kako bi se volumen reducirao na manje od 1 l.

Nakon sušenja frakcija na satnim staklima na vodenoj kupelji, one se izvažu. Postupak vaganja radi se na način da se na papirnatu vrećicu napiše laboratorijski broj uzorka i veličina frakcije, vrećica se stavi na vagu koja se tarira, uzorak se sa stakla istrese na papir te se s papira pažljivo prenese u vrećicu i izvaga. Pomoću tako dobivenih masa mogu se izračunati maseni postotci i kumulativni maseni postotci svake frakcije te napraviti granulometrijska krivulja i histogram.



Slika 3.14. Uzorci na satnim staklima stavljeni sušiti na vodenu kupelj (foto: Lara Antoš).



Slika 3.15. Prosjev u čašama od 5 l stavljen na uparavanje u vodenu kupelj (foto: Lara Antoš).

Prosjev koji je ostao nakon uparavanja na manje od 1 l kvantitativno se prenosi u čašu od 1 l i u njega se dodaje 25 ml 0,4N natrijeva pirofosfata ($Na_4P_2O_7$) koji predstavlja antikoagulans, nakon čega se čaša s uzorkom stavlja na ultrazvučni štap oko 15 minuta (Slika 3.16.) te se prelije u cilindar od 1 l. Cilindar se poklopi satnim staklom te se dobro mućka 1 minutu. Pipetiranje se izvodi tako da se pipeta uroni na odgovarajuću dubinu 10 cm 30 sekundi prije isteka vremena. Vremena pipetiranja za odgovarajuću veličinu čestica izvedena su iz Stokesovog zakona, pri čemu je pretpostavljena gustoća čestica 2,65 g/cm^3. Kako bi se dobila frakcija manja od 16 μm, nakon 7 minuta i 40 sekundi s dubine od 10 cm iz cilindra se pipetira 10 ml suspenzije i prenosi u osušeni, ohlađeni i prethodno izvagan porculanski lončić. Kako bi se dobila frakcija manja od 2 μm, cilindar se ponovno dobro promućka i

ostavlja se da se suspenzija taloži 4 sata i 5 minuta, nakon čega se s dubine od 5 cm pipetira 10 ml suspenzije koja se stavlja u porculanski lončić.

Lončići se stavljaju sušiti u sušionik do konstantne mase, odnosno dok uzorak nije posve suh, nakon čega se važu te se iz razlike lončića s uzorkom i lončića dobiva masa uzorka u njemu. Masa frakcije preračunava se na ukupan volumen suspenzije, a dijeljenjem takve mase s početnom masom suhog uzorka dobivaju se kumulativni maseni udjeli pojedinih frakcija pomoću kojih se radi granulometrijska krivulja. Histogram se radi pomoću masenih udjela dobivenih iz kumulativnih masenih udjela.



Slika 3.16. Prosjev stavljen na ultrazvučni štap (foto: Lara Antoš).

3.2.12. Mineraloška analiza primjenom rendgenske difrakcijske analize

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD, engl. *X-Ray Diffraction Analysis*) je analiza kojom se u polimineralnom uzorku na nedestruktivan način može odrediti mineraloški sastav te kristalna struktura. Temelji se na promatranju intenziteta difrakcije rendgenskih zraka. Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} (= 0,1 nm = 1 Å). Kako bi se dobile rendgenske zrake, koriste se rendgenske cijevi. One rade na principu da elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzavaju zbog velike razlike potencijala (napona) i velikom brzinom udaraju u anodu. Elektron ne gubi svu energiju odjednom, već se uzastopno sudara s nekoliko atoma, gubeći dio energije pri svakom sudaru. Na taj način nastaje „bijelo

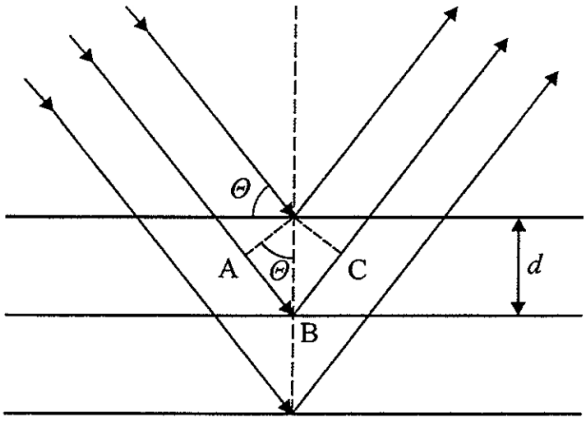
zračenje“, odnosno kontinuirani spektar s oštrom granicom u kratkovalnom području. Osim kontinuiranog spektra se može dobiti i linijski spektar, odnosno zračenje karakteristično za materijal anode. Ono nastaje kad upadni elektron ima dovoljno veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energijski nivo ili ga potpuno izbaci iz atoma. Rendgenske zrake prolaze kroz gotovo sve tvari, a pri prolasku njihov intenzitet slabi zbog apsorpcije, pri čemu se atomi tvari ioniziraju i nastaje sekundarno fluorescentno zračenje te zbog raspršenja zračenja na atomima tvari (Slovenec, 2011).

U većini metoda rendgenske difrakcije se koristi monokromatsko Kα zračenje, koje se dobiva pomoću odgovarajućeg filtra. Za zračenje Cu-anode je najpogodniji Ni-filtar koji u potpunosti apsorbira bijelo zračenje i Kβ zračenje. Na taj način se dobiva monokromatsko CuKα zračenje koje se koristi u rengenskoj difrakcijskoj analizi. Kod korištenja difraktora s brojačem, monokromatsko Kα zračenje se dobiva pomoću grafitnog monokromatora (Slovenec, 2011).

Britanski fizičar W.L. Bragg dao je svoju interpretaciju uvjeta za difrakciju rendgenskih zraka. Došao je do zaključka da se difrakcija rendgenskih zraka može protumačiti refleksijom zraka na skupu mrežnih ravnina (Slika 3.17.). Ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom Θ, iako će zrake prolaziti kroz kristal, dio zraka će se reflektirati na mrežnim ravninama pod istim kutom Θ. Ako je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, doći će do pojačanja intenziteta rendgenskog zračenja. Ovaj uvjet naziva se Braggovim zakonom i može se iskazati Braggovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{3-18}$$

gdje je:
n – cijeli broj;
λ – valna duljina;
d – razmak između ravnina atoma;
Θ – Braggov kut.



Slika 3.17. Difrakcija rendgenskih zraka objašnjena refleksijom na skupu mrežnih ravnina (izvor: Slovenec, 2011).

Drugi način objašnjenja uvjeta za difrakciju je pomoću Laueovih jednadžbi. Do difrakcije na prostornoj, trodimenzionalnoj rešetki će doći kada su istodobno zadovoljene sve tri Laueove jednadžbe, od kojih svaka određuje stožac difraktiranog zračenja duž odgovarajuće osi (X, Y ili Z). To se događa samo kod određenih valnih duljina ili uz monokromatsko značenje kod određenih orijentacija kristala prema upadnom snopu (Slovenec, 2011).

Kod difrakcije u prahu, uzorak je prah u kojem su statistički orijentirani kristali dovoljno sitni (optimalne veličine od 10^{-7} do 10^{-6} m), kako bi sve orijentacije bile približno zastupljene u volumenu obasjanom rendgenskim zrakama. U tom slučaju statistički sigurno postoje kristali takve orijentacije da zadovoljavaju sva tri Laueova uvjeta (mrežne ravnine kristala s pravcem primarnog snopa zatvaraju odgovarajuće kutove Θ i to za nekoliko redova refleksa). Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, naziva se difrakcijska slika. Kod difraktora za prah, intenziteti difrakcijskih maksimuma registriraju se pomoću proporcionalnog ili scintilacijskog brojača. Uzorak praha oblikuje se u nosaču u tanku pločicu površine $\approx$ 2 cm^2 i postavlja se tangencijalno na os goniometra te simetrično prema upadnom kutu i difraktiranom snopu. Grafitni monokromator ispred brojača osigurava da u brojač ulazi samo monokromatsko difraktirano Kα zračenje, kako bi se smanjio šum. Brojač tada redom nailazi na pojedine reflekse koji se digitalno registriraju na računalu. Svaka kristalna tvar ima karakterističnu difrakcijsku sliku praha, odnosno niz karakterističnih međumrežnih razmaka i pripadnih intenziteta. Stoga je metoda praha najtočnija metoda identifikacije kristalnih tvari (Slovenec, 2011). Identificiranje mineralnih faza uglavnom je temeljeno na metodama prema Moore i Reynolds (1997), a semikvantitativni mineraloški sastav ukupne frakcije procijenjen je iz

rezultatnih difraktograma prema Riedmüller (1978). Mineralni sastav analiziran je pomoću rendgenskog difraktometra *Malvern Panalytical Empyrean* (Slika 3.18.).



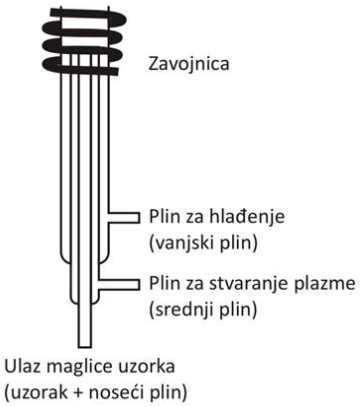
Slika 3.18. Rendgenski difraktometar *Malvern Panalytical Empyrean* na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (izvor: Šestar, 2020).

3.2.13. Induktivno spregnuta plazma

Induktivno spregnuta plazma (ICP, engl. *Inductively Coupled Plasma*) je analitička tehnika koja za određivanje elemenata koristi vrlo vruć plin – plazmu. Plazma predstavlja plin čijih se barem 1% atoma nalazi u ioniziranom stanju. Takav plin postiže temperaturu od oko 8000°C.

ICP plamenik (Slika 3.19.) se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi i radiofrekvencijskog generatora hlađenog vodom. Plinovi ulaze u plamenik, gdje se aktiviraju pomoću radiovalova te postaju provodljivi. Plazma se pali i održava induktivnim grijanjem. Zavojnica stvara elektromagnetsko polje koje ubrzava elektrone ioniziranog plina. Elektroni dolaze u interakciju s atomima prisutnima u plinu te dolazi do atomizacije. Zbog visoke temperature, protok vanjskog plina štiti plamenik od izgaranja, a također održava i stabilizira plazmu. Srednji plin služi za stvaranje plazme, a noseći plin sredinom plazme dovodi maglicu uzorka do plamenika. Najčešće se za sva tri plina koristi argon (Hruškova Hasan, nepublicirano). Ovom metodom se istovremeno može mjeriti i nekoliko desetaka elemenata (Slovenec, 2011). Glavna razlika ICP-a od AAS-a je ta što se ICP temelji na emisiji, a AAS na apsorpciji.

Na temelju načina detekcije elemenata, razlikujemo induktivno spregnutu plazmu – emisijsku spektroskopiju (ICP-ES) i induktivno spregnutu plazmu – masenu spektrometriju (ICP-MS). Obje metode se koriste za analizu kemijskog sastava minerala, tala i stijena koje je najprije potrebno pretvoriti u otopinu. Kod obiju metoda, prije mjerenja je potrebna kalibracija instrumenta referentnim standardima koji su po mineralnom sastavu i koncentracijama dominantnih elemenata i elemenata u tragovima vrlo bliski analiziranim uzorcima (Slovenec, 2011).



Slika 3.19. ICP plamenik (izvor: Hruškova Hasan, nepublicirano).

3.2.13.1. Induktivno spregnuta plazma – emisijska spektroskopija

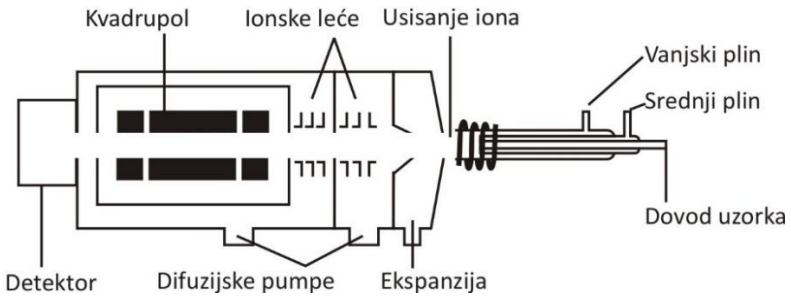
Induktivno spregnuta plazma – emisijska spektroskopija (ICP-ES, engl. *Inductively Coupled Plasma – Emission Spectroscopy*) se temelji na promatranju zračenja kojeg emitiraju atomi elemenata. Uzorak proveden u tekućinu se usisa te u plazmi dolazi do atomizacije i ionizacije. Atomi koji su prisutni u pobuđenom stanju smanjuju svoju energiju tako da emitiraju zračenje karakterističnih valnih duljina. Emitirano zračenje ulazi u monokromator, gdje se rastavlja na pojedine valne duljine te se intenziteti mjere pomoću fotomultiplikatora. Naposlijetku signal dolazi do računala (Hruškova Hasan, nepublicirano).

ICP-ES registrira čitav spektar valnih duljina, zbog čega je omogućena simultana multielementarna analiza. Analiza traje manje od 30 sekundi, pri čemu se troši oko 0,5 ml uzorka (Hruškova Hasan, nepublicirano). ICP-ES se obično primjenjuje za određivanje uobičajenih deset glavnih elemenata u silikatnim uzorcima te za određivanje C i S. Granica detekcije je oko 0,01%, osim za SiO_2 i Fe_2O_3 (0,004%) te Al_2O_3 (0,003%) (Slovenec, 2011).

3.2.13.2. Induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija

Induktivno spregnuta plazma – masena spektroskopija (ICP-MS, engl. *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) se temelji na mjerenju distribucije masa čestica, koje određuju vrstu atoma i izotopa. Uzorak proveden u tekućinu se usisa, raspršuje i izgara u plazmi. Plinovi s atomima i ionima proizvedeni u plazmi ekspandiraju u odjeljak sa smanjenim pritiskom. Zatim leće sa određenim naponom usmjeravaju ione u kvadrupolski analizator gdje se nenabijene čestice izvlače van difuzijskim pumpama. U kvadrupolu dolazi do razvrstavanja ioniziranih čestica jer kroz njega mogu proći samo ioni određenog omjera mase i naboja. Promjenom napona se bira omjer mase i naboja čestice. U detektoru se mjeri inducirani naboj ili struja nakon dolaska iona na površinu detektora. Za detekciju se najčešće koristi elektronski multiplikator koji pojačava signal (Hruškova Hasan, nepublicirano).

Slika 3.20. prikazuje komponente ICP-ES-a.



Slika 3.20. Komponente ICP-ES-a (izvor: Hruškova Hasan, nepublicirano).

ICP-MS je multielementarni analizator visoke osjetljivosti i mogućnosti razlikovanja izotopa. Analiza traje manje od 20 ms (Hruškova Hasan, nepublicirano). ICP-MS se obično primjenjuje za određivanje brojnih elemenata u tragovima, uključujući i vrlo lake elemente (Li, Be, B) i elemenata rijetkih zemalja (REE). Donja granica detekcije niža je od 0,1 ppm (Slovenec, 2011).

3.2.14. Kemijske analize

Kemijskim analizama određeni su maseni postotci glavnih i ostalih oksida te koncentracije elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (REE). Kemijske analize uzoraka napravljene su u vanjskom laboratoriju ACME (Ontario, Kanada), pod šifrom LF202 naziva *Total Whole Rock Characterization*. Analize su napravljene kombinacijom taljenja i otapanja. Korišteno je taljenje litijevim boratom i otapanje u zlatotopci. Na kraju je sadržaj elemenata određen pomoću ICP-ES i ICP-MS.

3.2.14.1. Geokemijski omjeri

Proučavanje paleotala omogućuje rekonstrukciju paleookoliša i paleoklime, budući da paleotla nastala na zemljinoj površini su bila u izravnom kontaktu s klimatskim i okolišnim uvjetima koji su vladali u vrijeme njihova nastanka. Korištenjem podataka kemijske analize razvijene su kvantitativne tehnike kojima se dobivaju spoznaje o provenijenciji, intenzitetu trošenja, prosječnoj godišnjoj količini padalina i temperature tijekom pedogeneze, donosu i odnosu nutrijenata iz paleotla, atmosferskom sastavu zraka, vegetacijskom pokrovu i paleovisini. Navedeni parametri omogućavaju detaljnu rekonstrukciju paleoklimatskih i paleookolišnih uvjeta tijekom kojih je paleotlo nastalo (Sheldon i Tabor, 2009).

Sheldon i Tabor (2009) su predložili različite geokemijske omjere između sadržaja oksida i elemenata za kvantifikaciju pedogenetskih procesa u paleotlima (Tablica 3.9.). Prije pristupanja računanju omjera, potrebno je masene postotke oksida i ppm-e elemenata dobivene kemijskom analizom podijeliti s molarnom masom.

Tablica 3.9. Geokemijski omjeri s pripadajućim formulama i pedogenetskim procesima (Sheldon i Tabor, 2009, djelomično modificirano). Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$.

Omjer	Formula	Pedogenetski proces
Σ Baza/Al	$\Sigma Baza/Al_2O_3$	Hidroliza
Gubitak baza	$\Sigma Baza/TiO_2$	Ispiranje
Glinovitost	Al_2O_3/SiO_2	Hidroliza
Provenijencija	TiO_2/Al_2O_3	Acidifikacija
Salinizacija	$(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$	Salinizacija
Ispiranje	Ba/Sr	Ispiranje, hidroliza
Izvorišni materijal	La/Ce, Sm/Nd, U/Th	Acidifikacija

Osim za određivanje navedenih geokemijskih omjera, sadržaj oksida Al, Ca, K, i Na može se koristiti za kvantifikaciju trošenja. Nesbitt i Young (1982) predložili su kemijski indeks alteracije (CIA, engl. *Chemical Index of Alteration*) kao mjeru trošenja feldspata i njihove hidratacije uslijed koje dolazi do formiranja minerala glina. CIA se računa prema formuli:

$$CIA = 100 \cdot \frac{Al}{Al+Na+Ca+K} \quad (3\text{-}19)$$

gdje je:
CIA – kemijski indeks alteracije;
Al – sadržaj Al_2O_3 (mol);
Na – sadržaj Na_2O (mol);
Ca – sadržaj CaO (mol);
K – sadržaj K_2O (mol).

Veće vrijednosti CIA ukazuju na povećanje udjela minerala glina i aluminija te smanjenje udjela natrija, kalcija i kalija. CIA je najbolje koristiti kod silikatnih stijena jer tipični karbonati (npr. vapnenci) imaju nizak sadržaj aluminija. Također, CIA nije pouzdan u slučaju prisutnosti karbonata u uzorcima tala. Budući da tijekom zalijeganja tla dolazi do metasomatoze koja uzrokuje povišenje sadržaja kalija, Maynard (1992) i Fedo et al. (1995) su iz formule za CIA isključili kalij te se dobiva formula za izračun kemijskog indeksa trošenja (CIW, engl. *Chemical Index of Weathering*):

$$CIW = (CIA - K) = 100 \cdot \frac{Al}{Al+Na+Ca} \quad (3\text{-}20)$$

gdje je:
CIW – kemijski indeks trošenja;
Al – sadržaj Al_2O_3 (mol);
Na – sadržaj Na_2O (mol);
Ca – sadržaj CaO (mol).

3.3. Statistička obrada rezultata

Svako mjerenje može biti podložno pogrešci, zbog čega se javlja mjerna nesigurnost. Kako bi se mjerna nesigurnost jasno prikazala, pri iskazivanju rezultata mjerenja mogu se izračunati određeni statistički parametri.

Kod određivanja CEC i BS te koncentracija Fe i Mn uklonjenih pomoću DCB-a i oksalata napravljene su tri paralele za svaki uzorak, odnosno tri istovjetno pripremljena uzorka, i u svakoj je napravljeno mjerenje. Konačan rezultat prikazan je kao aritmetička sredina, koja se računa kao zbroj svih vrijednosti u skupu rezultata podijeljen s ukupnim brojem rezultata (tri). Uz rezultate je prikazana i mjera raspršenja rezultata, odnosno koliko dobro aritmetička sredina reprezentira rezultate i kako se rezultati grupiraju oko aritmetičke sredine. Relativnom standardnom devijacijom (RSD) prikazan je postotak odstupanja s obzirom na aritmetičku sredinu rezultata. Intervalom pouzdanosti je prikazan raspon mogućih vrijednosti unutar kojeg se s određenom vjerojatnošću nalazi rezultat (u ovom slučaju vjerojatnošću od 95%).

4. REZULTATI

4.1. Rezultati određivanja gubitka mase sušenjem pri 105°C

Tablica 4.1. prikazuje rezultate određivanja gubitka mase uzoraka sušenjem pri 105°C. Mase uzoraka u izračunu rezultata svih laboratorijskih analiza korigirane su za postotak vlage prikazan u posljednjem stupcu.

Tablica 4.1. Postotak vlage (w) u uzorcima određen sušenjem pri 105°C.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	w (%)
8041	0-20	3,5
8042	20-60	5,6
8043	60-100	5,5
8044	100-155	4,9
8045	155-225	5,6

4.2. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablice

Tablica 4.2. prikazuje rezultate određivanja boje tla pomoću Munsell tablice. Boja tla na profilu je ujednačena.

Tablica 4.2. Rezultati određivanja boje tla pomoću Munsell tablice.

