

# Granulometrijske i geokemijske karakteristike pedo-sedimentnog kompleksa kod Rovinja

---

Vrdoljak, Fran

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*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:169:252585>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**GRANULOMETRIJSKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE  
PEDO-SEDIMENTNOG KOMPLEKSA KOD ROVINJA**

Diplomski rad

Fran Vrdoljak  
GI407

Zagreb, 2022.

## **GRANULOMETRIJSKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PEDO- SEDIMENTNOG KOMPLEKSA KOD ROVINJA**

FRAN VRDOLJAK

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

### **Sažetak**

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti fizikalne, mineraloške, granulometrijske i geokemijske karakteristike pedo-sedimentnog kompleksa kod Rovinja debljine oko 9 m. Na terenskim istraživanjima po profilu je izuzeto devetnaest uzoraka na kojima su provedena detaljna laboratorijska istraživanja i to: boje, kapaciteta kationske zamjene (CEC), pH (H<sub>2</sub>O, KCl), sadržaja karbonata, sadržaja Fe i Mn topivih u ditionitu (DCB) i oksalatu, granulometrijskog sastava primjenom sijanjanja, pipetiranja i laserske difrakcijeom, mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize (XRD) i kemijskog sastava glavnih elemenata, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (REE). Mineralni i granulometrijski sastav uzoraka dominantno žućkasto crvene boje (5YR hue vrijednosti) vrlo je sličan mineralnom sastavu istarskih crvenica. Distribucija glavnih oksida i geokemijskih indeksa ( $\sum \text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sum \text{Baza}/\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) jasno ukazuje da se pedosedimentni kompleks sastoji od najmanje tri ciklusa spiranja/erozije i pedogeneze. Omjeri La/Ce i Sm/Nd jasno pokazuju da je supstrat iz kojeg je nastao pedosedimentni kompleks dominantno lesnog podrijetla. U ovoj fazi istraživanja ne možemo zaključiti koliko dugo su ti ciklusi trajali. Sve se moglo dešavati kroz duži vremenski period (npr. zadnjih 300 000 godina; od OIS 8 do OIS 1) ali i kroz kraći vremenski period (npr. zadnjih 70 000 godina; od OIS 4 do OIS 1).

Ključne riječi: tlo, granulometrijske značajke, geokemijske značajke, mineraloške značajke, fizikalne značajke, kamenolom Fantazija, Rovinj

Diplomski rad sadrži: 103 stranica, 73 slike, 26 tablica, 36 referenci  
Jezik izvornika: hrvatski

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

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

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

Datum obrane: 14. siječnja 2022.

**GRANULOMETRIC AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS  
OF THE PEDO-SEDIMENT COMPLEX NEAR ROVINJ**

FRAN VRDOLJAK

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 work was to determine the physical, mineralogical, granulometric and geochemical properties of the pedo-sedimentary complex near Rovinj with a thickness of about 9 m. The following parameters were determined: CEC, pH (H<sub>2</sub>O, KCl), carbonate content, content of Fe and Mn soluble in dithionite (DCB) and oxalate, granulometric composition by sieving, pipetting and laser diffraction, mineral composition by X-ray diffraction analysis (XRD) and chemical composition of major elements, trace elements and rare earth elements (REE). The mineral and granulometric composition of the samples of predominantly yellowish red color (5YR hue values) is very similar to the mineral composition of the Istrian Terra Rossa. The distribution of major oxides and geochemical indices ( $\Sigma\text{Base} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\Sigma\text{Base} / \text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ) clearly indicates that the pedosedimentary complex consists of at least three cycles of erosion and pedogenesis. The La/Ce and Sm/Nd ratios clearly indicate that the substrate from which the pedosedimentary complex was formed is predominantly of loess origin. At this stage of the research, we cannot say how long these cycles lasted. Everything could have happened over a longer period of time (e.g., the last 300,000 years; from OIS 8 to OIS 1), but also over a shorter period of time (e.g., the last 70,000 years; from OIS 4 to OIS 1).

Keywords: soil, granulometric characteristics, geochemical characteristics, mineralogical characteristics, physical characteristics, Fantazija quarry, Rovinj

Thesis contains: 103 pages, 73 figures, 26 tables, 36 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Goran Durn, Full Professor

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

Date of defence: January 14, 2022.

## Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GEOLOŠKA I GEOMORFOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRE .....</b>	<b>2</b>
2.1 Gomorfološka i geografska obilježja.....	2
2.2 Geološka obilježja Istre .....	2
<b>3. METODE ISTRAŽIVANJA .....</b>	<b>10</b>
3.1 Terenska istraživanja .....	10
3.1.1 Opis profila.....	10
3.2 Laboratorijska istraživanja .....	11
3.2.1 Priprema uzoraka.....	12
3.2.2 Boja uzoraka .....	13
3.2.3 Kapacitet kationske izmjene ( CEC).....	13
3.2.4 Određivanje udjela karbonata .....	17
3.2.5 Određivanje pH .....	19
3.2.6 Kemijska analiza .....	20
3.2.6.1 Geokemijski omjeri .....	20
3.2.7 Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS).....	22
3.2.8 Analiza spojeva željeza i mangana topivih u oksalatu i ditionitu .....	23
3.2.9 Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu	
26	
3.2.10 Granulometrijska analiza .....	29
3.2.10.1 Granulometrija sisanjem .....	29
3.2.10.2 Laserska difrakcija .....	34
<b>4. REZULTATI.....</b>	<b>35</b>
4.1 Rezultati laboratorijskih istraživanja .....	35
4.1.1 Boja uzorka .....	35

4.1.2	Rezultati mjerenja kapacitet kationske izmjene ( CEC) .....	36
4.1.3	Rezultati određivanja udjela karbonata .....	42
4.1.4	Rezultati određivanja pH vrijednosti .....	44
4.1.5	Rezultati kemijske analize .....	46
4.1.5.1	Rezultati geokemijskih omjera .....	55
4.1.6	Rezultati određivanja Fe/Mn oksida i hidroksida topivih u DCB-u i oksalatu primjenom AAS-a .....	61
4.1.7	Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu 73	
4.1.8	Rezultati granulometrijske analize .....	75
4.1.8.1	Granulometrija sijanjem .....	75
4.1.8.2	Laserska difrakcija .....	78
5.	DISKUSIJA .....	88
6.	ZAKLJUČAK .....	95
7.	POPIS LITERATURE.....	99

## Popis slika

Slika 2.1. Podjela Istre na Crvenu, Bijelu i Sivu sa naznačenim područjem istraživanja (preuzeto iz: Velić i dr., 1995).....	4
Slika 2.2. Distribucija megasekvenci u Istri te položaj Zapadnoistarske antiklinale (Velić i dr., 1995a; preuzeto iz Durn, 2003).....	7
Slika 2.3 Dolomit u kamenolomu Fantazija (foto: G. Durn). Takav dolomit nalazi se u podlozi istraživanog pedosedimentnog kompleksa .....	9
Slika 3.1. Područje istraživanja (preuzeto iz: Velić i dr., 1995).....	10
Slika 3.2. Slika profila i postavljenih Kubierna kutija za mikromorfološka istraživanja (foto: G. Durn).....	11
Slika 3.3. Munsell-ova tablica za određivanje boje tla (preuzeto iz: Munsell Soil Color Chart 1994.).....	13
Slika 3.4. Scheibler-ov kacametar (preuzeto s: <a href="https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=1263">https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=1263</a> ).....	18
Slika 3.5. pH metar na RGNF-u (foto: Fran Vrdoljak).....	19
Slika 3.6. Atomski apsorber na RGNF-u (foto: Fran Vrdoljak) .....	23
Slika 3.7. Uzorci na tresilici (foto: Fran Vrdoljak).....	24
Slika 3.8. Uzorci na centrifugi (foto: Fran Vrdoljak) .....	25
Slika 3.9. Lijeveci postavljeni u mraku (foto: Fran Vrdoljak) .....	25
Slika 3.10. Pripremljene otopine (foto: Lara Antoš) .....	26
Slika 3.11. Suvremena Coolidgeova cijev (modificirano prema Tomljanović, 2000) .....	28
Slika 3.12. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2014) .....	28
Slika 3.13. Rendgenski difraktometar Malvern Panalytical Empyrean na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (izvor: Šestar, 2020) .....	29
Slika 3.14. Priprema uzoraka za mokro sijanje (foto: Fran Vrdoljak).....	30
Slika 3.15. Uzorci na ultrazvučnoj kupelji (foto: Fran Vrdoljak).....	30
Slika 3.16. Sijanje uzoraka kroz sita promjera 2 mm, 1 mm, 500 $\mu\text{m}$ , 250 $\mu\text{m}$ , 125 $\mu\text{m}$ , 63 $\mu\text{m}$ i 32 $\mu\text{m}$ (foto: Fran Vrdoljak).....	31
Slika 3.17. Osušene frakcije (foto:Lara Antoš) .....	31
Slika 3.18.Uzorak na ultrazvučnom štapu (foto: Fran Vrdoljak) .....	32
Slika 3.19. Suspenzija čestica <32 $\mu\text{m}$ u cilindrima za sedimentaciju (foto: Fran Vrdoljak) .....	32

Slika 3.20. Sušenje uzoraka frakcije <math><2 \mu\text{m}</math> (foto:Fran Vrdoljak).....	33
Slika 3.21. Laserski granulometar (foto: Fran Vrdoljak) .....	34
Slika 4.1. Grafički prikaz rezultata kapaciteta kationske izmjene prema dubini.....	37
Slika 4.2. Grafički prikaz izmjenjivog Mg u uzorcima .....	39
Slika 4.3. Grafički prikaz Ca u uzorcima .....	40
Slika 4.4. Grafički prikaz izmjenjivog Na u uzorcima .....	41
Slika 4.5. Grafički prikaz izmjenjivog K u uzorcima.....	42
Slika 4.6. Graf udjela karbonata po uzorcima .....	44
Slika 4.7 Grafički prikaz pH vrijednosti u odnosu na dubinu .....	46
Slika 4.8. Udio $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe}_2\text{O}_3$ u pedosedimentnom kompleksu Rovinj.....	47
Slika 4.9. Udio ostalih glavnih oksida u pedosedimentnom kompleksu Rovinj .....	48
Slika 4.10. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj .....	51
Slika 4.11. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj .....	52
Slika 4.12. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj .....	52
Slika 4.13. Distribucija REE na profilu Rovinj .....	54
Slika 4.14. Distribucija geokemijskih omjera a) $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$ i b) $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$ .....	57
Slika 4.15. Distribucija geokemijskih omjera a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i b) $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	58
Slika 4.16. Distribucija geokemijskih omjera a) $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ i b) Ba/Sr .....	59
Slika 4.17. Distribucija kemijskih omjera a) La/Ce, b) Sm/Nd, c) U/Th .....	60
Slika 4.18. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u DCB-u ( $\text{Fe}_d$ )... 65	
Slika 4.19. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u oksalatu ( $\text{Fe}_o$ ) .. 65	
Slika 4.20. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u DCB-u ( $\text{Mn}_d$ ) .. 66	
Slika 4.21. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u oksalatu ( $\text{Mn}_o$ ). 66	
Slika 4.22. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida .....	67
Slika 4.23. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Mn oksida i hidroksida .....	67
Slika 4.24. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog željeza ( $\text{Fe}_d$ ) i ukupnog željeza ( $\text{Fe}_t$ ) 71	
Slika 4.25. Dijagram udjela omjera oksalat topivog željeza ( $\text{Fe}_o$ ) i ukupnog željeza ( $\text{Fe}_t$ ). 71	



Slika 4.26. Dijagram udjela omjera ditionit topivog mangana ( $Mn_d$ ) i ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) .....	72
Slika 4.27. Dijagrami udjela omjera oksalat topivog mangana ( $Mn_o$ ) i ukupnog mangana ( $Fe_t$ ).....	73
Slika 4.28. Dijagram udjela frakcija na profilu određenih pomoću mokrog sisanja i pipetne metode. ....	77
Slika 4.29. Dijagram udjela frakcija na profilu određenih pomoću laserske difrakcije .....	80
Slika 4.30. Raspodjela veličine čestica uzorka 8022 .....	81
Slika 4.31. Raspodjela veličine čestica uzorka 8023 .....	81
Slika 4.32. Raspodjela veličine čestica uzorka 8024 .....	81
Slika 4.33. Raspodjela veličine čestica uzorka 8025 .....	82
Slika 4.34. Raspodjela veličine čestica uzorka 8026 .....	82
Slika 4.35. Raspodjela veličine čestica uzorka 8027 .....	82
Slika 4.36. Raspodjela veličine čestica uzorka 8028 .....	83
Slika 4.37. Raspodjela veličine čestica uzorka 8029 .....	83
Slika 4.38. Raspodjela veličine čestica uzorka 8030 .....	83
Slika 4.39. Raspodjela veličine čestica uzorka 8031 .....	84
Slika 4.40. Raspodjela veličine čestica uzorka 8032 .....	84
Slika 4.41. Raspodjela veličine čestica uzorka 8033 .....	84
Slika 4.42. Raspodjela veličine čestica uzorka 8034 .....	85
Slika 4.43. Raspodjela veličine čestica uzorka 8035 .....	85
Slika 4.44. Raspodjela veličine čestica uzorka 8036 .....	85
Slika 4.45. Raspodjela veličine čestica uzorka 8037 .....	86
Slika 4.46. Raspodjela veličine čestica uzorka 8038 .....	86
Slika 4.47. Raspodjela veličine čestica uzorka 8039 .....	86
Slika 4.48. Raspodjela veličine čestica uzorka 8040 .....	87

## Popis tablica

Tablica 1 Laboratorijski brojevi i dubine uzoraka.....	12
Tablica 2 Odvage korištene za računanje kapaciteta kationske izmjene (CEC) .....	14
Tablica 3 Geokemijski omjeri s formulama i pedogenetskim procesima (Sheldon i Tabor, 2009, djelomično modificirano) .....	21
Tablica 4 Boja uzoraka prema Munsell Soil Color Chart-u .....	35
Tablica 5 Rezultati mjerenja kapaciteta kationske izmjene (CEC-a) .....	36
Tablica 6 Rezultati mjerenja izmjenjivih kationa.....	38
Tablica 7 Rezultati određivanja karbonata (%) s dubinom .....	43
Tablica 8 Rezultati pH vrijednosti za profil na pedosedimentnom kompleksu kod Rovinja .....	45
Tablica 9 Rezultati udjela glavnih oksida u uzorcima.....	46
Tablica 10 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima (mg/kg) .....	49
Tablica 11 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima (mg/kg) .....	49
Tablica 12 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima (mg/kg) .....	50
Tablica 13 Rezultati koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg/kg) .....	53
Tablica 14 Rezultati izračuna geokemijskih omjera.....	55
Tablica 15 Rezultati izračuna geokemijskih omjera.....	56
Tablica 16 Rezultati izračuna geokemijskih omjera.....	56
Tablica 17 Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog željeza .....	61
Tablica 18 Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog mangana. U uzorcima 8026 i 8028 nisu dobivene pouzdane vrijednosti .....	62
Tablica 19 Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog željeza .....	63
Tablica 20 Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog mangana. U uzorcima 8039 i 8040 dobivene su više vrijednosti od onih u DCB-u pa ih možemo smatrati nepouzdanim.....	64
Tablica 21 Vrijednost udjela Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ukupnog željeza te omjera Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub> , Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>t</sub> .....	69
Tablica 22 Vrijednosti udjela MnO, ukupnog mangana i omjera Mn <sub>d</sub> /Mn <sub>t</sub> i Mn <sub>o</sub> /Mn <sub>t</sub> .....	70
Tablica 23 Semikvantitavni mineralni sastav uzoraka iz pedosedimentnog kompleksa kod Rovinja .....	73
Tablica 24 Rezultati granulometrije određene pomoću mokrog sijanja i pipetne metode ..	75
Tablica 25 Granulometrijski sastav u komulativnim masenim postocima.....	77
Tablica 26 Rezultati granulometrijske analize .....	78

## 1. UVOD

Projekt Zapadnoistarska antiklinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama – WIANLab (IP-2019-04-8054), voditelja prof. dr. sc. Gorana Durna bavi se istraživanjem različitih kontinentalnih naslaga (tla, paleotala, pedosedimentni kompleksi, boksiti i sedimenti) koje su vezane za četiri regionalne diskordancije na području Zapadnoistarske antiklinale. Specifični geotektonski položaj Zapadnoistarske antiklinale, kao nedeformiranog dijela Adria mikroploče rezultirao je vrlo blagom naknadnom tektonskom deformacijom i zbog toga vrlo dobrim očuvanjem izvornih međusobnih odnosa, što omogućava proučavanje gotovo potpunog zapisa emerzijskih intervala na krilima antiklinale.

Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu navedenog projekta WIANLab te se bavi istraživanjem fizikalnih, granulometrijskih, mineraloških i geokemijskih karakteristika pedosedimentnog kompleksa kod Rovinja debljine oko 9 metara smještenog približno 300 m južno od kamenoloma Fantazija. Pedosedimentni kompleks nastao je kao rezultat emerzije od mlađeg eocena do danas, kada je čitavo područje Istre okopnjelo te je bilo podložno površinskom trošenju, okršavanju i eroziji (Vlahović i dr., 2008). U sklopu projekta provedena su terenska i laboratorijska istraživanja. 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. Navedeni kompleks izabran je kao primjer emerzijskih naslaga u kojima se izmjenjuju koluvijalne značajke s onima koje ukazuju na formiranje tla (paleotla). Cilj rada je prepoznati utjecaj erozijskih i taložnih procesa (npr. doprinos eolskog materijala) na formiranje takvih kompleksa u krškim terenima te utvrditi ulogu klimatskih promjena, tektonike i/ili deforestacije na te procese.

## **2. GEOLOŠKA I GEOMORFOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRE**

### **2.1 Gomorfološka i geografska obilježja**

Istra je poluotok koji se nalazi na zapadnom dijelu Hrvatske, te njezina površina iznosi 3476 km<sup>2</sup>. U središnjem dijelu Istre prevladavaju valoviti reljefni oblici koji na sjeveroistoku prelaze u planinske masive Ćićarije i Učke koji dijele poluotok od ostatka Hrvatske (Istarska županija, 2009).

Obale Istre posebno su geomorfološko obilježje, te je današnja razina priobalnog mora duž istočne i zapadne obale niža od oscilirajuće morske razine u pleistocenu. Zapadna obala je plića i razvedenija te je prije 10 000 godina bila dio naplavne ravnice sjevernog Jadrana, dok je istočna obala strma te je u nju more prodrlo ranije stoga su na ušćima rijeka nastali duboki zaljevi (Lončar, 2008).

### **2.2 Geološka obilježja Istre**

Jadranska karbonatna platforma (AdCP) jedna je od najvećih mezozojskih karbonatnih platforma Perimediteranske regije. Njezine naslage čine glavni dio karbonatnog slijeda hrvatskih Krških (unutarnjih ili vanjskih) Dinarida, mjestimične debelog i više od 8.000 m, taloženog u vremenskom rasponu od srednjeg perma (ili čak gornjeg karbona) do eocena. Samo se naslage taložene u razdoblju od gornjeg dijela donje jure (toarcija) do kraja krede mogu pripisati Jadranskoj karbonatnoj platformi koja je definirana kao izolirana paleogeografska cjelina. Od karbona do srednjeg trijasa taložene su mješovite siliciklastičnokarbonatne naslage duž gondvanskog ruba, na prostranoj epiričnoj karbonatnoj platformi. Nakon tektonske aktivnosti, koja je uzrokovala regionalni srednjotrijaski vulkanizam zabilježen na Jadranskoj mikroploči, formirana je velika izolirana karbonatna Južnotetijska megaplatfoma (Vlahović i dr., 2005).

Tektonikom, megaplatfoma se raspala tijekom srednje do gornje jure što je rezultiralo nastajanjem nekoliko karbonatnih platformi (uključujući Jadransku, Apeninsku i Apulijsku) odvojenih novim dubljim morskim područjima (uključujući Jadranski bazen kao vezu između Jonskog i Beluskog bazena, Lagonegrovske i područje slovenskih i bosanskih kanala) (Vlahović i dr., 2005).

Istra je kao dio Jadranske karbonatne platforme, egzistirala kroz dulje razdoblje mezozoika, te je izgrađena pretežito od plitkomorskih karbonata stratigrafskog raspona gornji doger – eocen i manjim dijelom od paleogenskih klastita – fliša i vapnenačkih breča (Velić i dr., 1995).

Prema Velić i dr. 1995 u geološkom pogledu područje Istre se može podijeliti na tri područja:

- jursko – kredno – paleogeni karbonatni ravnjak južne i zapadne Istre
- kredno – paleogeni karbonatno – klastični pojas s ljuskavom građom u istočnoj i sjeveroistočnoj Istri ( od Plomina preko Učke u Čićariju)
- paleogeni flišni bazen središnje Istre

Istrarski pučani su ove geološke specifičnosti i pojave u spomenutim dijelovima Istre označili posebnim imenima ( Slika 2.1.):

- Bijela Istra – predstavlja izdignuto, okršeno kamenito područje Učke i Čićarije (sjeverna-sjeveroistočna Istra), građeno od okršenih krednih i paleogenskih vapnenaca.
- Siva Istra – središnje područje Istre koje predstavlja depresiju zapunjenu flišnim materijalom.
- Crvena Istra – predstavlja jugozapadni i zapadni dio Istarskog poluotoka, a svoju boju duguje velikoj količini zemlje crvenice koja prekriva zaravan izgrađen od jurskih i krednih karbonatnih stijena



Slika 2.1. Podjela Istre na Crvenu, Bijelu i Sivu sa naznačenim područjem istraživanja (preuzeto iz: Velić i dr., 1995)

Na temelju prijašnjih istraživanja naslage u Istri se mogu podijeliti u četiri sedimentacijske cjeline ili megasekvencije (Velić i dr., 1995) koje obuhvaćaju naslage unutarnjega dijela jadranske karbonatne platforme (jedinice I, II i III) te naslage nastale tijekom njezine dezintegracije (jedinica IV). Megasekvencije su međusobno odijeljene značajnim emerzijama različitog trajanja ( Slika 2.2.).

Izdvajaju se sedimentacijske cjeline u sljedećim stratigrafskim rasponima:

1. bat – donji kimeridž

Najstarija taložna cjelina, odnosno I. jedinica obuhvaća slijed naslaga geološke starosti od srednje jure do starijega dijela gornje jure (oksford/donji kimeridž), koje su otkrivene u području između Poreča, Linskoga kanala i Rovinja. Temeljne značajke ove

megasekvencije su oplićivanje naviše i pokrupljavanje, što je u vršnom dijelu obilježeno i pojavom regresivnih breća ( Rovinj breče – Velić i Tišljar 1988). Sastoji se od tipičnih plitkomorskih vapnenaca taloženih u unutarnjem, zaštićenom dijelu platforme (lagunama, zaštićenim plićacima i plimnim prudovima), a u najmlađem dijelu sadržava i mnogobrojne pretaložene fosilne ostatke (hidrozoja, stromatoporoida, koralja, školjkaša i dr.), nastale razaranjem organogenih grebena ( Bertoš i Matijašić, 2005)

## 2. gornji titon – gornji apt

Druga taložna cjelina odnosno II. jedinica sadrži naslage raspona od najmlađe jure do mlađega dijela donje krede. Nakon postupnoga preplavlivanja dotadašnjega kopna nastale su prostrane plimne ravnice i zaštićeni plićaci, na kojima su ciklički taloženi muljeviti vapnenci, od davnina eksploatirani kao izvrstan arhitektonsko-građevni kamen poznat pod nazivom Kirmenjak ( Bertoš i Matijašić, 2005).

O plitkim morskim taložnim okolišima ukazuju i mnogobrojne pukotine isušivanja, otisci tragova dinosaura na gornjim slojnim površinama, te dobro očuvani stijenski zapisi u ranodijagenetskim dolomitima iznad njih, a već pripadaju najstarijoj kredi. Izdanci takvih dolomita mogu se vidjeti u starom kamenolomu Fantazija kraj Rovinja. Izrazito plitkomorski taložni uvjeti nastavljaju se i tijekom neokoma, tj. mlađega dijela starije krede (Bertoš i Matijašić, 2005).

## 3. gornji alb – donji kampan

Treća taložna cjelina odnosno III. jedinica obuhvaća naslage nastale u rasponu od sredine alba do različitih razdoblja gornje krede. U području sjeverne Istre, koje je ranije izdignuto, taloženje je prekinuto potkraj cenomana, a u području današnje južne Istre i vrha Učke taloženje je kontinuirano nastavljeno sve do mlađega santona; stoga su i naslage te taložne cjeline različite debljine (geološki stupovi A i B). Početak taloženja obilježen je postupnim preplavlivanjem okopnjelih područja, a cijelo je razdoblje mlađega alba obilježeno taloženjem u vrlo plitkim morskim okolišima, o čemu svjedoče pojave pukotina isušivanja, stromatolita, plimnih kanala i tragova dinosaura (Bertoš i Matijašić, 2005).

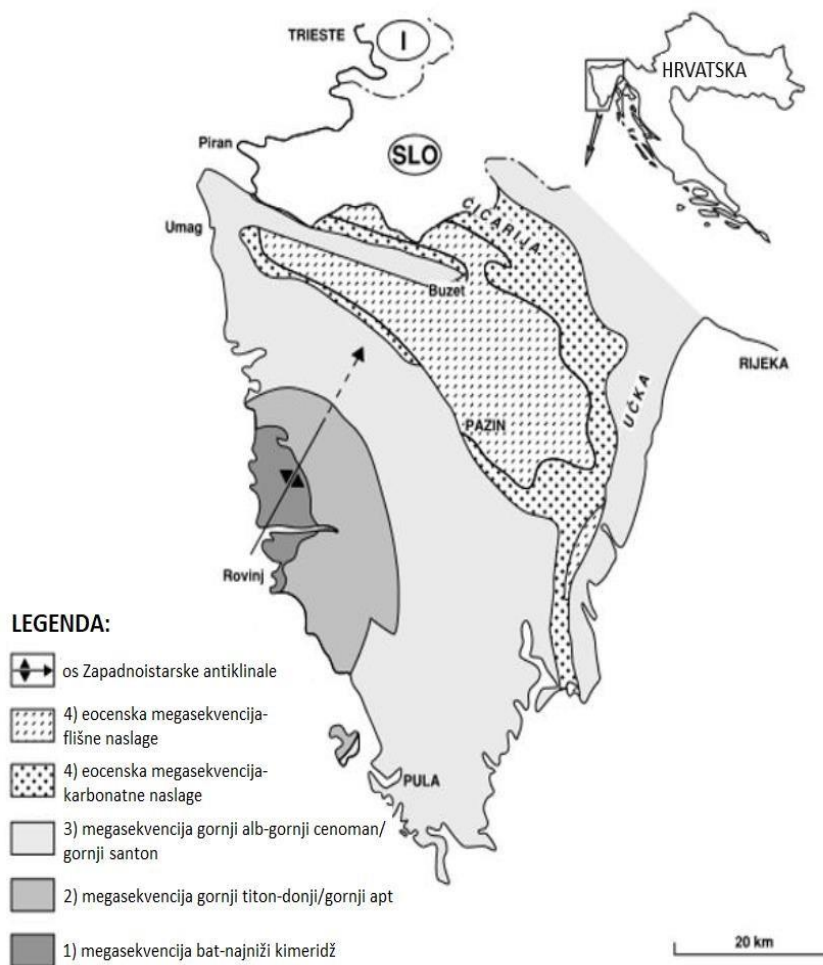
Pri kraju alba istarski je dio jadranske karbonatne platforme u trima ciklusima ispunjen vrlo sitnim pepelom donesenim vjetrom s udaljenih područja u kojima su bili aktivni vulkani. To je bio ishodišni materijal za postanak kvarcnih pijesaka, odnosno kvarcnih dijagenetskih sedimenata. Krajem alba sinsedimentacijska tektonska aktivnost dovela je do znatne morfološke promjene na istarskom dijelu jadranske karbonatne platforme, što je uvjetovalo različite uvjete i okoliše taloženja. Tako su u sjevernoj Istri nastali vrlo različiti okoliši, od kontinuirano plitkovodnoga prijelaza u cenoman, plitkovodnih vapnenačkih pješćanih prudova do nešto dubljih, razvedenih okoliša u kojima su taloženi organskom tvari i ljušturama školjkaša bogati tamni rudistni vapnenci (Bertoš i Matijašić, 2005).

#### 4. paleocen – eocen

Četvrta taložna cjelina odnosno IV. Jedinica sadržava naslage paleogenske starosti, čije je taloženje započelo postupnim preplavlivanjem tektonski deformiranoga, tijekom dugotrajne kopnene faze okršenoga i reljefno raznolikoga kopna. Podizanje morske razine bilo je uzrokom istodobnog izdizanja velikih nakupina podzemne slatke vode, tako da su najniži dijelovi reljefa postupno pretvarani u močvare, u kojima je između karbonatnih sedimenata taložen i izvorišni materijal za debele naslage ugljena (Bertoš i Matijašić, 2005).

Daljim porastom morske razine postupno je preplavljen sve veći dio dotadašnjega kopna te se ponovno uspostavljaju plitkomorski okoliši taloženja na sve većem prostoru, u kojima se talože velike količine sitnih ljušturica različitih jednostaničnih organizama iz skupine foraminifera, po čemu se i slijed takvih naslaga naziva foraminiferski vapnenci. Istodobnim tektonskim deformacijama cjelokupnoga područja nekadašnje jadranske karbonatne platforme zbog sažimanja prostora povezanoga s regionalnim događajima u Alpama i Karpatima stvaraju se duboka korita obilježena taloženjem klastičnih naslaga. Te naslage poznate pod nazivom fliš obuhvaćaju u najnižem dijelu lapore (smjesu najsitnijih čestica kalcita i gline), a zatim izmjenu takvih autohtonih bazenskih naslaga i uglavnom tankih proslojaka pretežito vapnenačkih pješćenjaka, čiji materijal potječe od pretaloživanja velike količine ljušturica foraminifera iz susjednih rubnih plitkomorskih okoliša trošenja, a dijelom i od trošenja starijih (pretežito gornjokrednih) tektonski izdignutih naslaga (Bertoš i Matijašić, 2005).





Slika 2.2. Distribucija megasekvenci u Istri te položaj Zapadnoistarske antiklinale (Velić i dr., 1995a; preuzeto iz Durn, 2003)

Megasekvencije su ograničene s četiri regionalne diskordancije koje su karakterizirane dugotrajnim stratigrafskim hijatusima, odnosno prekidom kontinuiteta taloženja, kada su nastale različite kontinentalne naslage (Velić i dr., 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 i dr., 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 i dr., 2003). Razlog za ovaj emerzijski događaj bila je obdukcija ofiolita duž sjeveroistočnog ruba AdCP koja je uzrokovala kompresijsku deformaciju (Schmid i dr., 2008).

Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija je na području Istre imala različito trajanje, od 11 do 19 milijuna godina (Vlahović i dr., 2005). Obilježena je zelenkasto-sivim glinama koje se uglavnom nalaze u paleokrškim udubljenjima i brečiranim regolitima. Debljina glina varira od nekoliko centimetara do 1 m (Durn i dr., 2003).

Uzrok ovog emerzijskog događaja je snižavanje relativne morske razine uzrokovane međudjelovanjem eustatskih promjena i tektonskih pokreta na istarskom dijelu karbonatne platforme (Velić i dr., 1995b; Tišljarić i dr., 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 i dr., 1996).

Za vrijeme ove emerzije također su u najnižim dijelovima paleoreljefa taloženi boksiti, kao posljedica dugotrajnog subaerskog izlaganja te vrućih i humidnih klimatskih uvjeta (Durn i dr., 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 i dr., 2008).

Terra rossa je crveno glinovito do siltozno-glinovito tlo razvijeno na vapnenacima i dolomitima, a posebno je rašireno u području Mediterana (Durn i dr., 1999).

Podrijetlo terra rosse i njezina povezanost s podinskim karbonatnim naslagama je predmet dugotrajnih rasprava, što je rezultiralo različitim mišljenjima o izvorišnim materijalima i postanku. Durn i dr. (2007) su zaključili da se u nekim izoliranim krškim terenima terra rossa može formirati isključivo od netopljivog ostatka vapnenaca i dolomita, ali da najčešće sadrži različite materijale, donesene na karbonatni teren različitim mehanizmima transporta. Neki autori terra rossu smatraju poligenetskim reliktnim tlom i/ili paleotlom formiranim tijekom paleogena, neogena i/ili vrućih i vlažnih razdoblja kvartara (Altay, 1997; Bronger i Bruhn-Lobin, 1997; Durn i dr., 1999, Durn i dr., 2018; Zhang i dr., 2018). Procesi erozije i taloženja koji su jako izraženi na krškim terenima pod utjecajem klimatskih promjena i tektonskih pokrema mogu uzrokovati pojave debelih koluvijalnih akumulacija terra rosse u krškim depresijama tipa uvala i dolina. U takvom slučaju terra rossu možemo smatrati i pedo-sedimentnim kompleksom. Upravo takav pedosedimentni kompleks predmet je istraživanja ovog diplomskog rada.

Istraživani pedokompleks smješten je na stijenama Formacije Rovinj koju karakterizira izmjena svijetlih ranodijagenetskih i tamnih kasnodijagenetskih dolomita jurske starosti. Najljepši izdanak ranodijagenetskih i kasnodijagenetskih dolomita nalazi se u kamenolomu „Fantazija“ kraj Rovinja (Slika 2.3).