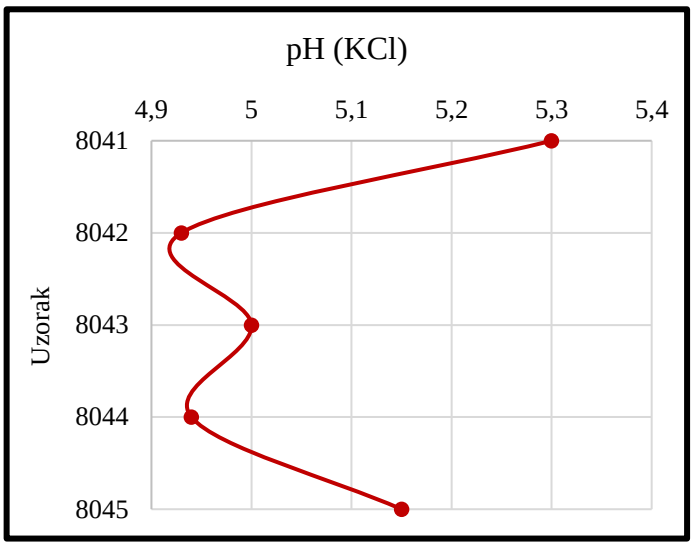
Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Boja
8041	0-20	5YR, 4/4, žućkasto crvena
8042	20-60	5YR, 4/6, žućkasto crvena
8043	60-100	5YR, 4/6, žućkasto crvena
8044	100-155	5YR, 4/4, žućkasto crvena
8045	155-225	5YR, 4/4, žućkasto crvena

4.3. Rezultati određivanja pH pomoću KCl i H_2O

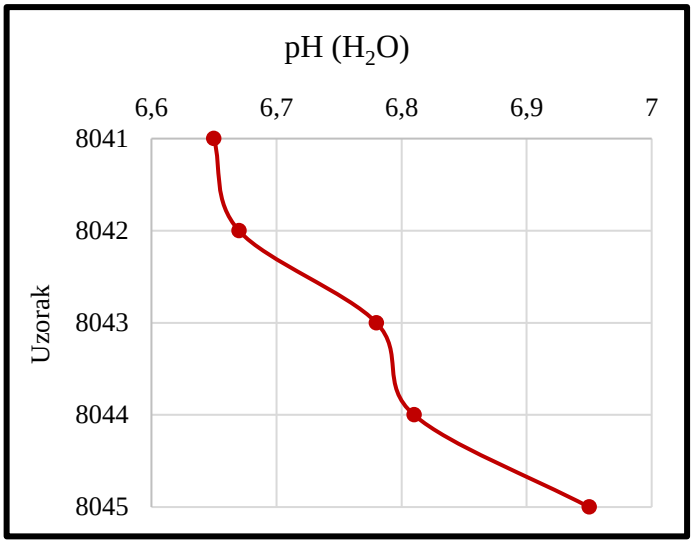
Tablica 4.3. te Slika 4.1 i Slika 4.2. prikazuju rezultate određivanja pH na uzorcima profila Terra Rosse pomoću KCl i H_2O. Vrijednosti pH određene pomoću KCl se kreću u intervalu od 4,93 do 5,30 te nemaju ujednačen trend po profilu. Vrijednosti pH određene pomoću H_2O se kreću u intervalu od 6,65 do 6,95 i kroz cijeli profil imaju rastući trend s dubinom. Prema vrijednostima pH (H_2O), može se zaključiti da je tlo blago kiselo do neutralno, dok je prema vrijednostima pH (KCl) tlo kiselo.

Tablica 4.3. Rezultati određivanja pH pomoću KCl i H_2O.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	pH (KCl)	pH (H_2O)
8041	0-20	5,30	6,65
8042	20-60	4,93	6,67
8043	60-100	5,00	6,78
8044	100-155	4,94	6,81
8045	155-225	5,15	6,95



Slika 4.1. Grafički prikaz distribucije vrijednosti pH (KCl) na profilu Terra Rosse.



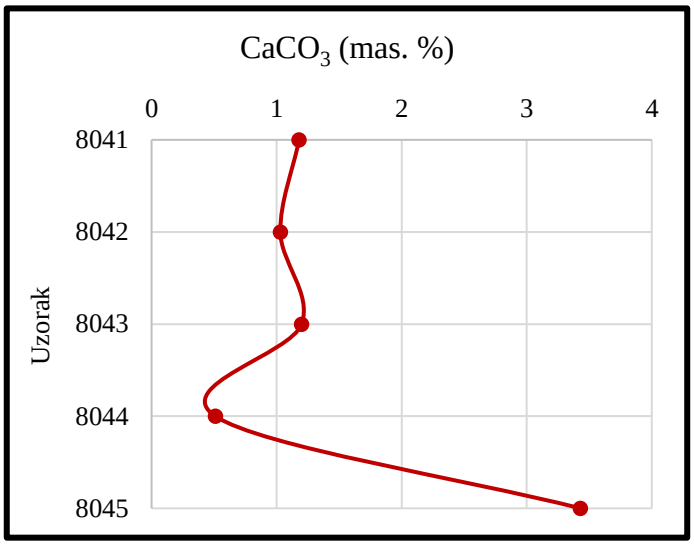
Slika 4.2. Grafički prikaz distribucije vrijednosti pH (H_2O) na profilu Terra Rosse.

4.4. Rezultati određivanja udjela karbonata metodom kalcimetrije

Tablica 4.4. i Slika 4.3. prikazuju rezultate određivanja udjela karbonata metodom kalcimetrije na uzorcima profila Terra Rosse. Količine karbonata su vrlo male i kreću se u rasponu od 0,51 do 3,43 mas. %. Udio karbonata varira, no generalno se može reći kako raste s dubinom. Uočava se pad udjela $CaCO_3$ do dubine 60 cm, zatim rast do dubine 100 cm, ponovni pad do 155 cm te nagli rast na dubini između 155 i 225 cm.

Tablica 4.4. Rezultati određivanja $CaCO_3$ metodom kalcimetrije.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	$CaCO_3$ (mas. %)
8041	0-20	1,18
8042	20-60	1,03
8043	60-100	1,20
8044	100-155	0,51
8045	155-225	3,43



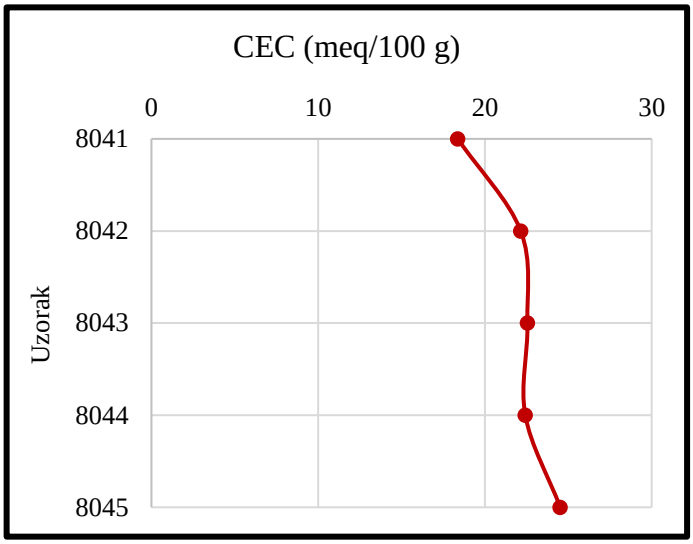
Slika 4.3. Grafički prikaz distribucije masenog udjela $CaCO_3$ na profilu Terra Rosse.

4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene primjenom AAS-a

Tablica 4.5. i Slika 4.4. prikazuju rezultate određivanja udjela kapaciteta kationske zamjene na uzorcima profila Terra Rosse. CEC raste s povećanjem dubine, osim na dubini između 100 i 155 cm, gdje vrlo blago pada, no generalno se može reći kako raste s dubinom. Vrijednosti CEC-a se kreću između 18,37 i 24,52 meq/100 g.

Tablica 4.5. Rezultati određivanja kapaciteta kationske zamjene primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije. Objašnjenje kratica: CEC – kapacitet kationske zamjene; RSD – relativna standardna devijacija.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	CEC (meq/100 g)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (meq/ 100 g)
8041	0-20	18,37	3,52	± 1,09
8042	20-60	22,15	3,83	± 1,43
8043	60-100	22,55	2,71	± 1,03
8044	100-155	22,42	4,10	± 1,55
8045	155-225	24,52	0,54	± 0,22



Slika 4.4. Grafički prikaz distribucije kapaciteta kationske zamjene na profilu Terra Rosse.

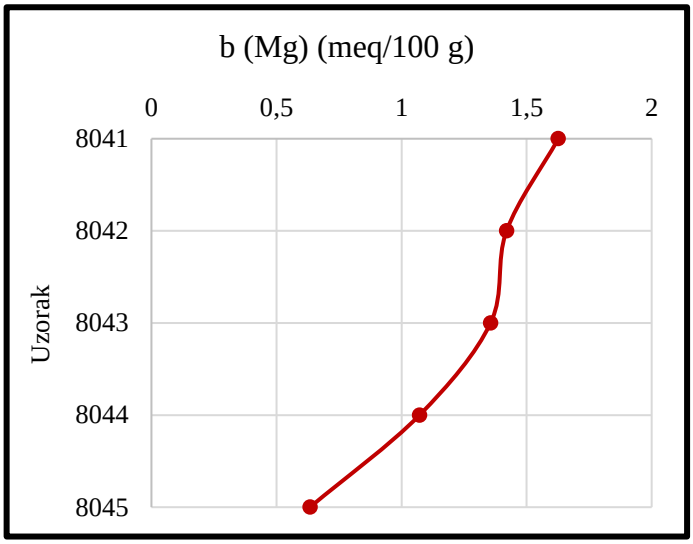
4.5.1. Rezultati određivanja izmjenjivih kationa i saturacije bazama

Tablica 4.6 te Slika 4.5. do Slika 4.7. prikazuju rezultate određivanja izmjenjivih kationa, odnosno magnezija, kalcija, kalija i natrija u uzorcima profila Terra Rosse. Vidljivo je kako je u uzorcima tla najzastupljeniji kalcij, dok su koncentracije magnezija i kalija relativno niske. Izmjerene koncentracije natrija su ispod granice detekcije instrumenta (IGD), koja za natrij iznosi oko 0,25 ppm. Iz tog razloga je statistička obrada rezultata pokazivala vrlo visoku relativnu standardnu devijaciju te široke intervale pouzdanosti, zbog čega se vrijednosti natrija neće uzimati u obzir.

Tablica 4.6. Rezultati određivanja izmjenjivih kationa (Mg, Ca, K i Na) primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije. Objašnjenje kratica: b – koncentracija pojedine baze; RSD – relativna standardna devijacija; IGD – ispod granice detekcije.

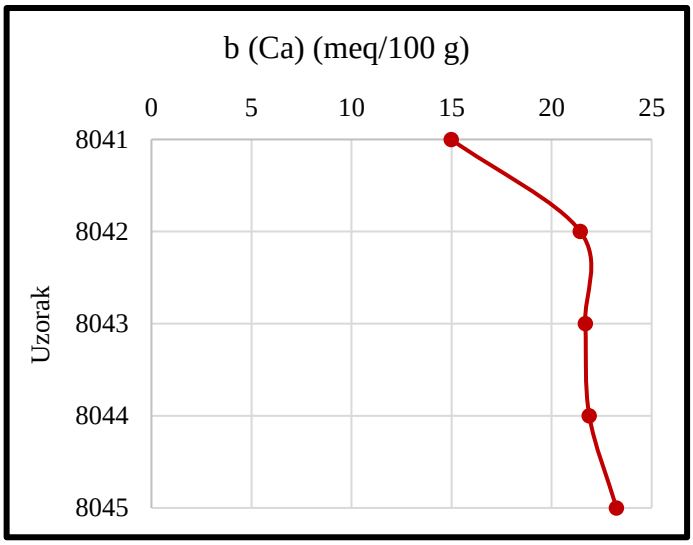
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**b (Mg) (meq/100 g)**	**RSD (%)**	**Interval pouzdanosti (meq/100 g)**
8041	0-20	1,63	7,75	± 0,21
8042	20-60	1,42	3,61	± 0,09
8043	60-100	1,36	5,15	± 0,12
8044	100-155	1,07	24,15	± 0,44
8045	155-225	0,63	6,88	± 0,07
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**b (Ca) (meq/100 g)**	**RSD (%)**	**Interval pouzdanosti (meq/100 g)**
8041	0-20	14,98	3,11	± 2,08
8042	20-60	21,44	1,11	± 0,40
8043	60-100	21,68	5,20	± 1,90
8044	100-155	21,88	6,43	± 6,28
8045	155-225	23,25	6,26	± 2,45
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**b (K) (meq/100 g)**	**RSD (%)**	**Interval pouzdanosti (meq/100 g)**
8041	0-20	0,21	12,48	± 0,12
8042	20-60	0,22	8,21	± 0,03
8043	60-100	0,25	3,32	± 0,04
8044	100-155	0,17	9,91	± 0,03
8045	155-225	0,27	9,02	± 0,11
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**b (Na) (meq/100 g)**	**RSD (%)**	**Interval pouzdanosti (meq/100 g)**
8041	0-20	IGD	-	-
8042	20-60	IGD	-	-
8043	60-100	IGD	-	-
8044	100-155	IGD	-	-
8045	155-225	IGD	-	-

Vrijednosti koncentracija magnezija su u rasponu od 0,63 do 1,63 meq/100 g i padaju s povećanjem dubine.



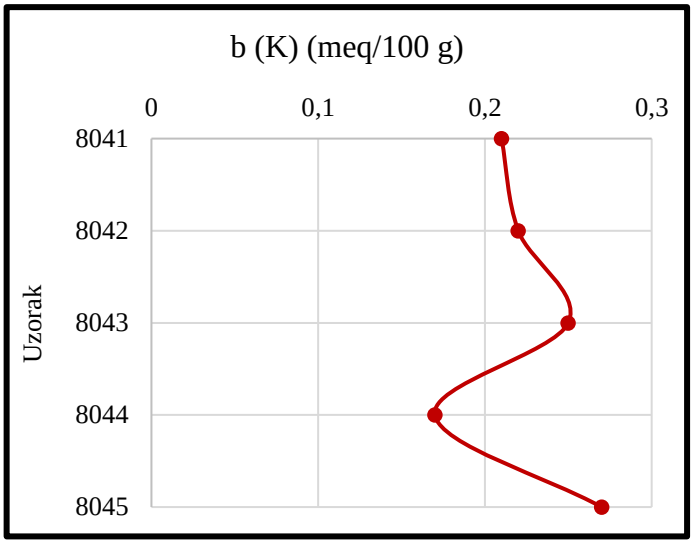
Slika 4.5. Grafički prikaz distribucije koncentracije magnezija na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti koncentracije kalcija su u rasponu od 14,98 do 23,25 meq/100 g te rastu s povećanjem dubine.



Slika 4.6. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalcija na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti koncentracije kalija su u rasponu od 0,17 do 0,27 meq/100 g i njihov trend po profilu varira. Do dubine 100 cm ona raste, zatim do dubine 155 cm pada do minimalne vrijednosti, nakon čega ponovno raste i doseže maksimalnu vrijednost.



Slika 4.7. Grafički prikaz distribucije koncentracije kalija na profilu Terra Rosse.

Tablica 4.7. prikazuje vrijednosti saturacije bazama. One se nalaze u intervalu od 91,56% do 104,20%. Najniža vrijednost saturacije bazama je na početku profila, a najviša na dubini između 20 i 60 cm.

Tablica 4.7. Vrijednosti saturacije bazama u uzorcima Terra Rosse. Objašnjenje kratica: ΣCa, K, Mg, Na – suma koncentracija izmjenjivih kationa (Ca, K, Mg i Na); BS – saturacija bazama.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	ΣCa, K, Mg, Na (meq/100 g)	BS (%)
8041	0-20	16,82	91,56
8042	20-60	23,08	104,20
8043	60-100	23,29	103,28
8044	100-155	23,12	103,12
8045	155-225	24,15	98,49

4.6. Rezultati fizikalnih analiza

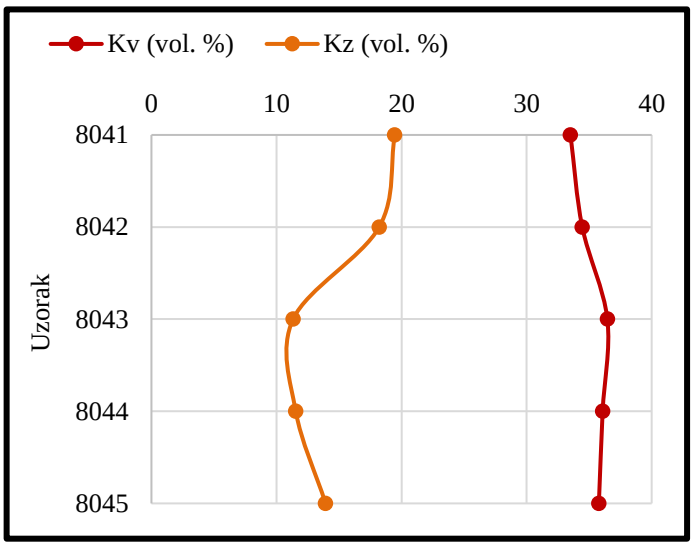
Tablica 4.8. prikazuje rezultate fizikalnih analiza, koje uključuju određivanje gustoće čvrstih čestica, volumne gustoće, poroziteta, kapaciteta tla za vodu i za zrak, stabilnosti strukturnih agregata te sadržaja humusa.

Tablica 4.8. Rezultati fizikalnih analiza. Objašnjenje kratica: Kv – kapacitet tla za vodu; Kz – kapacitet tla za zrak; P – porozitet; ρ_V – volumna gustoća; $\rho_č$ – gustoća čvrstih čestica.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	K_v (vol. %)	K_z (vol. %)	P (vol. %)	ρ_V (vol. %)	$\rho_č$ (vol. %)	Stabilnost strukturnih mikroagregata (mas. %)	Humus (mas. %)
8041	0-20	33,51	19,46	52,97	1,23	2,62	63,21	2,61
8042	20-60	34,45	18,21	52,67	1,23	2,60	45,63	1,94
8043	60-100	36,46	11,33	47,79	1,36	2,61	46,39	1,91
8044	100-155	36,08	11,54	47,62	1,3	2,61	45,31	1,34
8045	155-225	35,78	13,93	49,71	1,32	2,62	41,97	1,29

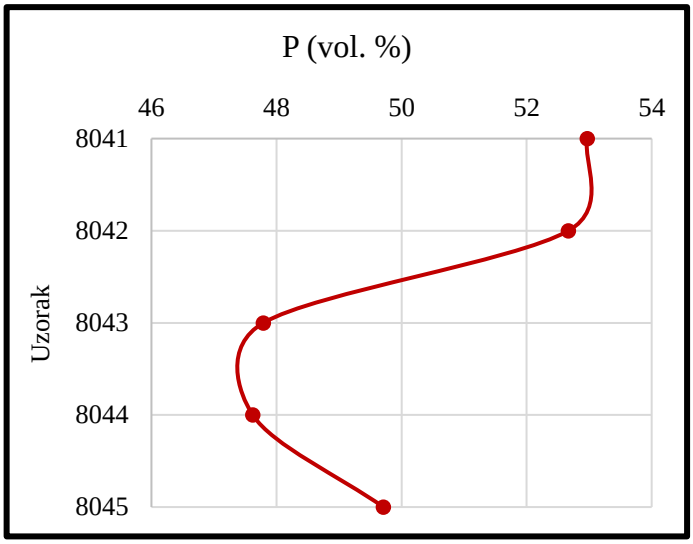
Vrijednosti kapaciteta tla za vodu su u rasponu 33,51 do 36,46 vol. % te one pokazuju kako tlo ima mali do srednji kapacitet za vodu. Kapacitet tla za vodu na profilu blago raste do dubine 100 cm, a zatim blago pada do kraja profila, no može se reći kako je ujednačen kroz čitav profil (Slika 4.8.).

Vrijednosti kapaciteta tla za zrak su neujednačene i nalaze se u rasponu 11,33 do 19,46 vol. %. Do dubine 100 cm kapacitet tla za zrak pada, nakon čega blago raste do kraja profila. To znači da pri površini, do dubine 60 cm, tlo ima visok kapacitet za zrak, od 60 do 155 cm dubine kapacitet za zrak je mali, dok je na kraju profila on doba (Slika 4.8.).



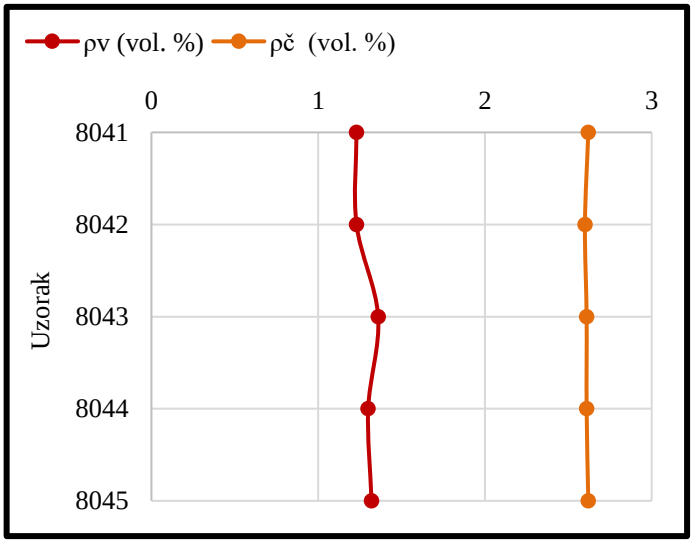
Slika 4.8. Grafički prikaz distribucije kapaciteta tla za vodu (Kv) i za zrak (Kz) na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti poroziteta tla kreću se u rasponu 47,62 do 52,97 vol. %, što odgovara definiciji poroznog tla. Poroznost je najveća pri vrhu profila, no ona pada do dubine 155 cm na svoj minimum, nakon čega do kraja profila blago raste (Slika 4.9.).



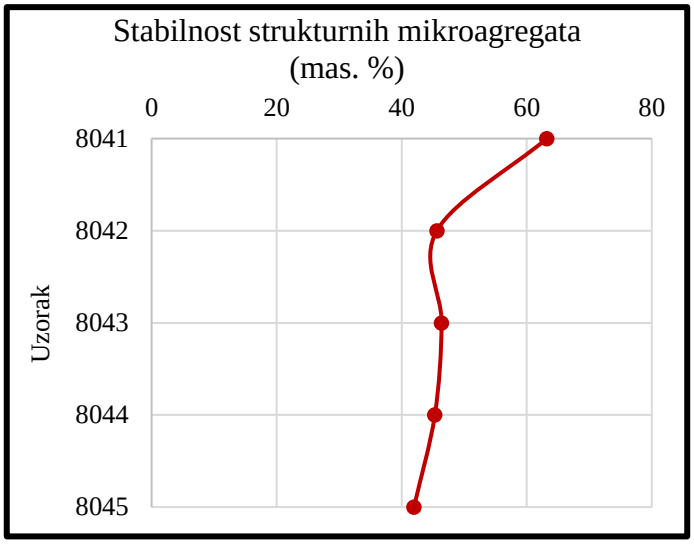
Slika 4.9. Grafički prikaz distribucije poroziteta na profilu Terra Rosse.

Volumna gustoća se na profilu kreće u rasponu od 1,23 do 1,36 vol. %. Od površine do dubine 60 cm tlo ima nisku volumnu gustoću, dok je ona od dubine 60 cm do kraja profila srednja. Gustoća čvrstih čestica se kreće u vrlo malom rasponu, od 2,60 do 2,62 vol. % i ujednačena je kroz cijeli profil (Slika 4.10.).



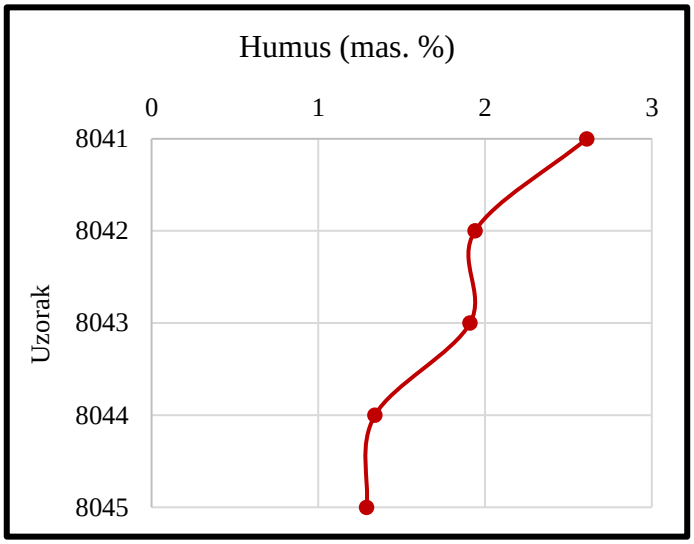
Slika 4.10. Grafički prikaz distribucije volumne gustoće (ρV) i gustoće čvrstih čestica (ρč) na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti stabilnosti strukturnih agregata kreću se u rasponu 41,97 do 63,21 % mas. Najviša vrijednost je određena na površini, gdje su oni dosta stabilni, a s dubinom vrijednost pada te je određeno da su malo stabilni (Slika 4.11.).



Slika 4.11. Grafički prikaz distribucije stabilnosti strukturnih agregata na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti sadržaja humusa su u rasponu 1,29 do 2,61 % mas i prema njima je određeno da je tlo slabo humozno. Sadržaj humusa pada s povećanjem dubine (Slika 4.12.).



Slika 4.12. Grafički prikaz distribucije sadržaja humusa na profilu Terra Rosse.

4.7. Rezultati određivanja Fe/Mn oksida i hidroksida topivih u DCB-u i oksalatu primjenom AAS-a

Tablica 4.9. i Tablica 4.10. prikazuju rezultate određivanja koncentracije DCB topivog željeza i mangana pomoću AAS-a, dok Tablica 4.11. i Tablica 4.12. prikazuju rezultate određivanja koncentracije oksalat topivog željeza i mangana pomoću AAS-a. Slika 4.13. prikazuje rezultate određivanja koncentracije željeza topivog u DCB-u i oksalatu, a Slika 4.14. prikazuje rezultate određivanja koncentracije mangana topivog u DCB-u i

oksalatu na profilu Terra Rosse. Slika 4.15. prikazuje dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida.

Tablica 4.9. Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog željeza. Objašnjenje kratica: c (Fe_d) – koncentracija željeza topivog u DCB-u; RSD – relativna standardna devijacija.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Fe_d (mas. %)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (mas. %)
8041	0-20	2,89	1,2	± 0,06
8042	20-60	4,10	1,6	± 0,11
8043	60-100	3,94	1,5	± 0,10
8044	100-155	4,01	1,8	± 0,12
8045	155-225	4,06	1,1	± 0,08

Tablica 4.10. Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog mangana. Objašnjenje kratica: c (Mn_d) – koncentracija željeza topivog u DCB-u; RSD – relativna standardna devijacija.

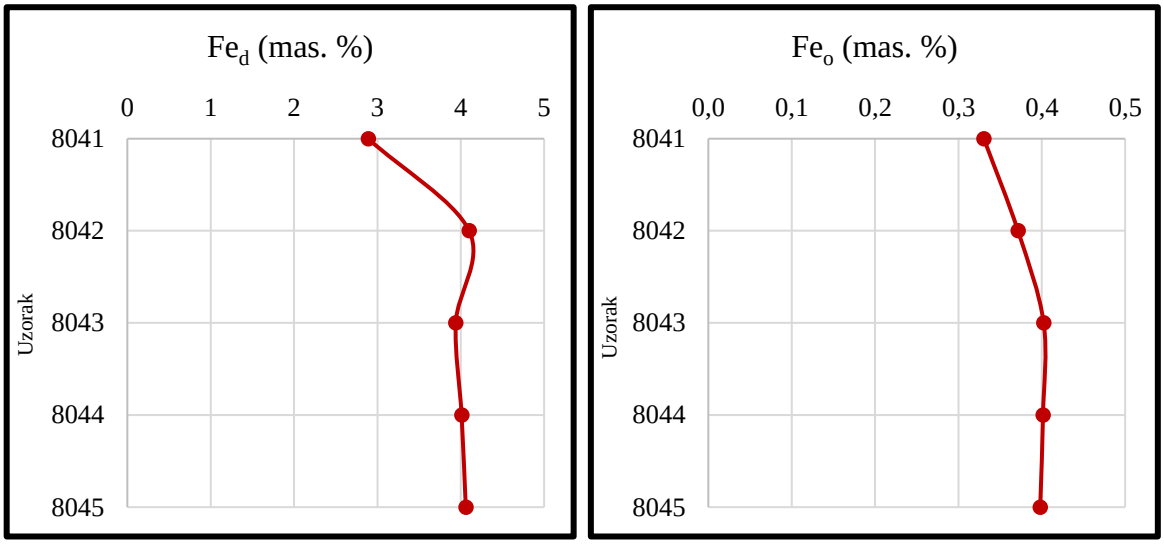
Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	c (Mn_d) (mg/kg)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (mg/kg)
8041	0-20	895,14	0,55	± 8,31
8042	20-60	495,12	1,48	± 12,32
8043	60-100	543,34	1,50	± 13,76
8044	100-155	667,94	1,72	± 19,39
8045	155-225	601,43	1,74	± 17,62

Tablica 4.11. Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog željeza. Objašnjenje kratica: c (Fe_o) – koncentracija željeza topivog u oksalatu; RSD – relativna standardna devijacija.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Fe_o (mas. %)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (mas. %)
8041	0-20	0,33	3,2	± 0,018
8042	20-60	0,37	1,6	± 0,010
8043	60-100	0,40	2,5	± 0,017
8044	100-155	0,40	3,0	± 0,021
8045	155-225	0,40	1,1	± 0,007

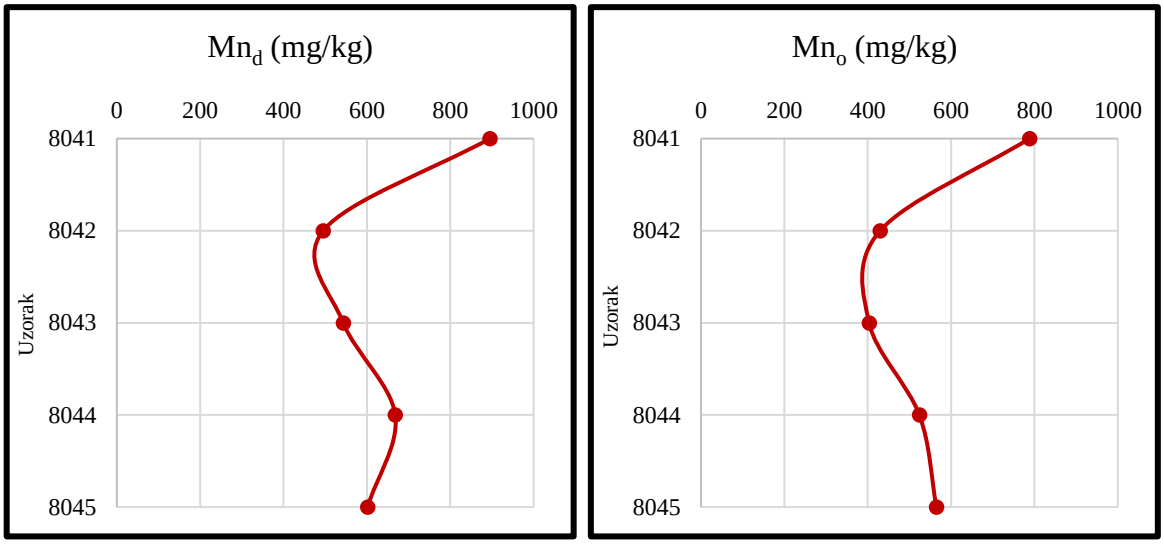
Tablica 4.12. Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog mangana. Objašnjenje kratica: c (Mn_o) – koncentracija mangana topivog u oksalatu; RSD – relativna standardna devijacija.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	c (Mn_o) (mg/kg)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (mg/kg)
8041	0-20	787,97	1,96	± 26,05
8042	20-60	429,84	2,21	± 16,05
8043	60-100	403,36	4,43	± 30,12
8044	100-155	523,86	2,42	± 21,41
8045	155-225	564,89	1,90	± 18,12



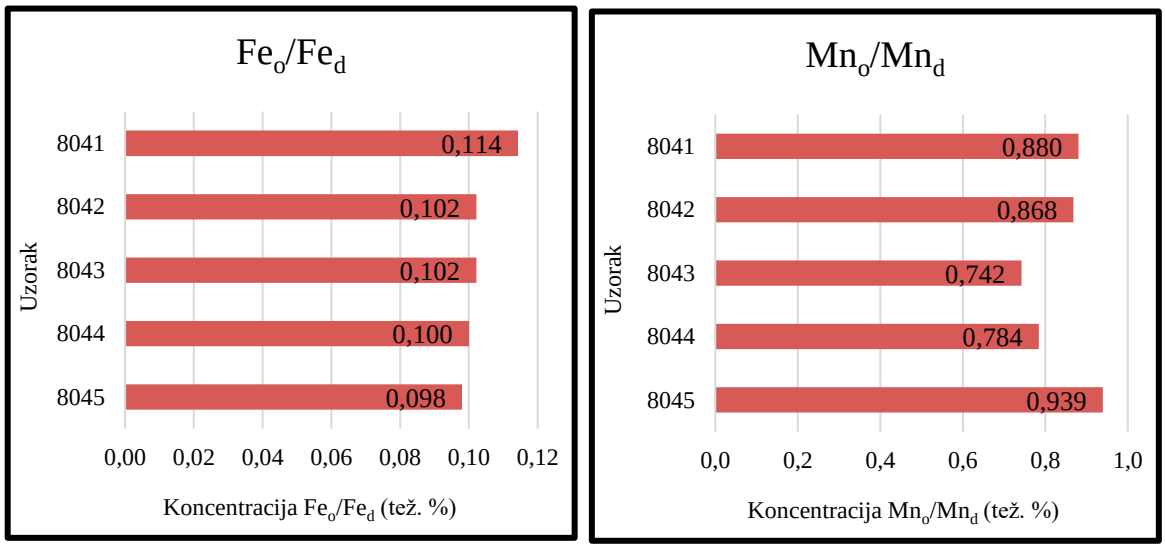
Slika 4.13. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u DCB-u (Fe_d) i u oksalatu (Fe_o) na profilu Terra Rosse.

Usporedbom sadržaja željeza izmjerenih nakon otapanja u DCB-u i oksalatu, vidi se kako na cijelom profilu Terra Rosse prevladavaju dobrokristalizirani Fe oksidi i hidroksidi. Maseni udio ditionit topivog željeza se kreće između 2,89 i 4,10 mas. %, dok je maseni udio oksalat topivog željeza gotovo 10 puta manji te se kreće između 0,33 i 0,40 mas. %. Najniže koncentracije ditionit i oksalat topivog Fe su na površini profila, dok su na većim dubinama njihove koncentracije neujednačene. Najviše koncentracije ditionit topivog Fe nalaze se na dubini između 20 i 60 cm, dok su najviše koncentracije oksalat topivog Fe određene na dubini između 60 i 100 cm.



Slika 4.14. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u DCB-u (Mn_d) i u oksalatu (Mn_o) na profilu Terra Rosse.

Koncentracije Mn_d su nešto veće od koncentracija Mn_o te se kreću između 495 i 895 mg/kg. Koncentracije Mn_o su u rasponu od 400 do 790 mg/kg, što znači da su im koncentracije mnogo bliskije nego onih kod Fe. Najviše Mn_d i Mn_o su na površini profila, gdje ima najmanje Fe oksida i hidroksida. Najniža koncentracija Mn_d je na dubini između 20 i 60 cm, a Mn_o na dubini između 60 i 100 cm, što odgovara dubinama na kojima ima najviše Fe oksida i hidroksida.



Slika 4.15. Dijagrami udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorcima Terra Rosse.

Omjer željeza topivog u oksalatu i ditionitu (Fe_o/Fe_d) pokazuje mjeru kristaliniteta Fe oksida i hidroksida (Skjemstad et al., 1992). Kod omjera Fe_o/Fe_d uočava se trend smanjenja udjela od površine prema dubini profila, što upućuje na to da na najvećim

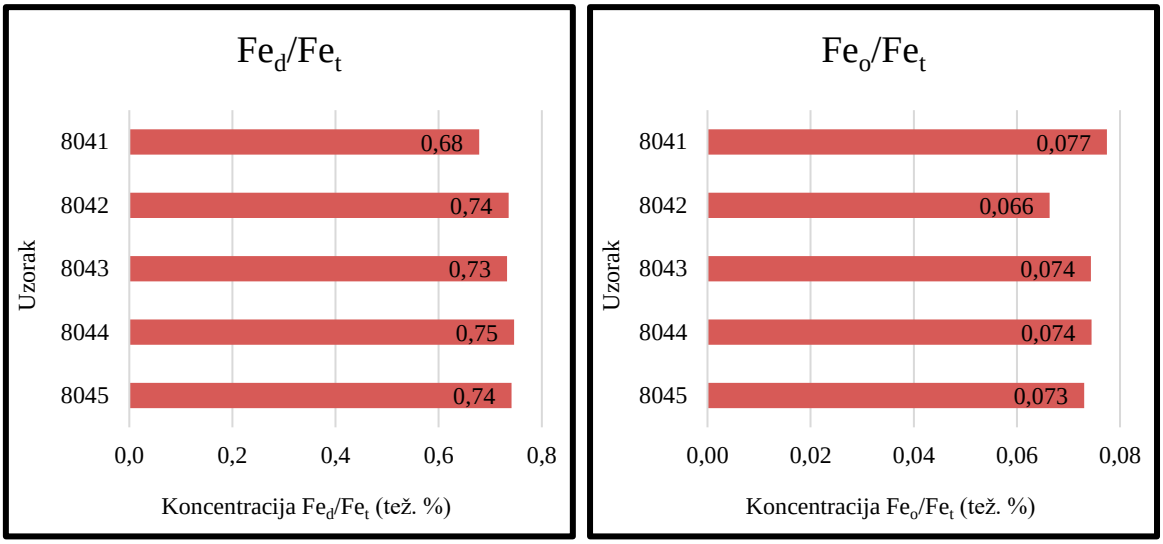
dubinama profila ima najviše dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida. Kod omjera Mn_o/Mn_d uočava se kako je najveći omjer na kraju profila, što upućuje na to da tamo ima najmanje dobrokristaliziranih Mn oksida i hidroksida, dok ih je najviše na dubini između 60 i 100 cm.

Kako bi se mogli odrediti omjeri Fe_d/Fe_t, Fe_o/Fe_t, Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t, ukupno željezo (Fe_t) i ukupni mangan (Mn_t) preračunati su iz sadržaja Fe_2O_3 i MnO dobivenih kemijskom analizom. Tablica 4.13. prikazuje sadržaj ukupnog željeza (Fe_t) i ukupnog mangana (Mn_t) te omjere Fe_d/Fe_t, Fe_o/Fe_t, Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t.

Tablica 4.13. Vrijednosti udjela Fe_2O_3, MnO, ukupnog željeza i mangana te omjera Fe_d/Fe_t, Fe_o/Fe_t, Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t. Objašnjenje kratica: Fe_t – ukupno željezo; Fe_d – DCB topivo željezo; Fe_o – oksalat topivo željezo; Mn_t – ukupni mangan; Mn_d – DCB topivi mangan; Mn_o – oksalat topivi mangan.

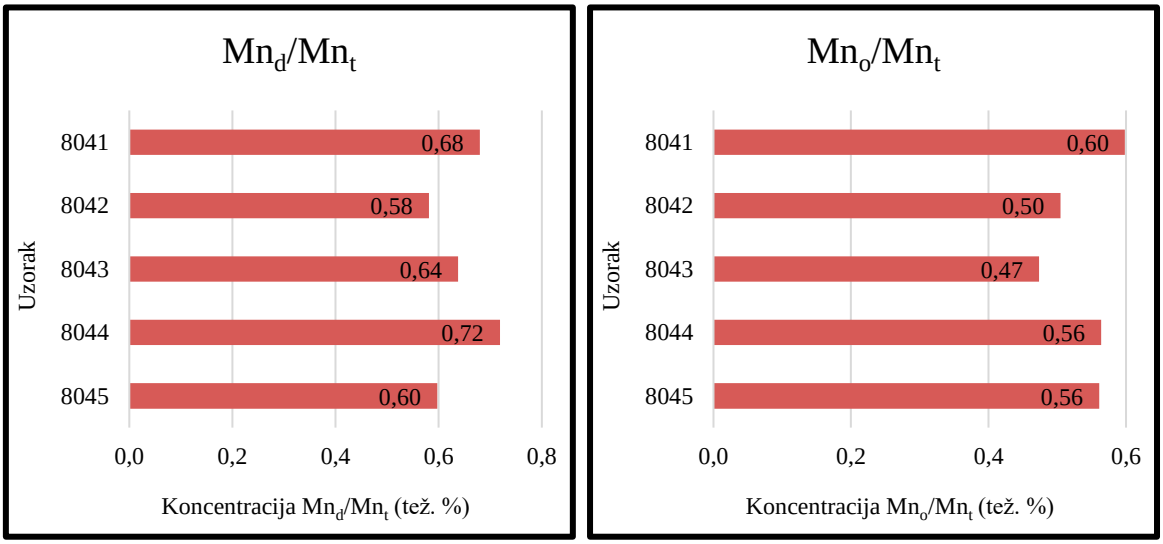
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**Fe_2O_3 (mas. %)**	**Fe_t (mas. %)**	**Fe_d/Fe_t (tež. %)**	**Fe_o/Fe_t (tež. %)**
8041	0-20	6,09	4,26	0,68	0,08
8042	20-60	7,97	5,57	0,74	0,07
8043	60-100	7,69	5,38	0,73	0,07
8044	100-155	7,68	5,37	0,75	0,07
8045	155-225	7,83	5,48	0,74	0,07
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**MnO (mas. %)**	**Mn_t (mas. %)**	**Mn_d/Mn_t (tež. %)**	**Mn_o/Mn_t (tež. %)**
8041	0-20	0,17	0,13	0,68	0,60
8042	20-60	0,11	0,09	0,58	0,50
8043	60-100	0,11	0,09	0,64	0,47
8044	100-155	0,12	0,09	0,72	0,56
8045	155-225	0,13	0,10	0,60	0,56

Slika 4.16. grafički prikazuje omjere Fe_d/Fe_t i Fe_o/Fe_t. Omjer Fe_d/Fe_t kreće se u rasponu od 0,68 do 0,75 tež. %. Najniži je na površini profila, dok je kroz ostatak profila gotovo ujednačen. Omjer Fe_o/Fe_t kreće se u rasponu od 0,066 do 0,077 tež. %. Najniži je na dubini između 20 i 60 cm, a najviši na površini profila.



Slika 4.16. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog željeza (Fe_d) i ukupnog željeza (Fe_t) (lijevo) i omjera oksalat topivog željeza (Fe_o) i ukupnog željeza (Fe_t) (desno) u uzorcima Terra Rosse.

Slika 4.17. grafički prikazuje omjere Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t. Omjer Mn_d/Mn_t nalazi se u intervalu od 0,58 do 0,72 tež. %. Kroz profil se ne uočava trend, već vrijednosti variraju. Najniža vrijednost je na dubini između 20 i 60 cm, a najviša na dubini između 100 i 155 cm. Omjer Mn_o/Mn_t je u rasponu od 0,47 do 0,60 tež. %. Vrijednosti također ne prate trend, već variraju. Najniža vrijednost je na dubini između 60 i 100 cm, a najviša na površini profila.



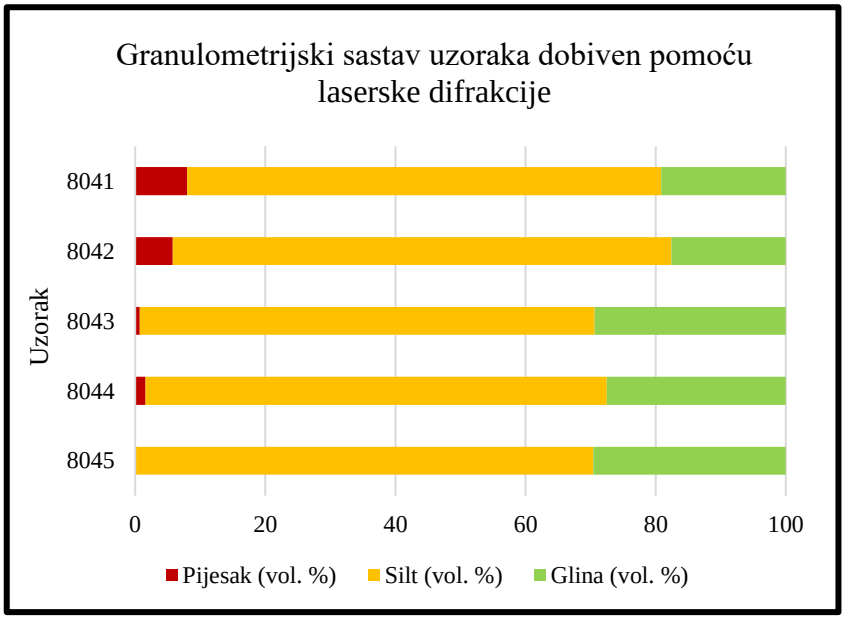
Slika 4.17. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog mangana (Mn_d) i ukupnog mangana (Mn_t) (lijevo) i omjera oksalat topivog mangana (Mn_o) i ukupnog mangana (Fe_t) (desno) u uzorcima Terra Rosse.