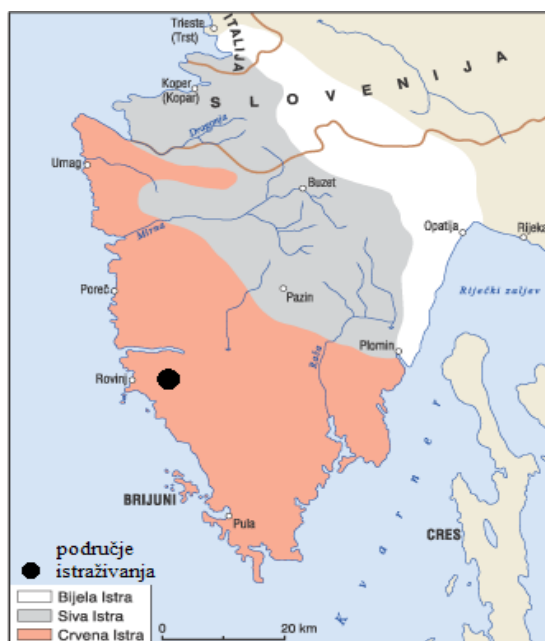
*Slika 2.3 Dolomit u kamenolomu Fantazija (foto: G. Durn). Takav dolomit nalazi se u podlozi istraživanog pedosedimentnog kompleksa*

### 3. METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1 Terenska istraživanja

##### 3.1.1 Opis profila

Pedosedimentni kompleks nalazi se u blizini Rovinja na području koje se nalazi približno 300 m južno od kamenoloma Fantazija (Slika 3.1) i smješten je na dolomitima Formacije Rovinj jurske starosti. Iskopana je jama dubine 5 metara sve do kontakta s dolomitom. Sveukupna debljina kompleksa od kontakta s dolomitom do površine tla iznosi 8 i pol metara (3,5 m gornjeg dijela profila bilo je otvoreno i dostupno za izuzimanje uzoraka). Profil je detaljno pregledan i sa uzimanjem uzoraka se krenulo odozdo prema gore. U donjem dijelu profila gdje se pojedini horizonti nisu jasno razlikovali izuzeti su uzorci svakih 50 cm. U gornjem dijelu profila gdje su se horizonti (paleo) tla i koluvijalnog materijala jasnije mogli prepoznati (temeljem boje, teksture, strukture, konzistentnosti, akumulacije karbonata, glina i/ili oksihidroksida odnosno redoksimorfni obilježja) uzorkovanje je provedeno po pojedinim horizontima. Za potrebe kemijskih, mineraloških, i fizikalnih analiza izuzeto je oko 2 kg materijala po uzorku. Osim navedenoga izuzeti su i orjentirani uzorci pomoću Kubiena kutija (slika 3.2.) za mikromorfološka ispitivanja (to ne predstavlja dio ovog diplomskog rada).



Slika 3.1. Područje istraživanja (preuzeto iz: Velić i dr., 1995)



*Slika 3.2. Slika profila i postavljenih Kubiens kutija za mikromorfološka istraživanja (foto: G. Durn)*

### **3.2 Laboratorijska istraživanja**

Laboratorijska istraživanja provedena su na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Na pedosedimentnom kompleksu napravljene su sljedeće laboratorijske analize: (1) granulometrijske analize pomoću laserskog granulometra (volumni udjeli frakcija), (2) granulometrijske analize primjenom sivanja i pipetne metod (maseni udjeli frakcija), (3) određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC) metodom  $\text{BaCl}_2$ , (4) određivanje ditionit i oksalat topivih željeza i mangana ( $\text{Fe}_d$ ,  $\text{Fe}_o$ ,  $\text{Mn}_d$  i  $\text{Mn}_o$ ) primjenom AAS-a, te (5) rendgenska difrakcijska analiza globalnog uzorka (frakcija čestica  $< 2\text{mm}$ ). U radu se koriste i analize kemijskog sastava uzoraka koje su provedene u komercijalnom laboratoriju Bureau Veritas.

### 3.2.1 Priprema uzoraka

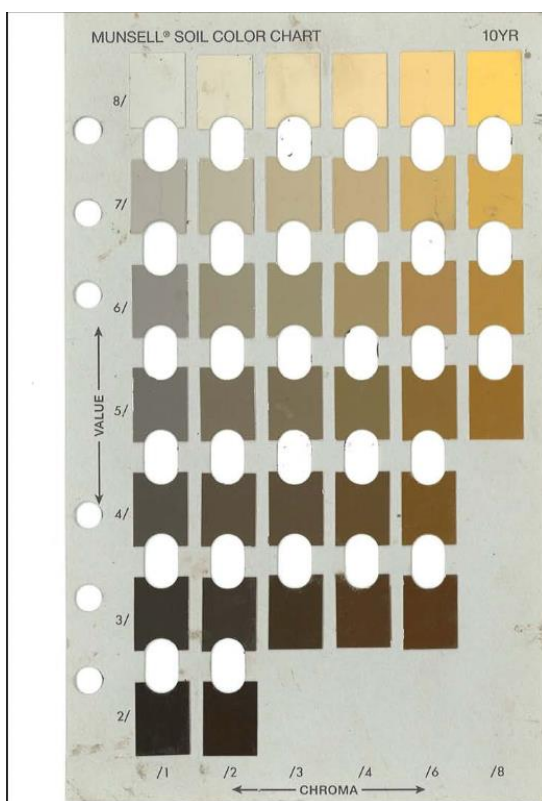
Izuzetim uzorcima iz pedosedimentnog kompleksa dodijeljene su laboratorijske oznake (Tablica 1). Sveukupno je izuzeto i analizirano 19 uzoraka. Svi uzorci su homogenizirani, osušeni na zraku te četvrtani. Prosijani su kroz sito 2 mm i analizirana je frakcija čestica manja od 2 mm (globalni uzorak). Prosijani uzorci se ponovo četvrtaju i spremaju u označene vrećice na kojima su napisani laboratorijski brojevi uzoraka.

*Tablica 1 Laboratorijski brojevi i dubine uzoraka*

<b>UZORCI</b>	
<b>Laboratorijski broj</b>	<b>Dubina (cm)</b>
8022	0 – 20
8023	20 – 60
8024	60 – 90
8025	90 – 130
8026	130 - 140
8027	140 – 217
8028	217 – 260
8029	260 – 300
8030	300 – 350
8031	350 – 400
8032	400 – 450
8033	450 – 500
8034	500 – 550
8035	550 – 600
8036	600 – 650
8037	650 – 700
8038	700 – 750
8039	750 – 800
8040	800 – 850

### 3.2.2 Boja uzoraka

Boja uzoraka određena je pomoću Munsellove tablice za određivanje boje tla (Munsell Color Chart, 1994) i to u suhom stanju. Općenito boja tla najčešće se određuje uspoređivanjem sa grafikonom boja tako da se uzorak prisloni na neki od listova s bojama koji najviše sliči boji uzorka (Slika 3.3.). Boja može upućivati na promjene u mineralnom i kemijskom sastavu promatranih uzoraka, makar je često riječ o subjektivnom dojmu.



Slika 3.3. Munsell-ova tablica za određivanje boje tla (preuzeto iz: Munsell Soil Color Chart 1994.)

### 3.2.3 Kapacitet kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske zamjene (CEC) je mjera za kapacitet izmjene, odnosno mjera za negativne naboje konstituenata tla; minerala glina, alofana, oksida i humusa. Izražava se u miliekvivalentima na 100 g suhog tla (meq/100g) ili cmol(+)/kg. CEC predstavlja procijenjeni broj iona koji su apsorbirani između slojeva strukture glina i procijenjeni broj iona apsorbiranih na vanjskim površinama. Kod niskih pH, CEC je nizak, a kod viših pH CEC raste. Najviši CEC možemo izmjeriti u humusu.

Kapacitet kationske zamjene metodom  $\text{BaCl}_2$  određuje se na temelju koncentracije iona izmjerenih u otopini nastaloj tretiranjem magnezijevim sulfatom uzoraka prethodno saturiranim barijevim kloridom. Metodu je moguće provesti posredno, koristeći razliku izmjerene koncentracije suviška magnezijevih iona u slijepoj probi i uzorku, ili direktno, mjerenjem koncentracije barijevih iona u otopini. Iz otopine uzoraka tretiranih samo barijevim kloridom određuju se koncentracije zamjenjivih kationa (Na, K, Ca i Mg).

Izvagano je približno 2,50 g uzorka osušenog na zraku koji je prenesen u kivetu za centrifugu. Zapisana je masa uzorka ( $m_{\text{uzorka}}$ ), masa uzorka nakon sušenja ( $m'$ ), masa kivete s čepom i uzorkom ( $m_1$ ), masa kivete s čepom i uzorkom nakon  $\text{BaCl}_2$  ( $m_2$ ). Svi uzorci su pripremljeni u tri paralele zajedno s odgovarajućim slijepim probama (Tablica 2).

Tablica 2 Odvage korištene za računanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Lab. broj	Masa uzorka m (g)	Masa uzorka nakon sušenja m' (g)	Uzorak + kiveta s čepom $m_1$ (g)	Masa kivete s čepom i uzorkom nakon $\text{BaCl}_2$ $m_2$ (g)
8022	2,5002	2,3770	17,0062	18,4566
	2,5022	2,3789	16,7084	18,2741
	2,502	2,3787	16,915	18,3979
8023	2,5033	2,3415	17,0063	18,4199
	2,5024	2,3407	16,6799	18,064
	2,5039	2,3421	16,8436	18,1358
8024	2,5017	2,3404	16,6942	18,1364
	2,5031	2,3417	16,851	18,1887
	2,5018	2,3405	16,8973	18,2499
8025	2,5069	2,3577	16,9758	18,4579
	2,5024	2,3534	16,4846	18,024
	2,5008	2,3519	16,5406	18,0457
8026	2,5015	2,3077	16,9927	18,3664



	2,5018	2,3079	16,6532	18,3211
	2,5054	2,3112	16,7149	18,2843
<b>8027</b>	2,5039	2,3292	16,5494	18,0207
	2,5015	2,3270	16,1849	18,2768
	2,5023	2,3277	16,9188	18,5491
<b>8028</b>	2,5086	2,3950	16,562	17,9005
	2,5012	2,3880	16,752	18,1513
	2,5011	2,3879	16,4273	17,8194
<b>8029</b>	2,509	2,4363	16,5832	18,0491
	2,5022	2,4297	16,6149	18,0884
	2,5011	2,4286	16,866	18,1874
<b>8030</b>	2,5025	2,3530	16,658	18,2813
	2,5093	2,3594	16,931	18,4422
	2,5032	2,3537	16,7045	18,2208
<b>8031</b>	2,5029	2,3792	16,908	18,2467
	2,5023	2,3786	16,6068	18,1268
	2,5037	2,3799	16,7471	18,2611
<b>8032</b>	2,5042	2,3693	16,4317	17,8895
	2,5002	2,3656	16,7336	18,1773
	2,5089	2,3738	16,7934	18,2404
<b>8033</b>	2,5019	2,3821	16,7135	18,2333
	2,5015	2,3817	16,8672	18,1515
	2,5051	2,3851	16,629	18,1692
<b>8034</b>	2,5007	2,3731	16,4503	17,9396
	2,5009	2,3733	16,7898	18,3384
	2,503	2,3753	16,6577	18,8283
<b>8035</b>	2,5009	2,2246	17,053	18,4924
	2,5012	2,2249	17,988	18,5805
	2,5003	2,2241	16,5148	18,0908
<b>8036</b>	2,5042	2,3388	16,7841	18,5526
	2,504	2,3386	16,8911	18,666
	2,5037	2,3383	16,9757	18,804

<b>8037</b>	2,5074	2,3538	16,9255	18,7776
	2,5097	2,3559	16,8552	18,5972
	2,5008	2,3476	16,5814	18,4102
<b>8038</b>	2,5095	2,3478	16,7894	18,492
	2,5	2,3389	16,6341	18,3828
	2,5048	2,3434	16,678	18,3209
<b>8039</b>	2,509	2,3892	16,931	18,4731
	2,5082	2,3885	16,9097	18,452
	2,5004	2,3810	16,6692	18,3242
<b>8040</b>	2,5005	2,3596	16,808	18,3516
	2,5047	2,3635	16,9054	18,5343
	2,5079	2,3666	16,6459	18,1706

Uzorku mase 2,5 g dodano je 30 ml 0,1 M otopine BaCl<sub>2</sub>. Kivete s uzorcima ostavljene su na tresilici 1 sat, te centrifugirane 5 minuta pri 3800 rpm. Supernatant iz kiveta je filtriran i prenesen u tikvicu volumena 100 ml. Postupak je ponovljen sve ukupno tri puta. Supernatant je spremljen u istu volumetrijsku tikvicu. Nakon trećeg ispiranja volumetrijska tikvica se nadopunjuje do oznake s 0,1 M otopinom BaCl<sub>2</sub>.

Ovako dobiven ekstrakt uzoraka korišten je u određivanju koncentracije zamjenjivih kationa.

Za određivanje zamjenjivog natrija i kalija, u tikvicu volumena 50 ml pipetirano je 2 ml prethodno opisanog ekstrakta uzorka, kojem je dodano 10 ml 0,1 M otopine BaCl<sub>2</sub> i 5 ml zakiseljene otopine CsCl<sub>2</sub>, a tikvica je do oznake dopunjena deioniziranom vodom.

Sadržaj kalcija i magnezija određuje se u zakiseljenim ekstraktima BaCl<sub>2</sub> pomoću F-AAS. Pipetirano je 1 ml ekstrakta otopine kojem je dodan 1 ml zakiseljene otopine La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Nadopunjeno je do oznake deioniziranom vodom. Odredio se sadržaj magnezija i kalcija u kalibracijskim otopinama i svim uzorcima.

Uzorcima u kivetama dodano je 30 ml 0,0025 M otopine BaCl<sub>2</sub>, te su kivete ostavljene na tresilici preko noći, a zatim centrifugirane 10 minuta pri 4000 rpm. Supernatant je

dekantiran. Uzorcima je dodano 30 ml 0,02 M otopine  $MgSO_4$  i ponovno su ostavljeni na tresilici preko noći, nakon čega su centrifugirani 10 minuta pri 4000 rpm. Supernatant je filtiran i spremljen, a ovaj je ekstrakt uzoraka korišten u određivanju kapaciteta kationske zamjene.

U tikvice volumena 100 ml pipetirano je 0,2 ml ekstrakta, te je dodano 0,3 ml 0,1 M otopine  $BaCl_2$ , 10 ml zakiseljene otopine  $La(NO_3)_3$ , a tikvica je do oznake dopunjena deioniziranom vodom. Iz ovako pripremljenih otopina određene su koncentracije magnezija i barija.

Koncentracija magnezijevih i barijevih iona određena je pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra, a koncentracija magnezijevih iona izmjerena je i koristeći ionski kromatograf. Atomski apsorpcijski spektrometar korišten je i u mjerenju koncentracije Na, K, Ca i Mg. Kapacitet kationske zamjene je proveden na svim uzorcima od 8022 do 8040. Također, na istim uzorcima je provedena i analiza određivanja zamjenjivih kationa.

### **3.2.4 Određivanje udjela karbonata**

Za određivanje udjela kalcijevog karbonata ( $CaCO_3$ ), najčešće se izvodi kalcimetrija prema Scheibleru. Scheiblerov kalcimetar koristi se kao volumetrijska metoda određivanja količine  $CaCO_3$  u uzorcima pomoću zabilježenog volumena oslobođenog  $CO_2$  iz uzorka. Scheiblerov kalcimetar (Slika 3.4.) se sastoji od dvije staklene cijevi koje su ispunjene zasićenom otopinom NaCl i međusobno povezane gumenim crijevima. Obje cijevi nalaze se pričvršćene za metalni stalak. Jedna cijev je graduirana i nepomična te se na njoj se prilikom izvođenja mjerenja očitava volumen oslobođenog  $CO_2$ . Druga se cijev može podizati i spuštati odvrtnjem vijka na metalnom stalku te koristi za niveliranje otopine u graduiranoj cijevi. Opisani sustav je gumenim crijevom spojen na staklenu bočicu sa čepom u koju se stavlja uzorak. Na donjem dijelu čepa nalazi se mala ugrađena epruveta s rupicom pri vrhu, u koju se prije svakog mjerenja pipetom ulijeva HCl. Kad se u bočicu stavi uzorak (~ 1g), u epruvetu se ulije 15 ml HCl i bočica se začepi, otvara se ventil koji povezuje cijeli sustav. Tek tada se bočica smije promućkati prilikom čega dolazi do reakcije između uzorka i kiseline, odnosno do otpuštanja određenog volumena  $CO_2$ . Volumen otpuštenog  $CO_2$  očita se na graduiranoj cijevi i zapiše. Uobičajeno je da se za svaki uzorak naprave barem 3

mjerenja zbog statističke obrade dobivenih rezultata (Hećej, 2017). Formula po kojoj se dobiva podatak o udjelu karbonata u uzorcima iz volumena otpuštenog CO<sub>2</sub> može se prikazati izrazom (1):

$$\% \text{CaCO}_3 = \text{ml CO}_2 \times \text{koef.odvaga} \times 10000 \quad (1)$$

Kemijska reakcija:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



Slika 3.4. Scheibler-ov kacimeter (preuzeto s: [https://sestar.irb.hr/instrumenti\\_show.php?ID=1263](https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=1263))

### 3.2.5 Određivanje pH

Vrijednost pH predstavlja negativan logaritam koncentracije vodikovih iona u uzorku (2). Promjena pH vrijednosti u tlu, između ostalog, utječe na kapacitet ionske izmjene glina, promjene saliniteta te topivosti oksida (Zwahlen, 2004).

$$pH = -\log[H^+] \quad (2)$$

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. Određivanje pH tla napravljeno je u vodi (pH (H<sub>2</sub>O)) te u 1 mol/l otopini kalijevog klorida (pH (KCl)).

Za mjerenje je korišten instrument Multi 340i WTW (Slika 3.5.) koji je mjerio pH vrijednost u suspenziji tla i 1 mol/L otopine kalijevog klorida u omjeru 1:5. Određivanje vrijednosti pH provedeno je na uzorcima koji su prethodno bili prosijani kroz sito otvora 2 mm te sušeni na sobnoj temperaturi.



Slika 3.5. pH metar na RGNF-u (foto: Fran Vrdoljak)

### 3.2.6 Kemijska analiza

Priprema uzorka sastojala se u usitnjavanju uzorka pomoću ahatnog tarionika. Usitnjeno je otprilike 30 g po uzorku. Navedeni materijal je spakiran u papirnate vrećice i poslan u komercijalni laboratorij Bureau Veritas Minerals u Krakow (Poljska). Odabran je komercijalni kombinirani paket LF202( LF100EXT+LF302). U uzorcima je određen: (1) udjel glavnih elemenata u obliku oksida (tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-ES), (2) gubitak žarenjem (LOI), (3) udjel elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja (Ba, Ni, Sc, Be, Co, Sr, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y i REE; tretman s  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$  i analiza primjenom ICP-MS) i (4) udjel preostalih elemenata u tragovima (Mo, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl i Se.; tretman sa zlatotopkom i analiza primjenom ICP-MS/ICP-ES. Ukupni sumpor i ugljik određeni su pomoću uređaja Leco.

#### 3.2.6.1 Geokemijski omjeri

Proučavanje paleotla omogućuje rekonstrukciju paleookoliša i paleoklime, budući da su paleotla nastala na zemljinoj površini 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). Prije pristupanja računanju omjera, potrebno je masene postotke oksida i ppm-e elemenata dobivene kemijskom analizom podijeliti s molarnom masom.

Tablica 3 Geokemijski omjeri s formulama i pedogenetskim procesima (Sheldon i Tabor, 2009, djelomično modificirano)

Omjer	Formula	Pedogenetski proces
$\Sigma \text{Baza}/Al$	$\Sigma \text{Baza}/Al_2O_3$	Hidroliza
Gubitak baza	$\Sigma \text{Baza}/TiO_2$	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 (3):

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

pri čemu 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).

Ukoliko postoje veće vrijednosti CIA, one ukazuju na povećanje udjela mineralnih glina i aluminijske te smanjenje udjela natrija, kalcija i kalija. CIA je najbolje koristiti kod silikatnih stijena jer tipični karbonati (npr. vapnenci) imaju nizak sadržaj aluminijske. 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 i dr. (1995) su iz formule za CIA isključili kalij te se dobiva formula (4) za izračun kemijskog indeksa trošenja (CIW, engl. *Chemical Index of Weathering*):

$$CIW = (CIA - K) = 100 \cdot \frac{Al}{Al+Na+Ca} \quad (4)$$

pri čemu je:

*CIW* – kemijski indeks trošenja;

*Al* – sadržaj  $Al_2O_3$  (mol);

*Na* – sadržaj  $Na_2O$  (mol);

*Ca* – sadržaj  $CaO$  (mol).

### 3.2.7 Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) analitička je metoda koja se koristi za kvantitativno određivanje sadržaja elemenata u tragovima. U svrhu izrade ovog diplomskog rada korištena je plamena atomska apsorpcijska spektroskopija (F-AAS). Tekući uzorak uvodi se u plamen te se atomizira. Prvo dolazi do isparavanja otapala kako bi ostao suhi uzorak koji se vaporizacijom pretvara u plin, te nakon toga dolazi do pretvaranja komponenata koje tvore uzorak u slobodne atome.

Kroz plamen prolazi monokromatska svjetlost koja odgovara rezonantnoj liniji nekog određenog elementa. Svjetlost nastaje u lampi unutar koje je katoda i anoda. Elektroni analiziranog metala mogu se pobuditi apsorpcijom točno određenih paketa energije karakterističnih za pojedine elektronske prijelaze. Poznata je količina energije koja ulazi u plamen, a detektorom se bilježi količina energije koja izlazi iz plamena. Na taj način možemo odrediti koliko se elektronskih prijelaza dogodilo pri prolasku kroz analizirani uzorak, odnosno moguće je odrediti koncentraciju analiziranog elementa.

Što ima više uzorka više svjetla se apsorbira (Bazzi, 2004.).

U ovom radu je za analizu korištena plamena atomska apsorpcijska metoda (Slika 3.6.).





*Slika 3.6. Atomski apsorber na RGNF-u (foto: Fran Vrdoljak)*

### **3.2.8 Analiza spojeva željeza i mangana topivih u oksalatu i ditionitu**

Boja, odnosno obojenost tla ukazuje na postojanje željezovih i manganovih oksida i hidroksida. Prisustvo mangana u tlu dati će crnu boju tlu, dok će prisustvo željeza bojati tlo u žutu, narančastu, smeđu ili crvenu boju. Getit i hematit najčešći su pedogenetski željezovi oksidi u tlu. Sastoje se od velikih O i OH aniona i malih  $\text{Fe}^{\text{III}}$  kationa koji se nalaze između aniona. Mangan je mobilniji od željeza, osjetljiviji je na promjene redoks potencijala, te je zato topljiviji. Tip željezovog oksida u tlu i stupanj kristaliniteta ukazuju na pedogenetski okoliš, odnosno na uvjete u kojima su nastali. Tropska i subtropska tla često sadrže više hematita nego getita te su zbog toga crvenkasta. Više hematita, u odnosu na getit, se formira kako klima postaje toplija i suša. Tla umjerenih klima nemaju toliko hematita, nego je dominantniji getit te su žućkasto-smeđa (Schwertmann & Taylor, 1989). Oksidi i oksihidroksidi željeza i mangana su otapani pomoću dvije metode (Oksalatna metoda i DCB metoda). Njihova koncentracija u ekstraktima mjerena je primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Razlika u metodama je ta što oksalatna metoda otapa samo slabo kristalizirane željezove i manganove okside i oksihidrokside, dok DCB metoda otapa sve Fe i Mn okside i oksihidrokside.

Prilikom izvedbe oksalatne metode korištena je oksalatna kiselina ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) i amonijev oksalat ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Izvaži se 2g uzorka te se uzorak stavlja u poli-bočicu (koja ne propušta svjetlost). Nakon toga, u poli-bočicu dodajemo 50 ml oksalatne kiseline + amonijev nitrat). Cijeli taj proces odvija se u mraku s prisutstvom laganog crvenog svjetla. Nakon toga uzorak se stavlja na tresilicu (Slika 3.7.) 2 sata, te nakon 2 sata stavlja se na centrifugiranje 5 minuta.



*Slika 3.7. Uzorci na tresilici (foto: Fran Vrdoljak)*

Supernatant se filtrira kroz filter papir plave vrpce, te je također potrebno da se taj proces odvija u mraku (Slika 3.9.). Nakon toga uzorak se ispiri pomoću 10 ml deionizirane vode te se proces centrifugiranja (Slika 3.8.) ponavlja. Postupak ispiranja isto se ponavlja, te nakon zadnjeg centrifugiranja uzorak se prenese na filter papir, ispere, te se volumetrijska tikvica nadopuni do oznake deioniziranom vodom. Filtrat se promućka i prelije u bočice koje se čuvaju u hladnjaku. U filtru se mjeri koncentracija otopljenih Fe i Mn pomoću F-AAS-a.



*Slika 3.8. Uzorci na centrifugi (foto: Fran Vrdoljak)*



*Slika 3.9. Lijeenci postavljeni u mraku (foto: Fran Vrdoljak)*

U DCB metodi uzorak se priprema tako da se u kivetu od 100 ml doda 1g uzorka, 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Kiveta se stavlja na vodenu kupelj. Uzorak se grije 15 minuta na 80 °C i dodaje se 0,5 g natrijevog ditionita. Nakon miješanja dodaje se još jedna porcija 0,5 g natrijevog ditionita i ostavlja se u kupelji grijati još 15 minuta. Kiveta se vadi iz vodene kupelji, hladi, centrifugira te se bistra otopina prenese u poli-bočicu od 100 ml (Slika 3.10.).

Također, pripremljena je i slijepu probu reagensa. Iz ekstrakta se odredio sadržaj Fe i Mn.



Slika 3.10. Pripremljene otopine (foto: Lara Antoš)

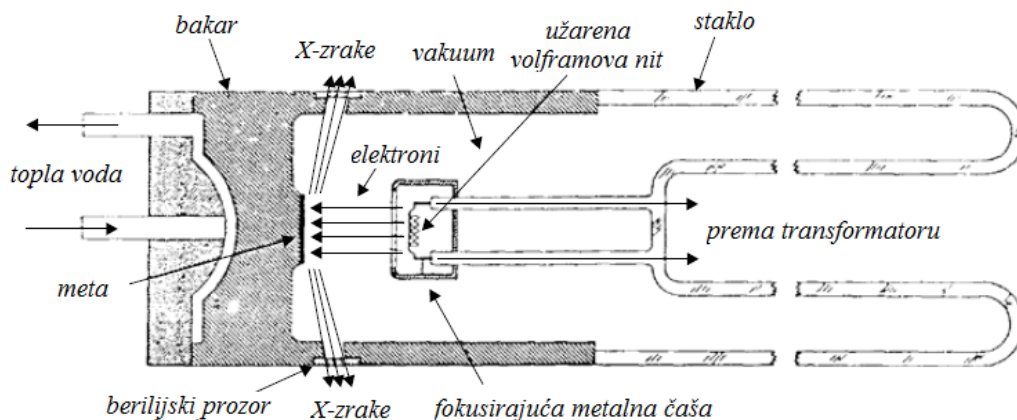
### 3.2.9 Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Za potrebe određivanja mineralnog sastava tla korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu (XRD; engl. *X-Ray Diffraction Method*), koja daje prilično točne i precizne podatke u kratkom vremenu. To je nedestruktivna i relativno jeftina metoda. Rendgenske zrake predstavljaju elektromagnetski valovi veličine  $10^{-10}$  m ( $1\text{Å}$ ) koje se dobivaju upotrebom rendgenske cijevi. Stvaranje rendgenskih zraka odvija se tako da se elektroda zagrijavanjem žari te počinje otpuštati elektrone. Ti elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala i velikom brzinom udaraju u anodu. Kada elektron na svom putu prema anodi ne izgubi energiju (ne dođe do sudara), njegova kinetička energija u trenutku dolaska do anode biti će jednaka  $eU$  ( $e$ -naboj elektrona,  $U$ -napon) (Slovenec, 2014).

Ukoliko je došlo do sudara elektrona i atoma anode, nastaje foton rendgenskih zraka čija se energija može prikazati izrazom (5):

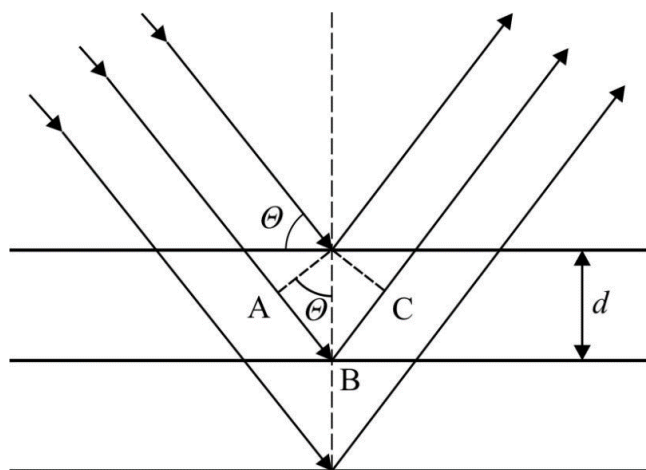
$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (5)$$

Elektron se najčešće uzastopno sudara s nekoliko atoma te postepeno gubi dio energije pri svakom sudaru. Takvim postepenim gubljenjem energije nastaju kvanti različitih energija, odnosno zračenja različitih valnih duljina, koje se također nazivaju "bijelo zračenje". Osim kontinuiranog zračenja može se dobiti i linijski spektar, odnosno karakteristično zračenje anode. Karakteristično zračenje ovisi o elementu od kojeg je izrađena anoda, a nastaje kada upadni elektron ima dovoljno veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energetske nivo ili ga potpuno izbaci iz atoma (Slovenec, 2014). Valne duljine karakterističnog zračenja anode mijenjaju se promjenom napona. Spektri karakterističnog zračenja klasificiraju se u smjeru rasta valne duljine kao  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -,... serije spektralnih linija koje predstavljaju energetske nivo (ljusku) iz koje je elektron bio izbijen. U svrhu analize uzoraka metodom rendgenske difrakcije najčešće se koristi monokromatsko  $CuK\alpha$  zračenje ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) za koju je najpogodniji Ni-filtar. Svrha filtra jest apsorpcija „bijelog“ zračenja, kao i gotovo potpuna apsorpcija  $K\beta$  zračenja. Na taj se način dobije monokromatizirano  $CuK\alpha$  zračenje koje se koristi kod rendgenske difrakcijske analize. Intenzitet primarnog snopa rendgenskih zraka pri prolazu kroz neku tvar može biti oslabljen kako apsorpcijom, tako i raspršenjem zračenja na atomima uzorka. S obzirom da je osnovna periodičnost kristalne rešetke reda veličine valne duljine rendgenskih zraka, u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumi koji se mogu detektirati. Na taj način se dobiva tzv. difrakcijska slika koja predstavlja raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriranih na filmu ili pomoću brojača (Slovenec, 2014). U suvremenim kristalografskim laboratorijima koriste se Coolidgeove cijevi (Slika 3.11.) kroz koje rendgenske zrake izlaze kroz četiri prozora izrađenih od tankih pločica berilija. Berilij se koristi zbog slabe apsorpcije rendgenskih zraka, no treba imati na umu kako je on iznimno otrovan (Tomljanović, 2000).



Slika 3.11. Suvremena Coolidgeova cijev (modificirano prema Tomljanović, 2000)

W. L. Bragg je 1913. godine objasnio difrakciju rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala kao „refleksijom“ zraka na skupovima mrežnih ravnina (Slika 3.12.). Ukoliko na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom  $d$  pada snop paralelnih monokromatskih rendgenskih zraka pod kutom  $\theta$ , zrake će prolaziti kroz kristal, no jedan će dio zraka biti reflektiran na mrežnim ravninama i to pod istim kutom  $\theta$  (Slovenec, 2014).



Slika 3.12. Grafički prikaz Braggovog zakona (Slovenec, 2014)

Mineralni sastav analiziran je pomoću rendgenskog difraktometra Malvern Panalytical Empyrean (Slika 3.13.).



*Slika 3.13. Rendgenski difraktometar Malvern Panalytical Empyrean na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (izvor: Šestár, 2020)*

### **3.2.10 Granulometrijska analiza**

#### **3.2.10.1 Granulometrija sijanjem**

Granulometrijska analiza sijanjem (Slika 3.14.) provedena je na svim uzorcima, od uzorka 8022 do 8040, te je primijenjena inženjerska klasifikacija tla ESCS (engl. European Soil Classification System). Na sitima određene su veličine frakcije čestica: 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  i 32  $\mu\text{m}$ .

U čašu od 250 ml se doda otprilike 50 g uzorka te se dobro promiješa. Nakon miješanja stavlja se na ultrazvučnu kupelj na 15 minuta (Slika 3.15.), te se ostavlja preko noći kako bi se uzorak dobro natopio.



*Slika 3.14. Priprema uzoraka za mokro sijanje (foto: Fran Vrdoljak)*



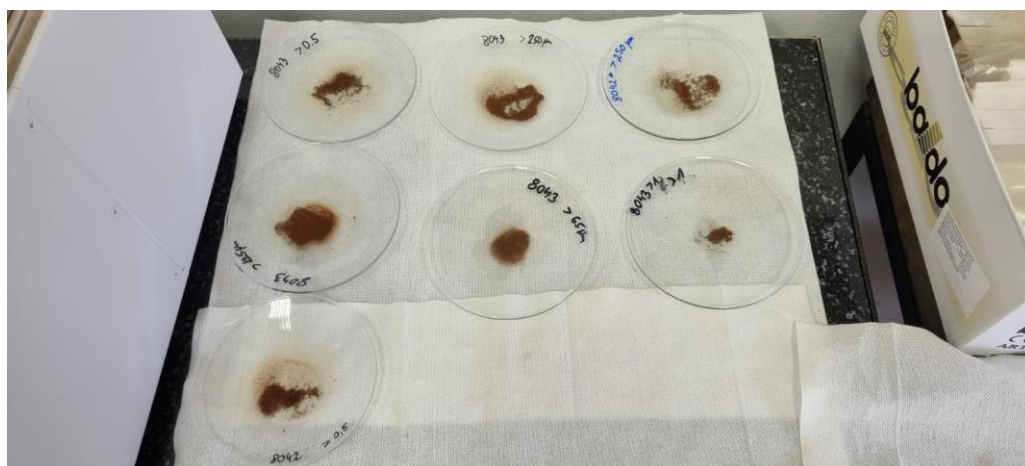
*Slika 3.15. Uzorci na ultrazvučnoj kupelji (foto: Fran Vrdoljak)*





*Slika 3.16. Sijanje uzoraka kroz sita promjera 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  i 32  $\mu\text{m}$  (foto: Fran Vrdoljak)*

Sijanje je provedeno na sitima (Slika 3.16.) promjera 2 mm, 1 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  i 32  $\mu\text{m}$ . Svaka od navedenih frakcija se izdvaja i stavlja na staklene leće koje se griju na kupelji sve dok ne ostane samo suhi uzorak (Slika 3.17.).