4.8. Rezultati granulometrijske analize pomoću laserske difrakcije

Tablica 4.14 i Slika 4.18. prikazuju rezultate određivanja granulometrije pomoću laserske difrakcije. Slika 4.19. do Slika 4.23. prikazuju granulometrijske krivulje svakog pojedinog uzorka dobivene laserskom difrakcijom.

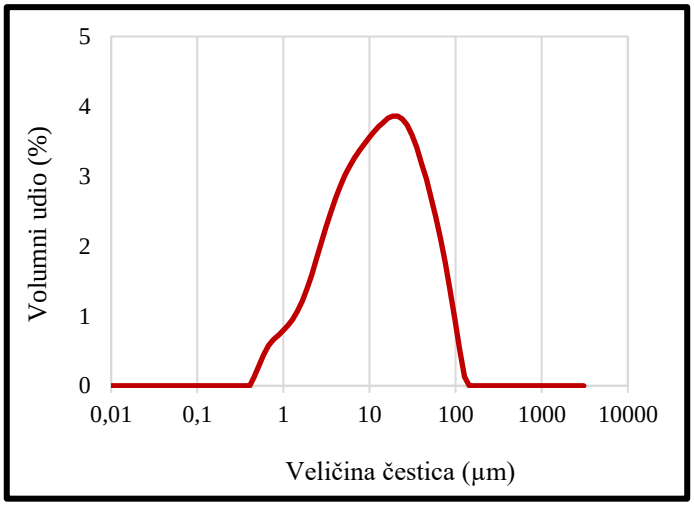
Tablica 4.14. Rezultati određivanja granulometrije pomoću laserske difrakcije.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Pijesak (vol. %)	Silt (vol. %)	Glina (vol. %)
8041	0-20	7,99	72,87	19,14
8042	20-60	5,75	76,68	17,57
8043	60-100	0,72	69,92	29,36
8044	100-155	1,61	70,9	27,49
8045	155-225	0,11	70,29	29,6

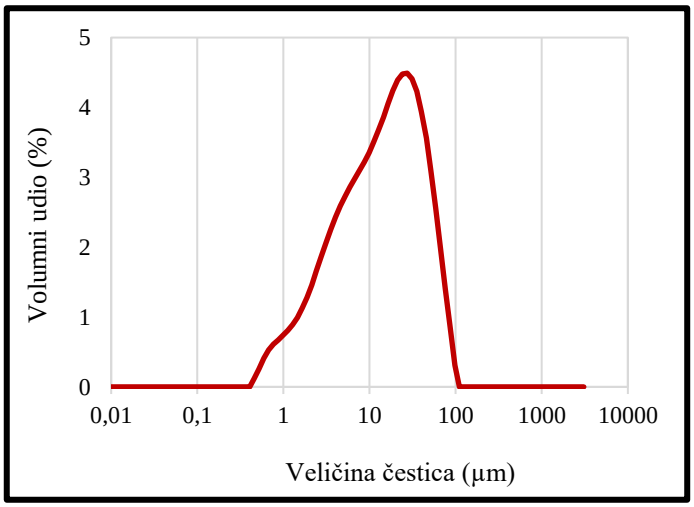


Slika 4.18. Dijagram udjela frakcija na profilu Terra Rosse određenih pomoću laserska difrakcije.

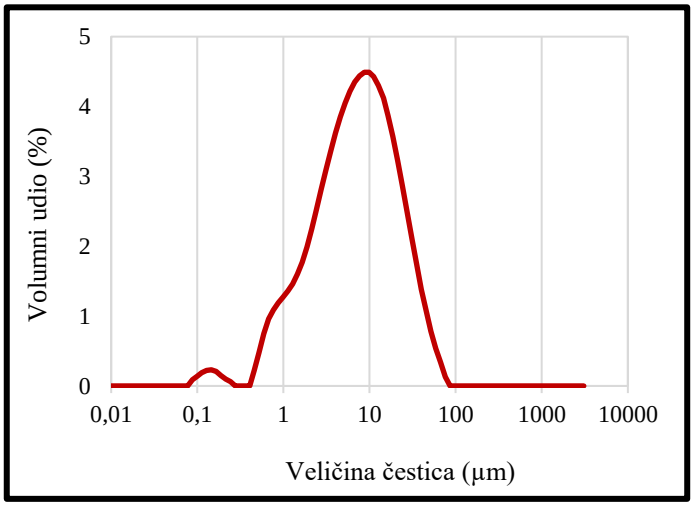
U svim uzorcima Terra Rosse najzastupljenija je frakcija silta, čiji se udio kreće između 69,92 i 76,68 vol. %. Najviše ga ima pri površini profila. Najmanje zastupljena je frakcija pijeska, čiji se udio kreće između 0,11 i 7,99 vol. %. Pijeska najviše ima pri površini profila, dok ga na kraju profila gotovo nema. Čestice gline najzastupljenije su na kraju profila, odnosno na najvećim dubinama, a njihov udio se kreće između 17,57 i 29,6 vol. %.



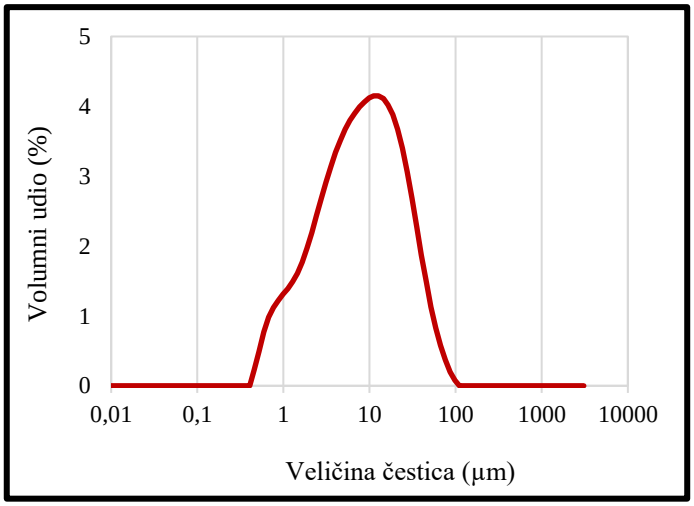
Slika 4.19. Raspodjela veličine čestica uzorka 8041.



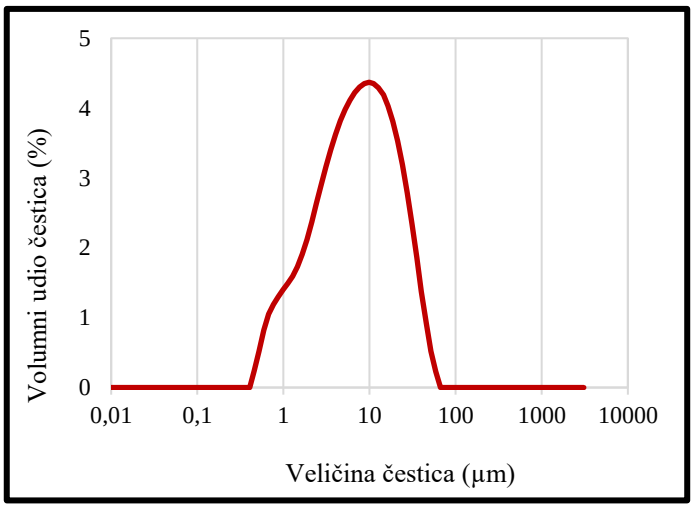
Slika 4.20. Raspodjela veličine čestica uzorka 8042.



Slika 4.21. Raspodjela veličine čestica uzorka 8043.



Slika 4.22. Raspodjela veličine čestica uzorka 8044.



Slika 4.23. Raspodjela veličine čestica uzorka 8045.

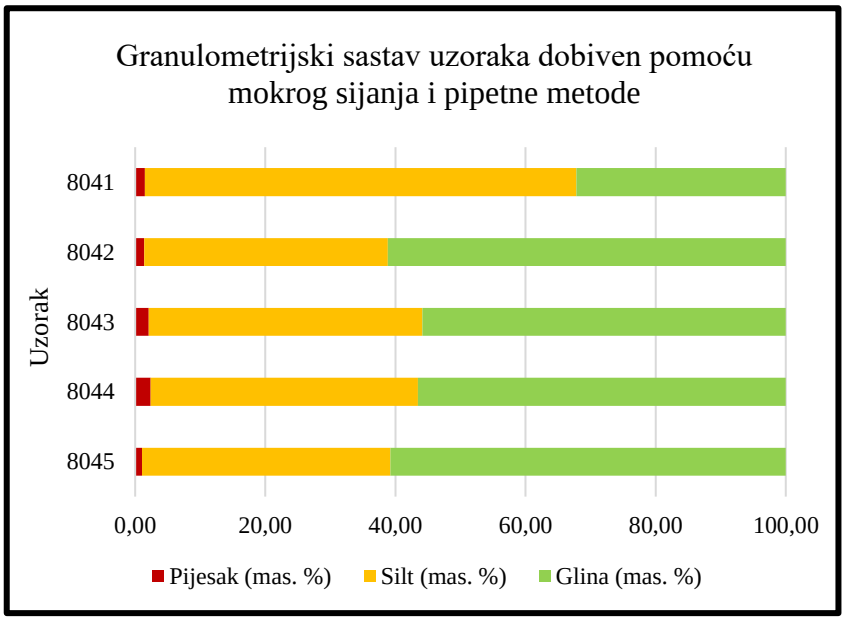
U svim uzorcima najzastupljenije su frakcije u rasponu od otprilike 0,5 do 100 µm (Slika 4.19. do Slika 4.23.).

4.9. Rezultati granulometrijske analize pomoću mokrog sijanja i pipetne metode

Tablica 4.15. i Slika 4.24. prikazuju rezultate određivanja granulometrije pomoću mokrog sijanja i pipetne metode.

Tablica 4.15. Rezultati određivanja granulometrije pomoću mokrog sijanja i pipetne metode.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Pijesak (mas. %)	Silt (mas. %)	Glina (mas. %)
8041	0-20	1,51	66,31	32,18
8042	20-60	1,40	37,45	61,15
8043	60-100	2,06	42,08	55,86
8044	100-155	2,36	41,08	56,56
8045	155-225	1,03	38,18	60,79



Slika 4.24. Dijagram udjela frakcija na profilu Terra Rosse određenih pomoću mokrog sijanja i pipetne metode.

Rezultati udjela frakcija koje je dalo mokro sijanje u kombinaciji s pipetnom metodom razlikuju se od rezultata dobivenih laserskom difrakcijom, iako laserska difrakcija daje volumne udjele, a sijanje i pipetna metoda daju masene udjele. U ovom slučaju, u svim uzorcima je najzastupljenija frakcija gline, osim u uzorku 8041 (na površini profila), gdje je najzastupljeniji silt. Udio gline se kreće između 32,18 i 61,15 mas. % i najmanje je ima na površini. Udio silta se nalazi u rasponu između 38,18 i 66,31 mas. % Frakcije pijeska gotovo nema, odnosno udio se kreće između 1,03 i 2,36 mas. %, a najmanje ga ima na kraju profila.

Udjeli pijeska, silta i gline dobiveni su iz udjela detaljnijih frakcija (Prilog 1.), a izrađene su i granulometrijske krivulje svakog uzorka (Prilog 2. do Prilog 6.). U uzorcima nije pronađena frakcija šljunka, a sve frakcije pijeska (vrlo krupnog, krupnog, srednjeg, sitnog i vrlo sitnog pijeska) su gotovo zanemarive zbog vrlo niskih masenih udjela. U odnosu na srednji i sitni silt, kojih naviše ima pri površini profila, krupnog silta ima manje i također

ga najviše ima na površini profila. Gline najmanje ima na površini profila, a najviše je ima na dubini od 20 do 60 cm i na kraju profila.

4.10. Rezultati mineraloške analize primjenom rendgenske difrakcijske analize

Tablica 4.16. prikazuje rezultate analize kvalitativnog mineraloškog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize i semikvantitativni udio minerala. Kratice minerala u tablici su sljedeće: Qtz – kvarc; K-feld. – kalijevi feldspati; Plag – plagioklasi; T – tinjčasti materijal (muskovit, illit te illit s manjom količinom interstratifikacija); MM – mješanoslojni minerali glina; 14 Å – mineral glina čiji je prvi difrakcijski maksimum na 14 Å (smektiti i/ili vermikuliti i/ili kloriti); Gt – goethit; Hem – hematit; K – kaolinska skupina minerala (najvjerojatnije kaolinit). Semikvantitativni udio minerala označen je s: *** – dominantan; ** – značajne količine; * – prisutan; t – prisutan u tragovima; nd – nije detektiran; ? – prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena.

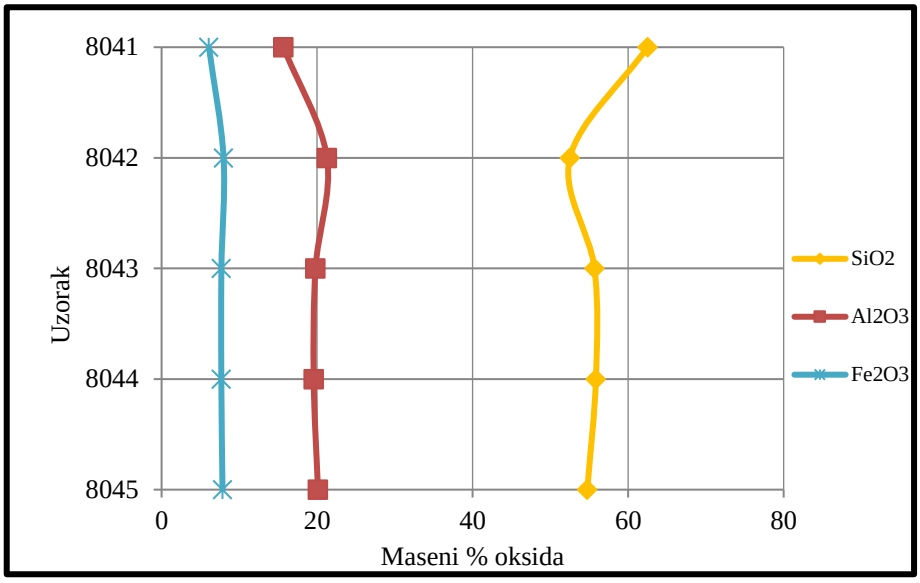
U uzorcima su detektirani kvarc, kalijevi feldspati, plagioklasi, tinjčasti materijal, 14 Å mineral/i glina, hematit te kaolinit. Kroz cijeli profil je semikvantitativni udio svakog minerala ujednačen, osim 14 Å minerala glina. Njihova prisutnost na vrhu profila nije sa sigurnošću utvrđena, dok su na ostatku profila prisutni. U svim uzorcima Terra Rosse najzastupljeniji mineral je kvarc, kojeg ima u značajnim količinama, a prisutni su također i kalijevi feldspati, plagioklasi, tinjčasti materijal, hematit te kaolinit. Za mješanoslojne minerale glina i goethit u svim uzorcima postoji indicija, no njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena.

Tablica 4.16. Kvalitativni mineroški sastav i semikvantitativni udio minerala u uzorcima Terra Rosse.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	Qtz	K-feld.	Plag	T	MM	14 Å	Gt	Hem	K
8041	0-20	**	*	*	*	?	?	?	*	*
8042	20-60	**	*	*	*	?	*	?	*	*
8043	60-100	**	*	*	*	?	*	?	*	*
8044	100-155	**	*	*	*	?	*	?	*	*
8045	155-225	**	*	*	*	?	*	?	*	*

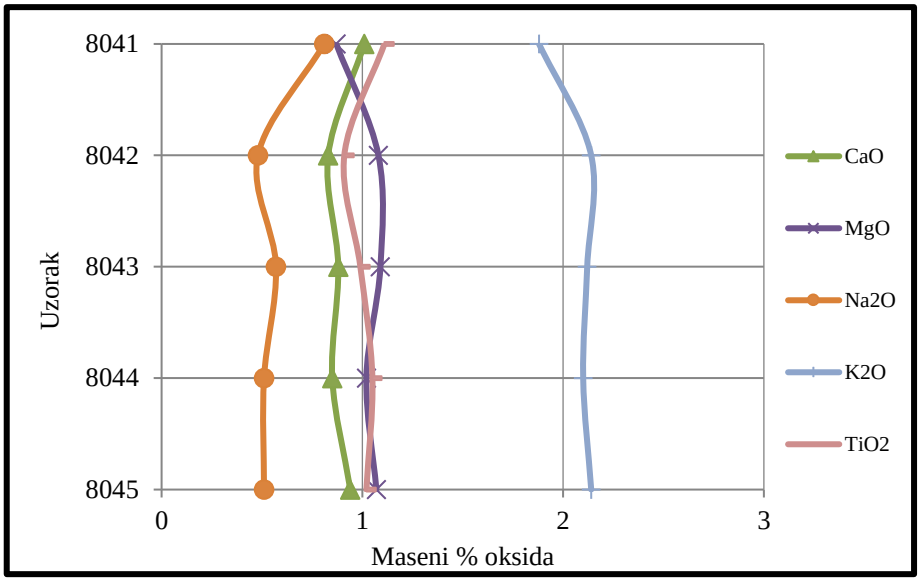
4.11. Rezultati kemijskih analiza primjenom ICP-ES i ICP-MS

Slika 4.25. prikazuje rezultate određivanja masenih udjela glavnih oksida, a Slika 4.26. rezultate određivanja masenih udjela ostalih oksida. Slika 4.27. do Slika 4.29. prikazuju rezultate određivanja koncentracija pojedinih elemenata u tragovima. Slika 4.30. prikazuje rezultate određivanja koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE, engl. *Rare Earth Elements*).



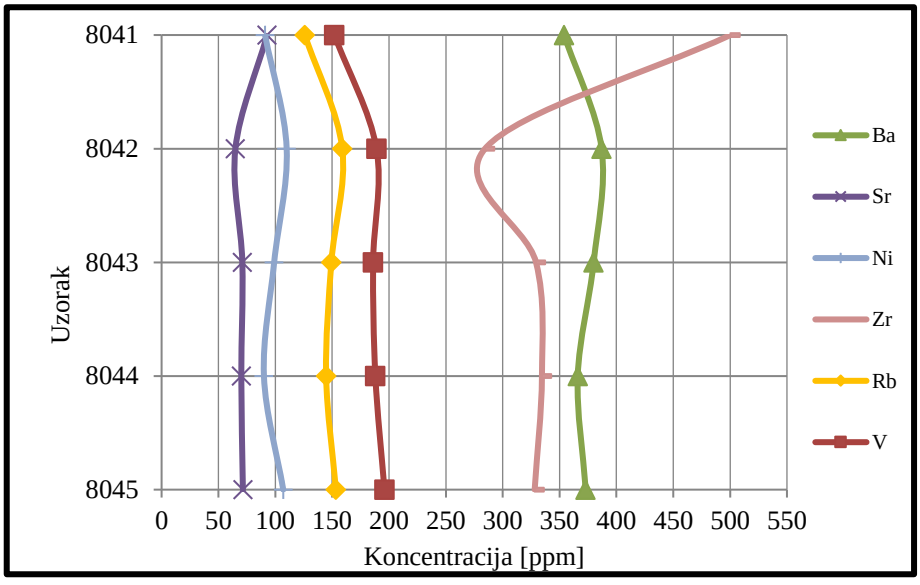
Slika 4.25. Distribucija udjela SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 na profilu Terra Rosse.

Od glavnih oksida u svim uzorcima je najzastupljeniji silicijev oksid (SiO_2), s udjelima između 52 i 62 mas. % (Slika 4.25.). Njegov udio je najviši na površini profila. Najmanje je zastupljen željezov (III) oksid (Fe_2O_3) i njegov udio kroz profil je gotov ujednačen, oko 6–7 mas. %, iako je na površini najniži. Udio aluminijevog oksida (Al_2O_3) se kreće između 15 i 20 mas. % te je najniži na površini profila.

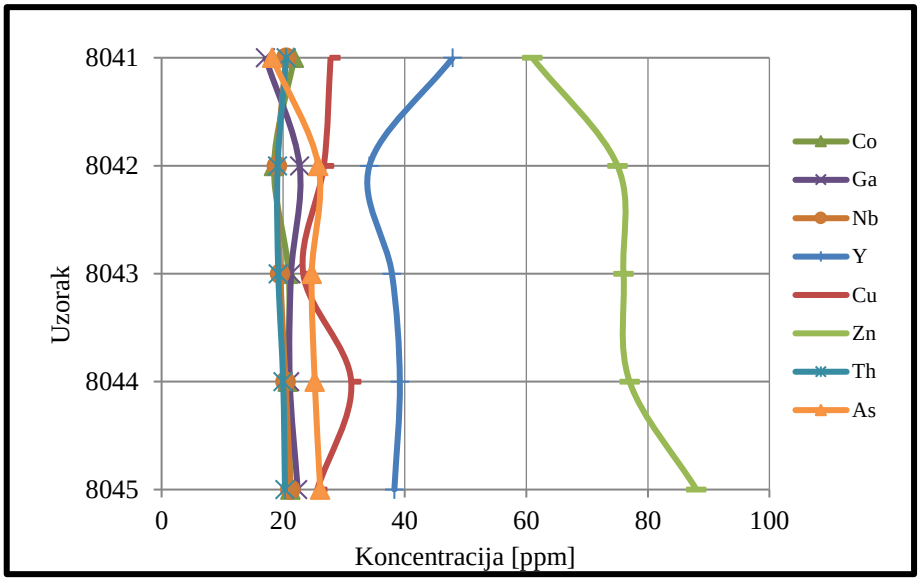


Slika 4.26. Distribucija masenih udjela ostalih glavnih oksida na profilu Terra Rosse.

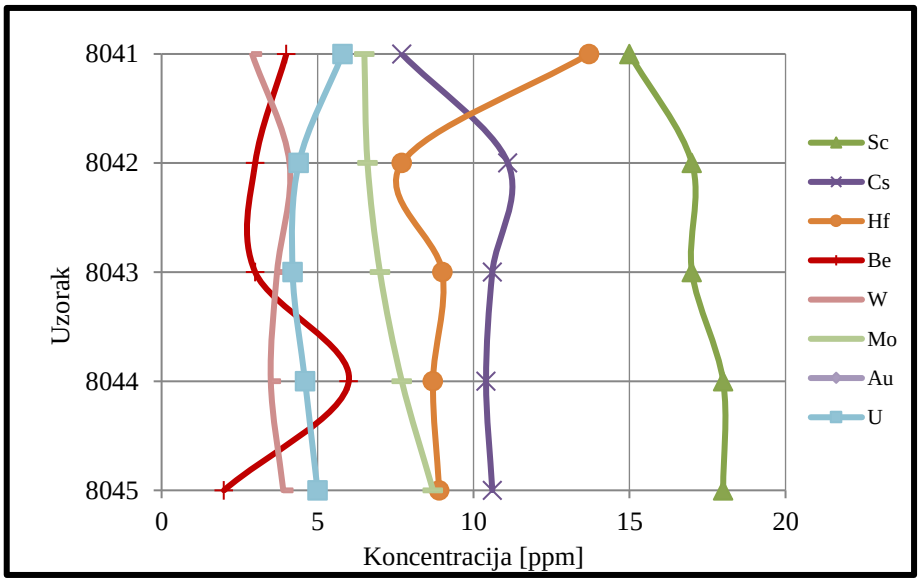
Od ostalih glavnih oksida je najzastupljeniji kalijev oksid (K_2O), s udjelom oko 1,8 do 2,2 mas. % (Slika 4.26.). Njegov sadržaj raste s povećanjem dubine. Najmanje je zastupljen natrijev oksid (Na_2O), čiji je udio od 0,8 mas. % najviši na površini, a zatim pada do dubine 60 cm. Nakon toga je do kraja profila gotovo ujednačen i iznosi oko 0,5 mas. %. Od ostalih oksida još su utvrđeni kalcijev oksid (CaO), titanijev (IV) oksid (TiO_2) te magnezijev oksid (MgO).



Slika 4.27. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse.

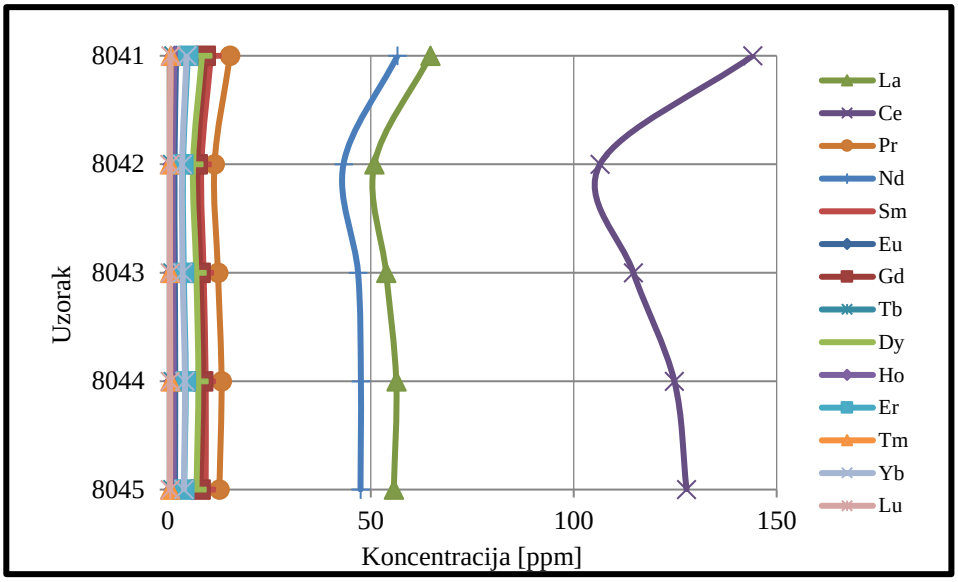


Slika 4.28. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse.



Slika 4.29. Distribucija koncentracija pojedinih elemenata u tragovima na profilu Terra Rosse.

Od elemenata u tragovima dominantno su zastupljeni barij (Ba) i cirkonij (Zr) (Slika 4.27.). Koncentracija Zr naglo pada idući od površine do dubine 60 cm s 500 ppm na 285 ppm, nakon čega do kraja profila blago raste. Koncentracije Ba bliske su kroz cijeli profil i kreću se i rasponu od 355 do 390 ppm. Najmanju zastupljenost imaju volfram (W), uranij (U) i berilij (Be) (Slika 4.29.). Koncentracije W na profilu su vrlo bliske, između 3 i 4 ppm. Koncentracije U kreću se između 4,2 i 5,8. Koncentracije Be su najniže, između 2 i 6 ppm.



Slika 4.30. Distribucija koncentracija REE na profilu Terra Rosse.

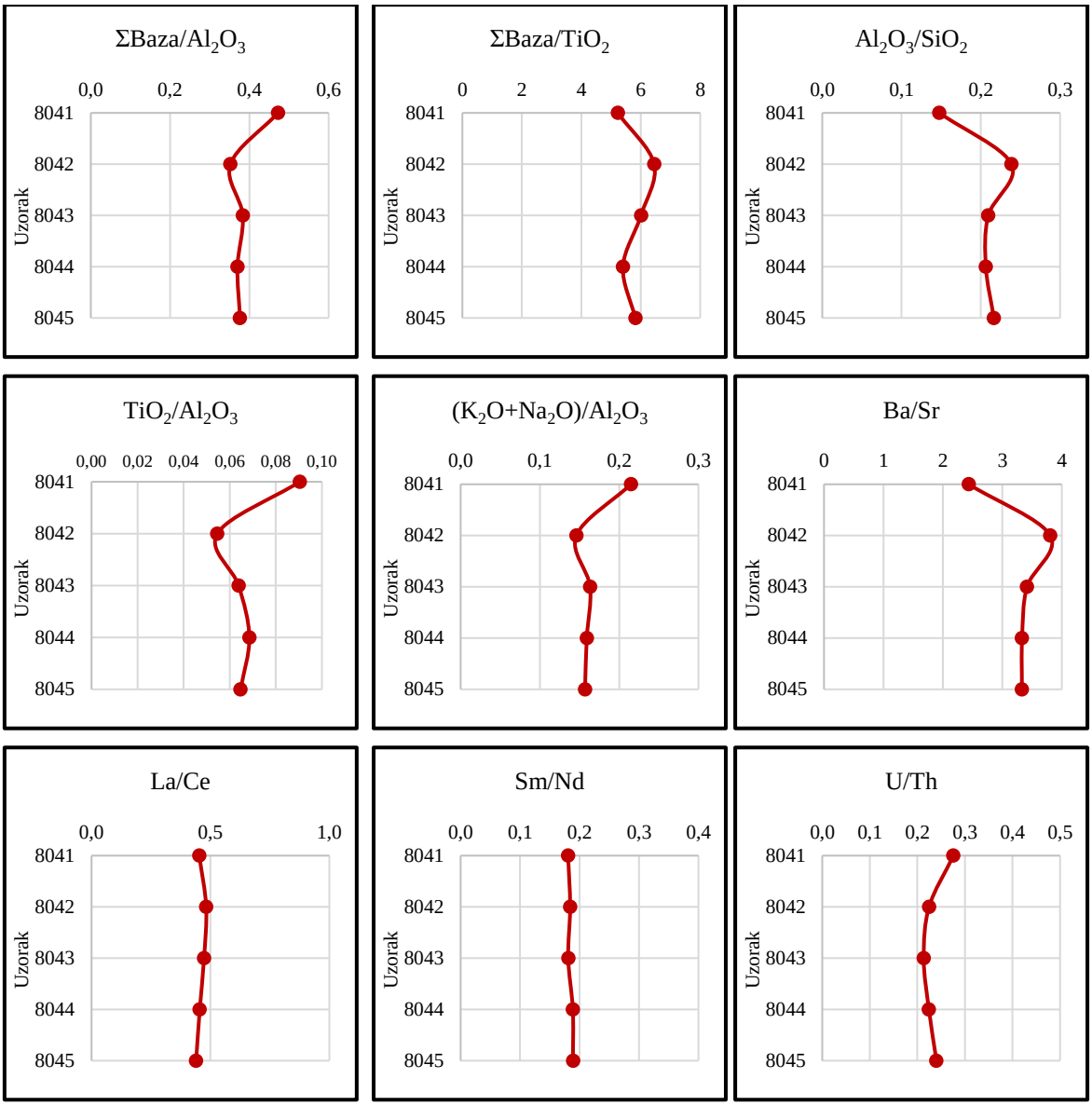
Od elemenata rijetkih zemalja (REE) najzastupljeniji su neodimij (Nd), lantan (La) i cerij (Ce), koji imaju tendenciju pada s dubinom (Slika 4.30.). Koncentracije Nd bliske su 50 ppm, koncentracije La iznose oko 60 ppm, dok su koncentracije Ce najviše i kreću se između 105 i 145 ppm. Ostali REE imaju niže koncentracije, koje se kreću između 0 i 15 ppm. Uočava se kako se u višim koncentracijama nalaze elementi lakih zemalja (LREE, engl. *Light Rare Earth Elements*) – Ce, La, Nd, Pr, nego elementi teških zemalja (HREE, engl. *Heavy Rare Earth Elements*).

4.11.1. Rezultati geokemijskih omjera

Tablica 4.17. i Slika 4.31. prikazuju rezultate određivanja geokemijskih omjera.

Tablica 4.17. Rezultati izračuna geokemijskih omjera. Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$).

Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**ΣBaza/Al_2O_3**	**ΣBaza/TiO_2**	**Al_2O_3/ SiO_2**
8041	0-20	0,47	5,23	0,15
8042	20-60	0,35	6,45	0,24
8043	60-100	0,38	6,01	0,21
8044	100-155	0,37	5,40	0,21
8045	155-225	0,38	5,82	0,22
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**TiO_2/Al_2O_3**	**(K_2O+Na_2O)/ Al_2O_3**	**Ba/Sr**
8041	0-20	0,09	0,21	2,43
8042	20-60	0,05	0,15	3,80
8043	60-100	0,06	0,16	3,41
8044	100-155	0,07	0,16	3,33
8045	155-225	0,06	0,16	3,33
Lab. br.	**Dubina uzorkovanja (cm)**	**La/Ce**	**Sm/Nd**	**U/Th**
8041	0-20	0,45	0,18	0,28
8042	20-60	0,48	0,18	0,22
8043	60-100	0,47	0,18	0,21
8044	100-155	0,46	0,19	0,22
8045	155-225	0,44	0,19	0,24



Slika 4.31. Distribucija geokemijskih omjera na profilu Terra Rosse. Objašnjenje kratica: ΣBaza – $CaO+MgO+Na_2O+K_2O$).

Omjer $\Sigma Baza/Al_2O_3$ koristi se za kvantifikaciju kemijskog trošenja paleotla. Manji omjer je pokazatelj jače hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Ovaj omjer se kreće u rasponu od 0,35 do 0,47. Najviši je na površini profila, nakon čega pada i gotovo je istovjetan do kraja profila, što znači da je hidroliza najslabija na površini, nakon čega je nešto jača do kraja profila.

Omjer $\Sigma Baza/TiO_2$ služi za kvantifikaciju ispiranja u paleotlima. Ovaj omjer na profilu se kreće između 5,23 i 6,45. Najniži je na površini profila, gdje je ispiranje baza jače, a najviši na dubini između 20 i 60 cm.

Omjer Al_2O_3/SiO_2 se smatra mjerom „glinovitosti“ jer se Al akumulira u glinovitim materijalima, dok Si ostaje u matičnom supstratu. Ovaj je omjer pouzdan indikator kemijskog trošenja, osobito hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Manji omjer odgovara manjem udjelu minerala glina. Na profilu se kreće između 0,15 i 0,24 te je najniži na površini, najviši na dubini između 20 i 60 cm, dok je na ostatku profila ujednačen.

Prema Sheldon i Tabor (2009) omjer TiO_2/Al_2O_3 je indikator stupnja acidifikacije i provenijencije jer sadržaj Ti varira u različitim stijenama, čak i ako je sadržaj Al relativno konstantan. Općenito, što je ishodišni materijal više mafičan, to je viši omjer TiO_2/Al_2O_3 (Maynard, 1992). Prema Stiles i Stensvold (2008) kod paleotala s ishodišnom sedimentnom stijenom je omjer Ti/Al <0,1, dok je kod paleotala s ishodišnom bazaltnom stijenom >0,2. Na profilu Terra Rosse omjer Ti/Al je vrlo malen, između 0,05 i 0,09, što potvrđuje njen razvoj iz sedimentne stijene.

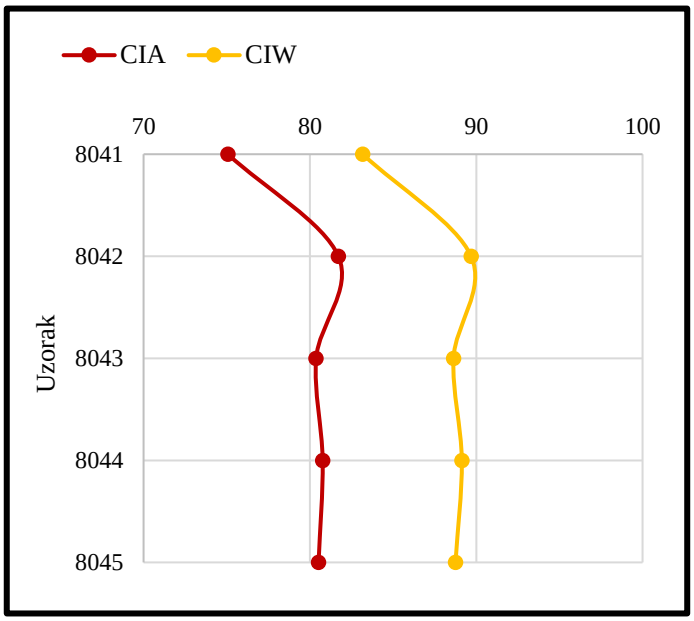
Omjer $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$ indikator je salinizacije, procesa kojim se inače mobilni elementi (K i Na) akumuliraju u obliku topivih soli u tlu ili paleotlu. Salinizacija je nepouzdan indikator pedogenetskih procesa zbog različitog ponašanja između K i Na tijekom pedogeneze. Kako bi se salinizacija sa sigurnošću potvrdila, trebaju postojati još neki indikatori procesa isušivanja, kao što su pedogenetske karbonatne nodule ili prisutnost evaporitnih minerala (Sheldon i Tabor, 2009). Omjer $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$ može ukazivati i na stupanj formiranja 1:1 minerala glina (kaolinit) u odnosu na 2:1 minerale glina (vermikulit, smektit, montmorillonit, illit), koji sadrže kalij i natrij. Manji omjer odgovara povećanju udjela 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina. Na profilu ovaj omjer varira od 0,15 do 0,21. Najviši je na površini, a najniži na dubini između 20 i 60 cm, dok je do kraja profila jednak i iznosi 0,16.

Kod elemenata u tragovima se najčešće koristi omjer Ba/Sr, koji kvantificira ispiranje tijekom trošenja. Sr je topljiviji od Ba pa više vrijednosti omjera predstavljaju intenzivnije ispiranje (Sheldon i Tabor, 2009). Omjer Ba/Sr na profilu se kreće u rasponu od 2,43 do 3,80 te je najniži na površini, a najviši na dubini između 20 i 60 cm. Omjeri La/Ce, Sm/Nd i U/Th koriste se kao indikatori za određivanje provenijencije, iz razloga što je topivost svih elemenata slična te se očekuje da su u uvjetima trošenja pri normalnim uvjetima ovi omjeri kroz profil tla konstantni (Sheldon, 2006).

Tablica 4.18. i Slika 4.32. prikazuju rezultate kemijskog indeksa alteracije (CIA) i kemijskog indeksa trošenja (CIW).

Tablica 4.18. Rezultati izračuna kemijskih indeksa. Objašnjenje kratica: CIA – kemijski indeks alteracije; CIW – kemijski indeks trošenja.

Lab. br.	CIA	CIW
8041	75,07	83,18
8042	81,71	89,69
8043	80,37	88,63
8044	80,77	89,13
8045	80,52	88,75



Slika 4.32. Distribucija kemijskog indeksa alteracije (CIA) i kemijskog indeksa trošenja (CIW) na profilu Terra Rosse.

Vrijednosti CIA na profilu kreću se između 75,07 i 81,71, dok su vrijednosti CIW nešto više, u rasponu od 83,18 i 89,69. Distribucija navedenih indeksa na profilu je ujednačena te se najniže vrijednosti nalaze na početku profila, dok najviše vrijednosti odgovaraju dubini između 20 i 60 cm. Zbog prisutnosti karbonata u svim uzorcima, indeksi CIA i CIW se u ovom slučaju ne mogu pouzdano koristiti.

5. RASPRAVA

Kod provođenja analiza, jedini parametar određen subjektivno je boja, dok su svi ostali parametri određeni prema odgovarajućim normama. Unatoč tome, boja je prvi vizualni pokazatelj koje minerale tlo sadrži, budući da određeni minerali tlu daju specifičnu boju. Tako goethit tlu daje žuto-smeđu boju, hematit crvenu, a ferihidrit crveno-smeđu (Cornell i Schwertmann, 2003). Iako svi navedeni minerali pripadaju skupini Fe-oksida ili hidroksida, svaki od njih se javlja u specifičnim uvjetima, zbog čega boja tla može biti važan indikator pedogenetskih uvjeta i okoliša. Rezultati određivanja boje na uzorcima Terra Rosse pokazali su da je na cijelom profilu boja žućkasto crvena (Tablica 4.2.). Ukoliko se rezultati određivanja boje uspoređuju s rezultatima mineraloške analize (Tablica 4.16.), koji pokazuju kako je u uzorcima prisutan hematit, dok goethit nije sa sigurnošću utvrđen, može se zaključiti kako je takva boja posljedica ranije navedenog procesa rubifikacije, odnosno formiranja hematita umjesto goethita. Prema Fedoroff (1997), rubifikacija se javlja pri površini tla, nakon čega se rubificirani materijal premješta prema dubini s česticama gline, zbog čega su čestice gline odgovorne za distribuciju crvene boje kroz cijeli profil tla. Brojni faktori, kao što su temperatura, aktivnost vode, pH i koncentracija aluminija, utječu na formiranje i omjere goethita i hematita u tlu. Više hematita, u odnosu na goethit, se formira u uvjetima tople i suhe klime (Schwertmann, 2018).

Vrijednosti pH tla određene su pomoću H_2O i KCl, odnosno određena je aktivna i potencijalna kiselost. Vrijednosti pH (H_2O) rastu s povećanjem dubine, a nalaze se između 6,65 i 6,95 (Tablica 4.3., Slika 4.2.). One ukazuju da je sredina tek blago kisela do neutralna. Vrijednosti pH (KCl) nemaju ujednačen trend i kreću se između 4,93 i 5,30 (Tablica 4.3., Slika 4.1.), što znači da je u tom slučaju tlo kiselo. Aktivna kiselost tla predstavlja kiselost na koju reagira rast biljke i kod koje koncentracija H^+ iona u otopini jako malo varira, u odnosu na potencijalnu kiselost (Tan, 1998). Kada je potencijalna kiselost u tlu visoka, što rezultira niskim pH, ona utječe na stanje tla i mnoge procese u njemu. U kiseloj sredini, suvišak H^+ iona aktivira ione aluminija koji blokiraju snabdijevanje biljke nutrijentima, odnosno fosforom (Thomson et al., 1993). Također, pri niskim pH, biodostupnost željeza, aluminija i mangana može biti vrlo visoka te može doseći razine otrovne za biljku (Liu et al., 2014).

Izmjerene količine karbonata su vrlo male i kreću se u rasponu između 0,51 i 3,43 mas. % (Tablica 4.4., Slika 4.3.). Generalno se može reći kako udio karbonata na profilu

raste s dubinom, a nagli rast količine karbonata na kraju profila je moguća posljedica utjecaja karbonatne podloge. Trend distribucije količine karbonata se može poistovjetiti s trendom rasta izmjenjivog kalcija po dubini (Tablica 4.6., Slika 4.6.), ali ne i s trendom CaO (Slika 4.26.). Količina karbonata utječe i na distribuciju pH (H_2O) na profilu (Tablica 4.3., Slika 4.2.). Pri površini, gdje je manji udio karbonata, pH je niži, dok s dubinom generalno vrijednosti oba parametra rastu, budući da ioni kalcija iz karbonata zamjenjuju H^+ i Al^{3+} ione od kojih potječe kiselost.

CEC tla općenito raste s povećanjem sadržaja minerala glina, oksida i humusa u tlu. Kod minerala glina, CEC ovisi o tipu gline i najviši je kod vermikulita i smektita, niži kod illita, a najniži kod kaolinita. Vrijednosti CEC-a kreću se između 18,37 i 24,52 meq/100 g i rastu s povećanjem dubine profila (Tablica 4.5., Slika 4.4.). Porast CEC-a s dubinom može se povezati s porastom udjela frakcije gline s dubinom (Tablica 4.14., Tablica 4.15.), ali i sa semikvantitativnom mineraloškom analizom (Tablica 4.16.). U uzorku 8041 (dubina od 0 do 20 cm) 14 Å minerali glina koji imaju najviši CEC (smektiti, vermikuliti, kloriti) nisu sa sigurnošću detektirani, dok su u ostalim uzorcima prisutni. To može biti uzrok najnižoj vrijednosti CEC-a na površini profila. Iako organska tvar (humus) općenito ima vrlo visok CEC (dva do pet puta viši od smektita te do 30 puta viši u odnosu na kaolinit), CEC Terra Rosse u ovom slučaju ne ovisi o njemu budući da je sadržaj humusa vrlo nizak te se smanjuje s dubinom (Tablica 4.8., Slika 4.12.).