*Slika 3.17. Osušene frakcije (foto:Lara Antoš)*

Suspenzije čestica manjih od  $32\ \mu\text{m}$  također su stavljene u kupelj na neko vrijeme, te se nakon toga suspenzija stavlja na ultrazvučni štap (Slika 3.18.) na 5 minuta i prelije u cilindar volumena 1000 ml (Slika 3.19.). Cilindar za sedimentaciju nadopunjen je vodom do marke.



*Slika 3.18. Uzorak na ultrazvučnom štapu (foto: Fran Vrdoljak)*



*Slika 3.19. Suspenzija čestica  $<32\ \mu\text{m}$  u cilindrima za sedimentaciju (foto: Fran Vrdoljak)*

Nakon toga cilindar se mućka staklenim štapom s gumenim čepom 1 minutu. Frakcija tla  $<32 \mu\text{m}$  treba se jednolično raspodijeliti u  $1000 \text{ cm}^3$  zapremine, odnosno mora se postići potpuna homogenizacija suspenzije. U tom slučaju svakih 10 mL suspenzije nalazi se stotio dio frakcije. Kada se nakon jednogminutnog mućkanja cilindar ostavi da miruje, čestice tla se počinju taložiti.

Brzina taloženja ovisi o veličini čestica, što znači da će se najprije istaložiti najkrupnije čestice, a zatim postepeno sve sitnije čestice. Pri temperaturi od  $20^\circ \text{C}$  čestice veličine  $0,02 \text{ mm}$  prelaze put od 10 cm za vrijeme od 4 minute i 48 sekundi, dok čestice gline ( $<0,002 \text{ mm}$ ) pređu put od 5 cm za 4 sata taloženja. Potrebno je odpipetirati 10 mL suspenzije sa dubine od 10 cm od površine nakon 4 minute i 48 sekundi i sadržaj pipete ispustiti u osušeni i izvagani porculanski lončić, te sušiti u sušioniku do konstantne težine. Na taj način dobije se frakcija  $<20 \mu\text{m}$ , tj. glina i prah.

Pipetiranje se izvodi tako da se pipeta uroni do dubine od 10 cm 30 sekundi prije isteka navedenog vremena. Za količinu 10 ml potrebno je 15 sekundi za pipetiranje. Cilindar se ponovno promućka i ostavi se 4 sata. Nakon točno 4 sata odpipetira se 10 mL suspenzije s dubine 5 cm i sadržaj se ispusti u osušeni, izvagani porculanski lončić, te se također osuši do konstantne težine (Slika 3.20.). Na taj način dobivena je frakcija  $<2 \mu\text{m}$ , tj. glina.



Slika 3.20. Sušenje uzoraka frakcije  $<2 \mu\text{m}$  (foto:Fran Vrdoljak)

### 3.2.10.2 Laserska difrakcija

Granulometrijski sastav tla određen je metodom laserske difrakcije na instrumentu Mastersizer 3000 (Malvern) (Slika 3.21.) koja omogućuje mjerenje veličine čestica u rasponu od 40 nanometara do 2 milimetra. U ovom slučaju, frakcije čestice pijeska su u rasponu od 2 mm do 0,063 mm. Frakcije čestica silta su u rasponu od 0,063 mm do 2  $\mu\text{m}$  i glina < 2  $\mu\text{m}$ .

Za pripremu mjerenja laserskom difrakcijom potrebno je izdvojiti, odnosno izvagati u kiveti 0,5 g uzorka manjeg od 2 mm, te se zalije s 25 ml deionizirane vode i 1 ml natrijev-pirofosfata. Kivete se nadopunjuju do 50 ml deioniziranom vodom i stavljaju na tresilicu 24 sata. Nakon 24 sata uzorci su spremni za mjerenje na laserskom granulometru. 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 3.21. Laserski granulometar (foto: Fran Vrdoljak)

## 4. REZULTATI

### 4.1 Rezultati laboratorijskih istraživanja

Svi rezultati dobiveni laboratorijskim istraživanjem prikazani su u ovom poglavlju slikama, tablicama i grafičkim prikazima. Za ovo istraživanje korišteno je ukupno 19 uzoraka, laboratorijskih oznaka od 8022 do 8040.

#### 4.1.1 Boja uzorka

Boja je određena na suhim uzorcima uz pomoć Munsella Soil Color Chart-a. U Tablici 4 prikazane su određene boje uzoraka. Dobiveni rezultati su subjektivna očitavanja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se u ovom profilu boje ne mijenjaju značajno s dubinom. Na dubinama od 0 do 217 cm određena je žućkasto crvena boja tla. Promjene u boji se mogu uočiti jedino na dubinama od 217 do 260 cm i na dubini od 260 do 300 cm. U intervalu između 217 i 260 cm boja tla prelazi u tamno smeđu boju, dok u intervalu od 260 do 300 cm prelazi u žutu boju. Nadalje, u intervalu dubine od 260 cm pa do kraja profila boja tla je žućkasto crvena.

*Tablica 4 Boja uzoraka prema Munsell Soil Color Chart-u*

Laboratorijski broj	Dubina (cm)	Boja
8022	0 – 20	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8023	20 – 60	5YR, 4/4, Žućkasto crvena
8024	60 – 90	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8025	90 – 130	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8026	130 - 140	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8027	140 – 217	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8028	217 – 260	7.5YR, 4/6, Tamno smeđa
8029	260 – 300	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8030	300 – 350	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8031	350 – 400	5YR, 4/6, Žućkasto crvena
8032	400 – 450	5YR, 4/6, Žućkasto crvena

8033	450 – 500	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8034	500 – 550	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8035	550 – 600	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8036	600 – 650	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8037	650 – 700	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8038	700 – 750	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8039	750 – 800	5YR, 4/6, Žučkasto crvena
8040	800 – 850	5YR, 4/6, Žučkasto crvena

#### 4.1.2 Rezultati mjerenja kapacitet kationske izmjene ( CEC)

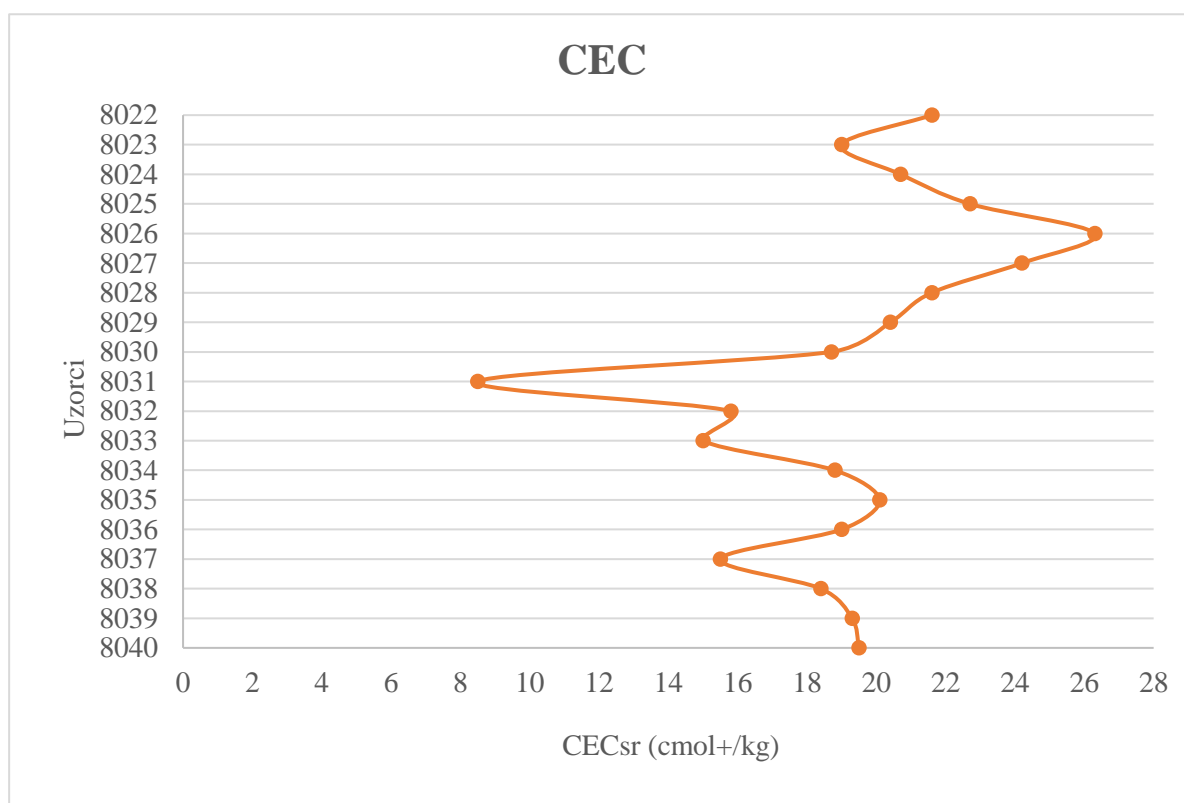
Rezultati mjerenja kapaciteta kationske izmjene (CEC) su prikazani u Tablici 5. Rezultati su prikazani s obzirom na dubinu. CEC s dubinom varira te je najveći na dubini od 130 – 140 cm (uzorak 8026), a najmanji na dubini 350 – 400 cm te iznosi 8,5 cmol+/kg. . Iz grafičkog prikaza na Slici 4.1. možemo zaključiti da CEC lagano pada s dubinom što ukazuje na smanjenje udjela glinovite frakcije.

*Tablica 5 Rezultati mjerenja kapaciteta kationske izmjene (CEC-a)*

<b>Laboratorijski broj</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>CEC<sub>sr</sub> (cmol+/kg)</b>
8022	0 – 20	21,6
8023	20 – 60	19,0
8024	60 – 90	20,7
8025	90 – 130	22,7
8026	130 - 140	26,3
8027	140 – 217	24,2
8028	217 – 260	21,6
8029	260 – 300	20,4
8030	300 – 350	18,7
8031	350 – 400	8,5
8032	400 – 450	15,8
8033	450 – 500	15,0
8034	500 – 550	18,8

8035	550 – 600	20,1
8036	600 – 650	19,0
8037	650 – 700	15,5
8038	700 – 750	18,4
8039	750 – 800	19,3
8040	800 – 850	19,5

U Tablici 5  $CEC_{sr}$  označava srednju vrijednost tri paralele svakog uzorka i izražava se u centimolima po kilogramu.



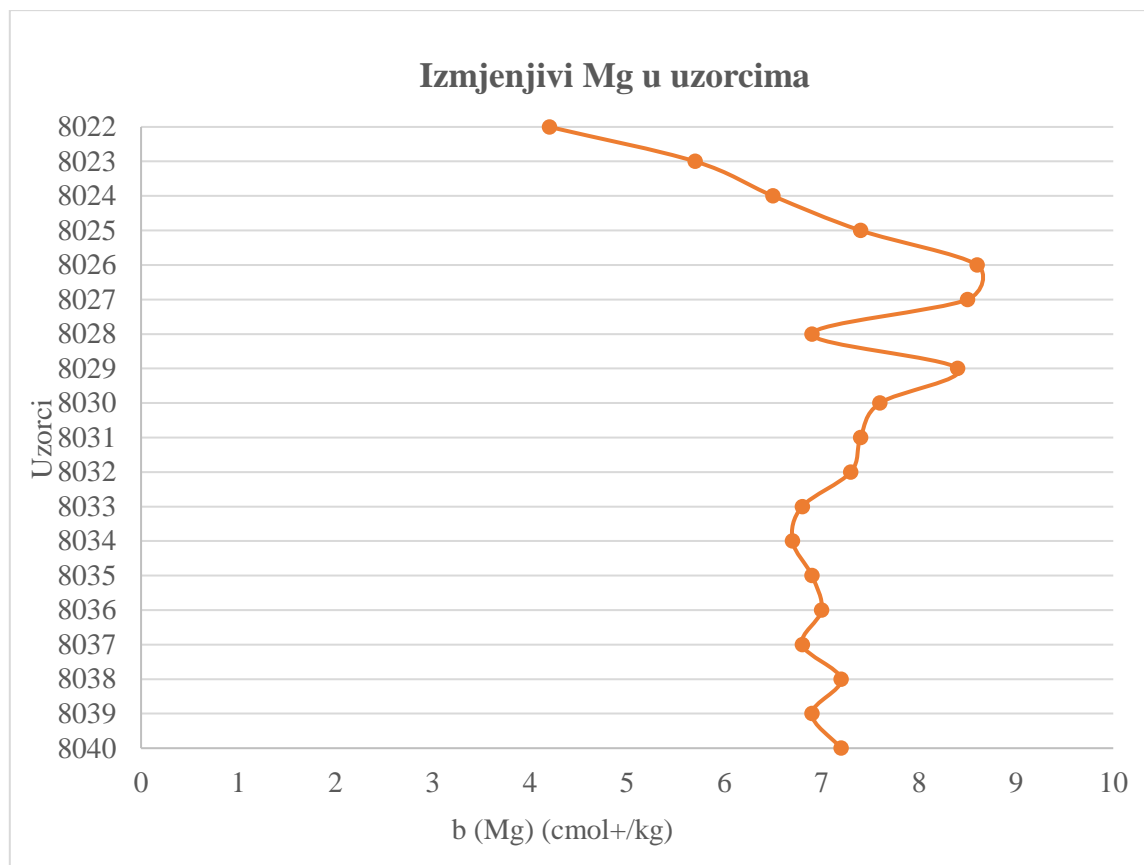
Slika 4.1. Grafički prikaz rezultata kapaciteta kationske izmjene prema dubini

Rezultati mjerenja izmjenjivih kationa magnezija, kalcija, kalija i natrija su prikazani u Tablici 6.

*Tablica 6 Rezultati mjerenja izmjenjivih kationa*

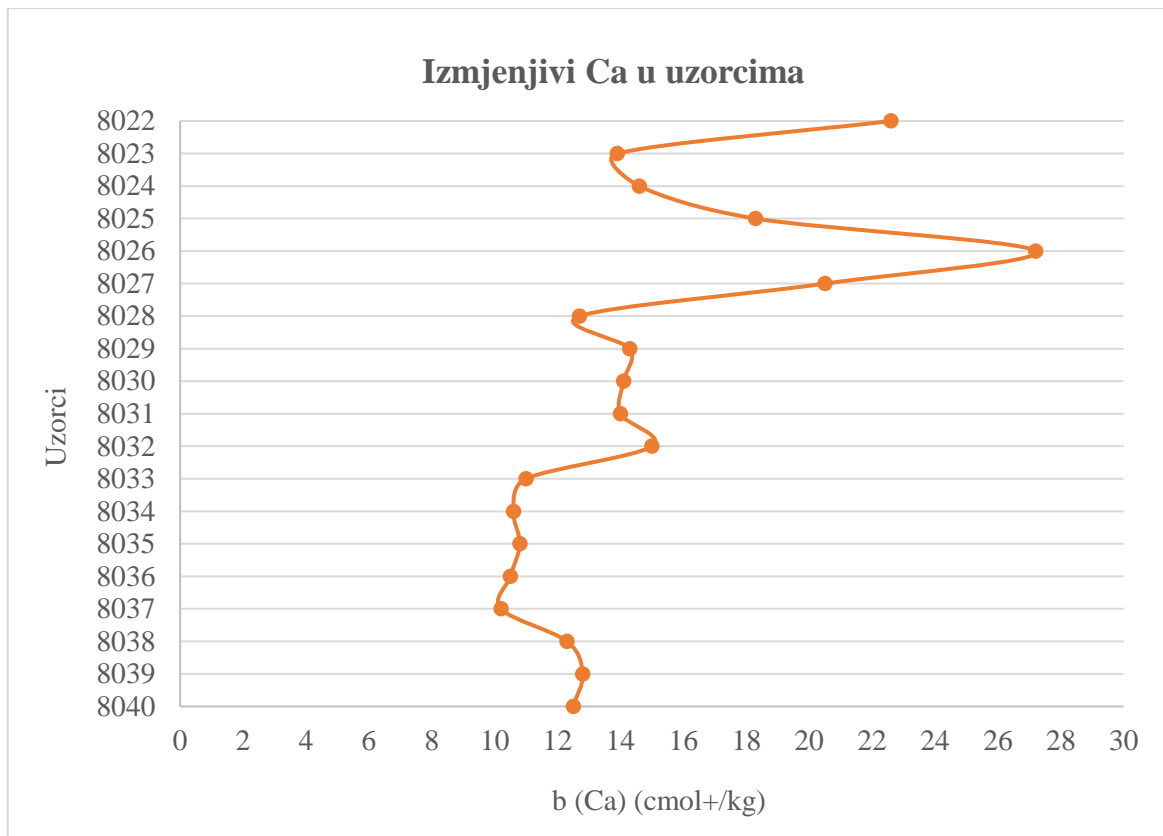
<b>Laboratorijski broj</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>b (Mg) (cmol+/kg)</b>	<b>b (Ca) (cmol+/kg)</b>	<b>b (K) (cmol+/kg)</b>	<b>b (Na) (cmol+/kg)</b>
8022	0 – 20	4,2	22,6	0,17	0,08
8023	20 – 60	5,7	13,9	0,13	0,09
8024	60 – 90	6,5	14,6	0,11	0,10
8025	90 – 130	7,4	18,3	0,12	0,14
8026	130 - 140	8,6	27,2	0,12	0,09
8027	140 – 217	8,5	20,5	0,10	0,06
8028	217 – 260	6,9	12,7	0,14	0,08
8029	260 – 300	8,4	14,3	0,25	0,11
8030	300 – 350	7,6	14,1	0,21	0,08
8031	350 – 400	7,4	14,0	0,18	0,04
8032	400 – 450	7,3	15,0	0,13	0,20
8033	450 – 500	6,8	11,0	0,18	0,04
8034	500 – 550	6,7	10,6	0,13	0,11
8035	550 – 600	6,9	10,8	0,16	0,21
8036	600 – 650	7,0	10,5	0,21	0,02
8037	650 – 700	6,8	10,2	0,29	0,40
8038	700 – 750	7,2	12,3	0,26	0,06
8039	750 – 800	6,9	12,8	0,22	0,52
8040	800 – 850	7,2	12,5	0,25	1,94





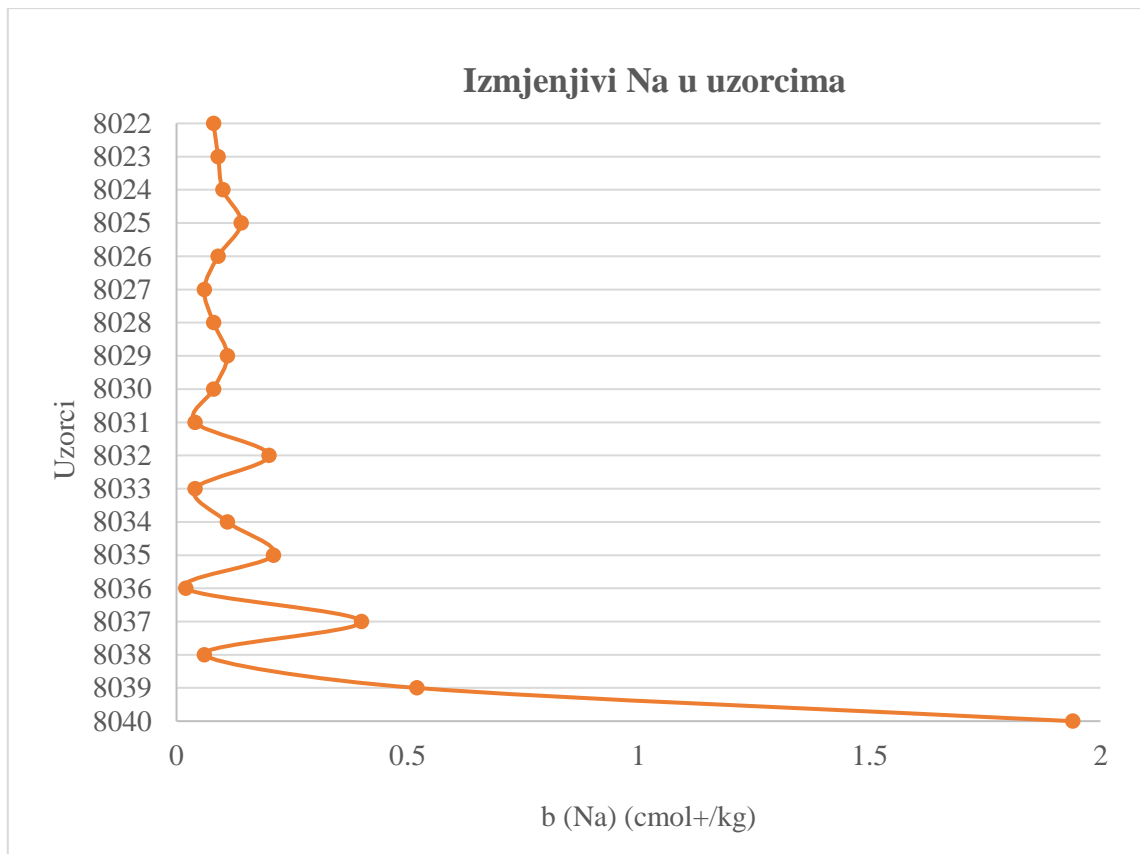
*Slika 4.2. Grafički prikaz izmjenjivog Mg u uzorcima*

Na grafičkom prikazu na Slici 4.2 su prikazani rezultati izmjenjivog Mg u uzorcima u cmol+/kg. Udio izmjenjivog magnezija je u vrijednostima od 4,2 do 8,6 cmol+/kg. Najmanja vrijednost je izmjerena u uzorku 8022, a najveća vrijednost u uzorku 8026. Iz grafičkog prikaza može se uočiti da udio izmjenjivog Mg lagano raste s dubinom u gornjem dijelu profila (od 8022 do 8026).



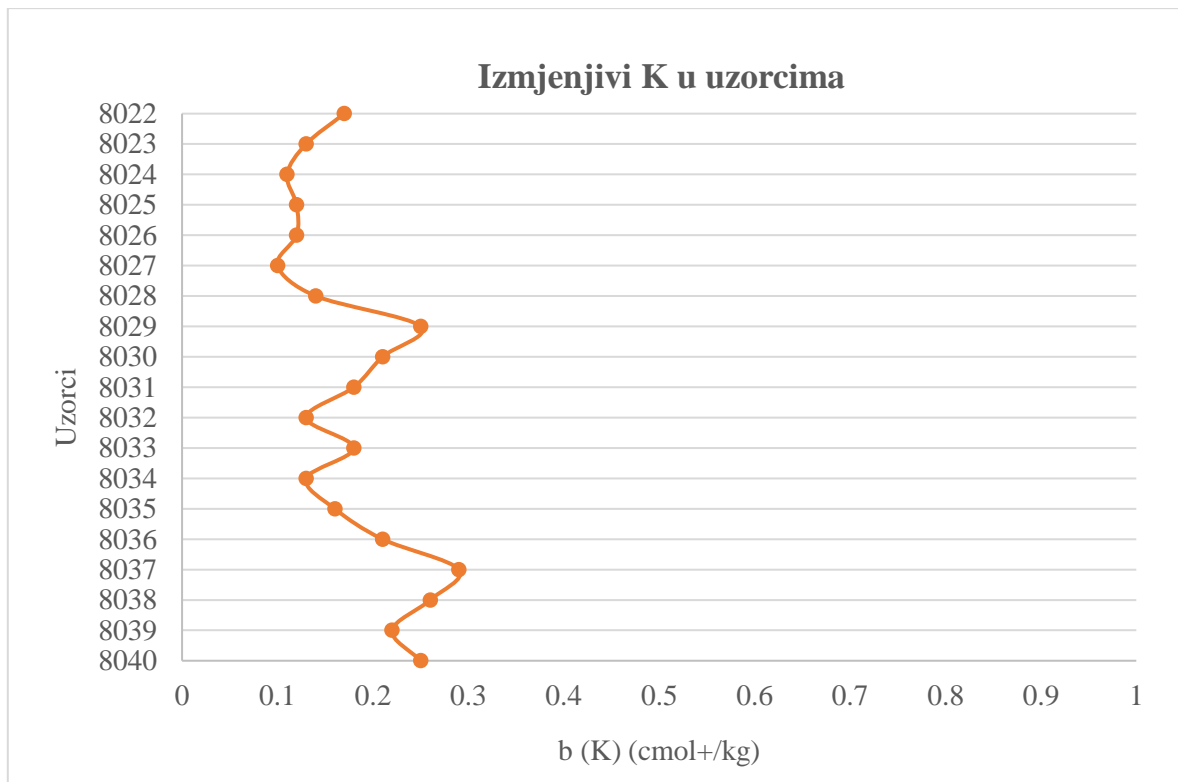
*Slika 4.3. Grafički prikaz Ca u uzorcima*

Na grafičkom prikazu na Slici 4.3. prikazani su rezultati mjerenja izmjenjivog Ca u uzorcima u cmol+/kg. Udio izmjenjivog kalcija je u vrijednostima od 10,2 do 27,2 cmol+/kg. Najmanja vrijednost je izmjerena u uzorku 8037, a najveća u uzorku 2026. Najveća vrijednost izmjerenog Ca se poklapa sa najvećom izmjerenom vrijednosti Mg u uzorku 8026. Iz grafičkog prikaza možemo zaključiti kako vrijednosti izmjenjivog Ca generalno padaju s dubinom.



*Slika 4.4. Grafički prikaz izmjenjivog Na u uzorcima*

Na grafičkom prikazu na Slici 4.4. prikazani su rezultati mjerenja izmjenjivog Na u uzorcima u cmol+/kg. Udio izmjenjivog natrija je u vrijednostima od 0,02 do 1,97 cmol+/kg. Iz grafičkog prikaza može se zaključiti kako udio izmjenjivog natrija postupno raste s dubinom. Najveća vrijednost Na je izmjerena u uzorku 8040 te iznosi 1,97. Taj nagli skok na posljednjem uzorku ukazuje na moguće nakupljanje natrija na dnu profila.



Slika 4.5. Grafički prikaz izmjenjivog K u uzorcima

Na grafičkom prikazu na Slici 4.5. prikazani su rezultati mjerenja izmjenjivog K u uzorcima u cmol+/kg. Udio izmjenjivog kalija je u vrijednostima od 0,1 do 0,29 cmol+/kg. Najmanja vrijednost je izmjerena u uzorku 8027, a najveća u uzorku 8037. Iz grafičkog prikaza možemo zaključiti kako udio izmjenjivog kalija generalno raste s dubinom.

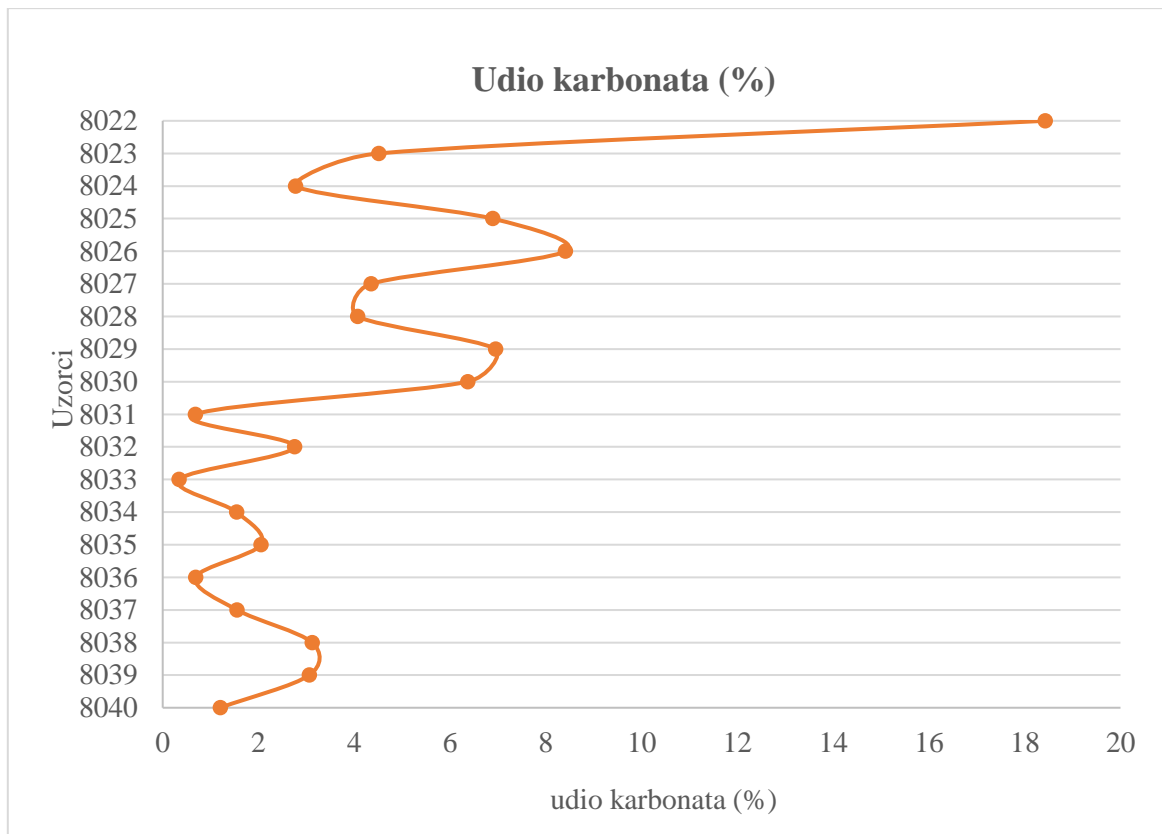
#### 4.1.3 Rezultati određivanja udjela karbonata

Dobiveni rezultati sa udjelom karbonata za pedosedimentni kompleks kod Rovinja prikazani su u Tablici 7.

Iz rezultata je vidljivo da udio karbonata varira ovisno o dubini te se najveći pad udjela karbonata vidi s prijelaza iz uzorka 8022 na uzorak 8023, odnosno s intervala od 0-20 cm na interval od 20-60 cm. Uzorak 8022 na dubini do 20 cm, također ima i najveći udio karbonata od 18,43%. najmanji udio karbonata nalazi se na intervalu od 450 – 500 cm te iznosi 0,34%. Iz Slike 4.6. se može zaključiti da udjel karbonata generalno pada s dubinom profila.

*Tablica 7 Rezultati određivanja karbonata (%) s dubinom*

<b>Laboratorijski broj</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>Udio karbonata (%)</b>
8022	0 – 20	18,43
8023	20 – 60	4,51
8024	60 – 90	2,77
8025	90 – 130	6,89
8026	130 - 140	8,41
8027	140 – 217	4,35
8028	217 – 260	4,07
8029	260 – 300	6,95
8030	300 – 350	6,37
8031	350 – 400	0,68
8032	400 – 450	2,75
8033	450 – 500	0,34
8034	500 – 550	1,54
8035	550 – 600	2,05
8036	600 – 650	0,69
8037	650 – 700	1,55
8038	700 – 750	3,12
8039	750 – 800	3,06
8040	800 – 850	1,20



Slika 4.6. Graf udjela karbonata po uzorcima

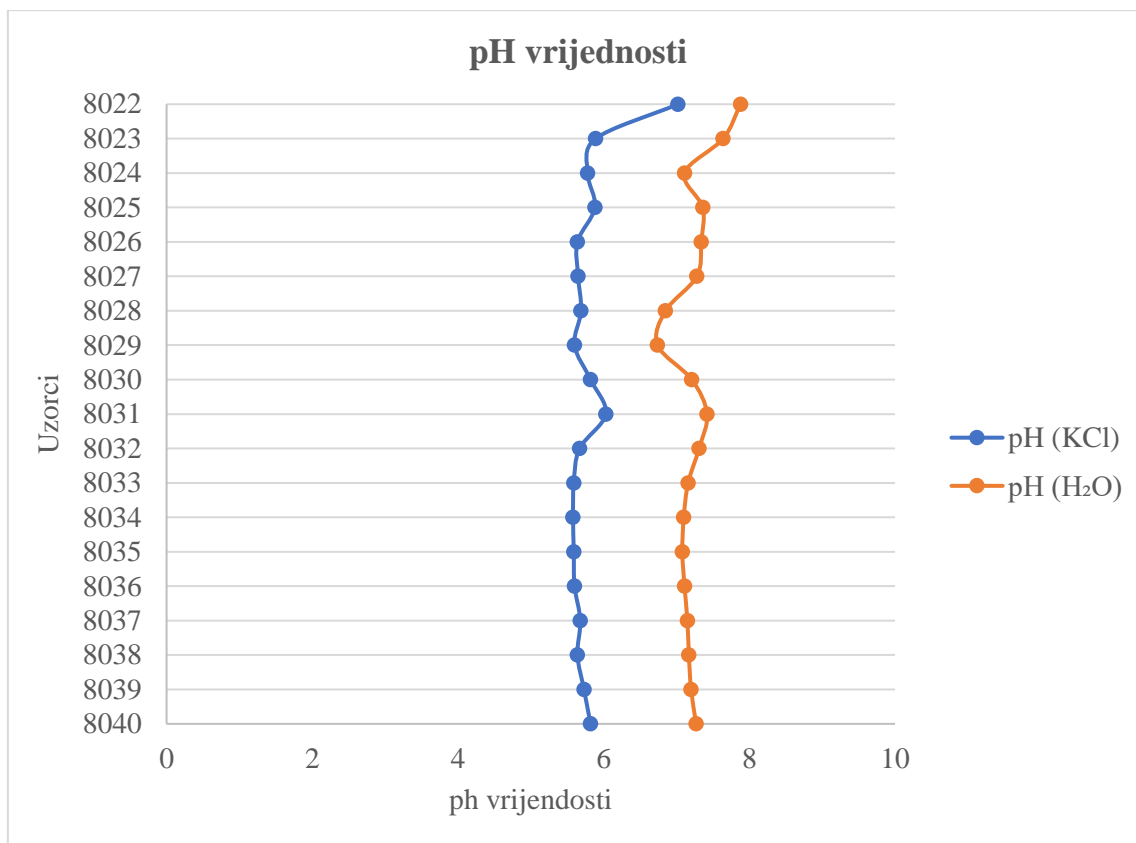
#### 4.1.4 Rezultati određivanja pH vrijednosti

Dobivene vrijednosti su aritmetička sredina dobivena mjerenjem 3 paralele istog uzorka. Rezultati pH vrijednosti za profile tla na pedosedimentnom kompleksu kod Rovinja su prikazani u Tablici 8.