Od izmjenjivih kationa, kroz cijeli profil je daleko najzastupljeniji kalcij, čije vrijednosti rastu s dubinom (Tablica 4.6., Slika 4.6.). Suprotan trend, odnosno pad s dubinom, pokazuju vrijednosti koncentracije magnezija (Tablica 4.6., Slika 4.5.). Vrijednosti koncentracije kalija rastu s dubinom, osim na dubini između 100 i 155 cm, gdje dolazi do odstupanja. Mjerenje sadržaja izmjenjivog natrija je pokazalo da on nije prisutan u uzorcima (Tablica 4.6., Slika 4.7.). Kemijska analiza ostalih oksida pokazuje kako ima najmanje Na_2O (Slika 4.26.), što potvrđuje činjenica da je izmjerena koncentracija izmjenjivog natrija ispod granice detekcije instrumenta (Tablica 4.6.), koja za natrij iznosi oko 0,25 ppm. Također se uočava povezanost CEC-a i pH zbog čega vrijednosti CEC-a prate rast pH (Tablica 4.3., Slika 4.2.). Kod nižih pH vrijednosti CEC-a su niže, budući da je dio mjesta na koja se vežu kationi okupirani H^+ i Al^{3+} ionima. Navedeno može potkrijepiti činjenica da je pH manji u sredini gdje je manja saturacija bazama, i obrnuto. Prema podacima prikazanim u Tablica 5.1, vidljivo je kako poveznica između pH i BS funkcionira samo kod uzoraka s najnižim i najvišim pH (H_2O) (uzorci 8041 i 8045). Vrijednost pH (H_2O) najniža je na dubini između

0 i 20 cm (uzorak 8041) i iznosi 6,65, dok saturacija bazama iznosi 91,56 %, što znači da je 8,44 % slobodnih mjesta okupirano H^+ i Al^{3+} ionima od kojih potječe kiselost. Najviša vrijednost pH (H_2O) je 6,95, a određena je na dubini između 155 i 225 cm (uzorak 8045), dok saturacija bazama iznosi 98,49 %, prema čemu je tek 1,51 % slobodnih mjesta okupirano H^+ i Al^{3+} ionima. U slučaju uzoraka 8042, 8043 i 8044 se poveznica BS i CEC nije pokazala pouzdanom, budući da je suma izmjenjivih kationa veća od CEC-a te je BS u rasponu od 103,12% do 104,20%.

Tablica 5.1. Usporedba BS i pH (H_2O). Objašnjenje kratica: ΣCa, K, Mg, Na – suma koncentracija izmjenjivih kationa (Ca, K, Mg i Na); CEC – kapacitet kationske zamjene; BS – saturacija bazama.

Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	BS (%)	pH (H_2O)
8041	0-20	91,56	6,65
8042	20-60	104,20	6,67
8043	60-100	103,28	6,78
8044	100-155	103,12	6,81
8045	155-225	98,49	6,95

Rezultati određivanja kapaciteta za vodu pokazuju kako tlo ima mali do srednji kapacitet za vodu te su njegove vrijednosti na profilu gotovo ujednačene (Tablica 4.8., Slika 4.8.). Kapacitet tla za zrak na profilu je neujednačen – na površini profila je on visok, zatim postaje mali, a na kraju profila je dobar (Tablica 4.8., Slika 4.8.). Prema vrijednostima poroziteta, istraživana Terra Rossa definirana je kao porozno tlo (Tablica 4.8., Slika 4.9). Gustoća čvrstih čestica je ujednačena kroz cijeli profil i kreće se oko 2,6 vol. %. Volumna gustoća je na površini profila niska, dok dublje prelazi u srednju (Tablica 4.8., Slika 4.10.). Strukturni agregati su na površini profila dosta stabilni, no s dubinom stabilnost pada te je određeno da su malo stabilni (Tablica 4.8., Slika 4.11.). Prema sadržaju humusa, istraživana Terra Rossa je slabo humozna, a sadržaj humusa pada s povećanjem dubine (Tablica 4.8., Slika 4.12.).

Usporedbom koncentracija Fe i Mn dobivenih nakon tretiranja DCB-om i oksalatom, može se zaključiti kako na čitavom profilu dominira ditionit topivo željezo (Fe_d), dok su koncentracije oksalat topivog željeza (Fe_o) gotovo 10 puta niže (Tablica 4.9. – Tablica 4.12., Slika 4.13. i Slika 4.14.). Najviše koncentracije Fe_d su na dubini između 20 i 60 cm, Fe_o na dubini između 60 i 100 cm, a njihove najniže koncentracije su na površini profila. Sadržaj

Fe_d je vrlo sličan sadržaju Fe_d u uzorcima istarske Terra Rosse koje su analizirali Durn et al. (1999). Dok je prosječan sadržaj Fe_d u 40 uzoraka Terra Rosse 3,68 mas. % (± 0,28) (Durn et al., 1999), u uzorcima analiziranima u ovom radu prosječan sadržaj Fe_d iznosi 3,8 mas. % (± 0,5). Navedeni se rezultati također podudaraju s prosječnim sadržajem Fe_d u 45 uzoraka Terra Rosse s područja cijelog svijeta koje su analizirali Boero i Schwertmann (1989), u kojima on iznosi 3,5 mas. % (± 0,3). Prosječan sadržaj Fe oksida i hidroksida topivih u oksalatu (Fe_o) od 0,38 mas. % gotovo je jednak prosječnom sadržaju Fe_o od 0,39 mas. % dobivenom pri analizi uzoraka istarske Terra Rosse (Durn et al., 2001). Omjer Fe_o/Fe_d se kreće oko 0,1 tež. % i smanjuje se s dubinom (Slika 4.15.). Iz tog razloga se može zaključiti kako se s dubinom povećava udio dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida, odnosno hematita, budući da mineraloška semikvantitativna analiza pokazuje kako goethit nije sa sigurnošću određen (Tablica 4.16.). Također, u toplim i suhim uvjetima ferihidrit (slabokristalizirani Fe oksihidroksid) prelazi u hematit umjesto u goethit, budući da nastanak hematita preferira dehidraciju ferihidrita, a ne njegovo otapanje kao goethit (Schwertmann, 2018). Distribucija udjela čestica gline na profilu dobivena pipetnom metodom (Tablica 4.13.) istovjetna je s distribucijom koncentracija dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida – tamo gdje ima najviše čestica gline, ima i najviše dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida te obrnuto. Ova činjenica može ukazivati na poveznicu između Fe oksida i frakcije gline, odnosno da dolazi do ispiranja Fe oksida skupa s česticama gline, što su uočili Durn et al. (2001) pri istraživanju distribucije Fe oksida u Terra Rossi na području Istre.

Distribucija ditionit (Mn_d) i oksalat topivog mangana (Mn_o) na profilu (Tablica 4.10. i Tablica 4.12., Slika 4.14.) ima obrnut trend od distribucije trendova željeza – najniže koncentracije Mn_d su na dubini između 20 i 60 cm, a Mn_o na dubini između 60 i 100 cm, što odgovara dubinama na kojima ima najviše željeza. Najviše koncentracije Mn_d i Mn_o su na površini, tamo gdje ima najmanje željeza. Omjer Mn_o/Mn_d je najveći na dnu profila, što znači da tamo ima najmanje dobrokristaliziranih Mn oksida i hidroksida, a najmanji na dubini između 60 i 100 cm (Slika 4.15).

Pomoću podataka o ditionit i oksalat topivom željezu i manganu te podataka o ukupnom željezu i manganu, određeni su omjeri Fe_d/Fe_t, Fe_o/Fe_t, Mn_d/Mn_t i Mn_o/Mn_t (Slika 4.16. i Slika 4.17.). Srednja vrijednost omjera Fe_d/Fe_t, koji se koristi kao indeks trošenja, iznosi 0,73 tež. %, a vrijednosti su bliske kroz čitav profil tla. Dobivena srednja vrijednost omjera Fe_d/Fe_t slična je srednjoj vrijednosti od 0,7 tež. % koju su za uzorke istarske Terra Rosse dobili Durn et al. (1999). Takve visoke vrijednosti omjera Fe_d/Fe_t pokazatelji su

prilično visokog stupnja trošenja primarnih silikata koji sadržavaju Fe, dok relativno ujednačene vrijednosti omjera na profilu ukazuju na vezu između Fe_d i Fe_t u Terra Rossi (Durn et al., 2001). Srednja vrijednost omjera Fe_o/Fe_t iznosi 0,073 tež. %, a kroz profil su vrijednosti vrlo slične. Srednja vrijednost omjera Mn_d/Mn_t iznosi 0,64 tež. %, dok je srednja vrijednost omjera Mn_o/Mn_t nešto niža i iznosi 0,54 tež. %.

Laserskom difrakcijom na uzorcima dobiven je granulometrijski sastav izražen u volumnim postotcima (Tablica 4.14., Slika 4.18.). Ovaj način mjerenja pokazao je kako je u svim uzorcima dominantno zastupljena frakcija silta, koje najviše ima na površini profila. Najmanje je zastupljena frakcija pijeska, koje najviše ima pri površini profila, dok je na najvećim dubinama gotovo nema. Frakcija gline se u najvećoj količini javlja na kraju profila. U svim uzorcima je najzastupljenije čestice veličine od 0,5 do 100 μm (Slika 4.19. – Slika 4.23.).

Određivanje granulometrijskog sastava mokrim sijanjem i pipetnom metodom dalo je nešto drugačije rezultate te su oni izraženi u masenim postotcima (Tablica 4.15., Slika 4.24., Prilog 1.). U svim uzorcima, osim u uzorku 8041, najzastupljenija je frakcija gline, dok je u uzorku 8041 to frakcija silta. Udio frakcije gline na profilu generalno raste s dubinom. U uzorcima frakcije pijeska gotovo nema. U svakom uzorku dominira veličina čestica manja od 32 μm (Prilog 2. – Prilog 6.). Rezultati granulometrijske analize koju su na uzorcima istarske Terra Rosse proveli Durn et al. (1999) pokazali su glinu i silt kao dominantne frakcije, dok frakcija pijeska čini manje od 4 mas. %. Stoga se može reći kako se granulometrijska analiza mokrim sijanjem i pipetnom metodom na uzorcima Terra Rosse iz kamenoloma Kanfanar podudara s rezultatima koje su dobili Durn et al. (1999).

Rendgenska difrakcijska analiza pokazala je kvarc kao dominantan mineral u svim uzorcima (Tablica 4.16.). Osim njega, svi uzorci sadržavaju kalijeve feldspate, plagioklase, tinjčasti materijal (muskovit, illit te illit s manjom količinom interstratifikacija), hematit te kaolinit. 14 Å mineral/i glina (smektiti i/ili vermikuliti i/ili kloriti) prisutni su u svim uzorcima, osim u uzorku 8041 (dubina od 0 do 20 cm), gdje njihova prisutnost nije utvrđena sa sigurnošću. Sa sigurnošću također nije utvrđena prisutnost goethita i mješanoslojnih minerala glina. Durn et al. (1999) svojim su analizama uzoraka istarske Terra Rosse pokazali kako se ona sastoji od kvarca, plagioklasa, kalijevih feldspata, tinjčastih minerala, kaolinita, klorita, vermikulita, smektita, mješanoslojnih minerala glina, hematita, goethita te amorfne komponente, što uglavnom odgovara mineraloškom sastavu dobivenom analizom uzoraka

Terra Rosse iz kamenoloma Kanfanar. Razlika je u tome što su Durn et al. (1999) sa sigurnošću zaključili prisutnost klorita, vermikulita i smektita, dok je za potrebe ovog rada određena prisutnost 14 Å minerala glina, no ne zna se točno kojeg od navedenih, niti u kojoj količini. Osim toga, u Terra Rossi iz kamenoloma Kanfanar nije sa sigurnošću utvrđena prisutnost minerala goethita i mješanoslojnih minerala glina. Prema usporedbi dobivenih rezultata mineraloških analiza Terra Rosse i netopivog ostatka vapnenaca i dolomita, Durn et al. (1999) zaključili su kako Terra Rossa nije u potpunosti mogla nastati otapanjem karbonatne stijene, već da postoji donos vanjskog materijala. Gurhan Yalcin i Ilhan (2008) su istraživanjem Terra Rosse u Turskoj došli do zaključka da je ona primarno nastala alteracijom i trošenjem karbonatnih stijena, no silikati (kvarc, muskovit, minerali glina) kao dominantna mineralna faza ukazuju kako vapnenci nisu jedini ishodišni materijal, već je postojao utjecaj materijala deriviranog iz pelitnih stijena (škriljavaca i šejlova).

Kemijskom analizom određene su koncentracije glavnih oksida, ostalih oksida, elemenata u tragovima i REE (elemenata rijetkih zemalja). Od glavnih oksida najzastupljeniji je SiO_2 (Slika 4.25.), što potvrđuju rezultati mineraloške analize i činjenica da je kvarc dominantan mineral (Tablica 4.16.). Najmanje je zastupljen Fe_2O_3, čiji je udio kroz profil ujednačen. Od ostalih glavnih oksida, čiji su udjeli manji od udjela navedenih glavnih oksida, dominantan je K_2O, što potvrđuje prisutnost kalijevih feldspata i tinjčastog materijala u svim uzorcima, dok najmanje ima Na_2O (Slika 4.26.). Trend kretanja Al_2O_3 i Fe_2O_3 te SiO_2 i Na_2O odgovaraju trendu kretanja frakcije gline na profilu – tamo gdje dolazi do povećanja Al_2O_3 i Fe_2O_3 te do smanjenja SiO_2 i Na_2O, dolazi i do povećanja frakcije gline (Tablica 4.15.). Slično su uočili Durn et al. (2006) kod istraživanja Terra Rosse na području Novigrada u zapadnoj Istri, gdje su uočili kako trendovi povećanja Al_2O_3 i Fe_2O_3 te smanjenja SiO_2 i Na_2O s dubinom odgovaraju povećanju frakcije gline s dubinom.

Od elemenata u tragovima najzastupljeniji je Zr, a uz njega Ba, dok najmanje ima W, U i Be (Slika 4.27. – Slika 4.29.). Od REE je najzastupljeniji Ce te uz njega Nd i La, dok se svi ostali nalaze u vrlo malim koncentracijama (Slika 4.30.). Uočava se i zastupljenost elemenata lakih zemalja (LREE), odnosno Ce, La, Nd i Pr, u odnosu na elemente teških zemalja (HREE). Ukupni sadržaj REE u Terra Rossi potječe od netopivog ostatka ishodišne stijene i različitih vanjskih materijala koji su doprinijeli nastanku Terra Rosse (npr. les, fliš, boksiti). Oni su izmijenjeni procesima trošenja koji karakteriziraju specifičan pedookoliš u kojem je Terra Rossa formirana i koji preferira obogaćenje LREE, što su zaključili Durn et

al. (2015) pri istraživanju geokemijskih značajki tala tipa Terra Rosse u Istri formiranih na čistim krednim vapnencima.

Geokemijski omjeri dobiveni su iz podataka kemijske analize. Oni su važni jer daju uvid u pedogenetske procese, intenzitet trošenja i provenijenciju materijala, čime se dobiva detaljnija informacija o zbivanjima unutar tala. Omjeri $\Sigma Baza/Al_2O_3$ i Ba/Sr indikatori su kemijskog trošenja, odnosno hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Manji $\Sigma Baza/Al_2O_3$ i veći Ba/Sr omjer pokazatelji su jače hidrolize. Prema tome, na profilu je hidroliza najintenzivnija na dubini između 20 i 60 cm (uzorak 8042), a najslabija na površini (uzorak 8041), dok je na ostatku profila ujednačena (Slika 4.31.).

Omjer $\Sigma Baza/TiO_2$ indikator je ispiranja te njegove manje vrijednosti ukazuju na jače ispiranje. Bazni kationi (Ca, Mg, Na, K) bi trošenjem pri normalnim pH uvjetima trebali biti izlučeni, a Ti bi se trebao akumulirati (Sheldon i Tabor, 2009). Stoga je prema rezultatima ispiranje baza najintenzivnije na površini profila, a najslabije na dubini između 20 i 60 cm te nastavlja varirati s dubinom (Slika 4.31.). Ipak, ovaj omjer je potrebno koristiti s oprezom kod ishodišnih stijena siromašnih Ti (kao što su sedimentne stijene) budući da se mogu dobiti velike razlike u pedogenezi u odnosu na ishodišnu stijenu, zbog čega ga je bolje koristiti kod paleotala nastalih iz magmatskih ili metamorfnih stijena, a ne kod paleotala razvijenih na vapnencu ili kvarcom bogatoj stijeni (Sheldon i Tabor, 2009).

Omjer Al_2O_3/SiO_2 je mjera „glinovitosti“ te manji omjer ukazuje na manji udio minerala glina (Sheldon i Tabor, 2009). Na površini profila je vrijednost ovog omjera najniža, dok je najviša na dubini između 20 i 60 cm (Slika 4.31). Ako se usporedi s podatcima o udjelu frakcije gline dobivenim pipetnom metodom (Tablica 4.15., Slika 4.24.), može se vidjeti kako se poklapaju, budući da je frakcija gline najmanje zastupljena na površini profila, a najviše na dubini između 20 i 60 cm.

Pomoću omjera TiO_2/Al_2O_3 može se odrediti stupanj acidifikacije, odnosno provenijencija materijala (Sheldon i Tabor, 2009). Omjer TiO_2/Al_2O_3 je nizak (<0,1) kroz cijeli profil (Slika 4.31.), zbog čega se može zaključiti kako je ishodišna stijena za nastanak Terra Rosse bila sedimentna stijena. Također, Durn et al. (2018) su zaključili kako se omjer TiO_2/Al_2O_3 može koristiti kao indikator provenijencije poligenetskih tala formiranih na lesu.

Omjer $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$ pokazatelj je salinizacije koja je nepouzdan indikator pedogenetskih procesa zbog različitog ponašanja K i Na tijekom pedogeneze (Sheldon i

Tabor, 2009), zbog čega ona nije korištena pri interpretaciji. Omjer $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$ također ukazuje na stupanj formiranja 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina. Prema vrijednostima omjera (Tablica 4.17., Slika 4.31.) je zaključeno kako je najmanje 1:1 minerala glina formirano na površini profila, a najmanje na dubini između 20 i 60 cm. Prema Fedoroff (1997), nastanak 2:1 minerala glina nije specifično svojstvo za crvena mediteranska tla, već kaolinska skupina minerala (1:1 minerali glina) čini glavne pedogenetske mineralne faze u tlima tipa Terra Rosse u Istri (Durn, 1996; Durn et al., 1999).

Omjeri La/Ce, Sm/Nd i U/Th indikatori su provenijencije (Sheldon, 2006) te njihov ujednačen trend kroz profil dokazuje istu provenijenciju Terra Rosse na cijelom profilu (Tablica 4.17., Slika 4.31.).

Pomoću rezultata kemijske analize određena su još dva indikatora trošenja – kemijski indeks alteracije (CIA) i kemijski indeks trošenja (CIW) (Tablica 4.18., Slika 4.32.). Kako se povećava udio gline, a s njima i udio Al, udjeli Ca, K i Na se snižavaju, što dovodi do viših vrijednosti CIA. Vrijednosti CIA se kod ishodišnih sedimentih stijena koje su već bogate mineralima glina kreću između 60 i 70, a trošenjem ta vrijednost još više raste (Sheldon i Tabor, 2009). Budući da se vrijednosti CIA kod analiziranih uzoraka Terra Rose kreću između 75,07 i 81,71 moglo bi se zaključiti je ishodišna stijena bila sedimentna stijena. Vrijednosti CIW su nešto više zbog naknadnog ulaska kalija u sustav nakon pedogeneze, no i dalje su bliske vrijednostima CIA. Visoke vrijednosti CIA i CIW ukazuju na intenzivno trošenje. U ovom slučaju, zbog prisutnosti karbonata u svim uzorcima, vrijednosti CIA i CIW nisu pouzdane.

Feng i Zhu (2009) tvrde kako je vjerojatno da su tla tipa Terra Rosse u različitim dijelovima svijeta različito formirana te da postanak Terra Rosse ne mora uvijek biti povezan s karbonatnim stijenama u podini, što je rezultiralo različitim mišljenjima o izvorišnom materijalu i postanku. Feng i Zhu (2009) svojim su istraživanjem Terra Rosse na području Tibetanskog platoa dokazali postojanje čak tri ishodišna materijala za njen postanak: podinski vapnenac, krovinski crveni pjeskoviti vapnenac i okolne vapnenačke breče. Moresi i Mongelli (1988) tvrde kako je ishodišni materijal za Terra Rossu na Apulijskoj karbonatnoj platformi prerađeni netopivi ostatak podinskih krednih vapnenaca, a razliku u kemijskom sastavu Terra Rosse i podinskih vapnenaca objasnili su kemijskim trošenjem illita u kaolinit te obogaćenjem SiO_2 organskog porijekla. Na temelju istraživanja crvenog paleotla i litificiranih materijala nalik Terra Rossi na otoku Susku, Durn et al. (2018) su zaključili kako

je takav materijal formiran kao rezultat erozije boksita i ostalih tala smještenih na vapnencima. Osim toga, smatraju kako je ishodišni materijal za Terra Rossu u šupljinama krednih vapnenaca upravo taj vapnenac uz utjecaj eolskog materijala, što je u suglasnosti s modelom kojeg su predložili Durn et al. (2007). Navedenim modelom tvrde da je u nekim izoliranim krškim terenima Terra Rossa u potpunosti formirana samo iz netopivog ostatka vapnenaca i dolomita, ali uglavnom sadržava i vanjski materijal donesen na karbonatni teren različitim mehanizmima transporta, a za istarku Terra Rossu najveću količinu vanjskog materijala predstavljaju eolska prašina i fliš te uz njih srednjepleistocenski les, tefra i prerađeni boksiti. Merino i Banerjee (2008) i Banerjee i Merino (2011) predložili su novi model postanka Terra Rosse, prema kojem ona nastaje zamjenom vapnenca autigenom glinom na uskoj reakcijskoj fronti, čime su također objasnili povezanost Terra Rosse i krša.

Kako bi se bolje razumio mehanizam formiranja Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar, potrebno je provesti dodatna mineraloška i mikromorfološka istraživanja profila. Prema istraživanjima prikazanim u ovom radu se može svakako zaključiti kako je Terra Rossa u kamenolomu Kanfanar poligenetski materijal razvijen kao rezultat procesa koje kod formiranja istarske Terra Rosse navodi Durn (2003): (1) dekalcifikacije, (2) rubifikacije i (3) bisialitizacije (formiranja 2:1 minerala glina) i/ili monosialitizacije (formiranja 1:1 minerala glina).

6. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog diplomskog rada objedinjene su brojne laboratorijske analize napravljene na uzorcima profila Terra Rose iz kamenoloma Kanfanar, koja je razvijena na svijetlosmeđem onkolitnom vapnencu gornjokredne starosti (*Istarski žuti*). Terra Rossa na području kamenoloma Kanfanar je tlo crvene boje, koja potječe od minerala hematita. Ukupni mineraloški sastav istraživane Terra Rosse, osim hematitom, predstavljen je i dominantnim kvarcom te kalijevim feldspatima, plagioklasima, tinjčastim materijalom, kaolinitom i 14 Å mineralom/mineralima glina. Goethit i mješanoslojni minerali glina nisu utvrđeni sa sigurnošću.

Granulometrijska analiza pomoću laserske difrakcije pokazala je kako na cijelom profilu dominira frakcija silta, dok je granulometrijska analiza sijanjem i pipetnom metodom pokazala da je na profilu najzastupljenija frakcija gline, osim na površini. Ipak, obje analize podudaraju se u tome što pokazuju kako je najmanje zastupljena frakcija pijeska te da udio gline generalno raste s dubinom.

Fizikalne analize pokazale su kako je Terra Rossa na području kamenoloma Kanfanar porozno i slabo humozno tlo, s malim do srednjim kapacitetom za vodu, niskom do srednjom volumnom gustoćom i strukturnim agregatima koji su na površini stabilni, dok im s dubinom stabilnost pada.

Određivanjem pH, što se tiče aktivne kiselosti, Terra Rossa je neutralna, dok prema potencijalnoj kiselosti predstavlja kiselu sredinu. Kapacitet kationske zamjene je visok i njegov trend prati trend vrijednosti pH (H_2O). Također se može vidjeti poveznica između CEC-a i udjela gline u Terra Rossi koji generalno raste s dubinom, kao i CEC. CEC se može korelirati i s mineraloškom analizom – uzorak 8041 u kojem nisu sa sigurnošću određeni 14 Å minerali glina (vermikuliti i/ili smektiti i/ili kloriti) ima najniži CEC, što može značiti da tih minerala nema ili se javljaju u vrlo malim količinama. Može se zaključiti kako humus (organska tvar) ne utječe na CEC Terra Rosse, budući da ga ima vrlo malo i da s dubinom njegov sadržaj sve više pada.

U analiziranom profilu prevladavaju dobrokristalizirani Fe oksidi i hidroksidi, a mineraloška analiza pokazuje kako je to najvjerojatnije hematit. Njihov trend također prati trend udjela frakcije glina, stoga se može zaključiti kako su najviše vezani uz frakciju glina te dolazi do njihovog zajedničkog ispiranja s površine prema dubini. Omjer Fe_d/Fe_t indicira

visoki stupanj trošenja primarnih silikata bogatih Fe. Trend distribucije Fe oksida i hidroksida obrnut je od trenda distribucije Mn oksida i hidroksida.

Kemijske analize pokazale su kako je dominantan glavni oksid SiO_2, što je u skladu s mineraloškom analizom, dok najmanje ima Fe_2O_3. Od ostalih oksida najzastupljeniji je K_2O, dok su koncentracije Na_2O najniže. Trendovi rasta Al_2O_3 i Fe_2O_3 te trendovi pada SiO_2 i Na_2O povezani su uz trend rasta masenog udjela frakcije gline, što je već uočeno na Terra Rossi s područja zapadne Istre (Durn et al., 2006). Cirkonij je element u tragovima s najvišim koncentracijama kroz profil, dok najmanje ima berilija. Od REE najzastupljeniji su cerij te neodimij i lantan, dok su koncentracije ostalih vrlo niske.

Proces hidrolize najintenzivniji je na dubini između 20 i 60 cm, a najslabiji na dubini između 0 i 20 cm. Ispiranje baza je najjače izraženo na površini profila, dok je najslabije na dubini između 20 i 60 cm. Mjera glinovitosti najveća je na dubini između 20 i 60 cm, a najmanja na površini profila, što je potvrđeno i rezultatima pipetne metode. Rezultati omjera TiO_2/Al_2O_3, CIA i CIW ukazuju na to kako je ishodišna stijena za nastanak Terra Rosse sedimentna stijena, dok visoke vrijednosti CIA i CIW ukazuju na intenzivno trošenje, ali oni zbog prisutnosti karbonata u uzorku nisu pouzdani. Omjeri La/Ce, Sm/Nd i U/Th ujednačeni su kroz čitav profil, što predstavlja dokaz o istoj provenijenciji cijelog profila.

Dobiveni rezultati podudaraju se s dosadašnjim istraživanjima istarskih Terra Rossa te su pridonijeli još boljem shvaćanju pedogenetskih procesa koji su djelovali na formiranje Terra Rosse na području kamenoloma Kanfanar. Detaljnijim mineraloškim i mikromorfološkim istraživanjima profila Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar dobiti će se detaljnije informacije o postanku navedenog tla.

7. LITERATURA

Altay, I., (1997): Red Mediterranean soils in some karstic regions of Taurus mountains, Turkey. Catena 28, 247–260.

Atteberg, A. (1905): Die Rationelle Klassifikation der Sande und Kiese. Chemiker-Zeitung, 15.

Banerjee, A. i Merino, E. (2011): Terra Rossa genesis by replacement of limestone by kaolinite. III. Dynamic quantitative model. J. Geol. 119, 259–274.

Bárdossy, Gy. i Dercourt, J. (1990): Les gisements des bauxites Tethysiennes (Mediterranée, Proche et Moyen Orient): cadre paléogeographique et controls genetiques. Bull. Soc. Geol. France 8 (4/6), 869−888.

Bašić, F. (2013): The Soils of Croatia. World Soils Book Series. Springer, Dordrecht.

Boero, V., Schwertmann, U. (1989): Iron oxide mineralogy of Terra Rossa and its genetic Implications. Geoderma 44, 319–327.

Bronger, A. i Bruhn-Lobin, N. (1997): Paleopedology of terrae rossae-rhodoxeralfs from Quaternary calcarenites in NW Morocco. Catena 28, 279–295.

Cornell, R.M. i Schwertmann, U. (2003): The Iron Oxides, 2nd edn. Weinheim: Wiley-VCH, 664 pp.

Cotman, I. (2019): Kanfanar, kamenolom. Istarska enciklopedija. (URL: https://www.istrapedia.hr/en/natuknice/3451/kanfanar-kamenolom, pristupljeno: 24. listopada 2021.)

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

Dalla Vecchia, F. M., Vlahović, I., Posocco, L., Tarlao, A. i Tentor, M:. (2002): Late Barremian and Late Albian (Early Cretaceous) dinosaur track sites in the Main Brioni/Brijun Island (SW Istria, Croatia). Natura Nascosta, 25, 1–36, Monfalcone.

Dini, M., Tunis, G. i Venturini, S. (1998): Continental, brackish and marine carbonates from the Lower Cretaceous of Kolone-Barbariga (Istria, Croatia): stratigraphy, sedimentology and geochemistry. Palaeogeogr., Palaeoclirnat., Palaeoecol., 140, 245–269.

Dragičević, I. i Velić, I. (2002): The northeastern margin of the Adriatic Carbonate Platform. Geol. Croat. 55/2, 185–232, Zagreb.

Durn, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka Terra Rosse Istre. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

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

Durn, G., Aljinović, D., Crnjaković, M. i Lugović, B. (2007): Heavy and Light Mineral Fractions Indicate Polygenesis of Extensive Terra Rossa Soils in Istria, Croatia. U: Developments in Sedimentology, Elsevier B. V., Vol. 58, 701737.

Durn, G., Ottner, F. i Slovenec, D. (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of Terra Rossa in Istria, Croatia. Geoderma, 91, 125–150.

Durn, G., Ottner, F., Mindszenty, A., Tišljar, J. i Mileusnić, M. (2006): Clay mineralogy of bauxites and palaeosols in Istria formed during regional subaerial exposures of the Adriatic Carbonate Platform. U: Vlahović, I., Tibljaš, D. & Durn, G. (ur.) Field trip guidebook / 3rd Mid-European Clay Conference - MECC 06. Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering : Faculty of Science, str. 3-30.

Durn, G., Ottner, F., Tišljar, J., Mindszenty, A. i Barudžija, U. (2003): Regional subaerial unconformities in shallow-marine carbonate sequences of Istria: sedimentology, mineralogy, geochemistry and micromorphology of associated bauxites, palaeosols and pedo-sedimentary complexes. U: Vlahović, I., Tišljar, J. (ur.), Evolution of Depositional Environments from the Paleozoic to the Quaternary in the Karst Dinarides and the Pannonian Basin. 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Opatija, September 17–19, 2003, Field Trip Guidebook, 207–254.

Durn, G., Slovenec, D. i Čović, M. (2001): Distribution of Iron and Manganese in Terra Rossa from Istria and its Genetic Implications. Geologia Croatica, 54 (1), 27-36.

Durn, G., Stummeyer, J., Ottner, F. i Gaurina Međimurec, N. (2015): Mineralogy and geochemistry of soils/paleosols formed in contrasting pedoenvironments (oxidizing vs. reducing) on pure cretaceous limestones in Istria, Croatia. U: Prooceedings of International applied geochemistry symposium.

Durn, G., Wacha, L., Bartolin, M., Rolf, C., Frechen, M., Tsukamoto, S., Tadej, N., Husnjak, S., Li, Y. i Rubinić, V. (2018): Provenance and formation of the red palaeosol and lithified Terra Rossa-like infillings on the Island of Susak: A high-resolution and chronological approach. Quat. Int. 494, 105–129.

Fanning, D.S. i Fanning, M.C.B. (1989): Soil, morphology, genesis, and classification. John Wiley & Sons, New York, 395 p.

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.

Fedoroff, N. (1997): Clay illuviation in Red Mediterraneansoils. Catena, 26, 171–189.

Feng, J-L. i Zhu, L-P. (2009): Origin of Terra Rossa on Amdo North Mountain on the Tibetan plateau, China: Evidence from quartz, Soil Science and Plant Nutrition, 55(3), 407-420

Filipčić, A. (1992): Klima Hrvatske, Geografski horizont, 38–2.

Filipčić, A. (1998): Klimatska regionalizacija Hrvatske po Köppenu za standardno razdoblje 1961.-1990. u odnosu na razdoblje 1931.-1960., Acta Geographica Croatica, 34, 1–15.

Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M. i Patarčić, M. (2003): Digitalna godišnja oborinska karta Hrvatske. Hrvatski meteorološki časopis, 38, 21–33.

Gogala, M. (1975): Sledi iz davnine na jugu Istre. Proteus, 37, 229–232, Ljubljana.

Google Earth Pro, 2021

Gračanin M. (1945): Mali pedološki praktikum, Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb.

Gračanin M. (1947): Pedologija II-Fiziografija tla, Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb.

Gradimo.hr (2021): Istraski žuti kamen. (URL: https://www.gradimo.hr/ostalo/istarski-zuti-kamen/, pristupljeno: 24. listopada 2021.)

Grandić, S., Boromisa-Balaš, E., Šušterčić, M. i Kolbah, S. (1999): Hydrocarbon possibilities in the eastern Adriatic slope zone of Croatian offshore area. Nafta 50/2, 51–73, Zagreb.

Gulam, V. (2012): Erozija ogolina u flišu središnje Istre. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Gurhan Yalcin, M. i Ilhan, S. (2008): Major and trace element geochemistry of Terra Rossa soil in the Kucukkoras region, Karaman, Turkey. Geochem. Int. 46, 1038–1054.

Gušić, I. i Jelaska, V. (1993): Upper Cenomanian-Lower Turonian sea-level rise and its consequences on the Adriatic-Dinaric carbonate platform. Geol. Rundsch., 82, 676–686.

Handy, M.R., Schmid, S.M., Bousquet, R., Kissling, E. i Bernoulli, D. (2010): Recoiling plate-tectonic reconstructions of Alpine Tethys with the geological-geophysical record of spreading and subduction in the Alps. Earth-Science Reviews 102(3), 121–158.

Hazelton P. i Murphy B. (2007): Interpreting soil test results, National Libary of Australia.

Head, K.H. (1992): Manual of Soil Laboratory Testing. Pentech press, London, 416 p.

Horvat, V. (2014). Mineraloške, geokemijske i mikromorfološke karakteristike krednog paleotla u kamenolomu Tri jezerca. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

HRN ISO 10390 (2005): Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390:2005).

HRN ISO 112600 (2004): Kakvoća tla – Određivanje efektivnog kapaciteta izmjene kationa i saturacije bazama koristeći otopinu barijevog klorida (ISO 112600:2004).

HRN ISO 11272 (2004): Kakvoća tla – Određivanje volumne gustoće suhog tla (ISO 11272:1998).

HRN ISO 11465 (2004): Kakvoća tla – Određivanje suhe tvari i sadržaja vode na osnovi mase – Gravimetrijska metoda (ISO 11465:1993+Cor 1:1994).

HRN ISO 11508 (2004): Kakvoća tla – Određivanje gustoće čvrstih čestica (ISO 11508:1998).

Hruškova Hasan, M. (nepublicirano): Analitičke tehnike – Geokemija okoliša. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni-fakultet, Zagreb.

Husnjak S. (2014): Sistematika tala Hrvatske, Hrvatska Sveučilišna naklada, Zagreb.

Istarska županija (2009): Zemljopisni podaci. (URL: http://stariweb.istra-istria.hr/index.php?id=263, pristupljeno: 18. listopada 2021.)

Kamen Pazin (2018): Kanfanar. (URL: https://www.kamen.hr/hr/kamenolomi/kanfanar/, pristupljeno: 27. listopada 2021.)

Kovačević Zelić, B., Maričić, A., Burečić Šafran, M. i Hrženjak, P. (2019): Kontinuitet kamenarstva i života s kamenom u Hrvatskoj. Annual of the Croatian Academy of Engineering, 1, 191-206.

Krebs, N. (1907): Die Halbinsel Istrien: Landeskundliche Studie. Kessinger Publishing, 2010, 186 str.

Liu, G., Mylavarapu, R., Hanlon, E. i Lee, C.W. (2014): Soil pH Management for Optimum Commercial Fruit Production in Florida.

Lončar, N. (2008): Geomorfologija Istre-Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. (URL: http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=957, pristupljeno 18. listopada 2021.)

Longworth-Cook, S. (2016): Laser Diffraction: My Top Q&A. (URL: https://www.materials-talks.com/blog/2016/08/09/laser-diffraction-my-top-questions-answered/, pristupljeno: 15. kolovoza 2021.)

Malvern Panalytical (2021): Mastersizer 3000. Smarter particle sizing. Brošura.

Marinčić, S. i Matičec, D. (1991): Tektonika i kinematika deformacija na primjeru Istre. Geol. vjesnik, 44, 247–268 p, Zagreb.

Matičec, D., Vlahović, I., Velić, I. i Tišljar, J. (1996): Eocene limestones overlying Lower Cretaceous deposits of western Istria (Croatia): did some parts of present Istria form land during the Cretaceous? Geol. Croatica, 49(1), 117–127.

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

McKeague, J.A. i Day, J.H. (1966): Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Canadian Journal of Soil Science. 46(1): 13-22.

McKenzie, R.M. (1989): Manganese oxides and hydroxides.- U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): Minerals in Soil Environments.- Soil Sci. Soc. Am., Madison, 439- 465.

Mehra, O. P. i Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. U: Clays and clay minerals 7 (1): 317-327.

Merino, E. i Banerjee, A. (2008): Terra Rossa genesis, implications for karst and eolian dust: a geodynamic thread. Journal of Geology 116, 62–75.

Moore, D.M. i Reynolds, R.C. (1997): X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.

Moresi, M. i Mongelli, G. (1988): The relation between the Terra Rossa and the carbonate-free residue of the underlying limestones and dolostones in Apulia, Italy. Clay Minerals, 23, 439–446.

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

Perkin Elmer Instruments LLC: Atomic Spectrometry: Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry. Singapur, 1964–2000.

Polšak, A. (1965): Geologija južne Istre s osobitim obzirom na biostratigrafiju krednih naslaga. Geol. vjesnik, 18/2, 415–510, Zagreb.

Polšak, A. i Šikić, D. (1973): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Tumač za list Rovinj. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1963). Savezni geološki zavod, Beograd, 51p.

Prekalj, B. (2012): Utjecaj erozije tla vjetrom na fizikalne i kemijske značajke erozijskog nanosa na području Čepić polja. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb.

Riedmüller, G. (1978): Neoformations and transformations of clay minerals in tectonic shear zones. Tschermaks Mineralogische und Petrograpische Mitteilungen TMPM. 25, 219–242.

Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorski rad (disertacija), Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Schmid, S.M., Bernoulli, D., Fügenschuh, B., Maţenco, 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.

Schwertmann, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat - Lösung. Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk. 105, 194-202.

Schwertmann, U. (2018): Iron Oxides. U: Encyclopedia of Soil Science (Ur. Chesworth, W.), Springer, 363-369.

Schwertmann, U. i Fanning, D.S. (1976): Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in Bavaria. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 731-738.

Schwertmann, U. i Taylor, R.M. (1989): Iron oxides.- U: Dixon, J.B. i Weed, S.B. (ur.): Minerals in Soil environments. 2nd ed., Soil Sci. Soc. Am. Book Series, 379-438.

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

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

Skjemstad, J., Fitzpatrick, R., Zarcinas, B. i Thompson, C. (1992): Genesis of podzols on coastal dunes in southern Queensland. II. Geochemistry and forms of elements as deduced from various soil extraction procedures. J. Soil Res., 30 (5), 615–644 pp.

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 350 str.

Stiles, C.A. & Stensvold, K.A. (2008): Loess contribution to soils forming on dolostone in the Driftless Area of Wisconsin. Soil Sci. Soc. Am. J. 72, 650–659.

Šegota, T. i Filipčić, A. (2003): Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. Geoadria, 8/1, str. 17–37.

Šestar (2020): Empyrean. Baza podataka instrumenata za znanstvena istraživanja. (URL: https://sestar.irb.hr/en/instrumenti_show.php?ID=3432&page=0, pristupljeno: 28. listopada 2021.)

Šinkovec, B. (1974): Jurski glinoviti boksiti zapadne Istre. Geol.vjesnik, 27, 217–226.

Škorić, A. (1981): Tla Istre. Liburnijske teme: Prirodna podloga Istre, 4, 63–75, Opatija.

Škorić, A. (1986): Priručnik za pedološka istraživanja, 57 str., Agronomski fakultet, Zagreb.

Škorić, A. (1987): Pedosfera Istre. Project Council of Pedological Map of Croatia, Special ed., 2, Zagreb, 192 p.

Škreb, S. i Letnik, J. (1942): Klimatski značaj i klimatska razdioba Hrvatske, U: S. Škreb i sur. Klima Hrvatske.

Tan, K.H. (1998): Principles of Soil Chemistry. CRC Press Amazon, 369.

Thomson, C.J., Marschner, H. i Römheld, V. (1993): Effect of Nitrogen Fertilizer Form on pH of the Bulk Soil and Rhizosphere, and on the Growth, Phosphorus, and Micronutrient Uptake of Bean. Journal of Plant Nutrition, 16, 493-506.

Tišljar, J. (1978): Tidal flat, lagoonal and shallow marine carbonates in the Upper Jurassic and Cretaceous of Istria (Croatia). Acta geol. 9/5, 159–194, Zagreb.

Tišljar, J., Vlahović, I., Matičec, D. i Velić, I. (1995): Platformni facijesi od gornjega titona do gornjeg alba u zapadnoj Istri i prijelaz u tempestitne, klinoformne i rudistne biolititne facijese donjega cenomana u južnoj Istri (ekskurzija B). U: Vlahović, I. i Velić, I. (ur.) Platformni facijesi od gornjega titona do gornjeg alba u zapadnoj Istri i prijelaz u tempestitne, klinoformne i rudistne biolititne facijese donjega cenomana u južnoj Istri (ekskurzija B). Zagreb, Institut za geološka istraživanja Zagreb, str. 67–110.

Tišljar, J., Vlahović, I., Velić, I. i Sokač (2002): Carbonate Platform Megafacies of the Jurassic and Cretaceous Deposits of the Karst Dinarides. – Geologia Croatica, 55/2, 39–70.

Tomašić, M., Zgorelec, Ž., Jurišić, A. i Kisić, I. (2013): Cation exchange capacity of dominant soil types in the Republic of Croatia. Journal of Central European Agriculture. 14. 84-98.Varga, G., Cserháti, C., Kovács, J. i Szalai, Z. (2016): Saharan dust deposition in the Carpathian Basin and its possible effects on interglacial soil formation. Aeolian research 22, 1–12.

Velić, I. i Tišljar, J. (1988): Litostratigrafske jedinice u dogeru i malmu zapadne Istre (Lithostratigraphic units in the Dogger and Malm of western Istria).- Geol. vjesnik. 41, 25–49, Zagreb.

Velić, I., Matičec, D., Vlahović, I. i Tišljar, J. (1995b): Stratigrafski slijed jurskih i donjokrednih karbona (bat-gornji alb) u zapadnoj Istri (Stratigraphic succession of Jurassic and Lower Cretaceous carbonates (Bathonian – Upper Albian) in western Istria). 1. hrvatski geološki kongres (Opatija, 1995) - Vodič ekskurzije (ur. Vlahović, I. i Velić, I.), Ekskurzija A, Zagreb, 31–66.

Velić, I., Tišljar, J., Matičec, D. i Vlahović, I. (1995a): Opći prikaz geološke građe Istre. U: Vlahović, i. i Velić, I. (ur.) Vodič ekskurzija 1. hrvatskog geološkog kongresa (Excursion guide-book of First Croatian Geological Congress). Zagreb, Hrvatski geološki institut, str. 5–30.

Velić, I., Tišljar, J., Vlahović, I., Matičec, D. i Bergant, S. (2003): Evolution of the Istrian part of the Adriatic Carbonate Platform from the Middle Jurassic to the Santonian and Formation of the Flysch Basin During the Eocene: Main Events and Regional Comparison.– Field Trip Guidebook. 22nd IAS Meeting of Sedimentology, Opatija, September 17–19, Zagreb, 3–18.

Vinopedia (2012): Crvenica. (URL: http://vinopedia.hr/wiki/index.php?title=crvenica, pristupljeno: 22. listopada 2021.)

Vlahović, I., Tišljar, J., Matičec, D. i Velić, I. (2008): Geologija Istre – Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. (URL: http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=956, pristupljeno: 21. listopada 2021.)

Vlahović, I., Tišljar, J., Velić, I. i Matičec, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: palaeogeography, main events and depositional dynamics. - Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 220(3-4), 333–360.

Wentworth, C. K. (1922): A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. The Journal of Geology, 30(5), 377–392.