Vrijednosti pH se kreću u neutralnom rasponu, ali uočava se da pH (KCl) pada s dubinom profila što je u podudarnosti s udjelom karbonata iz Tablice 7. Mjereni pH u vodi pokazuje veće vrijednosti u odnosu na KCl. Graf na Slici 4.7 pokazuje da nema jačih promjena pH vrijednosti u vodi između uzoraka, dok mjerenja u KCl-u pokazuju značajniju promjenu sa intervala 0 – 20 cm na 20 – 60 cm. Oba mjerenja pokazuju iste trendove.

*Tablica 8 Rezultati pH vrijednosti za profil na pedosedimentnom kompleksu kod Rovinja*

<b>Lab. broj</b>	<b>pH (KCl)</b>	<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Dubina (cm)</b>
<b>8022</b>	7,02	7,88	0 – 20
<b>8023</b>	5,89	7,64	20 – 60
<b>8024</b>	5,78	7,11	60 – 90
<b>8025</b>	5,88	7,36	90 – 130
<b>8026</b>	5,64	7,34	130 - 140
<b>8027</b>	5,65	7,28	140 – 217
<b>8028</b>	5,69	6,85	217 – 260
<b>8029</b>	5,60	6,74	260 – 300
<b>8030</b>	5,82	7,21	300 – 350
<b>8031</b>	6,03	7,42	350 – 400
<b>8032</b>	5,67	7,31	400 – 450
<b>8033</b>	5,59	7,16	450 – 500
<b>8034</b>	5,58	7,10	500 – 550
<b>8035</b>	5,59	7,08	550 – 600
<b>8036</b>	5,60	7,11	600 – 650
<b>8037</b>	5,68	7,15	650 – 700
<b>8038</b>	5,64	7,17	700 – 750
<b>8039</b>	5,73	7,20	750 – 800
<b>8040</b>	5,82	7,27	800 – 850



Slika 4.7 Grafički prikaz pH vrijednosti u odnosu na dubinu

#### 4.1.5 Rezultati kemijske analize

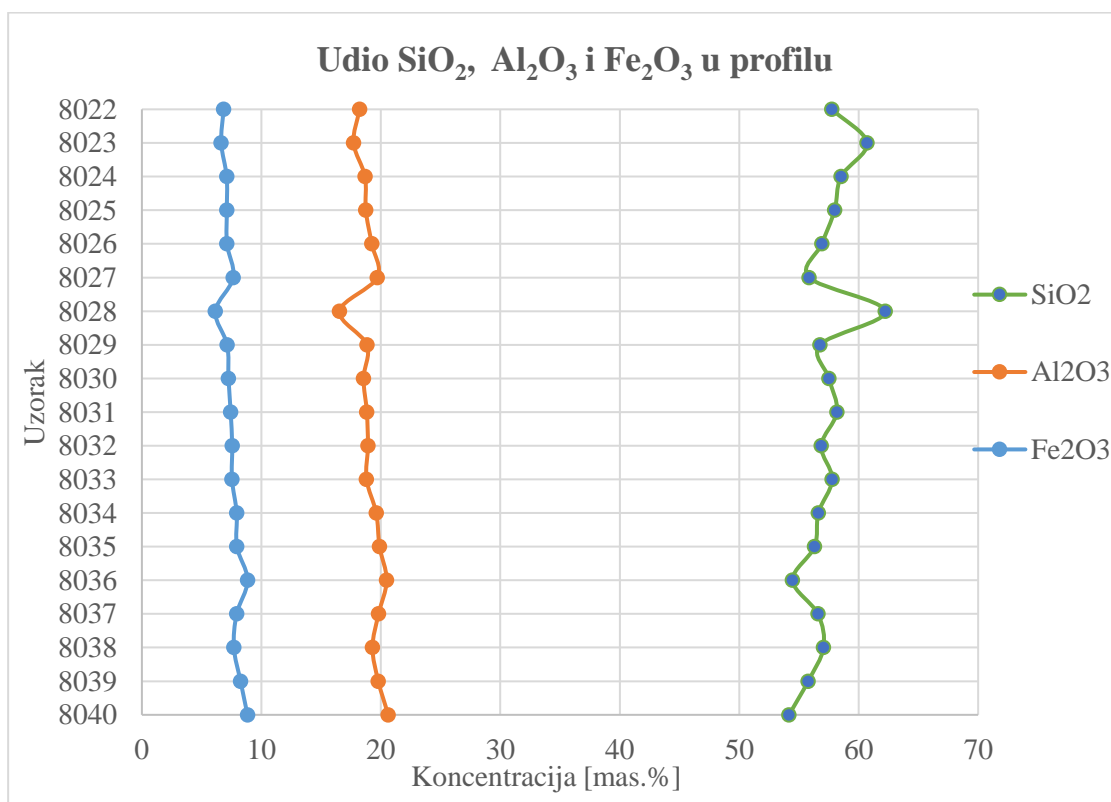
Na slikama 4.8. i 4.9. i u Tablici 9 prikazani su rezultati udjela glavnih oksida u uzorcima koji su uzeti s pedosedimentnog kompleksa u blizini Rovinja. Od glavnih oksida, najzastupljeniji je SiO<sub>2</sub>, a najmanje zastupljen je Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dok je od ostalih oksida najzastupljeniji K<sub>2</sub>O, a najmanje zastupljen Na<sub>2</sub>O.

Tablica 9 Rezultati udjela glavnih oksida u uzorcima

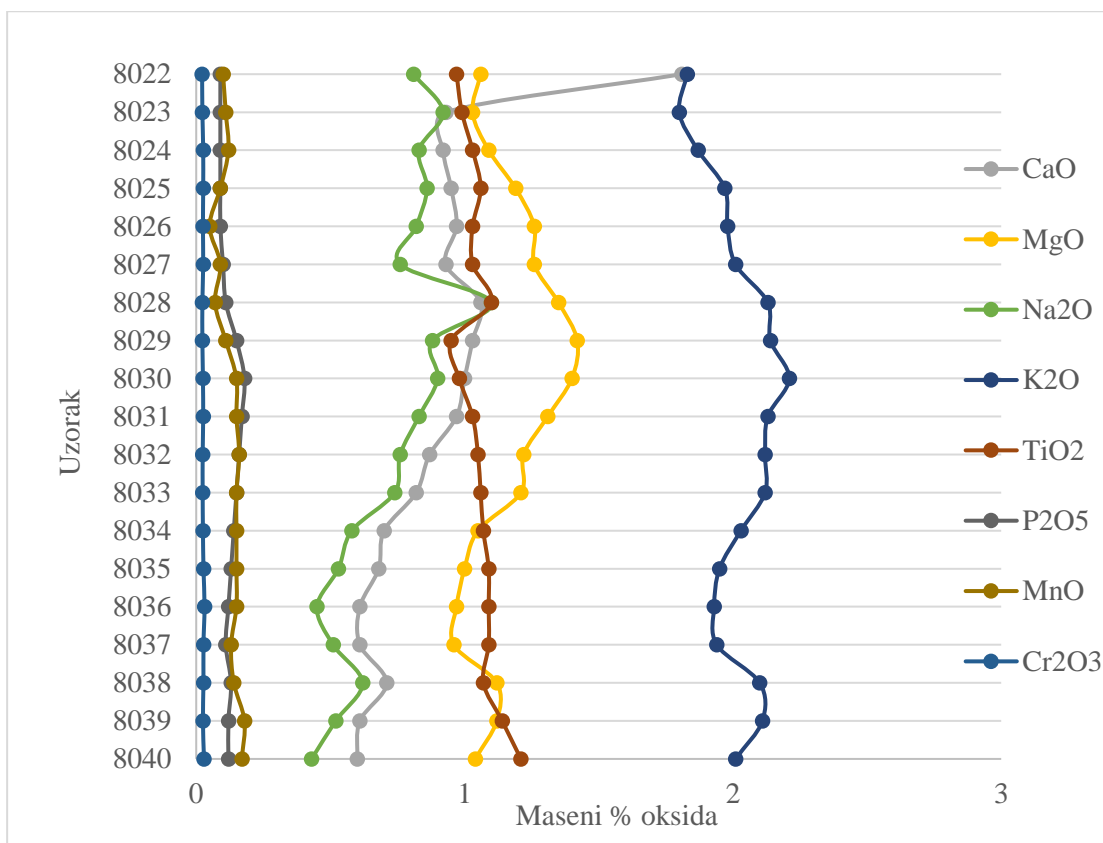
Br. uzr.	SiO <sub>2</sub> wt, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt, %	MgO wt, %	CaOw t%	Na <sub>2</sub> O wt, %	K <sub>2</sub> O wt, %	TiO <sub>2</sub> wt, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt, %	MnO wt, %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt, %
8022	57,76	18,22	6,84	1,06	1,81	0,81	1,83	0,97	0,09	0,1	0,022
8023	60,71	17,72	6,64	1,03	0,93	0,92	1,80	0,99	0,09	0,11	0,023
8024	58,52	18,68	7,10	1,09	0,92	0,83	1,87	1,03	0,09	0,12	0,026



<b>8025</b>	57,99	18,74	7,11	1,19	0,95	0,86	1,97	1,06	0,09	0,09	0,026
<b>8026</b>	56,91	19,24	7,12	1,26	0,97	0,82	1,98	1,03	0,09	0,05	0,025
<b>8027</b>	55,85	19,71	7,65	1,26	0,93	0,76	2,01	1,03	0,1	0,09	0,026
<b>8028</b>	62,23	16,54	6,15	1,35	1,06	1,1	2,13	1,1	0,11	0,07	0,023
<b>8029</b>	56,76	18,84	7,14	1,42	1,03	0,88	2,14	0,95	0,15	0,11	0,023
<b>8030</b>	57,51	18,55	7,25	1,4	1	0,9	2,21	0,98	0,18	0,15	0,025
<b>8031</b>	58,18	18,83	7,43	1,31	0,97	0,83	2,13	1,03	0,17	0,15	0,026
<b>8032</b>	56,86	18,92	7,56	1,22	0,87	0,76	2,12	1,05	0,16	0,16	0,024
<b>8033</b>	57,79	18,8	7,54	1,21	0,82	0,74	2,12	1,06	0,15	0,15	0,024
<b>8034</b>	56,62	19,62	7,94	1,05	0,7	0,58	2,03	1,07	0,14	0,15	0,025
<b>8035</b>	56,31	19,89	7,95	1	0,68	0,53	1,95	1,09	0,13	0,15	0,027
<b>8036</b>	54,46	20,49	8,85	0,97	0,61	0,45	1,93	1,09	0,12	0,15	0,031
<b>8037</b>	56,59	19,81	7,93	0,96	0,61	0,51	1,94	1,09	0,11	0,13	0,027
<b>8038</b>	57,06	19,3	7,7	1,12	0,71	0,62	2,1	1,07	0,13	0,14	0,027
<b>8039</b>	55,77	19,79	8,26	1,12	0,61	0,52	2,11	1,14	0,12	0,18	0,025
<b>8040</b>	54,17	20,62	8,84	1,04	0,6	0,43	2,01	1,21	0,12	0,17	0,029



Slika 4.8. Udio SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u pedosedimentnom kompleksu Rovinj



Slika 4.9. Udio ostalih glavnih oksida u pedosedimentnom kompleksu Rovinj

Na slikama 4.10., 4.11. i 4.12. i u Tablici 10, 11 i 12 prikazani su rezultati koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima. Najzastupljeniji elementi su Ba i Zr, dok je najmanje zastupljen element Au.

Tablica 10 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima (mg/kg)

<b>Br. uzr.</b>	<b>Ba</b>	<b>Ni</b>	<b>Sr</b>	<b>Zr</b>	<b>Rb</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
<b>8022</b>	397	127	83,8	336,1	133,5	154	60
<b>8023</b>	366	119	81,7	343,3	126,8	150	63
<b>8024</b>	419	149	82,2	373	136,5	161	69
<b>8025</b>	413	194	85,6	333,5	136,3	166	71
<b>8026</b>	417	129	83,6	321,1	140,9	172	73
<b>8027</b>	430	161	79,6	318,1	148	183	73
<b>8028</b>	419	107	101,9	383,2	134,7	156	67
<b>8029</b>	457	145	87,9	317,3	144,7	172	81
<b>8030</b>	481	108	89,4	343	151,7	167	77
<b>8031</b>	436	132	89,9	354,3	144,2	178	77
<b>8032</b>	422	107	84,8	349,4	145,4	183	76
<b>8033</b>	414	112	82,6	370,7	143,1	183	82
<b>8034</b>	391	116	75	364,3	151,6	197	80
<b>8035</b>	382	129	71,5	386	147,8	204	77
<b>8036</b>	371	196	69,1	379,9	156,1	222	88
<b>8037</b>	373	123	73	408,2	155,2	200	77
<b>8038</b>	400	167	75,3	363,8	152,4	192	82
<b>8039</b>	414	107	71,3	361,7	160,9	215	86
<b>8040</b>	405	118	74,9	391,3	169,8	234	91

Tablica 11 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima (mg/kg)

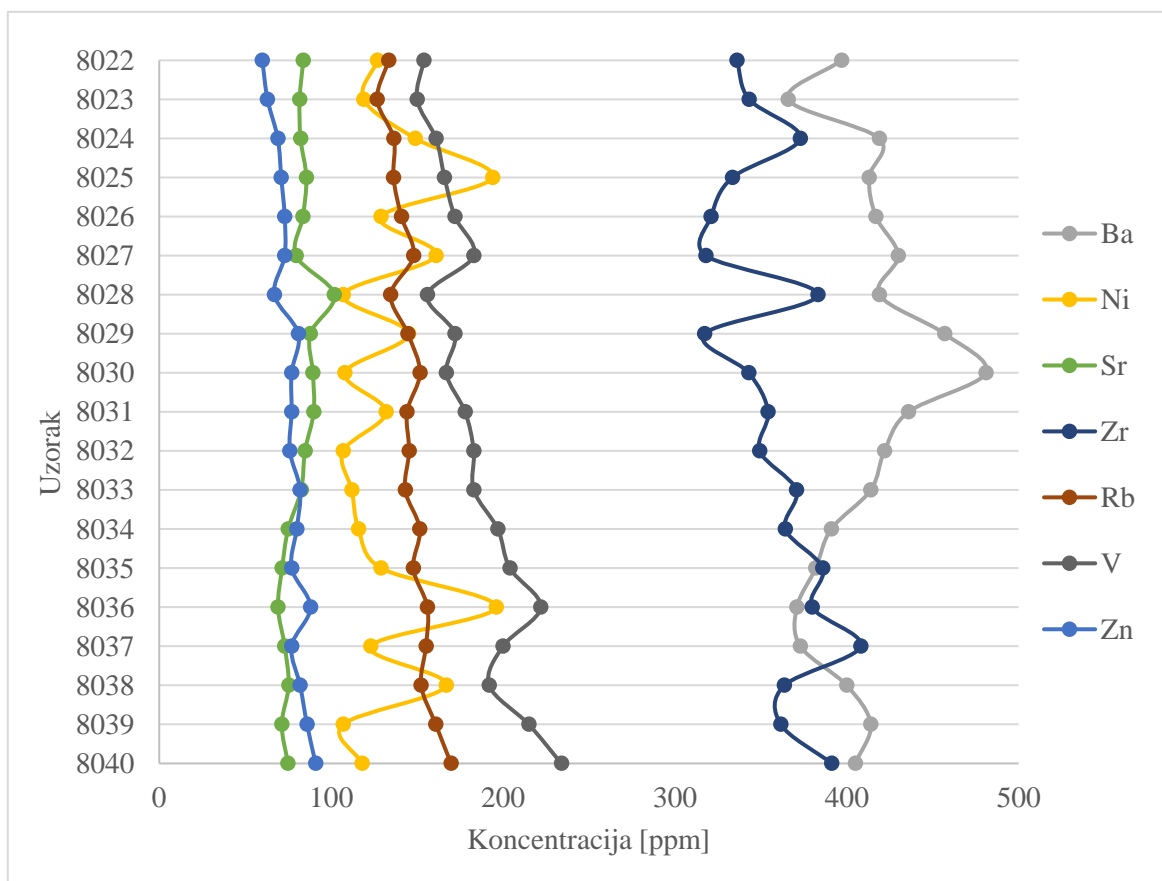
<b>Br. uzr.</b>	<b>Co</b>	<b>Ga</b>	<b>Nb</b>	<b>Th</b>	<b>Y</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>As</b>
<b>8022</b>	20,1	19,6	19,5	18,1	41,8	27,1	24,8	21,1
<b>8023</b>	19,2	18,4	19,6	18,3	41,6	26,1	23,7	20,5

<b>8024</b>	21,3	19,6	21	20,2	42,4	26,4	27,6	23,5
<b>8025</b>	21,4	20,4	21,2	20	43,7	32,2	26,7	22,2
<b>8026</b>	19	20,9	20	21,1	42,6	29,8	26,9	20,9
<b>8027</b>	20,9	21,2	20,9	20,9	42,9	29,2	27,9	25,1
<b>8028</b>	17,3	18,4	21	20,6	47,5	27,6	24,1	17,7
<b>8029</b>	20,1	20,5	19,8	19,4	42,7	28,1	27,4	21,8
<b>8030</b>	22,3	21,3	20,6	19,8	42,3	26,7	25,8	21,1
<b>8031</b>	22,5	20,8	21,5	21,1	45,3	28,6	28,9	23,4
<b>8032</b>	22,8	21,4	21	21	44,6	28,5	29,6	25,5
<b>8033</b>	21,6	20,7	21,2	20,3	40,7	29,3	30	26,3
<b>8034</b>	23,2	22,2	22	21,8	37,4	29,2	31,6	28,7
<b>8035</b>	25,4	23,1	22,8	22,2	37,7	27,9	33,6	29,9
<b>8036</b>	24,1	23,9	22,8	24,7	37,9	28,1	35,1	33,6
<b>8037</b>	22,6	23	22,6	23,5	39,5	26,3	32,4	28,9
<b>8038</b>	23,4	21,4	21,8	22,6	40,2	28,4	30,5	26,8
<b>8039</b>	26,5	22,6	23,6	25,2	38,1	29,4	36,8	30,1
<b>8040</b>	29,2	24,5	26,6	28,7	48	34,6	42,3	35

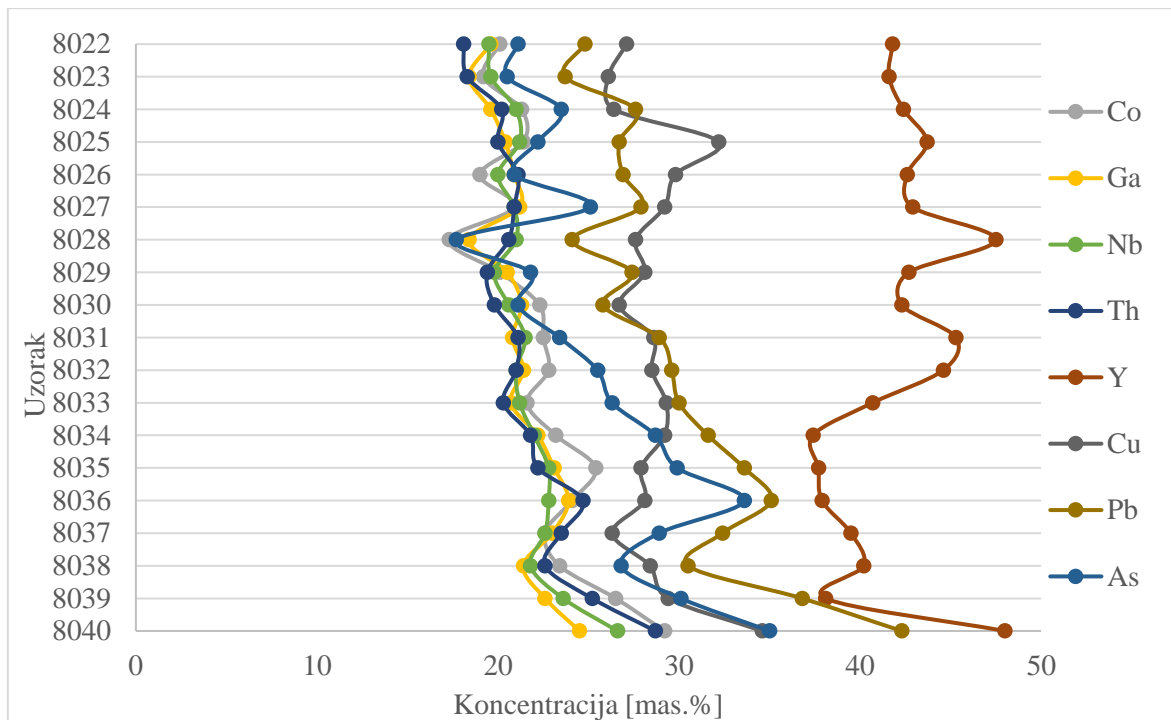
*Tablica 12 Rezultati koncentracija elemenata u tragovima (mg/kg)*

<b>Br. uzr.</b>	<b>Sc</b>	<b>Be</b>	<b>Cs</b>	<b>Hf</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>	<b>Au</b>
<b>8022</b>	16	2	9	8,8	2,9	3,6	3,4
<b>8023</b>	16	4	9,1	9,7	3	3,7	2,1
<b>8024</b>	17	4	9,6	10	3,1	3,8	2,9
<b>8025</b>	18	3	9,2	9,2	4,5	3	4,4
<b>8026</b>	18	5	10,4	8,9	3,5	2,6	1,6
<b>8027</b>	18	8	9,5	8,5	3,8	3,2	3,3
<b>8028</b>	16	2	8,3	10,1	3,3	1,9	1,3
<b>8029</b>	17	0,9	8,5	8,4	2,6	2,1	1,2
<b>8030</b>	17	5	9,7	9,6	3,4	2,4	1,1
<b>8031</b>	18	5	9,8	9,7	2,9	2,8	0,9
<b>8032</b>	18	3	10,1	9,5	3,6	3,5	3,2

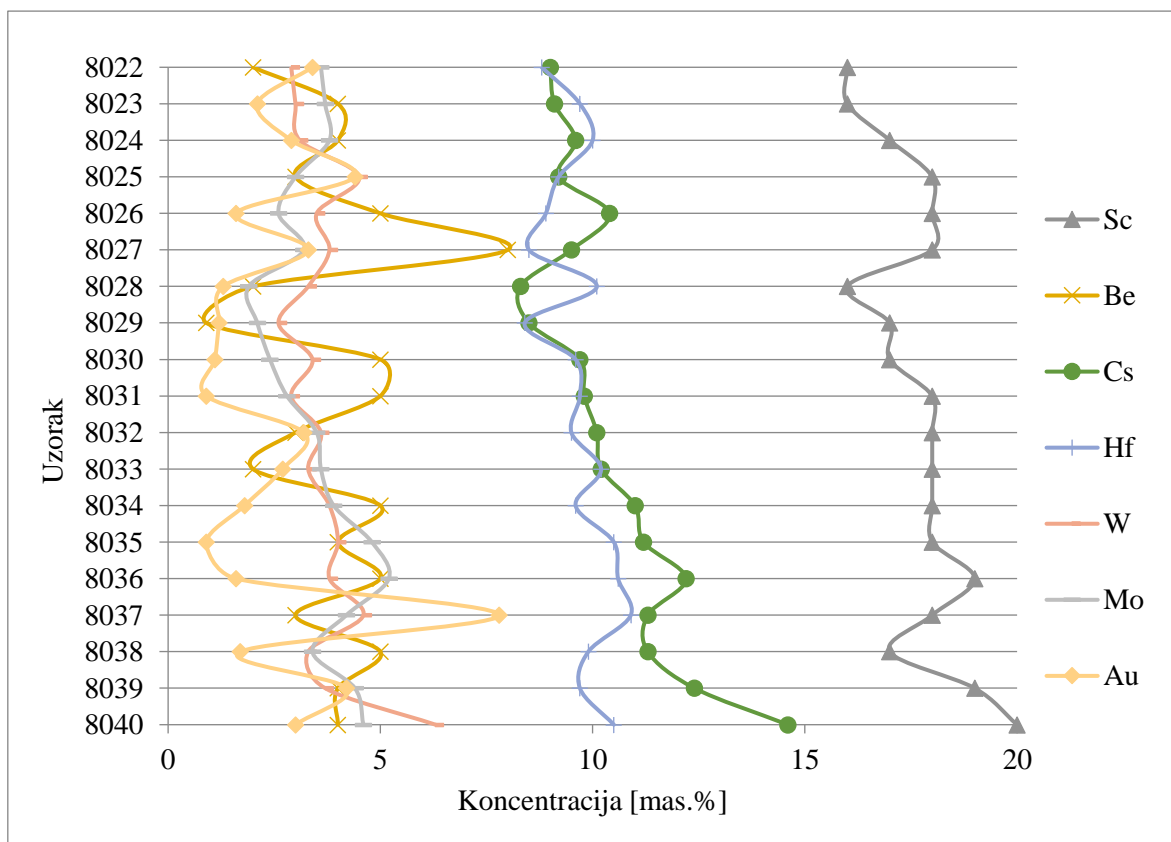
<b>8033</b>	18	2	10,2	10,2	3,3	3,6	2,7
<b>8034</b>	18	5	11	9,6	3,8	3,9	1,8
<b>8035</b>	18	4	11,2	10,5	4	4,8	0,9
<b>8036</b>	19	5	12,2	10,6	3,8	5,2	1,6
<b>8037</b>	18	3	11,3	10,9	4,6	4,2	7,8
<b>8038</b>	17	5	11,3	9,9	3,3	3,4	1,7
<b>8039</b>	19	4	12,4	9,7	3,7	4,4	4,2
<b>8040</b>	20	4	14,6	10,5	6,3	4,6	3



*Slika 4.10. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj*



Slika 4.11. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj

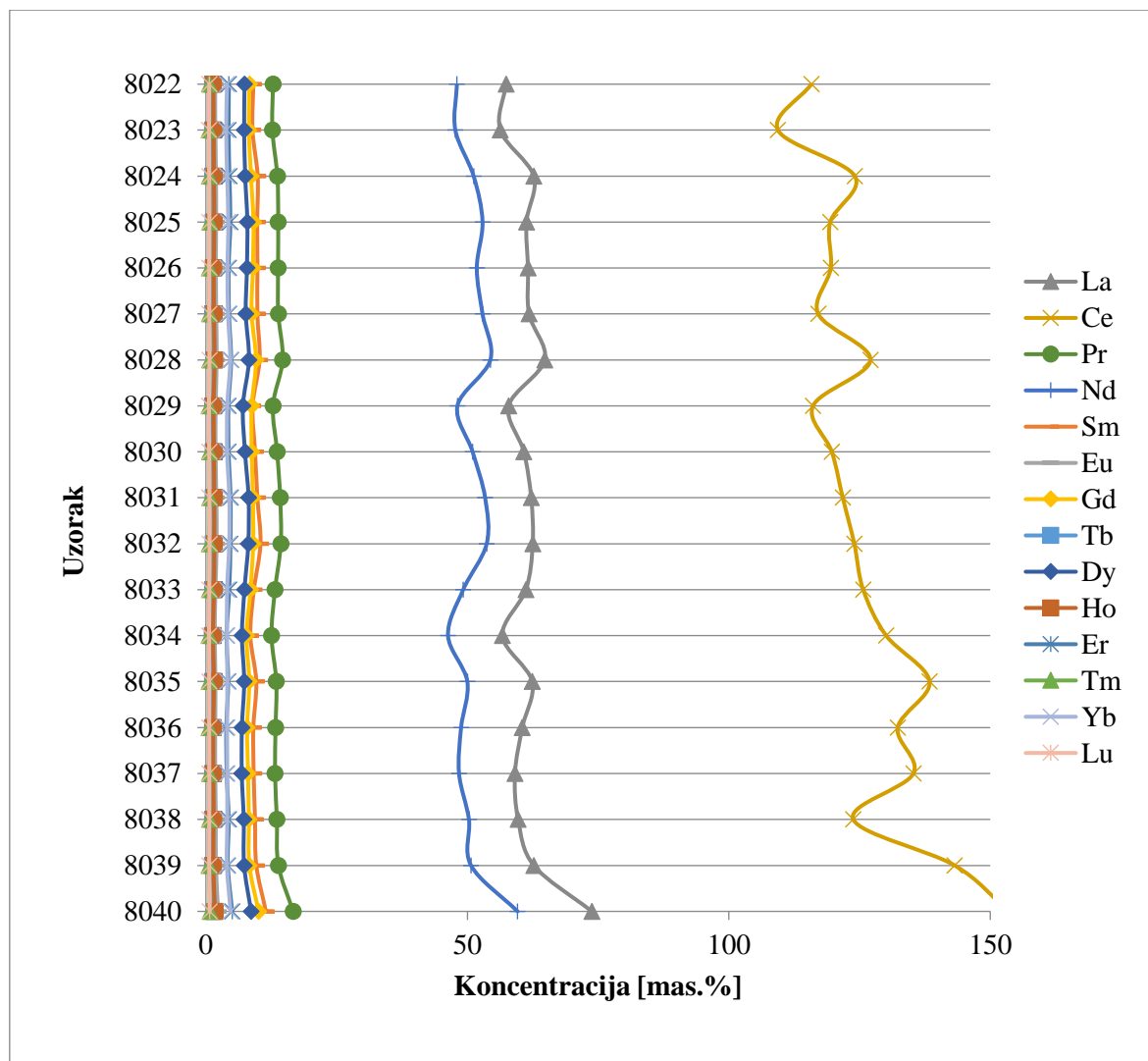


Slika 4.12. Koncentracija pojedinih elemenata u tragovima u pedosedimentnom kompleksu Rovinj

Na slici 4.13. i u Tablici 13 prikazani su rezultati koncentracije elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima s profila Rovinj. Najveću zastupljenost prikazuju Ce i La, čiji udjeli također rastu s dubinom.

*Tablica 13 Rezultati koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg/kg)*

<b>Br. uzr.</b>	<b>La</b> (PPM)	<b>Ce</b> (PPM)	<b>Pr</b> (PPM)	<b>Nd</b> (PPM)	<b>Sm</b> (PPM)	<b>Eu</b> (PPM)	<b>Gd</b> (PPM)	<b>Tb</b> (PPM)	<b>Dy</b> (PPM)	<b>Ho</b> (PPM)	<b>Er</b> (PPM)	<b>Tm</b> (PPM)	<b>Yb</b> (PPM)	<b>Lu</b> (PPM)
<b>8022</b>	57,4	115,8	12,82	48	9,07	1,75	8,32	1,26	7,39	1,42	4,4	0,65	4,03	0,62
<b>8023</b>	56,3	109,4	12,71	47,7	8,91	1,8	8,2	1,24	7,31	1,48	4,34	0,61	3,88	0,59
<b>8024</b>	62,7	124,1	13,66	51,2	9,9	1,92	8,62	1,32	7,51	1,53	4,49	0,66	4,06	0,62
<b>8025</b>	61,3	119,4	13,83	52,9	9,81	1,95	9,09	1,34	7,92	1,61	4,67	0,68	4,28	0,65
<b>8026</b>	61,6	119,5	13,79	51,8	9,86	1,9	8,98	1,36	7,84	1,51	4,35	0,65	4,13	0,62
<b>8027</b>	61,8	117,1	13,84	52,9	9,84	1,97	8,74	1,32	7,62	1,53	4,41	0,62	4,23	0,63
<b>8028</b>	64,8	127,1	14,67	54,4	10,26	2,05	9,58	1,46	8,23	1,67	4,82	0,7	4,65	0,68
<b>8029</b>	57,9	116,1	12,82	48,1	8,93	1,86	8,76	1,3	7,07	1,46	4,31	0,6	4,09	0,58
<b>8030</b>	60,8	119,7	13,62	51	9,4	1,84	8,76	1,34	7,47	1,55	4,34	0,64	4,05	0,62
<b>8031</b>	62,2	121,8	14,2	53,4	9,84	1,99	8,99	1,39	8,15	1,6	4,71	0,68	4,47	0,67
<b>8032</b>	62,5	124	14,32	53,7	10,43	2,04	9,03	1,37	8,1	1,61	4,69	0,64	4,46	0,69
<b>8033</b>	61,2	125,7	13,22	49,2	9,18	1,82	8,53	1,32	7,37	1,55	4,46	0,65	4,05	0,64
<b>8034</b>	56,7	130,1	12,54	46,3	8,5	1,68	7,74	1,16	6,89	1,34	3,96	0,57	4,02	0,6
<b>8035</b>	62,4	138,4	13,47	50	9,63	1,83	8,28	1,27	7,32	1,54	4,26	0,6	4,1	0,62
<b>8036</b>	60,5	132,3	13,32	48,8	9,07	1,77	7,88	1,25	6,88	1,39	3,9	0,6	4,05	0,62
<b>8037</b>	59,1	135,3	13,22	48,4	9,13	1,78	8,05	1,25	6,86	1,42	3,98	0,63	4,08	0,64
<b>8038</b>	59,7	123,8	13,57	50,3	9,39	1,89	8,2	1,26	7,23	1,48	4,35	0,63	4,09	0,63
<b>8039</b>	62,7	143,2	13,86	50,7	9,64	1,91	8,3	1,26	7,3	1,41	4,19	0,59	4,02	0,62
<b>8040</b>	73,8	153,5	16,67	59,6	11,47	2,33	10,08	1,57	8,64	1,74	5,02	0,75	4,72	0,72



Slika 4.13. Distribucija REE na profilu Rovinj



#### 4.1.5.1 Rezultati geokemijskih omjera

Rezultati geokemijskih omjera prikazani su u Tablicama 14 , 15 i 16 te na Slikama 4.14, 4.15, 4.16 i 4.17.