WRB (2006): World reference base for soil resources, World soil resources reports, 103. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 128 p.

Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M., Vučetić, M., Milković, J., Bajić, A., Cindrić, K., Cvitan, L., Katušin, Z., Kaučić, D., Likso, T., Lončar, E., Lončar, Ž., Mihajlović, D., Pandžić, K., Patarčić, M., Srnec, L. i Vučetić, V. (2008): Klimatski atlas Hrvatske/Climate atlas of Croatia 1961-1990., 1971.-2000. Državni hidrometeorološki zavod, Zagreb.

Zaninović, K., Srnec, L. i Perčec Tadić, M. (2004): Digitalna godišnja temperaturna karta Hrvatske. Hrvatski meteorološki časopis, 39, 51–58.

Zhang, J., Rolf, C., Wacha, L., Tsukamoto, S., Durn, G. i Frechen, M. (2018): Luminescence dating and palaeomagnetic age constraint of a last glacial loess-palaeosol sequence from Istria, Croatia. Quat. Int. 494, 19–33.

PRILOZI

Prilog 1. Maseni udjeli granulometrijskih frakcija u uzorcima Terra Rosse dobiveni mokrim sijanjem i pipetnom metodom.

Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka 8041.

Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka 8042.

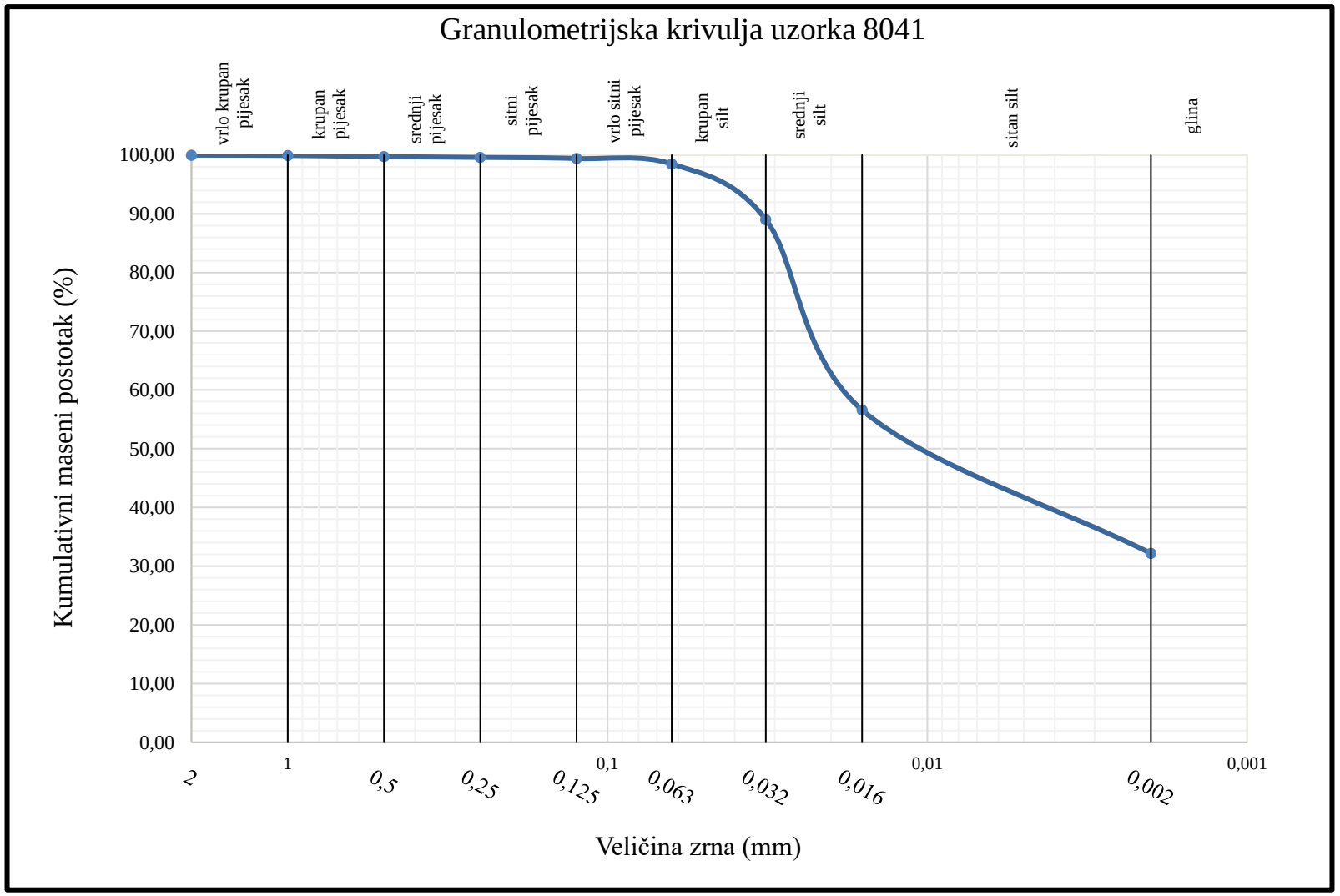
Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka 8043.

Prilog 5. Granulometrijska krivulja uzorka 8044.

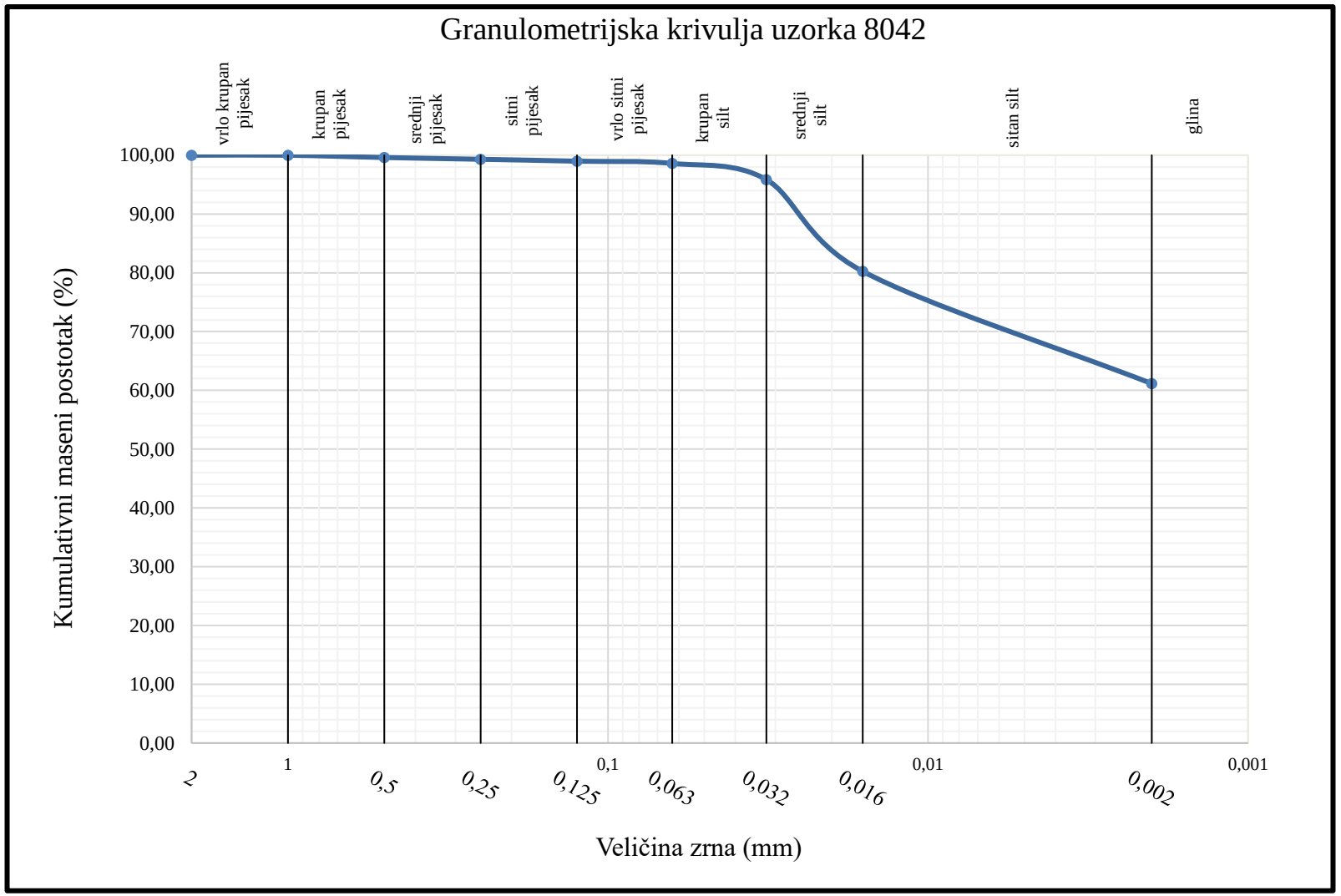
Prilog 6. Granulometrijska krivulja uzorka 8045.

Prilog 1. Maseni udjeli granulometrijskih frakcija u uzorcima Terra Rosse dobiveni mokrim sijanjem i pipetnom metodom.

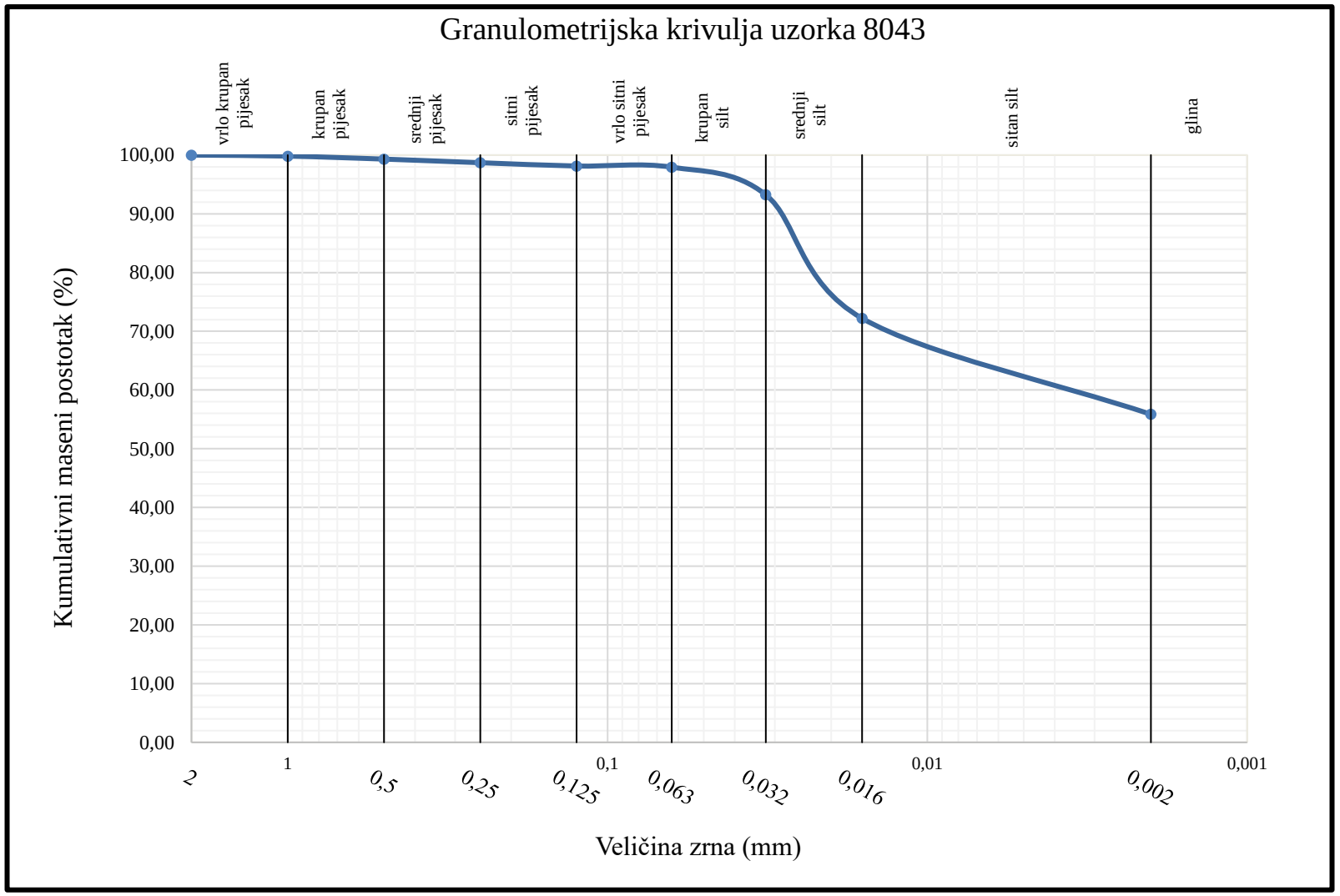
Lab. br.	Dubina uzorkovanja (cm)	2-1 mm	1-0,5 mm	0,5-0,25 mm	0,25-0,125 mm	0,125-0,063 mm	0,063-0,032 mm	0,032-0,016 mm	0,016-0,002 mm	<0,002 mm
		Vrlo krupan pijesak (mas. %)	Krupan pijesak (mas. %)	Srednji pijesak (mas. %)	Sitni pijesak (mas. %)	Vrlo sitni pijesak (mas. %)	Krupan silt (mas. %)	Srednji silt (mas. %)	Sitan silt (mas. %)	Glina (mas. %)
8041	0-20	0,05	0,19	0,14	0,19	0,93	9,47	32,43	24,42	32,18
8042	20-60	0,00	0,38	0,30	0,33	0,38	2,75	15,60	19,10	61,15
8043	60-100	0,18	0,51	0,62	0,56	0,20	4,70	21,03	16,35	55,86
8044	100-155	0,18	0,85	0,33	0,37	0,63	3,32	17,09	20,67	56,56
8045	155-225	0,10	0,20	0,19	0,10	0,44	4,13	17,10	16,95	60,79



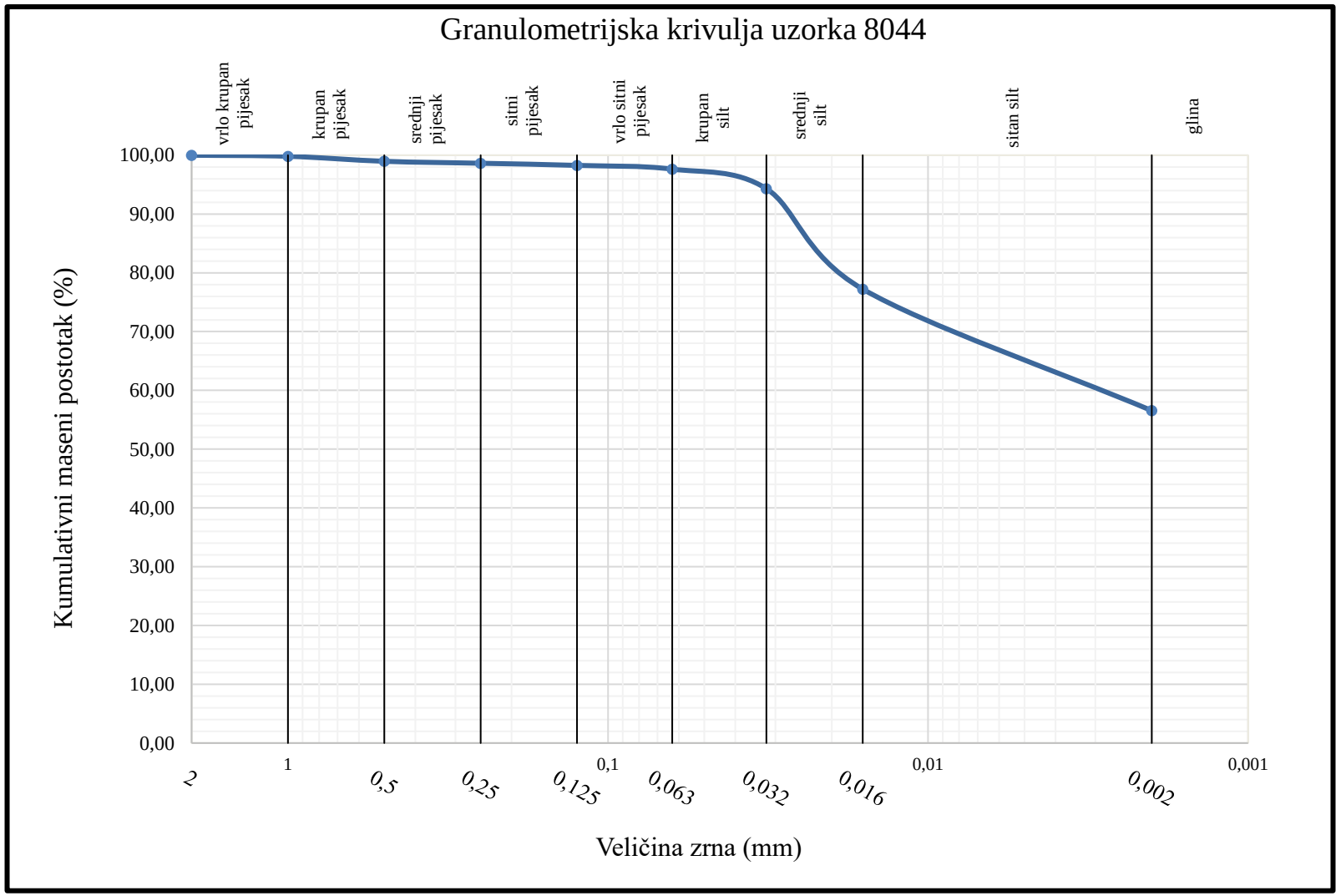
Prilog 2. Granulometrijska krivulja uzorka 8041.



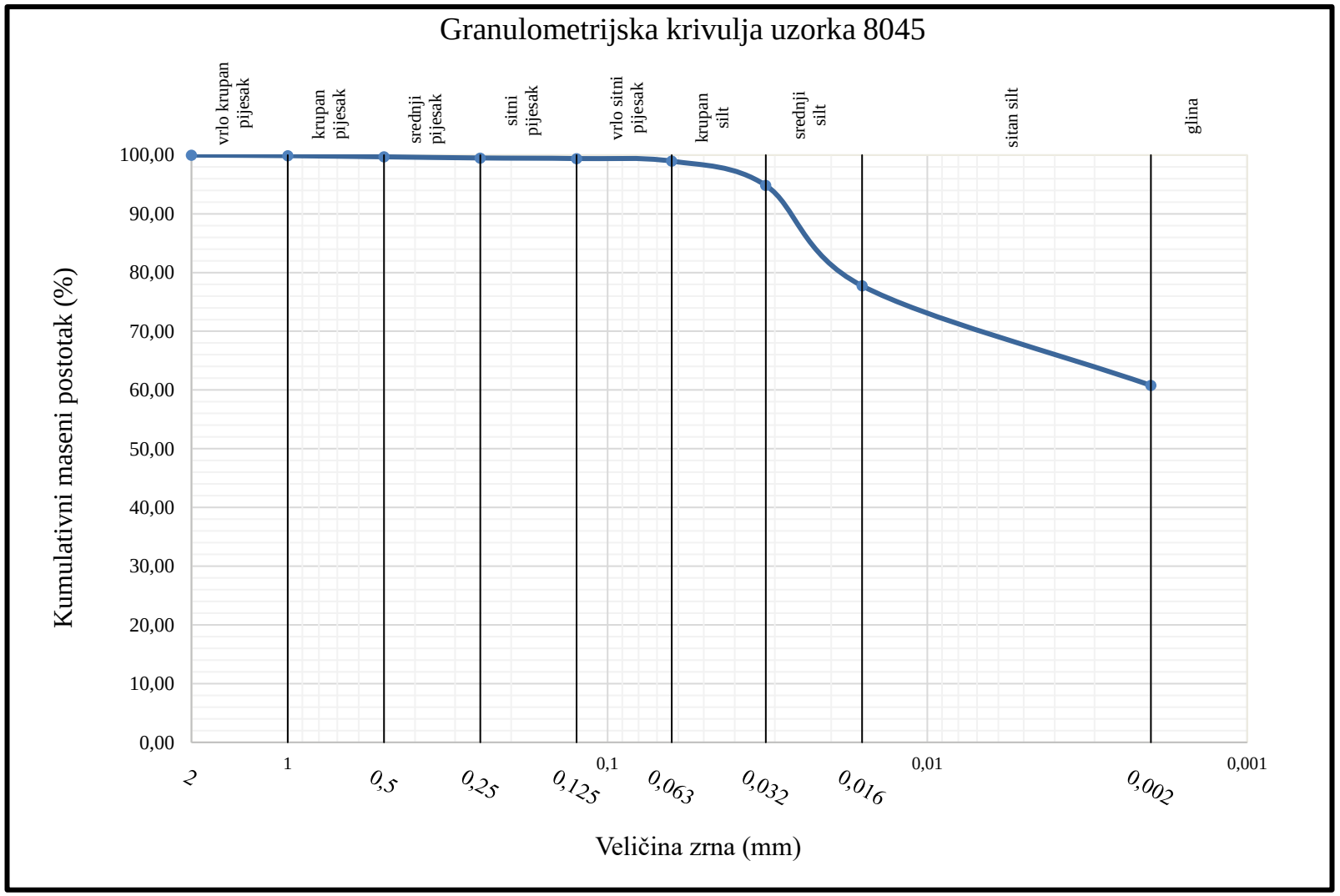
Prilog 3. Granulometrijska krivulja uzorka 8042.



Prilog 4. Granulometrijska krivulja uzorka 8043.



Prilog 5. Granulometrijska krivulja uzorka 8044.



Prilog 6. Granulometrijska krivulja uzorka 8045.

KLASA: 602-04/21-01/259
URBROJ: 251-70-15-21-2
U Zagrebu, 29. 11. 2021.

Lara Antoš, studentica

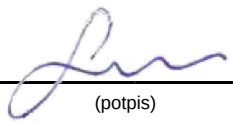
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/259, URBROJ: 251-70-15-21-1 od 29. 11. 2021. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

FIZIKALNE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PROFILA TERRA ROSSE U KAMENOLOMU KANFANAR

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite:

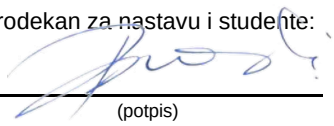


(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić

(titula, ime i prezime)