Tablica 14 Rezultati izračuna geokemijskih omjera

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	$\Sigma$ Baza/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Sigma$ Baza/ $\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
8022	0 – 20	0,20	3,79	0,32
8023	20 – 60	0,16	2,91	0,29
8024	60 – 90	0,15	2,76	0,32
8025	90 – 130	0,16	2,83	0,32
8026	130 - 140	0,16	2,96	0,34
8027	140 – 217	0,15	2,86	0,35
8028	217 – 260	0,21	3,19	0,27
8029	260 – 300	0,18	3,51	0,33
8030	300 – 350	0,18	3,37	0,32
8031	350 – 400	0,17	3,02	0,32
8032	400 – 450	0,15	2,71	0,33
8033	450 – 500	0,15	2,61	0,33
8034	500 – 550	0,12	2,18	0,35
8035	550 – 600	0,11	2,03	0,35
8036	600 – 650	0,10	1,86	0,38
8037	650 – 700	0,10	1,91	0,35
8038	700 – 750	0,13	2,29	0,34
8039	750 – 800	0,11	1,97	0,35
8040	800 – 850	0,10	1,71	0,38

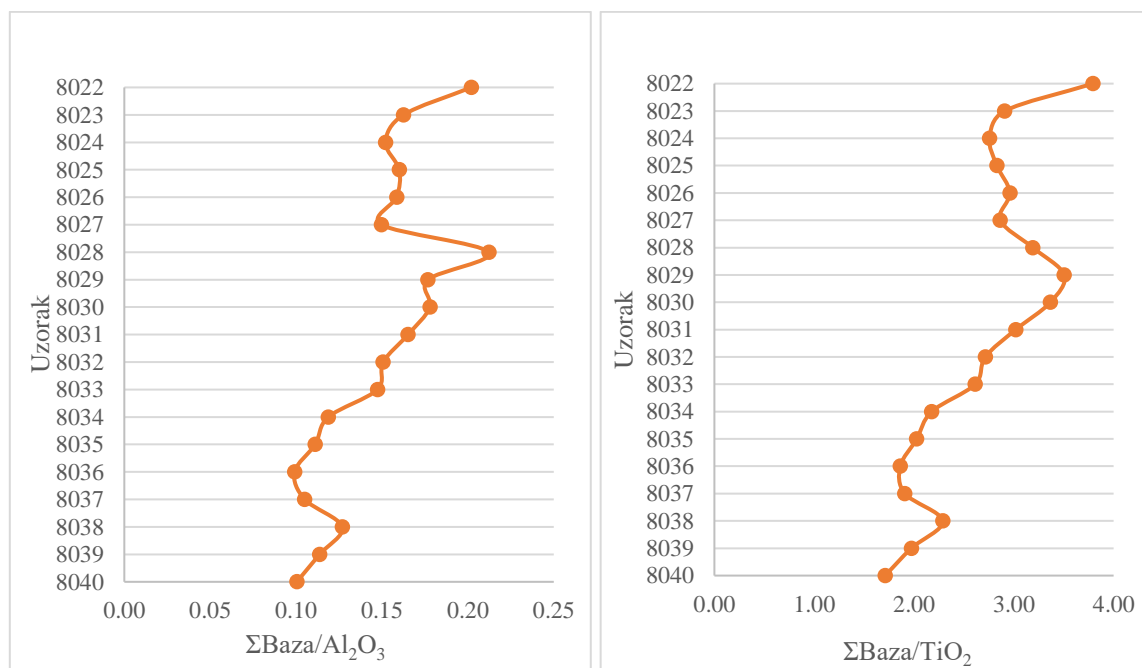
Tablica 15 Rezultati izračuna geokemijskih omjera

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba/Sr
8022	0 – 20	0,05	0,14	4,74
8023	20 – 60	0,06	0,15	4,48
8024	60 – 90	0,06	0,14	5,10
8025	90 – 130	0,06	0,15	4,82
8026	130 - 140	0,05	0,15	4,99
8027	140 – 217	0,05	0,14	5,40
8028	217 – 260	0,07	0,20	4,11
8029	260 – 300	0,05	0,16	5,20
8030	300 – 350	0,05	0,17	5,38
8031	350 – 400	0,05	0,16	4,85
8032	400 – 450	0,06	0,15	4,98
8033	450 – 500	0,06	0,15	5,01
8034	500 – 550	0,05	0,13	5,21
8035	550 – 600	0,05	0,12	5,34
8036	600 – 650	0,05	0,12	5,37
8037	650 – 700	0,06	0,12	5,11
8038	700 – 750	0,06	0,14	5,31
8039	750 – 800	0,06	0,13	5,81
8040	800 – 850	0,06	0,12	5,41

Tablica 16 Rezultati izračuna geokemijskih omjera

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	La/Ce	Sm/Nd	U/Th
8022	0 – 20	0,50	0,19	0,23
8023	20 – 60	0,51	0,19	0,24
8024	60 – 90	0,51	0,19	0,20

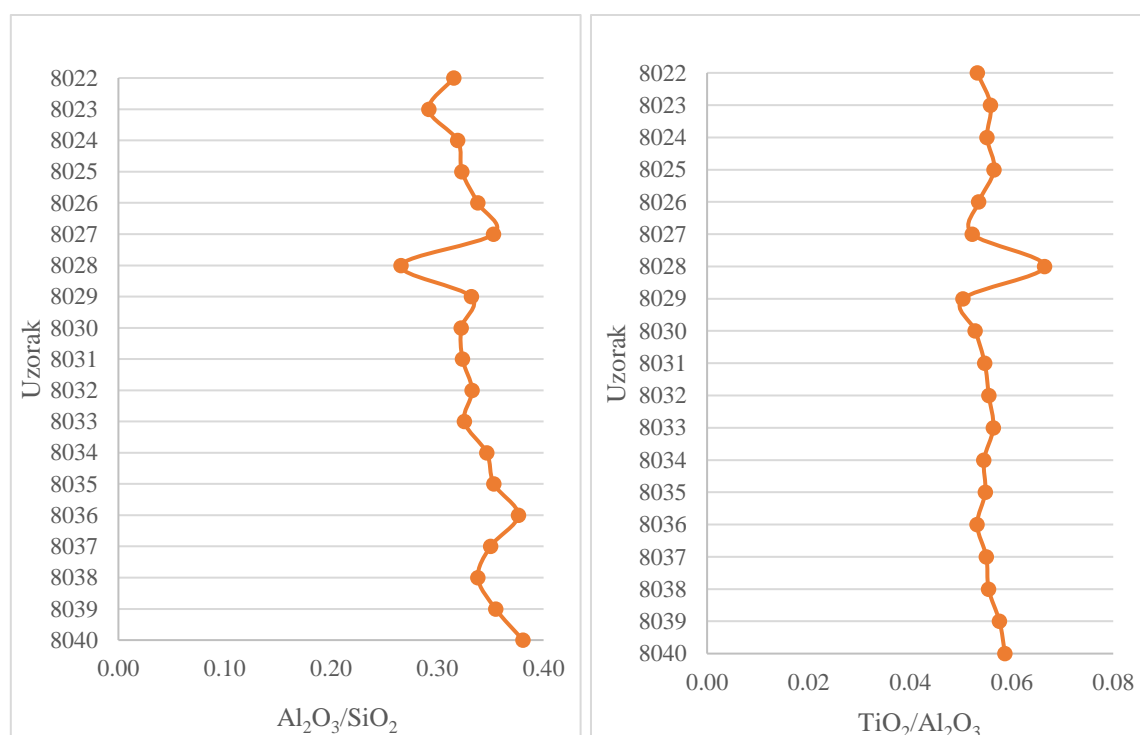
<b>8025</b>	90 – 130	0,51	0,19	0,23
<b>8026</b>	130 - 140	0,52	0,19	0,21
<b>8027</b>	140 – 217	0,53	0,19	0,21
<b>8028</b>	217 – 260	0,51	0,19	0,21
<b>8029</b>	260 – 300	0,50	0,19	0,22
<b>8030</b>	300 – 350	0,51	0,18	0,21
<b>8031</b>	350 – 400	0,51	0,18	0,22
<b>8032</b>	400 – 450	0,50	0,19	0,22
<b>8033</b>	450 – 500	0,49	0,19	0,22
<b>8034</b>	500 – 550	0,44	0,18	0,21
<b>8035</b>	550 – 600	0,45	0,19	0,21
<b>8036</b>	600 – 650	0,46	0,19	0,20
<b>8037</b>	650 – 700	0,44	0,19	0,20
<b>8038</b>	700 – 750	0,48	0,19	0,19
<b>8039</b>	750 – 800	0,44	0,19	0,20
<b>8040</b>	800 – 850	0,48	0,19	0,17



Slika 4.14. Distribucija geokemijskih omjera a)  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i b)  $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  koristi se za kvantifikaciju kemijskog trošenja paleotla. Manji omjer je pokazatelj jače hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Omjer se kreće u rasponu od 0,10 do 0,21. Iz Slike 4.14a se vidi kako omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pada s dubinom što ukazuje na slabiju hidrolizu pri površini, a nešto jaču s povećavanjem dubine profila.

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$  služi za kvantifikaciju ispiranja u paleotlima. Na Slici 4.14b se omjer kreće između 1,71 i 3,79. Najviši je na površini profila te pada s dubinom što ukazuje na jače ispiranje baza pri većim dubinama.

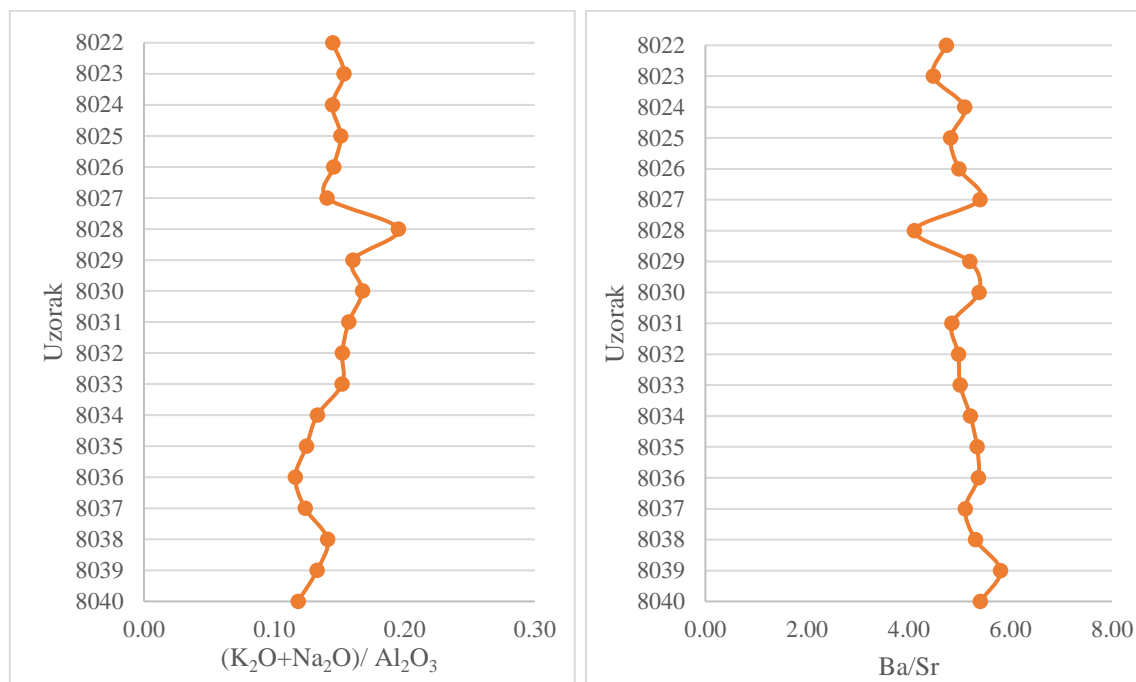


Slika 4.15. Distribucija geokemijskih omjera a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  i b)  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Omjer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  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. Iz Slike 4.15a uočavamo da se omjeri kreću između 0,27 i 0,38. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najviši je na dnu profila na dubini od 800 do 850 cm. Jasno se uočava da su u donjem djelu profila (uzorci 8034 do 8040) više vrijednosti (0,34 do 0,38).

Prema Sheldon i Tabor (2009) omjer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  je indikator stupnja acidifikacije i provenijencije jer sadržaj Ti varira u različitim stijenama, čak i ako je sadržaj Al relativno

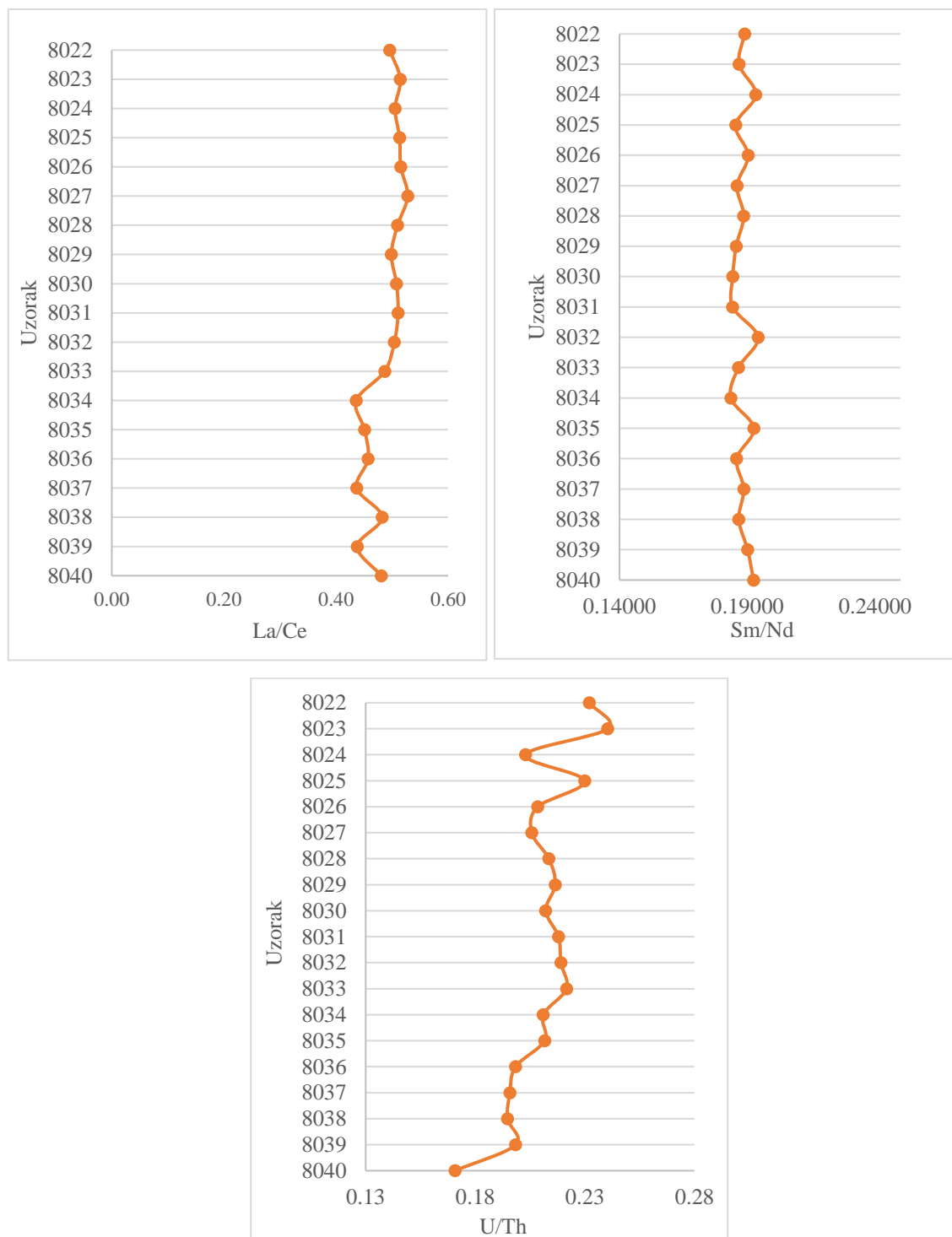
konstantan. Općenito, što je ishodišni materijal više mafičan, to je viši omjer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Maynard, 1992). Prema Stiles i Stensvold (2008) kod paleotala s ishodišnom sedimentnom stijenom je omjer  $\text{Ti}/\text{Al}$  0,2. Na Slici 4.15b omjer je vrlo malen, između 0,05 i 0,07 što potvrđuje njen razvoj iz sedimentne stijene.



Slika 4.16. Distribucija geokemijskih omjera a)  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  i b)  $\text{Ba}/\text{Sr}$

Omjer  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  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. Iz Slike 4.16a se vidi da omjer varira između 0,12 i 0,20. Najviši je na dubini od 217 do 260 cm, a najniži na dubini od 800 do 850 cm.

Kod elemenata u tragovima se najčešće koristi omjer Ba/Sr, koji kvantificira ispiranje tijekom trošenja. Sr je topiviji od Ba pa više vrijednosti omjera predstavljaju intenzivnije ispiranje (Sheldon i Tabor, 2009). Iz Slike 4.16b omjer Ba/Sr varira između 4,11 i 5,81. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najveći pri dnu profila na dubini od 750 do 800 cm.



Slika 4.17. Distribucija kemijskih omjera a) La/Ce, b) Sm/Nd, c) U/Th

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). Slika 4.17. pokazuje da su omjeri La/Ce, Sm/Nd i U/Th kroz profil tla uglavnom konstantni.

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

Rezultati određivanja koncentracije DCB spojeva željeza i mangana pomoću AAS-a prikazani su u Tablici 17 i Tablici 18. Kratica Fe<sub>d</sub> označava koncentraciju željeza topivog u DCB-u, Mn<sub>d</sub> koncentraciju mangana topivog u DCB-u, a RSD relativnu standardnu devijaciju.

Tablica 17 Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog željeza

Broj uzorka	Dubina uzrokovanja (cm)	Fe <sub>d</sub> (mas. %)	RSD (%)	Interval pouzdanosti (mas. %)
8022	0 – 20	3,39	5,2	± 0,30
8023	20 – 60	3,42	2,9	± 0,17
8024	60 – 90	3,72	1,3	± 0,08
8025	90 – 130	3,53	1,6	± 0,09
8026	130 - 140	3,37	6,8	± 0,39
8027	140 – 217	4,13	2,6	± 0,18
8028	217 – 260	2,67	1,9	± 0,09
8029	260 – 300	3,26	3,0	± 0,16
8030	300 – 350	3,57	1,5	± 0,09
8031	350 – 400	3,33	0,1	± 0,01
8032	400 – 450	3,41	1,8	± 0,10
8033	450 – 500	3,16	9,6	± 1,36
8034	500 – 550	3,87	1,4	± 0,09
8035	550 – 600	4,23	2,1	± 0,15

<b>8036</b>	600 – 650	4,65	0,9	± 0,07
<b>8037</b>	650 – 700	4,04	1,0	± 0,07
<b>8038</b>	700 – 750	3,86	0,1	± 0,01
<b>8039</b>	750 – 800	4,05	0,8	± 0,06
<b>8040</b>	800 – 850	4,90	6,4	± 0,53

*Tablica 18 Rezultati određivanja sadržaja DCB topivog mangana. U uzorcima 8026 i 8028 nisu dobivene pouzdane vrijednosti*

<b>Broj uzorka</b>	<b>Dubina uzrokovanja (cm)</b>	<b>c (Mn<sub>d</sub>) (mg/kg)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Interval pouzdanosti (mg/kg)</b>
<b>8022</b>	0 – 20	523,2	4,35	± 38,4
<b>8023</b>	20 – 60	584,1	4,29	± 42,2
<b>8024</b>	60 – 90	697,8	1,08	± 12,7
<b>8025</b>	90 – 130	403,7	1,64	± 11,1
<b>8026</b>	130 - 140	-	-	-
<b>8027</b>	140 – 217	453,6	3,27	± 25,0
<b>8028</b>	217 – 260	-	-	-
<b>8029</b>	260 – 300	514,5	4,73	± 41,0
<b>8030</b>	300 – 350	816,2	1,29	± 17,7
<b>8031</b>	350 – 400	803,6	2,01	± 27,2
<b>8032</b>	400 – 450	789,9	3,87	± 51,5
<b>8033</b>	450 – 500	649,7	10,85	± 314,7
<b>8034</b>	500 – 550	681,0	3,15	± 36,1
<b>8035</b>	550 – 600	922,0	0,90	± 14,0
<b>8036</b>	600 – 650	733,7	2,12	± 26,3
<b>8037</b>	650 – 700	541,0	1,56	± 14,2
<b>8038</b>	700 – 750	752,7	2,56	± 32,4
<b>8039</b>	750 – 800	970,9	2,35	± 38,4
<b>8040</b>	800 – 850	935,1	0,62	± 9,8



U Tablici 19 i Tablici 20 prikazani su rezultati određivanja koncentracije oksalat topivog željeza i mangana pomoću AAS-a. Kratica Fe<sub>o</sub> označava koncentraciju željeza topivog u oksalatu, Mn<sub>o</sub> koncentraciju mangana topivog u oksalatu, a RSD relativnu standardnu devijaciju.

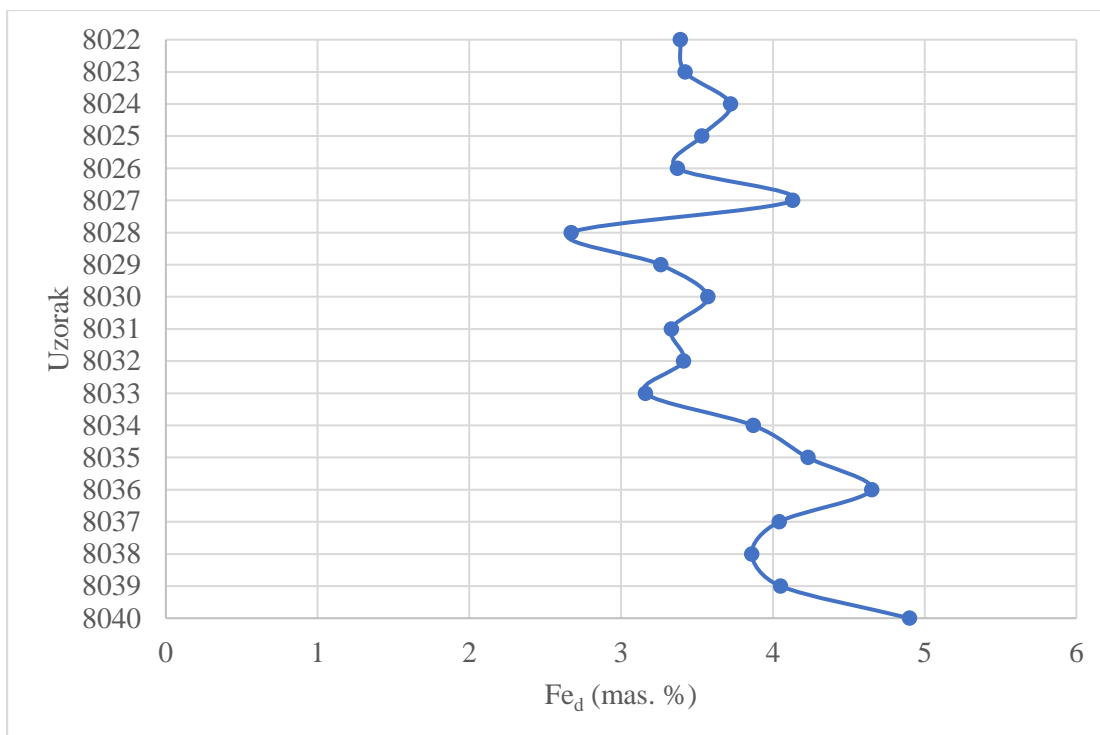
*Tablica 19 Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog željeza*

<b>Broj uzorka</b>	<b>Dubina uzrokovanja (cm)</b>	<b>Fe<sub>o</sub> (mas. %)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Interval pouzdanosti (mas. %)</b>
<b>8022</b>	0 – 20	0,32	3,19	± 0,05
<b>8023</b>	20 – 60	0,33	1,14	± 0,01
<b>8024</b>	60 – 90	0,37	4,24	± 0,07
<b>8025</b>	90 – 130	0,41	1,42	± 0,03
<b>8026</b>	130 - 140	0,23	3,03	± 0,01
<b>8027</b>	140 – 217	0,33	1,67	± 0,01
<b>8028</b>	217 – 260	0,36	2,96	± 0,02
<b>8029</b>	260 – 300	0,34	2,02	± 0,01
<b>8030</b>	300 – 350	0,48	4,23	± 0,03
<b>8031</b>	350 – 400	0,48	6,02	± 0,05
<b>8032</b>	400 – 450	0,40	1,07	± 0,01
<b>8033</b>	450 – 500	0,42	3,96	± 0,03
<b>8034</b>	500 – 550	0,38	2,43	± 0,02
<b>8035</b>	550 – 600	0,36	2,77	± 0,02
<b>8036</b>	600 – 650	0,30	1,97	± 0,01
<b>8037</b>	650 – 700	0,31	2,44	± 0,01
<b>8038</b>	700 – 750	0,39	1,17	± 0,01
<b>8039</b>	750 – 800	0,33	1,44	± 0,01
<b>8040</b>	800 – 850	0,29	1,56	± 0,01

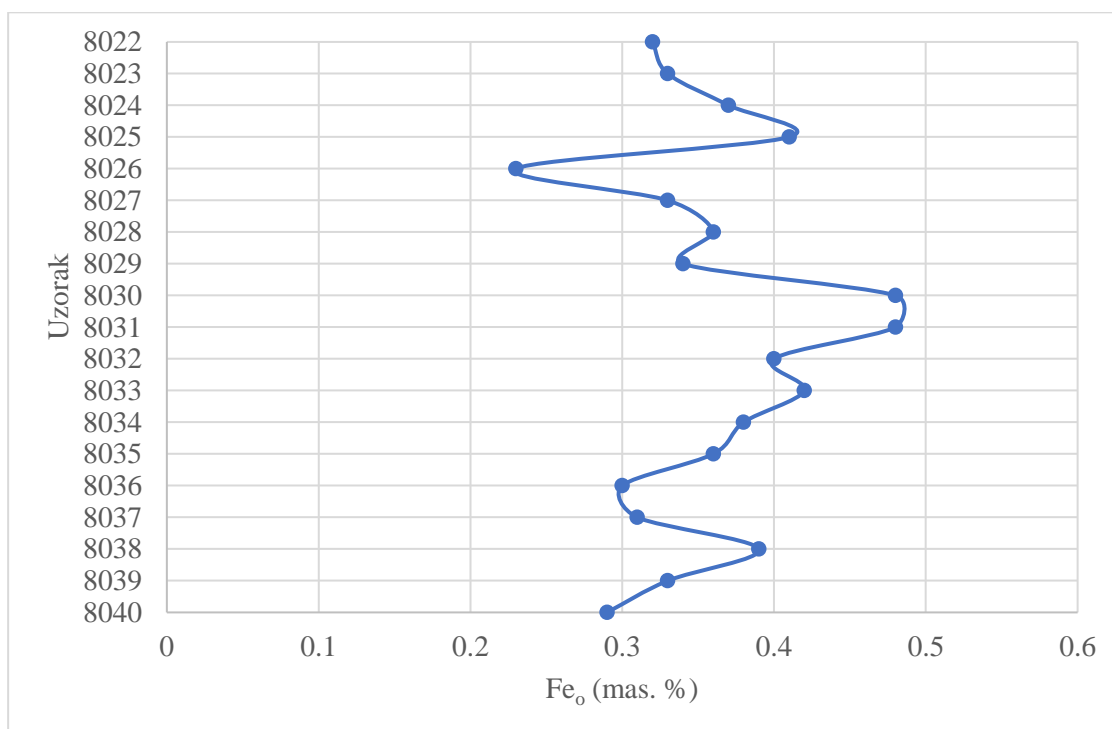
Tablica 20 Rezultati određivanja sadržaja oksalat topivog mangana. U uzorcima 8039 i 8040 dobivene su više vrijednosti od onih u DCB-u pa ih možemo smatrati nepouzdanim.

<b>Broj uzorka</b>	<b>Dubina uzrokovanja (cm)</b>	<b>c (Mn<sub>o</sub>) (mg/kg)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Interval pouzdanosti (mg/kg)</b>
<b>8022</b>	0 – 20	192,4	0,45	3,8
<b>8023</b>	20 – 60	243,2	0,25	1,0
<b>8024</b>	60 – 90	280,8	4,89	23,1
<b>8025</b>	90 – 130	141,4	6,61	15,8
<b>8026</b>	130 - 140	66,7	3,85	4,3
<b>8027</b>	140 – 217	205,7	0,25	0,9
<b>8028</b>	217 – 260	90,4	1,73	2,6
<b>8029</b>	260 – 300	244,8	4,99	20,6
<b>8030</b>	300 – 350	459,1	1,46	11,3
<b>8031</b>	350 – 400	436,7	0,93	6,8
<b>8032</b>	400 – 450	535,5	1,47	35,1
<b>8033</b>	450 – 500	464,9	6,34	49,7
<b>8034</b>	500 – 550	436,4	3,51	25,8
<b>8035</b>	550 – 600	717,2	3,36	40,6
<b>8036</b>	600 – 650	429,8	7,13	51,6
<b>8037</b>	650 – 700	393,9	0,97	6,5
<b>8038</b>	700 – 750	435,3	1,28	9,4
<b>8039</b>	750 – 800	1075,1	6,07	291,6
<b>8040</b>	800 – 850	984,6	6,26	104,0

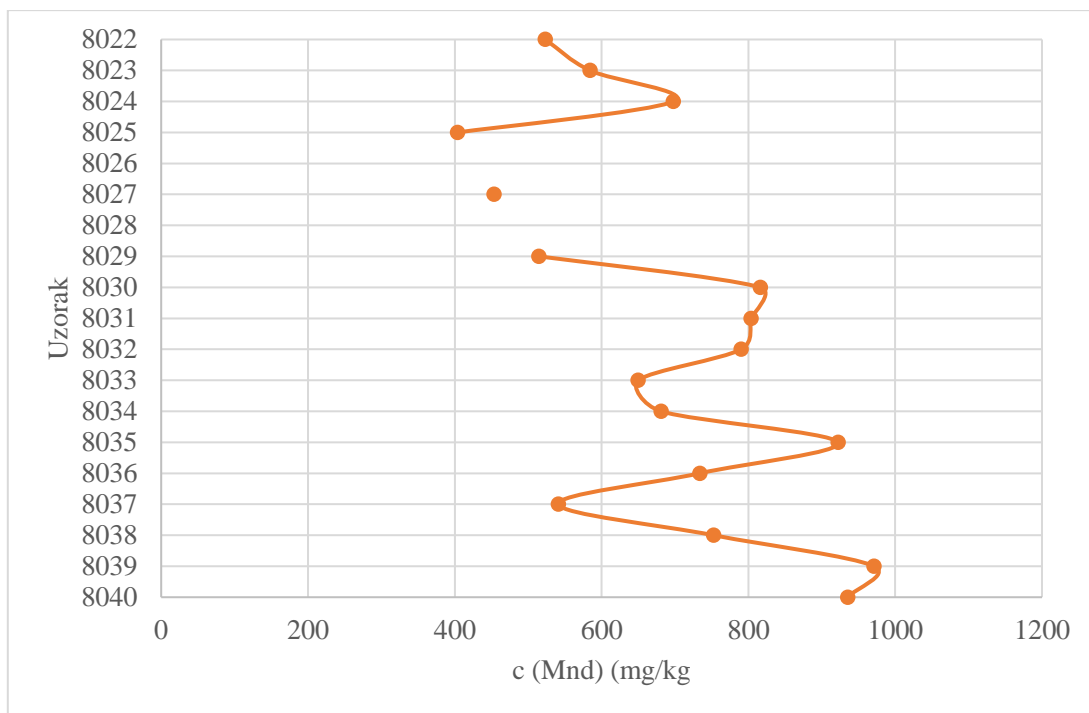
Slika 4.18. prikazuje rezultate određivanja koncentracije željeza topivog u DCB-u dok Slika 4.19. prikazuje rezultate određivanja koncentracije željeza topivog u oksalatu. Slika 4.20. prikazuje rezultate koncentracije mangana topivog u DCB-u dok Slika 4.21. prikazuje rezultate koncentracije mangana topivog u oksalatu.



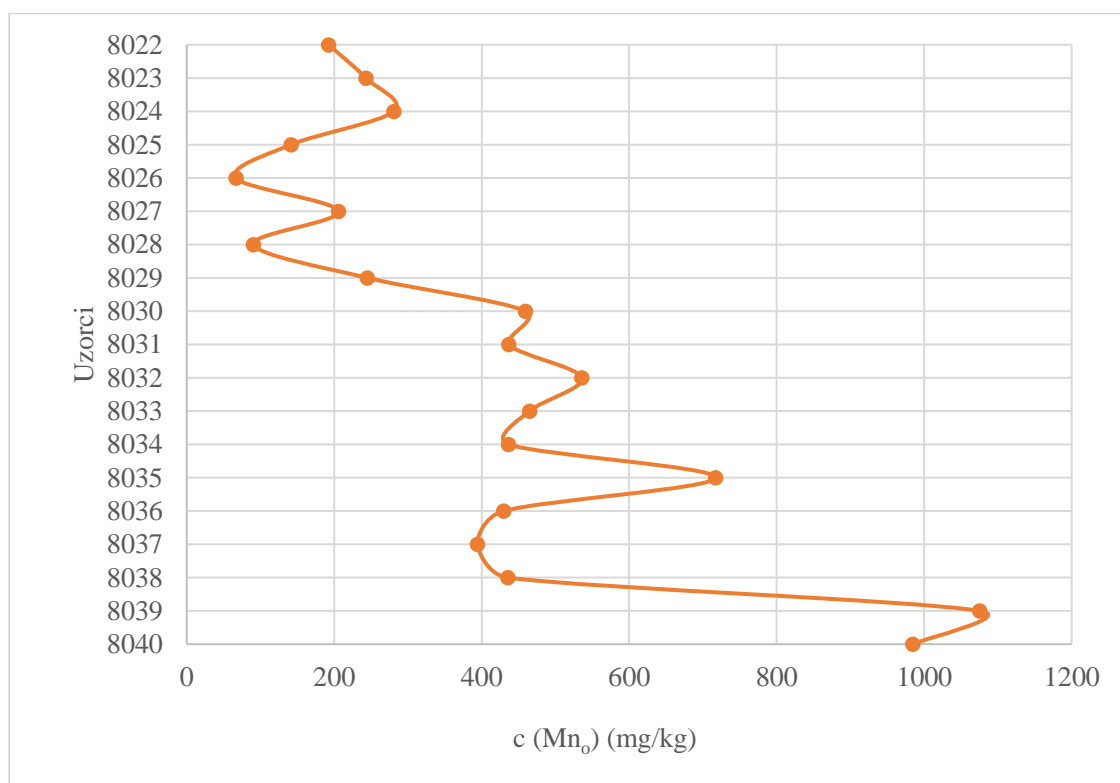
Slika 4.18. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u DCB-u ( $Fe_d$ )



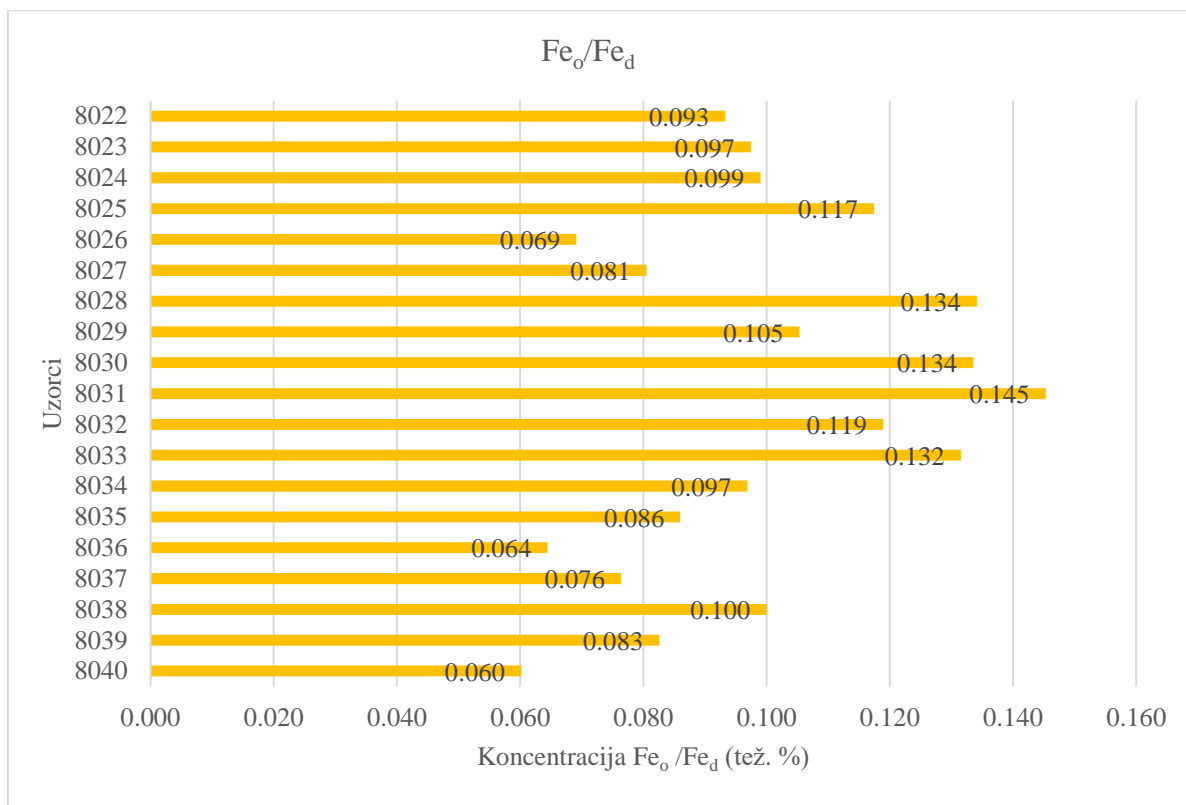
Slika 4.19. Grafički prikaz distribucije masenog udjela željeza topivog u oksalatu ( $Fe_o$ )



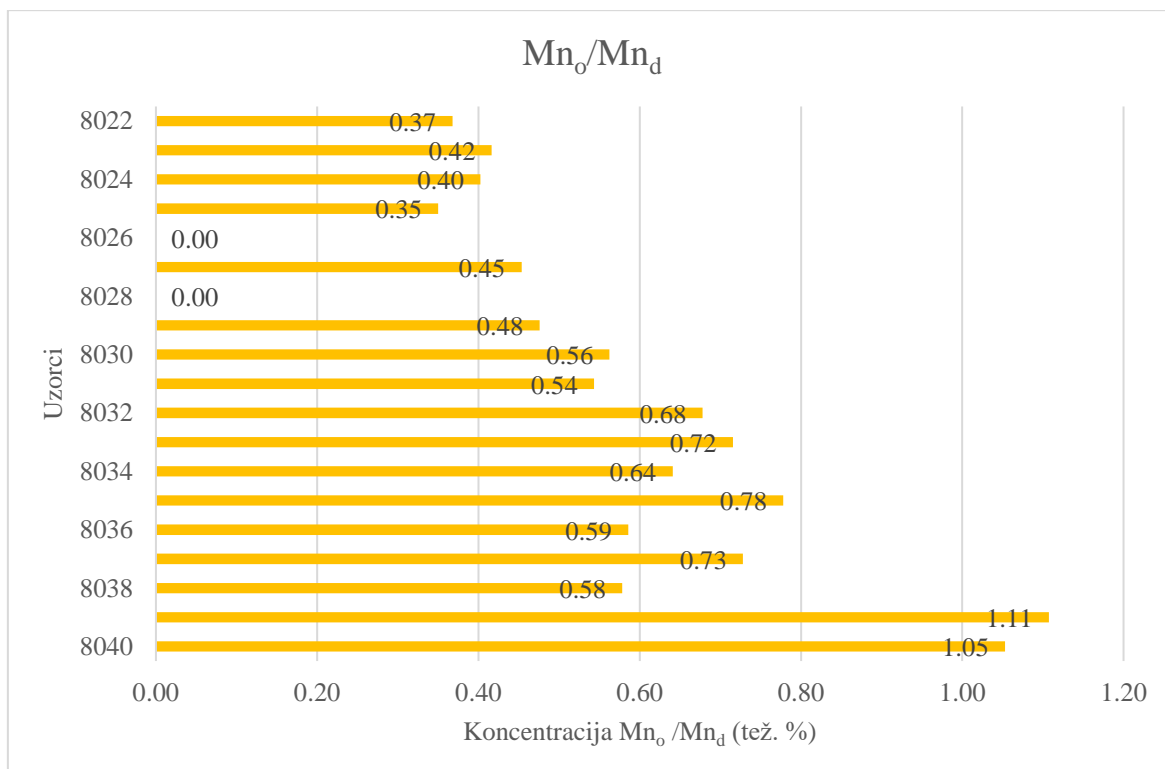
Slika 4.20. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u DCB-u ( $Mn_d$ )



Slika 4.21. Grafički prikaz distribucije koncentracije mangana topivog u oksalatu ( $Mn_o$ )



Slika 4.22. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida



Slika 4.23. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Mn oksida i hidroksida

Usporedbom sadržaja željeza izmjerenih nakon otapanja u DCB-u i oksalatu, vidi se kako u cijelom pedosedimentnom kompleksu prevladavaju dobrokristalizirani Fe oksidi i hidroksidi. Maseni udio ditionit topivog željeza se kreće između 2,67 i 4,90 mas. %, dok je maseni udio oksalat topivog željeza u prosjeku 10 puta manji te se kreće između 0,29 i 0,48 mas. %. Ne uočava se jasan trend u distribuciji  $Fe_d$  i  $Fe_o$  po dubini profila. Međutim, najviše vrijednosti  $Fe_d$  utvrđene su u najdonjem dijelu profila (500 do 850 cm). Najviša koncentracija ditionit topivog Fe utvrđena je u najdonjem uzorku (8040) (Slike 4.18 i 4.19).

Koncentracije  $Mn_d$  su nešto veće od koncentracija  $Mn_o$  te se kreću između 403,7 i 970,9 mg/kg. U uzorcima 8026 i 8028 nisu dobivene pouzdane vrijednosti  $Mn_d$ . Također, u uzorcima 8039 i 8040 dobivene su više vrijednosti  $Mn_o$  u odnosu na  $Mn_d$  pa ih možemo smatrati nepouzdanim. Koncentracija  $Mn_d$  generalno pada po dubini profila dok je situacija kod  $Mn_o$  obrnuta tj. ista raste po dubini profila (Slike 4.20 i 4.21). Omjer  $Mn_o/Mn_d$  prikazan je na Slici 4.23.

Omjer željeza topivog u oksalatu i ditionitu ( $Fe_o/Fe_d$ ) pokazuje mjeru kristaliniteta Fe oksida i hidroksida (Skjemstad i dr., 1992). Kod omjera  $Fe_o/Fe_d$  uočava se trend smanjenja udjela u donjem dijelu profila od površine prema dubini profila (od 500 do 850 cm), što upućuje na to da na najvećim dubinama profila ima najviše dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida (Slika 4.22).

Da bi se odredili 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 ( $Mn_t$ ) potrebno je preračunati iz sadržaja  $Fe_2O_3$  i MnO dobivenih kemijskom analizom. Tablica 21 prikazuje sadržaj ukupnog željeza ( $Fe_t$ ) te omjere  $Fe_d/Fe_t$ ,  $Fe_o/Fe_t$ , Tablica 22 prikazuje sadržaj ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) i omjere  $Mn_d/Mn_t$  i  $Mn_o/Mn_t$ .

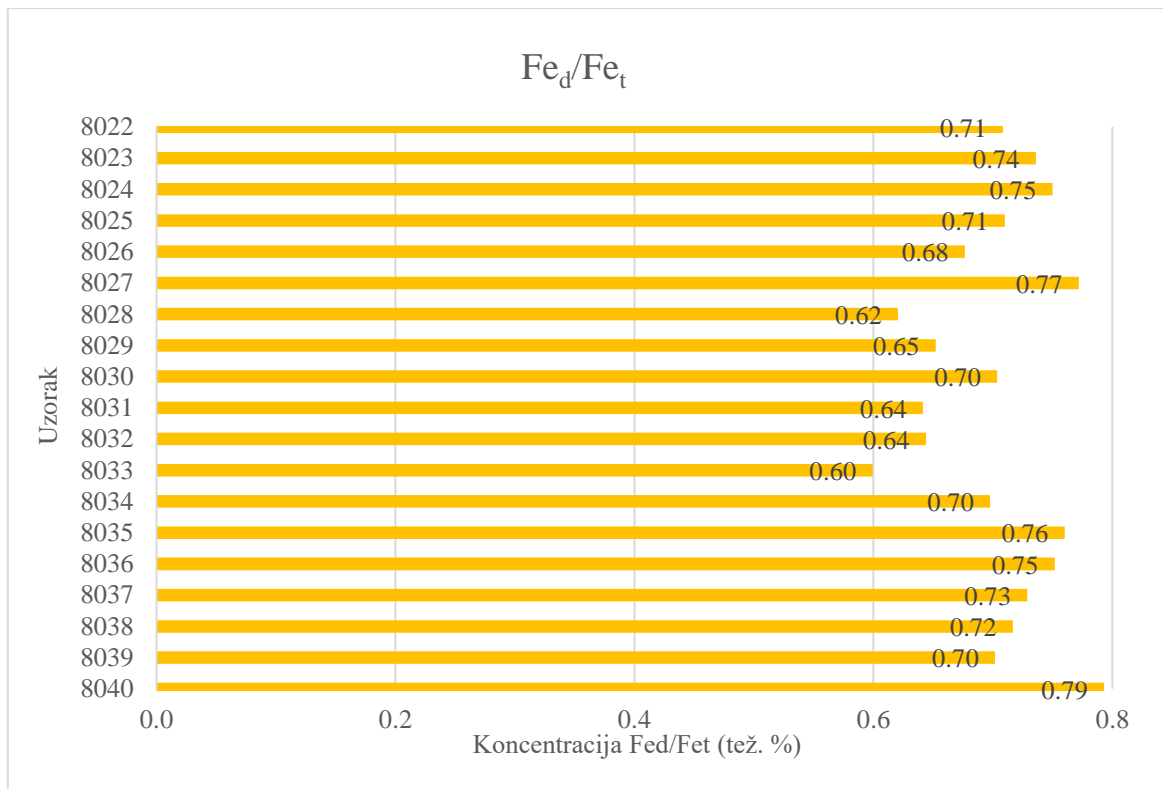
Tablica 21 Vrijednost udjela  $Fe_2O_3$ , ukupnog željeza te omjera  $Fe_d/Fe_t$ ,  $Fe_o/Fe_t$

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	$Fe_2O_3$ (mas. %)	$Fe_t$ (mas. %)	$Fe_d/Fe_t$ (tež. %)	$Fe_o/Fe_t$ (tež. %)
8022	0 – 20	6,84	4,78	0,71	0,07
8023	20 – 60	6,64	4,64	0,74	0,07
8024	60 – 90	7,10	4,97	0,75	0,07
8025	90 – 130	7,11	4,97	0,71	0,08
8026	130 - 140	7,12	4,98	0,68	0,05
8027	140 – 217	7,65	5,35	0,77	0,06
8028	217 – 260	6,15	4,30	0,62	0,08
8029	260 – 300	7,14	4,99	0,65	0,07
8030	300 – 350	7,25	5,07	0,70	0,09
8031	350 – 400	7,43	5,20	0,64	0,09
8032	400 – 450	7,56	5,29	0,64	0,08
8033	450 – 500	7,54	5,27	0,60	0,08
8034	500 – 550	7,94	5,55	0,70	0,07
8035	550 – 600	7,95	5,56	0,76	0,07
8036	600 – 650	8,85	6,19	0,75	0,05
8037	650 – 700	7,93	5,55	0,73	0,06
8038	700 – 750	7,7	5,39	0,72	0,07
8039	750 – 800	8,26	5,78	0,70	0,06
8040	800 – 850	8,84	6,18	0,79	0,05

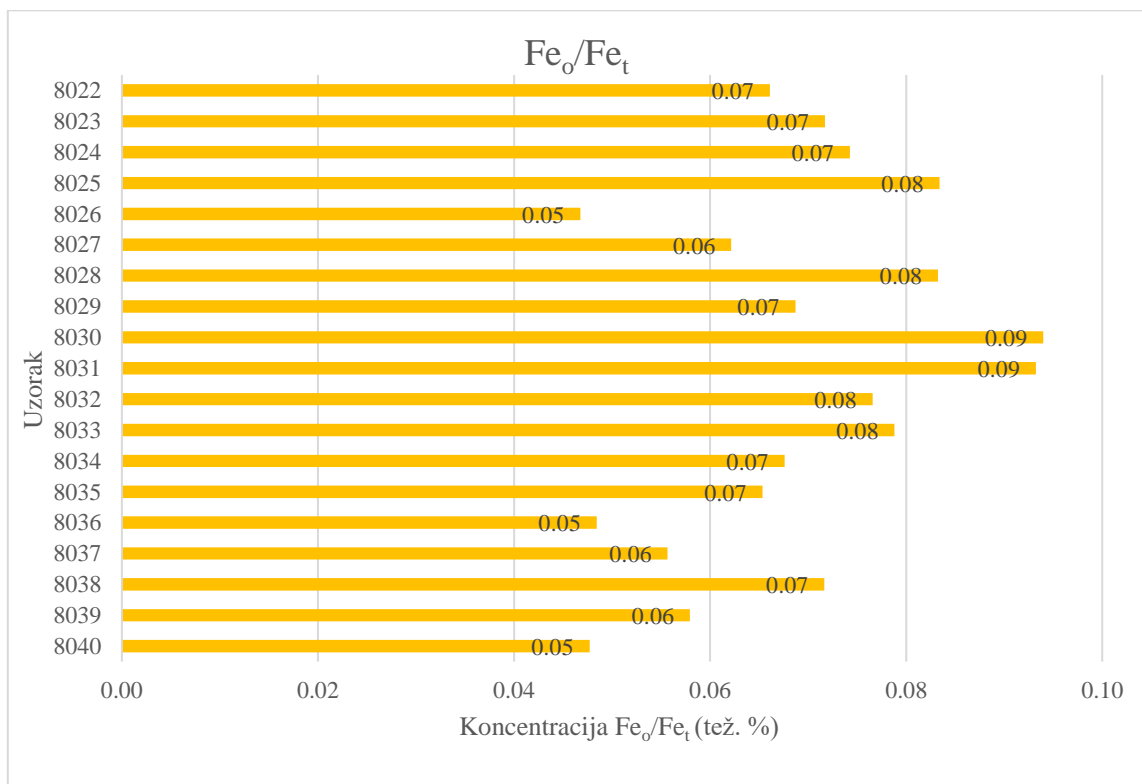
Tablica 22 Vrijednosti udjela MnO, ukupnog mangana i omjera Mn<sub>d</sub>/Mn<sub>t</sub> i Mn<sub>o</sub>/Mn<sub>t</sub>

<b>Broj uzorka</b>	<b>Dubina uzorkovanja (cm)</b>	<b>MnO (mas. %)</b>	<b>Mn<sub>t</sub> (mas. %)</b>	<b>Mn<sub>d</sub>/Mn<sub>t</sub> (tež. %)</b>	<b>Mn<sub>o</sub>/Mn<sub>t</sub> (tež. %)</b>
<b>8022</b>	0 – 20	0,1	0,08	0,68	0,25
<b>8023</b>	20 – 60	0,11	0,09	0,69	0,29
<b>8024</b>	60 – 90	0,12	0,09	0,75	0,30
<b>8025</b>	90 – 130	0,09	0,07	0,58	0,20
<b>8026</b>	130 - 140	0,05	0,04	-	0,17
<b>8027</b>	140 – 217	0,09	0,07	0,65	0,30
<b>8028</b>	217 – 260	0,07	0,05	-	0,17
<b>8029</b>	260 – 300	0,11	0,09	0,60	0,29
<b>8030</b>	300 – 350	0,15	0,12	0,70	0,40
<b>8031</b>	350 – 400	0,15	0,12	0,69	0,38
<b>8032</b>	400 – 450	0,16	0,12	0,64	0,43
<b>8033</b>	450 – 500	0,15	0,12	0,56	0,40
<b>8034</b>	500 – 550	0,15	0,12	0,59	0,38
<b>8035</b>	550 – 600	0,15	0,12	0,79	0,62
<b>8036</b>	600 – 650	0,15	0,12	0,63	0,37
<b>8037</b>	650 – 700	0,13	0,10	0,54	0,39
<b>8038</b>	700 – 750	0,14	0,11	0,69	0,40
<b>8039</b>	750 – 800	0,18	0,14	0,70	0,77
<b>8040</b>	800 – 850	0,17	0,13	0,71	0,75



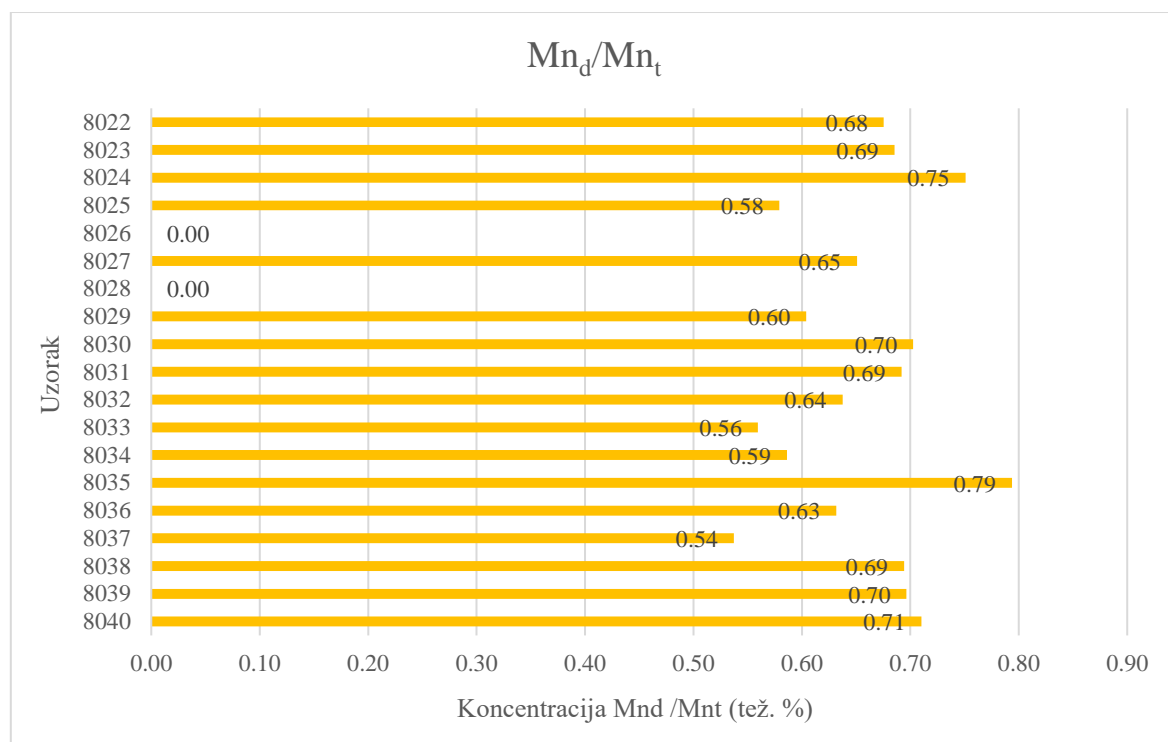


Slika 4.24. Dijagrami udjela omjera ditionit topivog željeza ( $Fe_d$ ) i ukupnog željeza ( $Fe_t$ )

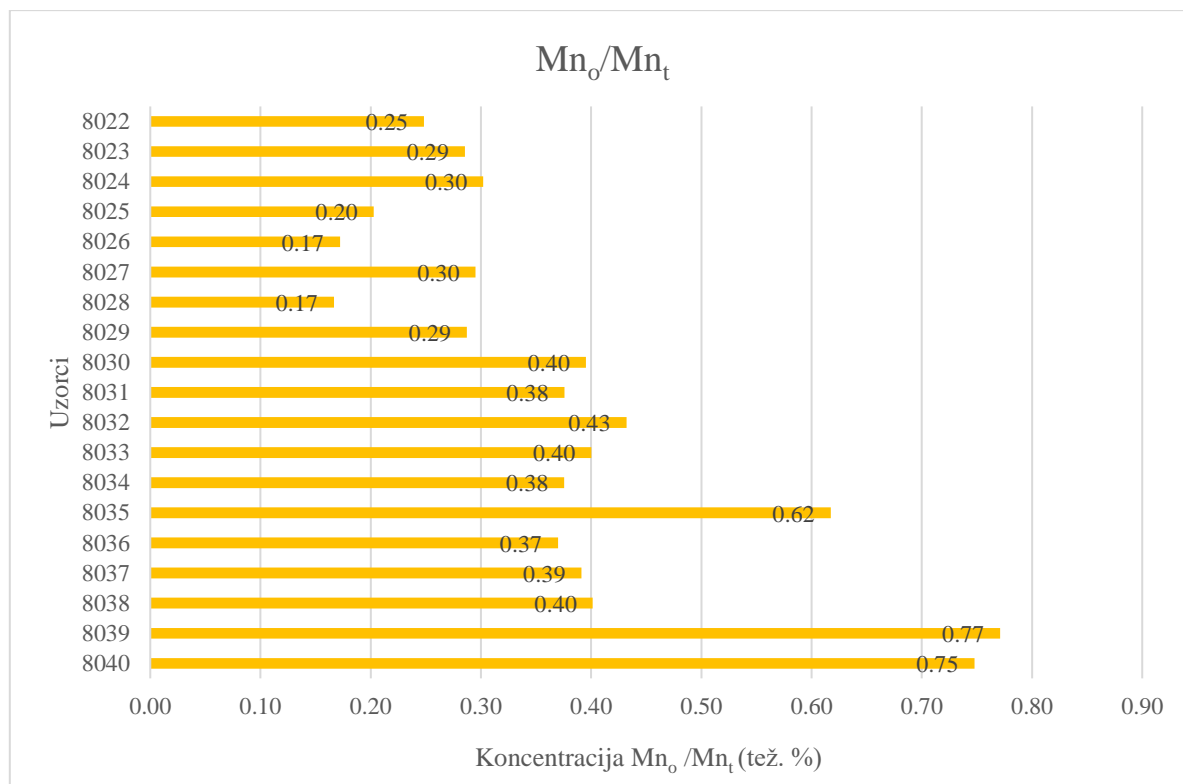


Slika 4.25. Dijagram udjela omjera oksalat topivog željeza ( $Fe_o$ ) i ukupnog željeza ( $Fe_t$ )

Omjer  $Fe_d/Fe_t$  (Slika 4.24.) kreće se u rasponu od 0,60 do 0,79. Ne uočava se jasan trend distribucije navedenog omjera. Omjer  $Fe_o/Fe_t$  (Slika 4.25.) kreće se u rasponu od 0,05 do 0,09. Omjer  $Mn_d/Mn_t$  (Slika 4.26.) nalazi se u intervalu od 0,54 do 0,79 (bez uzoraka 8026 i 8028). Omjer  $Mn_o/Mn_t$  (Slika 4.27.) je u rasponu od 0,17 do 0,62 (bez uzoraka 8039 i 8040). Kroz profil se ne uočava trend navedenih omjera već vrijednosti variraju.



Slika 4.26. Dijagram udjela omjera ditionit topivog mangana ( $Mn_d$ ) i ukupnog mangana ( $Mn_t$ )



Slika 4.27. Dijagrami udjela omjera oksalat topivog mangana ( $Mn_o$ ) i ukupnog mangana ( $Mn_t$ )

#### 4.1.7 Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u Tablici 23, Uzorci u tablici su poredani prema dubini. Mineraloške analize ukupnog mineralnog sastava metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) navedenih uzoraka su napravljene u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu.

Tablica 23 Semikvantitavni mineralni sastav uzoraka iz pedosedimentnog kompleksa kod Rovinja

Lab, broj	Dubina (cm)	Qtz	K-f	Plag	T	MM	14Å	Gt	Hem	K
<b>8022</b>	0 – 20	**	*	**	*	?	*	?	*	**
<b>8023</b>	20 – 60	**	*	*	*	?	*	?	*	**
<b>8024</b>	60 – 90	**	*	*	*	?	*	?	*	*

<b>8025</b>	90 – 130	***	*	*	*	?	*	?	*	**
<b>8026</b>	130 - 140	**	*	*	*	?	**	?	*	*
<b>8027</b>	140 – 217	**	*	*	*	?	**	?	*	*
<b>8028</b>	217 – 260	**	*	**	*	?	**	?	*	*
<b>8029</b>	260 – 300	**	*	**	*	?	**	?	*	*
<b>8030</b>	300 – 350	**	*	*	*	?	**	?	*	*
<b>8031</b>	350 – 400	**	*	*	*	?	*	?	*	*
<b>8032</b>	400 – 450	**	*	*	*	?	**	?	*	**
<b>8033</b>	450 – 500	***	**	*	*	?	**	?	*	**
<b>8034</b>	500 – 550	**	*	*	*	?	?	?	*	**
<b>8035</b>	550 – 600	**	*	*	*	?	?	?	*	*
<b>8036</b>	600 – 650	**	*	*	*	?	?	?	*	*
<b>8037</b>	650 – 700	**	*	*	*	?	t	?	*	*
<b>8038</b>	700 – 750	**	*	*	*	?	*	?	*	*
<b>8039</b>	750 – 800	**	*	*	**	?	**	?	*	*
<b>8040</b>	800 – 850	**	*	*	**	?	**	?	*	*

*Gt – goethit; Hem – hematit; K – kaolinit; K-feld – kalijevi feldspati; T – tinjčasti materijal; Plag – plagioklasi; Qtz -kvarc; 14Å – mineral glina čiji je prvi difrakcijski maksimum na 14Å (smektiti; vermikuliti; kloriti); MM – mješanoslojni minerali glina; ? - prisutnost mineralne faze u uzorku nije pouzdana;*

*Pojam tinjčasti materijal obuhvaća sve 10 Å minerale kao što su muskovit, illit te illit s manjom količinom interstratifikacija, Amorfna komponenta nije navođena,*

*Semikvantitativni udio minerala označen je s: \*\*\* - dominantan; \*\* - značajne količine;*

*\* - prisutan; t – prisutan u tragovima; nd – nije detektiran,*

U uzorcima su detektirani kvarc, kalijevi feldspati, plagioklasi, tinjčasti materijal, 14 Å mineral/i glina, hematit te kaolinit. Za mješanoslojne minerale glina i goethit u svim uzorcima postoji indicija, no njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena. Najzastupljenija mineralna faza u svim uzorcima je kvarc. Kalijev feldspat u značajnim količinama utvrđen je u uzorku 8033, a plagioklasi u uzorcima 8022, 8028 i 8029. Tinjčasti materijal u značajnim

količinama utvrđen je u dva najdonja uzorka (8039 i 8040). Distribucija 14 Å minerala glina kroz profil je nepravilna, a u značajnim količinama utvrđeni su u uzorcima 8026 do 8030, 8032, 8033, 8039 i 8040. Kaolinit je kao značajna mineralna faza utvrđena u uzorcima 8022, 8023, 8025 i 8032 do 8034.

#### 4.1.8 Rezultati granulometrijske analize

##### 4.1.8.1 Granulometrija sijanjem

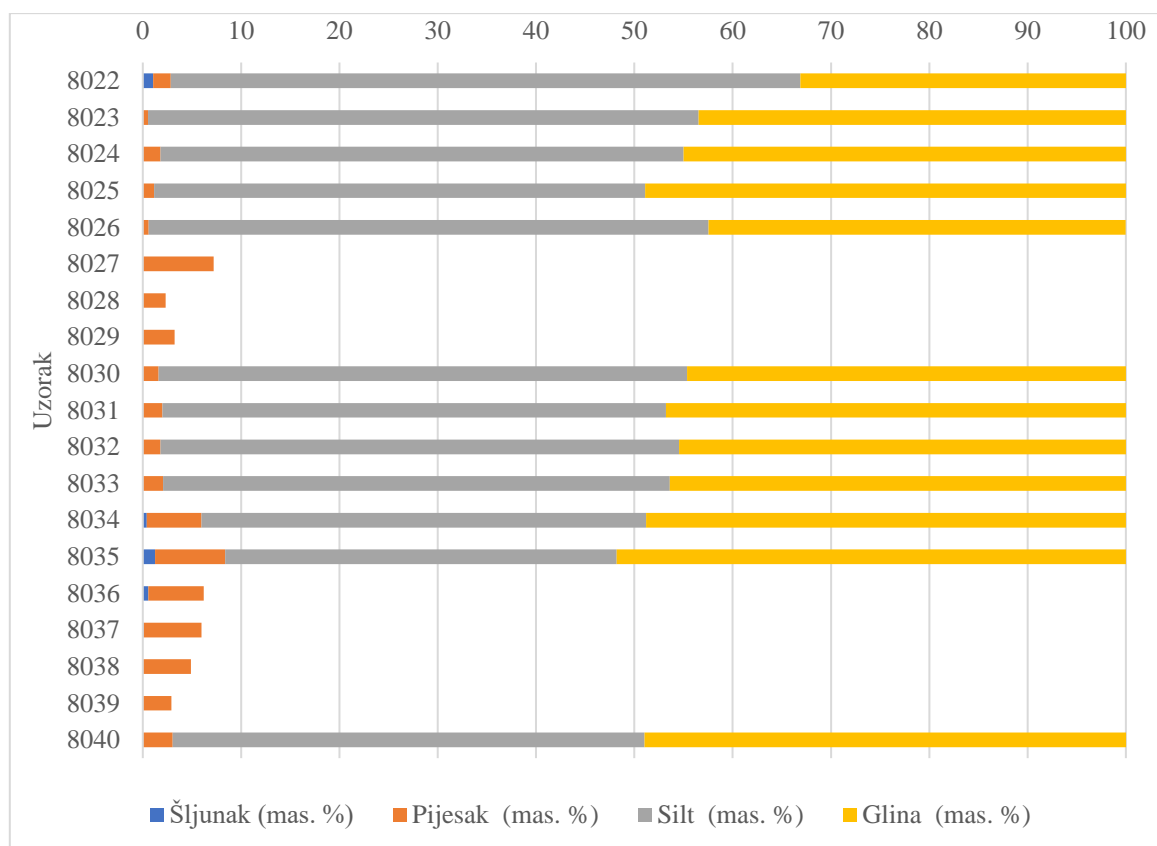
Tablica 24 i Slika 4.28. prikazuju rezultate određivanja granulometrijskog sastava pomoću mokrog sijanja i pipetne metode.

Tablica 24 Rezultati granulometrije određene pomoću mokrog sijanja i pipetne metode

Broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Šljunak (mas. %)	Pijesak (mas. %)	Silt (mas. %)	Glina (mas. %)
8022	0 – 20	1,06	1,78	64,06	33,11
8023	20 – 60	-	0,52	56	43,47
8024	60 – 90	-	1,8	53,19	45,01
8025	90 – 130	-	1,15	49,95	48,91
8026	130 - 140	-	0,61	56,94	42,43
8027	140 – 217	-	7,22	-	-
8028	217 – 260	-	2,32	-	-
8029	260 – 300	-	3,25	-	-
8030	300 – 350	-	1,61	53,75	44,63
8031	350 – 400	-	2	51,23	46,76
8032	400 – 450	-	1,8	52,75	45,45
8033	450 – 500	-	2,07	51,53	46,40
8034	500 – 550	0,41	5,55	45,24	48,80
8035	550 – 600	1,24	7,15	39,81	51,80
8036	600 – 650	0,56	5,63	-	-

<b>8037</b>	650 – 700	0,07	5,89	-	-
<b>8038</b>	700 – 750	-	4,91	-	-
<b>8039</b>	750 – 800	-	2,91	-	-
<b>8040</b>	800 – 850	-	3,05	47,98	48,99

Rezultati udjela frakcija koji su dobiveni mokrim sijanjem (Slika 4.28.) zajedno s pipetnom metodom razlikuju se od rezultata koji su dobivenih metodom laserske difrakcije, budući da laserska difrakcija daje volumne udjele, a metoda sijanjem i pipetna metoda daju masene udjele. Gotovo zanemarive frakcije šljunka mogu se vidjeti u uzorcima 8022, 8034, 8035, 8036 i 8037. Udio pijeska je zastupljen u svim uzorcima, te udio kreće od 0,52 % do 7,22 %. Silt i glina gotovo su jednako zastupljeni u svim uzorcima, te se njihov udio kreće od 39,81 % do 64,06 % za silt i od 33,11 % do 51,80 % za glinu. Granulometrijski sastav u komulativnim masenim postocima prikazan je u Tablici 25. (Prilikom rada u laboratoriju došlo je pogreške te su izgubljene izmjerene frakcije >16 i >2 za uzorke 8027, 8028, 8029, 8036, 8037, 8038 i 8039, stoga nisu prikazane u Tablici 24 i 25).



Slika 4.28. Dijagram udjela frakcija na profilu određenih pomoću mokrog sivanja i pipetne metode

Tablica 25 Granulometrijski sastav u komulativnim masenim postocima

Kumulativni maseni postoci – w%									
	>2 mm	>1 mm	> 500 µm	>250 µm	> 125 µm	>63 µm	>32 µm	>16 µm	>2 µm
<b>8022</b>	98,94	98,61	98,23	97,98	97,75	97,16	93,03	52,82	33,11
<b>8023</b>	100	99,94	99,76	99,70	99,66	99,47	93,48	70,58	43,47
<b>8024</b>	100	99,83	99,56	99,35	99,13	98,20	91,27	71,97	45,01
<b>8025</b>	100	99,81	99,63	99,46	99,29	98,85	94,51	73,94	48,91
<b>8026</b>	100	99,98	99,89	99,78	99,72	99,38	95,85	62,90	42,43
<b>8027</b>	100	98,43	96,32	94,92	94,12	92,77	90,37	-	-
<b>8028</b>	100	99,83	99,48	99,10	98,59	97,69	88,03	-	-
<b>8029</b>	100	98,86	98,46	98,10	97,67	96,76	93,30	-	-
<b>8030</b>	100	99,86	99,66	99,46	99,27	98,38	91,40	62,10	44,63

<b>8031</b>	100	99,72	99,46	99,29	98,92	97,99	91,81	62,32	46,76
<b>8032</b>	100	99,97	99,91	99,49	99,17	98,19	92,87	67,95	45,45
<b>8033</b>	100	99,67	99,16	98,97	98,75	97,92	93,99	68,70	46,40
<b>8034</b>	99,59	98,25	96,12	94,84	94,50	94,04	91,12	68,20	48,80
<b>8035</b>	98,76	97,45	94,80	93,18	92,17	91,61	87,98	67,29	51,80
<b>8036</b>	99,44	97,86	95,99	95,00	94,35	93,81	89,90	-	-
<b>8037</b>	99,93	99,03	96,18	94,91	94,32	94,04	90,09	-	-
<b>8038</b>	100	99,11	97,51	96,69	95,66	95,09	91,10	-	-
<b>8039</b>	100	99,49	98,57	98,23	97,94	97,10	92,40	-	-
<b>8040</b>	100	99,78	98,96	98,22	97,80	96,97	92,86	66,40	48,99

Prilikom rada u laboratoriju došlo je pogreške te su izgubljene izmjerene frakcije  $>16$  i  $>2$  za uzorke 8027, 8028, 8029, 8036, 8037, 8038 i 8039, stoga nisu prikazane u Tablici 25. Prema IUSS Working Group WRB (2014), uzorak 8022 je siltozna glinovita ilovača, uzorci 8023 do 8034 (izuzevši 8027 do 8029 za koje nemamo podatke) su siltozne gline, uzorak 8035 je glina, a uzorak 8040 je siltozna glina.

#### 4.1.8.2 Laserska difrakcija

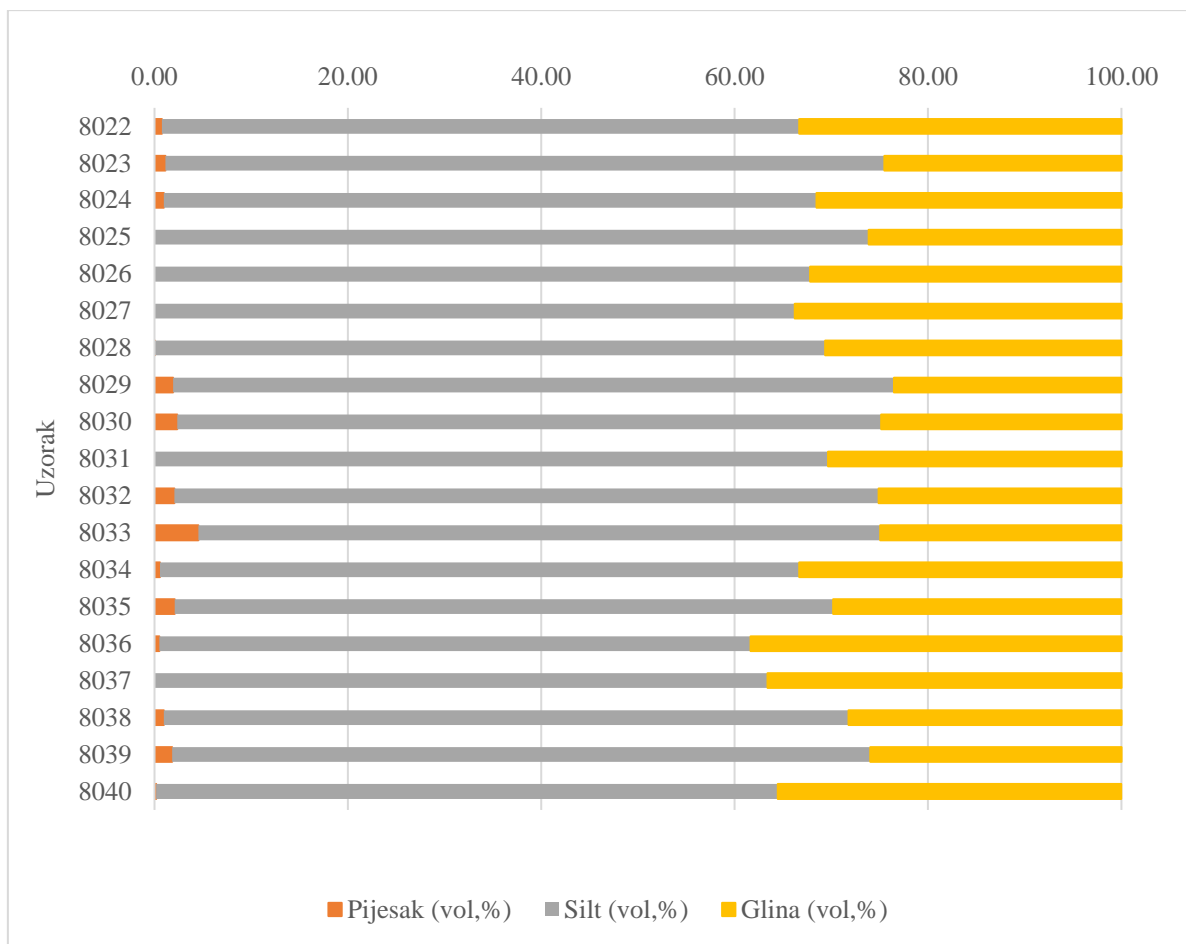
Tablica 26 i Slika 4.29. prikazuju rezultate određivanja granulometrijskog sastava pomoću laserske difrakcije. Slika 4.30. do Slika 4.48. prikazuju granulometrijske krivulje svakog pojedinog uzorka dobivene laserskom difrakcijom.

Tablica 26 Rezultati granulometrijske analize

<b>Lab, broj</b>	<b>Dubina (cm)</b>	<b>Glina (vol,%)</b>	<b>Silt (vol,%)</b>	<b>Pijesak (vol,%)</b>
<b>8022</b>	0 – 20	33,33	65,92	0,75
<b>8023</b>	20 – 60	24,51	74,37	1,12
<b>8024</b>	60 – 90	31,53	67,5	0,97

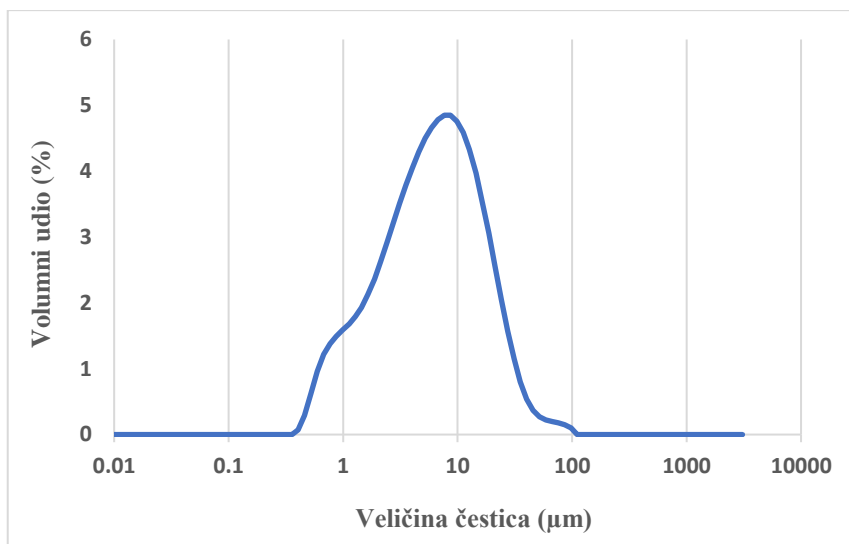


<b>8025</b>	90 – 130	26,13	73,87	0,00
<b>8026</b>	130 - 140	32,2	67,79	0,00
<b>8027</b>	140 – 217	33,8	66,21	0,00
<b>8028</b>	217 – 260	30,63	69,32	0,04
<b>8029</b>	260 – 300	23,5	74,57	1,92
<b>8030</b>	300 – 350	24,85	72,79	2,36
<b>8031</b>	350 – 400	30,34	69,66	0,00
<b>8032</b>	400 – 450	25,12	72,82	2,05
<b>8033</b>	450 – 500	24,94	70,49	4,55
<b>8034</b>	500 – 550	33,34	66,08	0,58
<b>8035</b>	550 – 600	29,79	68,09	2,1
<b>8036</b>	600 – 650	38,35	61,15	0,5
<b>8037</b>	650 – 700	36,62	63,39	0,00
<b>8038</b>	700 – 750	28,23	70,8	0,97
<b>8039</b>	750 – 800	25,98	72,21	1,81
<b>8040</b>	800 – 850	35,53	64,28	0,18

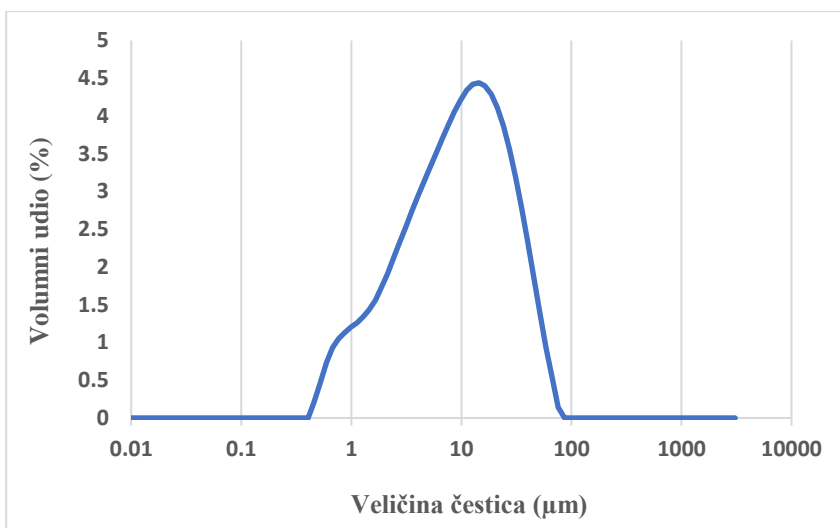


*Slika 4.29. Dijagram udjela frakcija na profilu određenih pomoću laserske difrakcije*

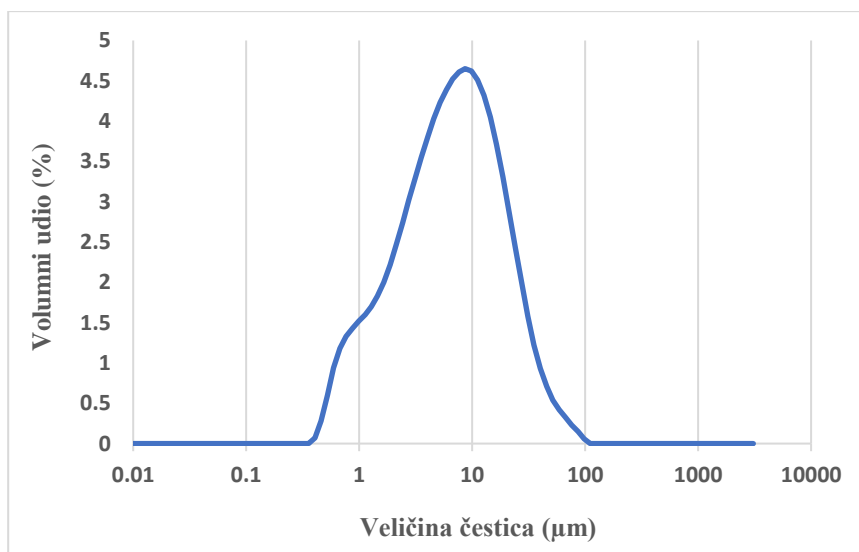
U svim uzorcima najzastupljenija je frakcija silta, čiji se udio kreće između 61,15 i 74,57 vol. %. Udio gline kreće se od 23,5 do 38,35 vol. %. Najmanje zastupljena je frakcija pijeska, čiji se udio kreće između 0,00 i 4,55 vol. %. Nije utvrđen jasan trend u distribuciji navedenih frakcija.



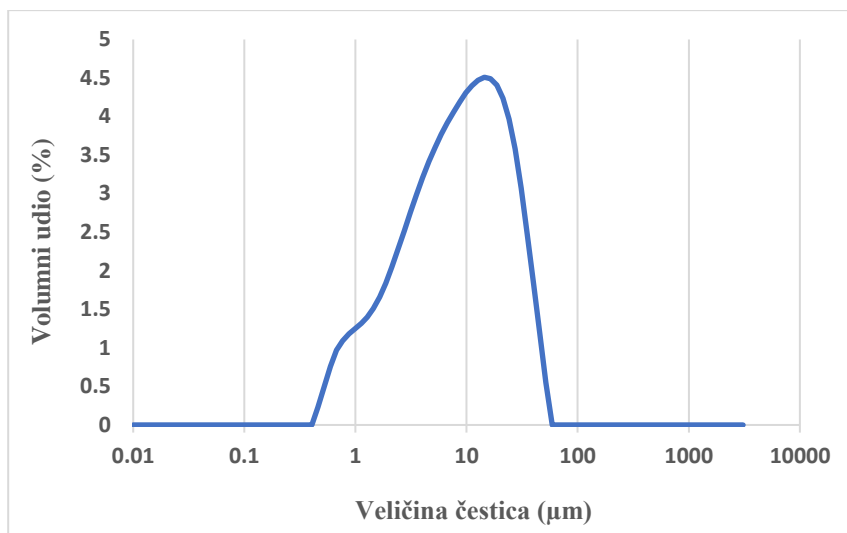
Slika 4.30. Raspodjela veličine čestica uzorka 8022



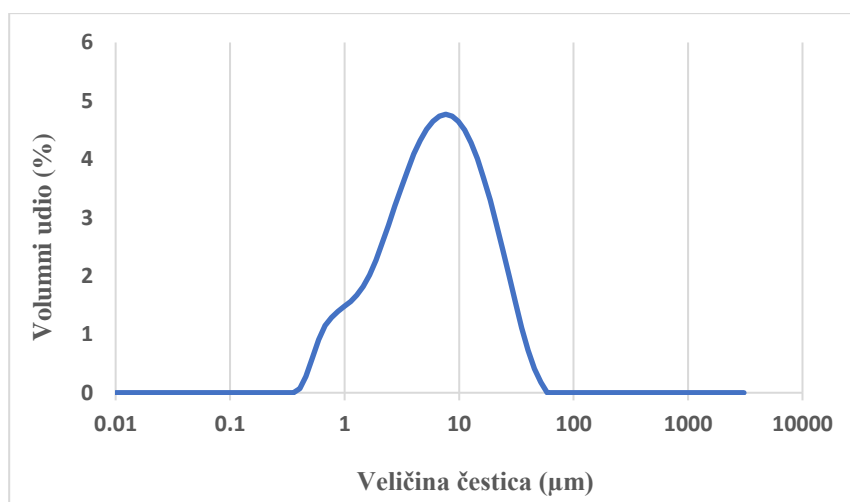
Slika 4.31. Raspodjela veličine čestica uzorka 8023



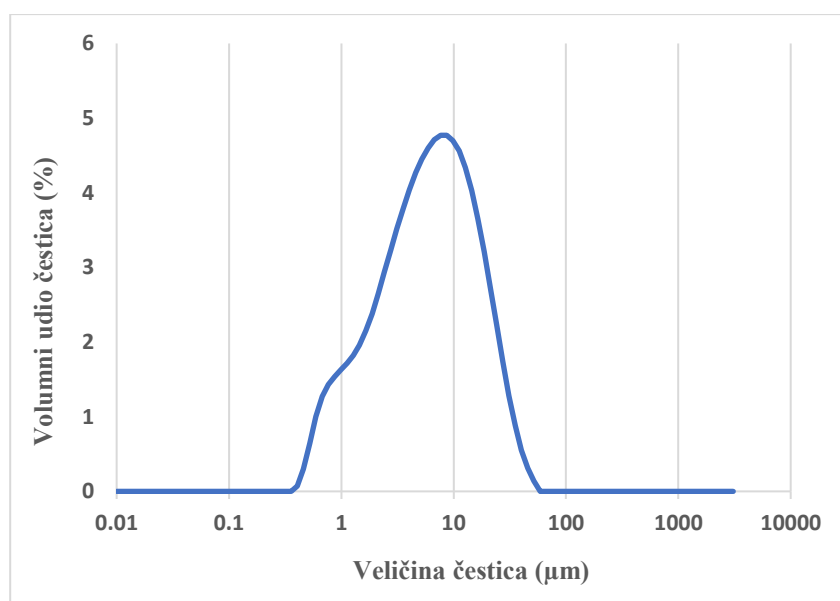
Slika 4.32. Raspodjela veličine čestica uzorka 8024



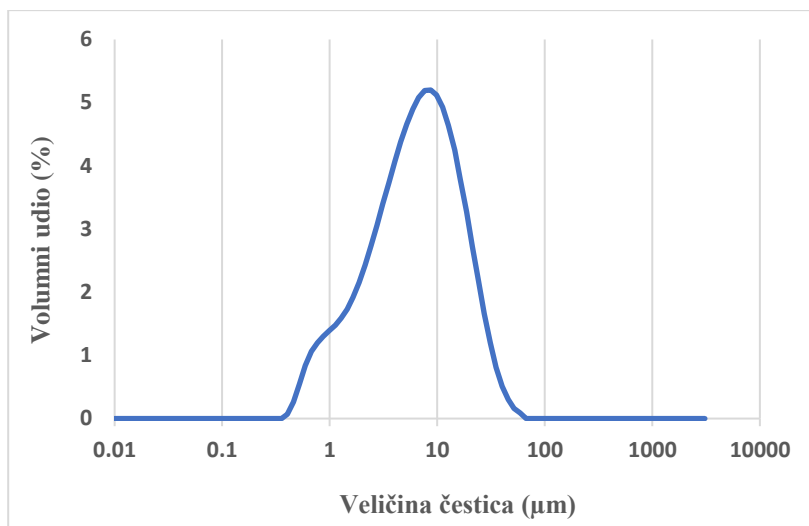
Slika 4.33. Raspodjela veličine čestica uzorka 8025



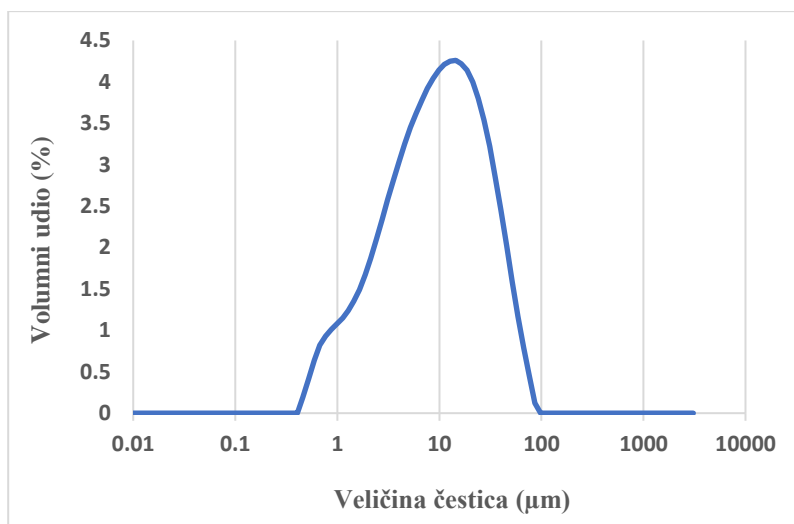
Slika 4.34. Raspodjela veličine čestica uzorka 8026



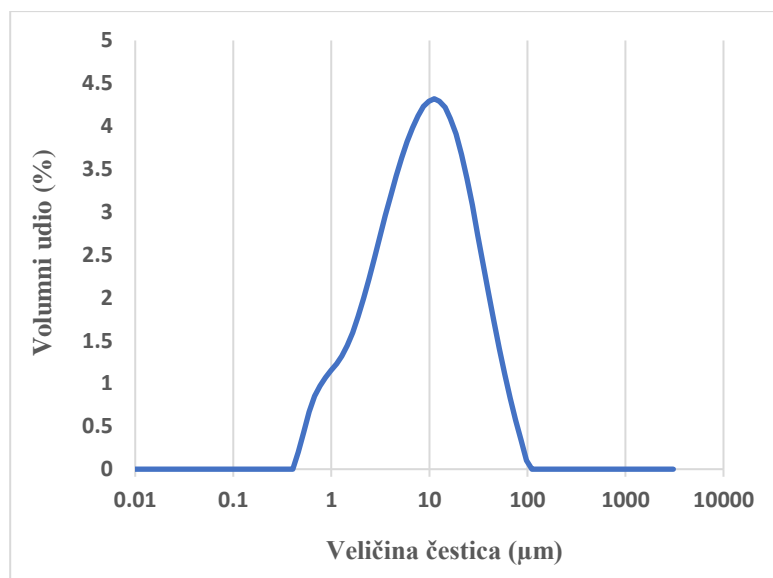
Slika 4.35. Raspodjela veličine čestica uzorka 8027



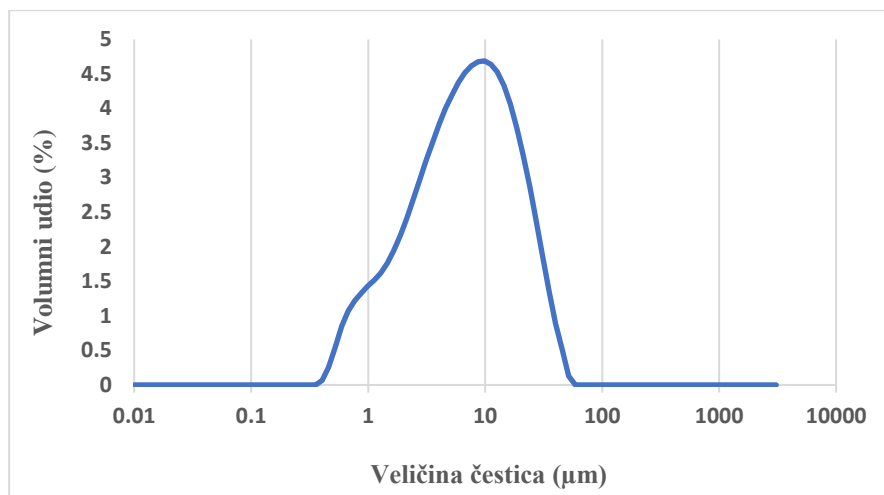
Slika 4.36. Raspodjela veličine čestica uzorka 8028



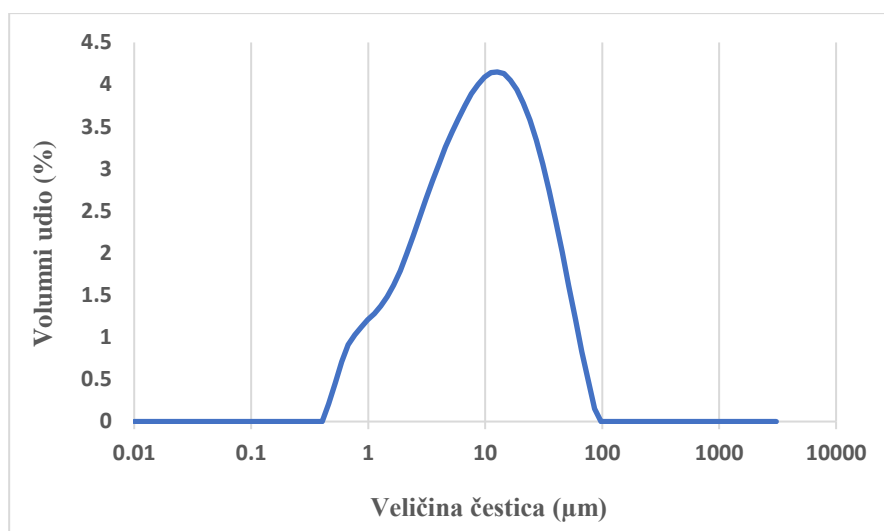
Slika 4.37. Raspodjela veličine čestica uzorka 8029



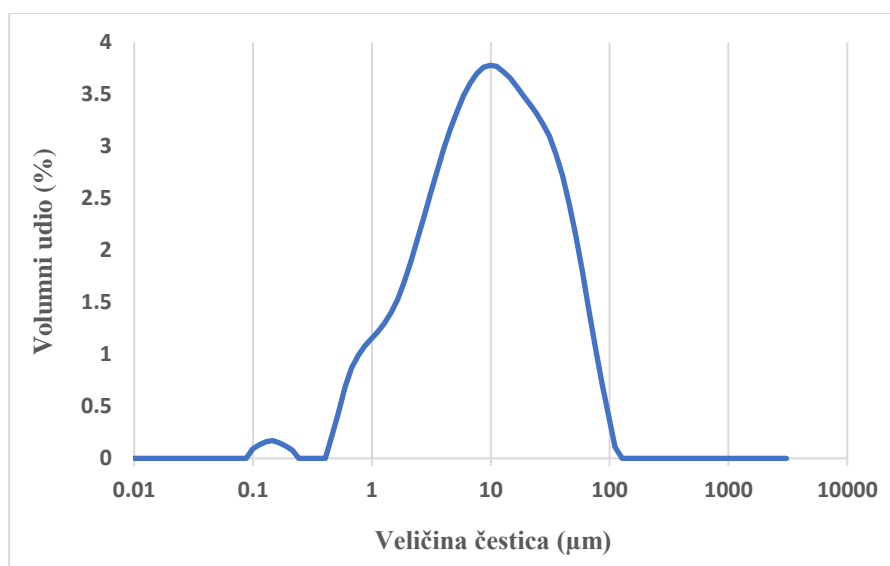
Slika 4.38. Raspodjela veličine čestica uzorka 8030



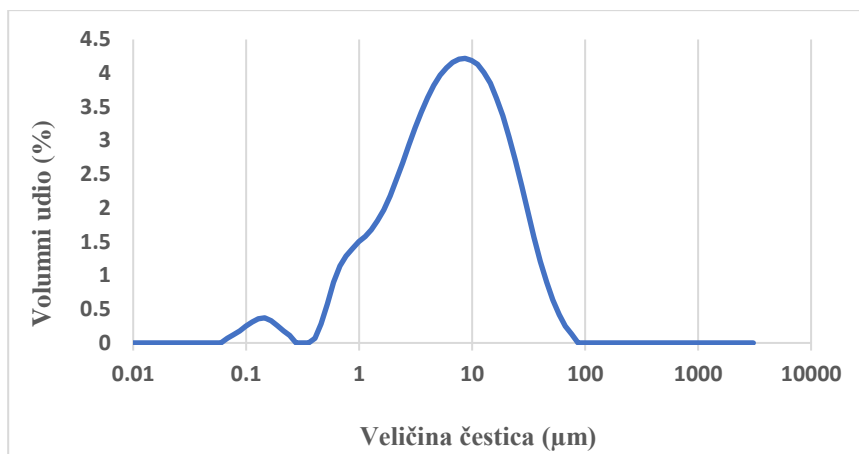
Slika 4.39. Raspodjela veličine čestica uzorka 8031



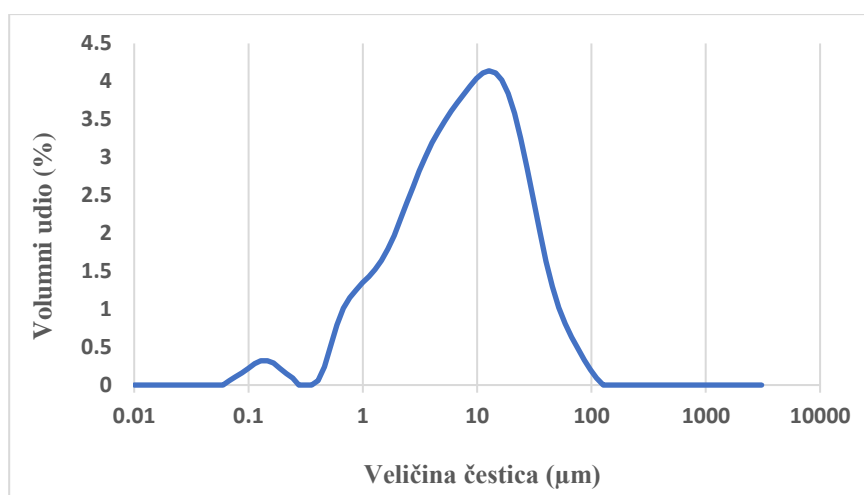
Slika 4.40. Raspodjela veličine čestica uzorka 8032



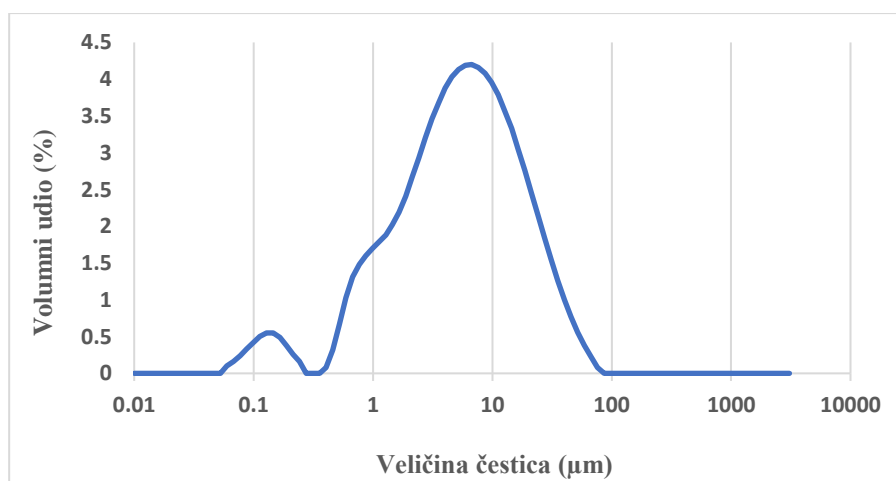
Slika 4.41. Raspodjela veličine čestica uzorka 8033



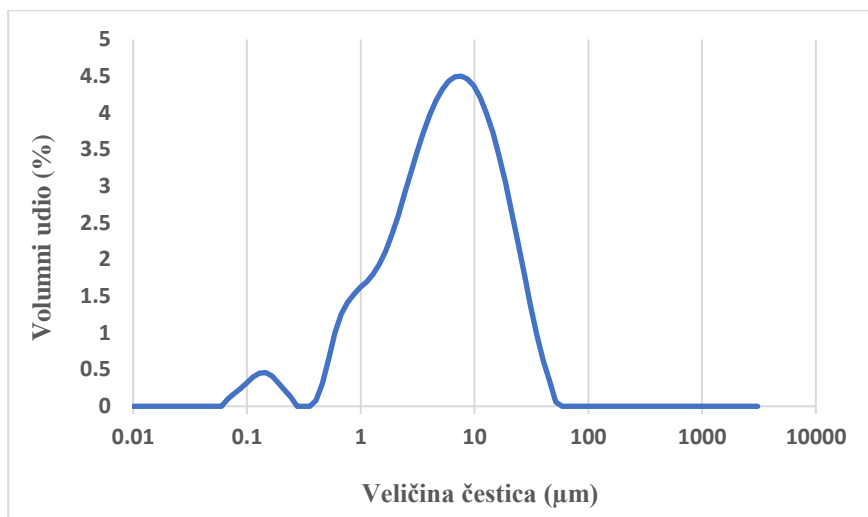
Slika 4.42. Raspodjela veličine čestica uzorka 8034



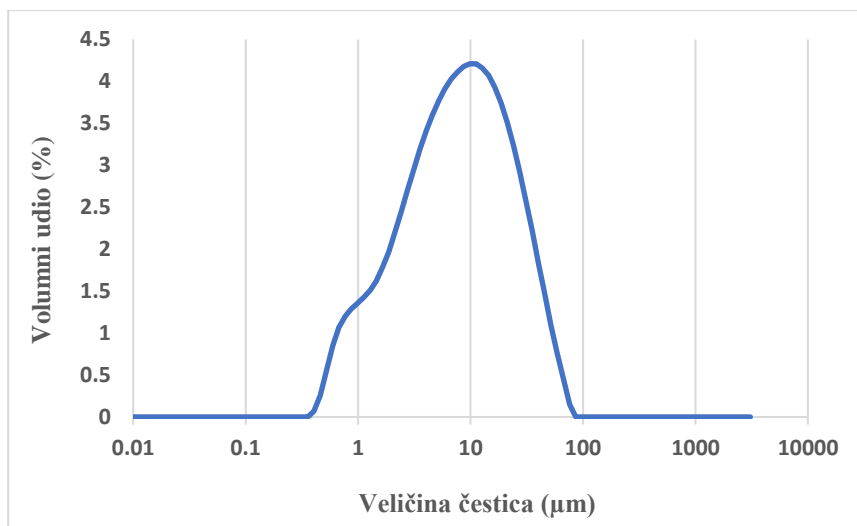
Slika 4.43. Raspodjela veličine čestica uzorka 8035



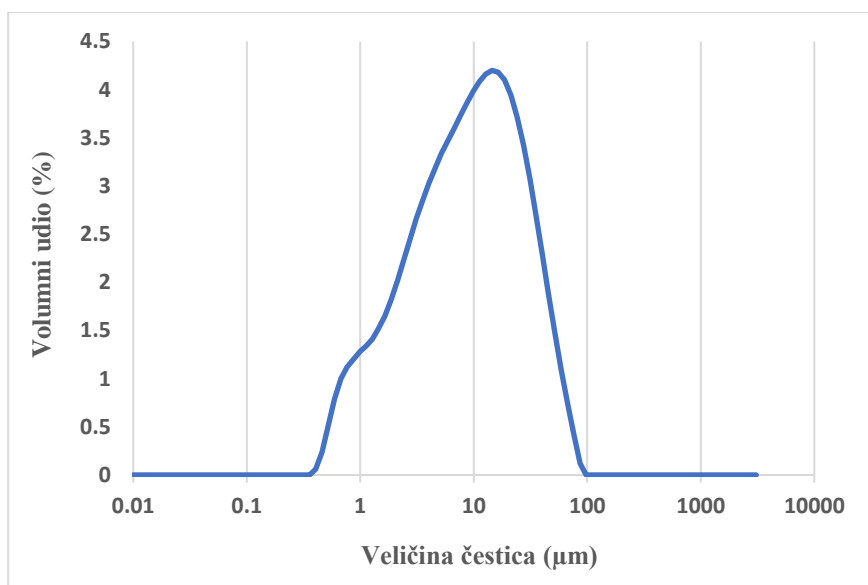
Slika 4.44. Raspodjela veličine čestica uzorka 8036



Slika 4.45. Raspodjela veličine čestica uzorka 8037

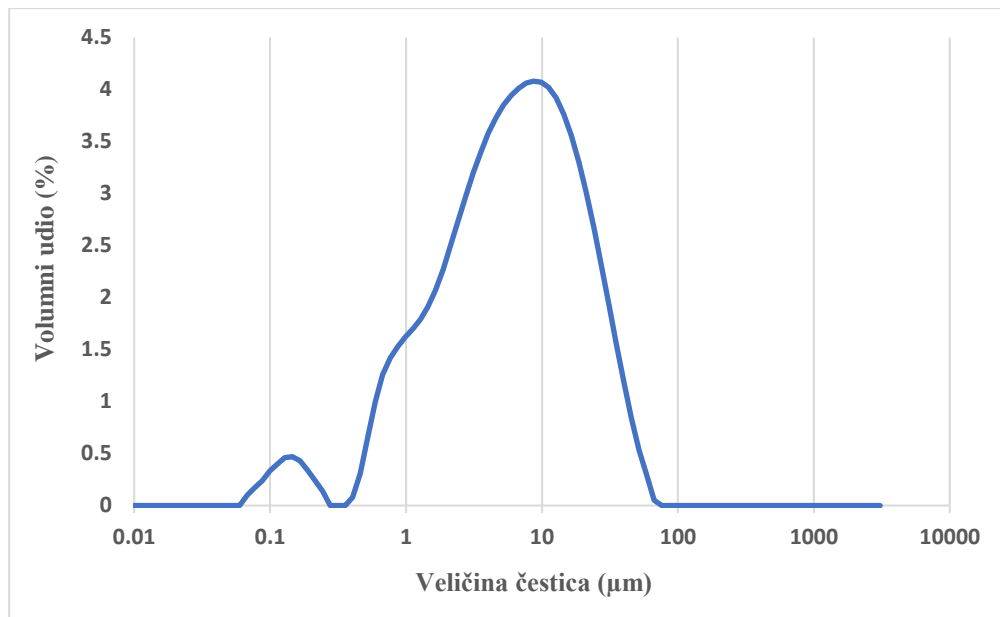


Slika 4.46. Raspodjela veličine čestica uzorka 8038



Slika 4.47. Raspodjela veličine čestica uzorka 8039





*Slika 4.48. Raspodjela veličine čestica uzorka 8040*

Svi uzorci pokazuju prevalenciju frakcije čestica veličine silta (Slike 4.30 do 4.48). Maksimalne vrijednosti su između 6 i 10  $\mu\text{m}$  za uzorke 8022, 8024, 8026, 8027, 8028, 8031, 8033, 8034, 8036, 8037, 8038 i 8040 i između 10 i 11  $\mu\text{m}$  za uzorke 8023, 8025, 8029, 8030, 8032, 8035 i 8039. Svi uzorci imaju mali maksimum na približno 1  $\mu\text{m}$ . U uzorcima 8033, 8034, 8035, 8036, 8037 i 8040, dakle u donjem djelu profila utvrđen je značajni maksimum u sub-mironskom području na približno 0,2  $\mu\text{m}$ .

## 5. DISKUSIJA

Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu projekta WIANLab te se bavi istraživanjem fizikalnih, granulometrijskih, mineraloških i geokemijskih karakteristika pedosedimentnog kompleksa kod Rovinja (PSKR) debljine oko 9 metara smještenog približno 300 m južno od kamenoloma Fantazija. PSKR koji je predmet ovog diplomskog rada smješten je u blizini kompleksa kojeg je na području Sjenokoše istražio Durn (1996). Iako na PSKR do sada nisu rađena mikromorfološka istraživanja, možemo pretpostaviti da je predmetni kompleks po građi sličan kompleksu Sjenokoša. Naime, Durn (1996) je temeljem detaljne mikromorfološke analize zaključio da se radi o pedosedimentnom kompleksu koji je nastao kao produkt različitih taložnih, erozijskih i pedogenetskih procesa koji su opetovano slijedili jedan za drugim kroz dugo vremensko razdoblje. Istaknuo je da se naziv Terra Rossa za taj kompleks može koristiti samo uvjetno i to iz razloga što se isti, obzirom na svoje karakteristike (5YR i 2.5YR hue vrijednosti i prosječne  $Fe_d$  vrijednosti) uklapa u generalnu sliku istarskih terra rossa.

Rezultati određivanja boje u PSKR pokazali su da je duž cijelog profila boja žućkasto crvena (5YR hue vrijednosti) osim u uzorku 8028 (217 – 260 cm) gdje je tamno smeđa (Tablica 4). Žućkasto crvena boja ukazuje da su po cijeloj dubini profila prisutni hematit (pouzdana utvrđena mineralna faza) koji daje crvenu boju i goethit (mineraloškom analizom nije pouzdano utvrđen) i daje žućkastu boju (Tablica 23). Može se pretpostaviti kako je kompleks dominantno formiran u uvjetima tople i suhe klime (Schwertmann, 2018). Vrijednost CEC-a na profilu s dubinom varira te je najveća na dubini od 130 – 140 cm (uzorak 8026), a najmanja na dubini 350 – 400 cm te iznosi 8,5 cmol+/kg (Tablica 5, Slika 4.1.). pH vrijednosti ( $H_2O$ ) variraju između 6,74 i 7,88 (Tablica 8, Slika 4.7.). Uočava se povezanost CEC-a i pH ( $H_2O$ ) gdje se vidi kako vrijednosti CEC-a prate pad pH. Kod nižih pH, vrijednosti CEC-a su niže.

Durn (1996) je utvrdio je da je kompleks Sjenokoša sastavljen od superponiranih tvorevina koluvijacije (nagomilavanje erodiranog tla i/ili matičnog supstrata bujicama; brzi proces kod kojeg osim sedimentnog materijala u sastav novog matičnog supstrata ulaze i pedorelikti nastali erozijom starijih tala) i formiranja tla (dugotrajni proces - iluvijacije gline i stvaranje Bt horizonta). Zaključio je da količina gline, argilični horizonti i vuluminozne glinovite prevlake sugeriraju da je pedosedimentni kompleks vjerovatno nastajao u šumskom

ekosustavu. To znači da bismo onda i u PSKR trebali prepoznati superponirane tvorbe ispiranja/erozije i pedogeneze odnosno cikličnost sedimentacija/pedogeneza. To bi se trebalo dobro odraziti u distribuciji naročito glavnih oksida po dubini istraživanog profila.

Ako promatramo distribuciju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  po profilu PSKR (Slika 4.8.) jasno se uočava da njihovi udjeli rastu od uzorka 8022 do 8027 (ciklus 1), zatim u uzorku 8028 dolazi do pada njihovih udjela, ali oni opet kontinuirano rastu do uzorka 8036 (ciklus 2). U uzorku 8037 ponovo je niži udjel navedenih oksida (u odnosu na uzorak 8036), ali njihov sadržaj ponovo raste do dna profila odnosno kontakta s dolomitom (uzorak 8040; ciklus 3) Jasno uočena cikličnost praćena skokovitim porastom udjela  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jasno se uočava i kod  $\text{SiO}_2$ , ali kod njega je prisutan obrnuti trend tj. skokoviti pad.

Određeni indeksi trošenja potvrđuju još jasnije uočenu cikličnost u PSKR (Tablica 9). Ako svaki od navedenih ciklusa smatramo epizodama koluvijacije nakon kojih su uslijedili mirniji periodi za vrijeme kojih je došlo do formiranja tla, tada bi B horizont tla smješteni u donjem dijelu svakog pojedinog ciklusa trebali imati niže vrijednosti indeksa  $\sum \text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\sum \text{Baza}/\text{TiO}_2$  i više vrijednosti  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . I zaista, u sva tri ciklusa jasno se uočava trend smanjenja indeksa  $\sum \text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\sum \text{Baza}/\text{TiO}_2$  s dubinom i porasta indeksa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  s dubinom (Tablica 14 i Slika 4.14. i 4.15.). Ako se promatraju ostali glavni oksidi (Slika 4.9.), naročito distribucija  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  u drugom ciklusu, zbog uočenih trendova moglo bio se zaključiti da se on sastoji od dva manja ciklusa. Na navedeno će se odgovor moći dati nakon što se provedu mikromorfološka istraživanja što je i planirano daljnjim istraživanjima.

Dobiveni rezultati sa udjelom karbonata za PSKR (Tablica 7, Slika 4.6.) nisu u skladu s utvrđenim udjelom  $\text{CaO}$  (Tablica 9, Slika 4.9.). Možemo zaključiti kako sadržaj  $\text{CaO}$  ne korespondira udjelu karbonata koji je puno viši. Uzorak 8022 sadrži najviše  $\text{CaO}$  (oko 2 mas%) što odgovara približno 3,5 mas %  $\text{CaCO}_3$ , a ne 18.43 mas % koliko je dobiveno (Tablica 7). To znači da se pri određivanju udjela karbonata potkrala systemska greška i da ono nije pouzdano. Naime i na RTG snimcima karbonatni minerali nisu utvrđeni (Tablica 23).

Najzastupljenija mineralna faza u svim uzorcima je kvarc (Tablica 23). Kalijev feldspat u značajnim količinama utvrđen je u uzorku 8033, a plagioklasi (vjerojano albit) u uzorcima 8022, 8028 i 8029. Tinjčasti materijal u značajnim količinama utvrđen je u dva najdonja uzorka (8039 i 8040). Distribucija 14 Å minerala glina kroz profil je nepravilna, a u

značajnim količinama utvrđeni su u uzorcima 8026 do 8030, 8032, 8033, 8039 i 8040. Kaolinit je kao značajna mineralna faza utvrđena u uzorcima 8022, 8023, 8025 i 8032 do 8034. Za mješanoslojne minerale glina i goethit u svim uzorcima postoji indicija, no njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena. Mineralni sastav uzoraka iz PSKR vrlo je sličan mineralnom sastavu istarskih crvenica (Durn i dr., 1999).

$\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{CaO}$  (osim uzorka 8022) imaju iste trendove (Tablica 9, Slika 4.9.).  $\text{Na}_2\text{O}$  je najviši u uzorku 8028 kao i  $\text{SiO}_2$  što ukazuje na povišeni udjel plagioklasa. Zanimljivo je da se radi upravo o uzorku koji bojom odudara od svih preostalih uzoraka (tamno smeđa; Tablica 4). U tom uzorku utvrđen je i najviši udjel Zr (Tablica 10). U svim uzorcima po profilu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  imaju isti trend kao  $\text{Na}_2\text{O}$ .  $\text{TiO}_2$  generalno raste po dubini kao i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Distribucija Zn, V, Co, Ga, Nb, Th, Cu, Pb i As prati distribuciju  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tablica 10, Slika 4.10.) što ukazuje da su navedeni elementi vezani za okside i oksihidrokside željeza i minerale glina.

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  koristi se za kvantifikaciju kemijskog trošenja paleotla. Manji omjer je pokazatelj jače hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Omjer se kreće u rasponu od 0,10 do 0,21. Iz Slike 4.14a se vidi kako omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pada s dubinom što ukazuje na slabiju hidrolizu pri površini, a nešto jaču s povećavanjem dubine profila.

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$  služi za kvantifikaciju ispiranja u paleotlima. Na Slici 4.14b se omjer kreće između 1,71 i 3,79. Najviši je na površini profila te pada s dubinom što ukazuje na jače ispiranje baza pri većim dubinama.

Omjer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  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. Iz slike 4.15a uočavamo da se omjeri kreću između 0,27 i 0,38. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najviši je na dnu profila na dubini od 800 do 850 cm. Jasno se uočava da su u donjem djelu profila (uzorci 8034 do 8040) više vrijednosti (0,34 do 0,38).

Prema Sheldon i Tabor (2009) omjer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Maynard, 1992). Prema Stiles i Stensvold (2008) kod paleotala s ishodišnom sedimentnom

stijenom je omjer Ti/Al 0,2. Na Slici 4.15b omjer je vrlo malen, između 0,05 i 0,07 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. Iz Slike 4.16a vidi se da omjer varira između 0,12 i 0,20. Najviši je na dubini od 217 do 260 cm, a najniži na dubini od 800 do 850 cm. Trend smanjenja s dubinom može ukazati da raste udjel kaolinita.

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). Iz Slike 4.16b omjer Ba/Sr varira između 4,11 i 5,81. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najveći pri dnu profila na dubini od 750 do 800 cm.

Maseni udio ditonit topivog željeza po profilu se kreće između 2,67 i 4,90 mas. % (Tablica 17, Slika 4.18.).  $Fe_d$  je nešto niži od sadržaja  $Fe_d$  u uzorcima istarske Terra Rosse koje su analizirali Durn i dr. (1999) i Antoš (2021). Dok je prosječan sadržaj  $Fe_d$  u 40 uzoraka Terra Rosse 3,68 mas. % ( $\pm 0,28$ ) (Durn i dr., 1999), u uzorcima crvenice s lokaliteta Kanfanar utvrđena je srednja vrijednost 3,8 mas. % ( $\pm 0,5$ ) (Antoš, 2021). U ovom radu prosječan sadržaj  $Fe_d$  iznosi 3,46 ( $\pm 0,21$ ). Rezultat za srednju vrijednost dobiven u ovom radu jako se dobro podudara 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. % ( $\pm 0,3$ ).

Maseni udio oksalat topivog željeza po profilu se kreće između 0,29 i 0,48 mas. % (Tablica 19, Slika 4.19.). Prosječan sadržaj Fe oksida i hidroksida topivih u oksalatu ( $Fe_o$ ) od 0,36 mas. % vrlo je sličan prosječnom sadržaju  $Fe_o$  od 0,39 mas. % dobivenom pri analizi uzoraka istarske Terra Rosse (Durn i dr., 2001) i 0,38 mas.% koji je u uzorcima crvenice s lokaliteta Kanfanar utvrdila Antoš (2021). Kod omjera  $Fe_o/Fe_d$  uočava se trend smanjenja udjela u

donjem dijelu profila od površine prema dubini profila (od 500 do 850 cm), što upućuje na to da na najvećim dubinama profila ima najviše dobro kristaliziranih Fe oksida i hidroksida (Slika 4.22.). 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.

Omjer  $Fe_d/Fe_t$  kreće se u rasponu od 0,60 do 0,79 (Tablica 21, Slika 4.24.). Ne uočava se jasan trend distribucije navedenog omjera po dubini osim činjenice da se u tri navedena ciklusa najviše vrijednosti tog omjera nalaze u najdonjem uzorku (Tablica 21). Srednja vrijednost omjera  $Fe_d/Fe_t$ , koji se koristi kao indeks trošenja, iznosi 0,7. Dobivena srednja vrijednost omjera  $Fe_d/Fe_t$  ista je kao srednja vrijednosti od 0,7 koju su za uzorke istarske Terra Rosse dobili Durn i dr. (1999) i vrlo slična vrijednosti od 0,73 koju je u uzorcima crvenice s lokaliteta Kanfanar utvrdila Antoš (2021). Takve visoke vrijednosti omjera  $Fe_d/Fe_t$  pokazatelji su prilično visokog stupnja trošenja primarnih silikata koji sadržavaju željezo.

Omjer  $Fe_o/Fe_t$  kreće se u rasponu od 0,05 do 0,09 (Tablica 21, Slika 4.25.). Srednja vrijednost omjera  $Fe_o/Fe_t$  iznosi 0,069 i vrlo je slična vrijednosti 0,073 koju je u uzorcima crvenice s lokaliteta Kanfanar utvrdila Antoš (2021).

Obzirom da u uzorcima 8026 i 8028 nisu dobivene pouzdane vrijednosti  $Mn_d$ , a da su u uzorcima 8039 i 8040 dobivene više vrijednosti  $Mn_o$  u odnosu na  $Mn_d$  u ovoj diskusiji neće se detaljnije elaborirati distribucija  $Mn_o$ ,  $Mn_d$ ,  $Mn_d/Mn_t$  i  $Mn_o/Mn_t$ . Potrebno je ipak istaknuti generalne trendove. Koncentracija  $Mn_d$  generalno pada po dubini profila dok je situacija kod  $Mn_o$  obrnuta tj. ista raste po dubini profila (Slike 4.20. i 4.21.).

Prilikom rada u laboratoriju na određivanju masenih udjela granulometrijskih frakcija došlo je do pogreške te su izgubljene izmjerene frakcije  $>16$  i  $>2$   $\mu m$  za uzorke 8027, 8028, 8029, 8036, 8037, 8038 i 8039. Za preostale uzorke prema IUSS Working Group WRB (2014) utvrđeno je da većina spada u siltozne gline (Tablica 23, Slika 4.28.). Od toga se razlikuju uzorak 8022 (0-20 cm) koji je siltozna glinovita ilovača i uzorak 8035 (550 do 600 cm) koji je glina.

Primjenom laserske difrakcije utvrđeno je da svi uzorci uzduž profila pokazuju prevalenciju frakcije čestica veličine silta (Slike 4.29 do 4.48). Maksimalne vrijednosti su između 6 i 11  $\mu m$ , a svi uzorci imaju mali maksimum na približno 1  $\mu m$ . U uzorcima 8033, 8034, 8035,

8036, 8037 i 8040, dakle u donjem djelu profila utvrđen je značajni maksimum u sub-mikronskom području na približno 0,2  $\mu\text{m}$ . Uzorci 8033, 8034, 8035, 8036 nalaze se u donjem dijelu ciklusa 2, dok se uzorak 8040 nalazi u donjem dijelu ciklusa 3. Kao što je ranije istaknuto to su uzorci u kojima indeksi  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ukazuju na iluvijaciju i formiranje B horizonata.

Durn i dr. (2019) utvrdili su da je autigeni kaolinit dominantna mineralna faza u frakciji < 200 nm u analiziranim uzorcima istarske Terra Rosse. Značajni maksimum u sub-mikronskom području na približno 0,2  $\mu\text{m}$  koji je utvrđen u prethodno navedenim uzorcima u predmetnom istraživanju mogao bi dakle ukazati da se radi o autigenim kaolinitima. To za sada ne možemo pouzdano utvrditi dok se ne provede detaljna analiza frakcije čestica <2  $\mu\text{m}$  unutar koje će se razlikovati slabo kristalizirani (autigeni) kaoliniti od dobro kristaliziranih kaolinita (nasljeđeni, detritarni). Kao što je ranije istaknuto, smanjenje omjera  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  s dubinom može također ukazati da raste udjel kaolinita.

Omjeri La/Ce i Sm/Nd 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). Slika 4.17. pokazuje da su omjeri La/Ce i Sm/Nd kroz pedokompleks po dubini uglavnom konstantni. Vrijednosti omjera La/Ce kreću se između 0,50 i 0,53, a omjera Sm/Nd između 0,18 i 0,19. Obzirom na navedeno može se zaključiti da je utvrđena ista provenijencija materijala kao i u istraživanjima koje su na otoku Susku proveli Sedak (2015) i Patekar (2015), a na Savudriji Baniček (2016) i Hećej (2017). Hećej (2017) se bavila istraživanjem poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije. Zhang i dr. (2018) su dvama lesnim supstratima u vršnom djelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji metodom optički stimulirane luminiscencije (OSL) odredili starost od  $9.0\pm 0.8$  ka BP (holocen) odnosno  $20.9\pm 2.1$  ka BP (kasni pleniglacial). Baniček (2016) se bavila istraživanjem paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvence na Savudriji kojem su Zhang i dr. (2018) metodom infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) odredili starost od najmanje  $70.8\pm 4.8$  ka BP (rani pleniglacial). Patekar (2015) je istraživao poligenetsko tlo razvijeno na kasno glacialnom lesu (OIS 2) otoka Suska, a Sedak (2015) najstarije crveno paleotlo smješteno na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Susku kojemu su Durn i dr. (2018) metodom infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) odredili starost od  $264 \pm 24$  ka BP.

Navedena istraživanja provenijencije supstrata ukazuju da je pedosedimentni kompleks u Rovinju znatnim dijelom lesnog podrijetla. To znači da je les nanesen na karbonatnu podlogu bio izložen procesima pedogeneze. Kada se les mogao formirati? Ako uzmemo u obzir prethodno navedena istraživanja i pretpostavimo da je les deponiran na područje Istre i Sjevernog Jadrana, najstariji les iz kojeg su se mogla formirati paleotla (navedno se temelji na istraživanjima sa otoka Suska) nastao je za vrijeme pretposljednog glacijalnog razdoblja (OIS 6), a najmlađi za vrijeme kasno glacijalnog razdoblja (OIS 2). Ako promatramo i Savudriju, les je mogao nastati i za vrijeme kasnog holocena u periodima kad je klima bila hladnija. Procesu pedogeneze koji predmjevaju i ocrvenjivanje (hematit je dominantni oksid željeza) mogli su se dešavati tijekom interglacijala (OIS 7 i OIS 5) ali i tijekom OIS 3 i holocena (OIS 1). Dakle, naneseći les, djelomično pomješšan sa ostacima prethodno formiranih tala bio je izložen procesima pedogeneze. Takav materijal bio je izložen procesima erozije i spiranja u krški paleoreljef (brzi proces; posljedica npr. bujica) i na njemu se formiralo tlo (dugotrajni proces - iluvijacije gline i stvaranje Bt horizonta). Očigledno je da je to bio ciklički proces jer su u PSKR prepoznata barem tri a možda i četiri ciklusa (temeljem distribucije  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  i omjera  $\sum Baza/Al_2O_3$ ,  $\sum Baza/TiO_2$  i  $Al_2O_3/SiO_2$ ). U ovoj fazi istraživanja ne možemo zaključiti koliko dugo su ti ciklusi trajali. Sve se moglo dešavati kroz duži vremenski period (npr. zadnjih 300 000 godina; od OIS 8 do OIS 1) ali i kroz kraći vremenski period (npr. zadnjih 70 000 godina; od OIS 4 do OIS 1).



## 6. ZAKLJUČAK

U svrhu ovog diplomskog rada određene su fizikalne, granulometrijske, mineraloške i geokemijske karakteristika pedosedimentnog kompleksa kod Rovinja (PSKR) debljine oko 9 metara smještenog približno 300 m južno od kamenoloma Fantazija. Na pedosedimentnog kompleksa napravljene su granulometrijske analize pomoću laserskog granulometra (volumni udjeli frakcija), granulometrijske analize primjenom sijanja i pipetne metod (maseni udjeli frakcija), određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC) metodom BaCl<sub>2</sub>, određivanje ditionit i oksalat topivih željeza i mangana (Fe<sub>d</sub>, Fe<sub>o</sub>, Mn<sub>d</sub> i Mn<sub>o</sub>) primjenom AAS-a, te rendgenska difrakcijska analiza globalnog uzorka (frakcija čestica < 2mm). U radu se koriste i analize kemijskog sastava uzoraka koje su provedene u komercijalnom laboratoriju Bureau Veritas.

Rezultati određivanja boje prema Munsellovoj tablici pokazuju da je duž cijelog profila boja žućkasto crvena (5YR hue vrijednosti) osim u uzorku 8028 (217 – 260 cm) gdje je tamno smeđa. Žućkasto crvena boja ukazuje da su po cijeloj dubini profila prisutni hematit (pouzdana utvrđena mineralna faza) koji daje crvenu boju i goethit (mineraloškom analizom nije pouzdano utvrđen) i daje žućkastu boju. Vrijednost CEC-a na profilu s dubinom varira te je najveća na dubini od 130 – 140 cm (uzorak 8026), a najmanja na dubini 350 – 400 cm te iznosi 8,5 cmol<sup>+</sup>/kg. pH vrijednosti (H<sub>2</sub>O) variraju između 6,74 i 7,88. Uočava se povezanost CEC-a i pH (H<sub>2</sub>O) gdje se vidi kako vrijednosti CEC-a prate pad pH. Kod nižih pH, vrijednosti CEC-a su niže.

Ako promatramo distribuciju Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po profilu PSKR jasno se uočava da njihovi udjeli rastu od uzorka 8022 do 8027 (ciklus 1), zatim u uzorku 8028 dolazi do pada njihovih udjela, ali oni opet kontinuirano rastu do uzorka 8036 (ciklus 2). U uzorku 8037 ponovo je niži udjel navedenih oksida (u odnosu na uzorak 8036), ali njihov sadržaj ponovo raste do dna profila odnosno kontakta s dolomitom (uzorak 8040; ciklus 3) Jasno uočena cikličnost praćena skokovitim porastom udjela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jasno se uočava i kod SiO<sub>2</sub>, ali kod njega je prisutan obrnuti trend tj. skokoviti pad.

U sva tri ciklusa jasno se uočava trend smanjenja indeksa  $\sum \text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\sum \text{Baza}/\text{TiO}_2$  s dubinom i porasta indeksa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> s dubinom. Ako se promatraju ostali glavni oksidi, naročito distribucija Na<sub>2</sub>O, MgO i K<sub>2</sub>O u drugom ciklusu, zbog uočenih trendova moglo bio se zaključiti da se on sastoji od dva manja ciklusa.

Dobiveni rezultati sa udjelom karbonata za PSKR nisu u skladu s utvrđenim udjelom CaO. Možemo zaključiti kako sadržaj CaO ne korespondira udjelu karbonata koji je puno viši. Minerološka analiza pokazala je da je nazastupljenija mineralna faza u svim uzorcima kvarc. Za mješanoslojne minerale glina i goethit u svim uzorcima postoji indicija, no njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena. Mineralni sastav uzoraka iz PSKR vrlo je sličan mineralnom sastavu istarskih crvenica.

Na<sub>2</sub>O i CaO (osim uzorka 8022) imaju iste trendove. Na<sub>2</sub>O je najviši u uzorku 8028 kao i SiO<sub>2</sub> što ukazuje na povišeni udjel plagioklasa. U svim uzorcima po profilu SiO<sub>2</sub>, MgO i K<sub>2</sub>O imaju isti trend kao Na<sub>2</sub>O. TiO<sub>2</sub> generalno raste po dubini kao i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Distribucija Zn, V, Co, Ga, Nb, Th, Cu, Pb i As prati distribuciju Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> što ukazuje da su navedeni elementi vezani za okside i oksihidrokside željeza i minerale glina.

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pada s dubinom što ukazuje na slabiju hidrolizu pri površini, a nešto jaču s povećavanjem dubine profila. Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{TiO}_2$  najviši je na površini profila te pada s dubinom što ukazuje na jače ispiranje baza pri većim dubinama.

Omjer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  odgovara manjem udjelu minerala glina. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najviši je na dnu profila na dubini od 800 do 850 cm.

Omjer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  je vrlo malen, između 0,05 i 0,07 što potvrđuje njen razvoj iz sedimentne stijene.

Omjer  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  indikator je salinizacije, a manji omjer odgovara povećanju udjela 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina. Iz Slike 4.16a vidi se da omjer varira između 0,12 i 0,20. Najviši je na dubini od 217 do 260 cm, a najniži na dubini od 800 do 850 cm. Trend smanjenja s dubinom može ukazati da raste udjel kaolinita. Omjer Ba/Sr varira između 4,11 i 5,81. Najniži je na dubini od 217 do 260 cm, a najveći pri dnu profila na dubini od 750 do 800 cm.

U ovom radu prosječan sadržaj Fe<sub>d</sub> iznosi 3,46 (± 0,21). Rezultat za srednju vrijednost dobiven u ovom radu jako se dobro podudara s prosječnim sadržajem Fe<sub>d</sub> 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).

Kod omjera Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> uočava se trend smanjenja udjela u donjem dijelu profila od površine prema dubini profila (od 500 do 850 cm), što upućuje na to da na najvećim dubinama profila ima najviše dobro kristaliziranih Fe oksida i hidroksida. 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.

Kod omjera  $Fe_d/Fe_t$  ne uočava se jasan trend distribucije navedenog omjera po dubini osim činjenice da se u tri navedena ciklusa najviše vrijednosti tog omjera nalaze u najdonjem uzorku. Takve visoke vrijednosti omjera  $Fe_d/Fe_t$  pokazatelji su prilično visokog stupnja trošenja primarnih silikata koji sadržavaju željezo.

Omjer  $Fe_o/Fe_t$  kreće se u rasponu od 0,05 do 0,09. Srednja vrijednost omjera  $Fe_o/Fe_t$  iznosi 0,069 i vrlo je slična vrijednosti 0,073 koju je u uzorcima crvenice s lokaliteta Kanfanar utvrdila Antoš (2021).

Koncentracija  $Mn_d$  generalno pada po dubini profila dok je situacija kod  $Mn_o$  obrnuta tj. ista raste po dubini profila.

Prilikom rada u laboratoriju na određivanju masenih udjela granulometrijskih frakcija došlo je do pogreške te su izgubljene izmjerene frakcije  $>16$  i  $>2$   $\mu m$  za uzorke 8027, 8028, 8029, 8036, 8037, 8038 i 8039. Za preostale uzorke prema IUSS Working Group WRB (2014) utvrđeno je da većina spada u siltozne gline. Od toga se razlikuju uzorak 8022 (0-20 cm) koji je siltozna glinovita ilovača i uzorak 8035 (550 do 600 cm) koji je glina.

Primjenom laserske difrakcije utvrđeno je da svi uzorci uzduž profila pokazuju prevalenciju frakcije čestica veličine silta. U donjem djelu profila utvrđen je značajni maksimum u sub-mikronskom području na približno 0,2  $\mu m$ . Koji bu mogao ukazati da se radi o autigenim kaolinitima. To za sada ne možemo pouzdano utvrditi dok se ne provede detaljna analiza frakcije čestica  $<2$   $\mu m$  unutar koje će se razlikovati slabo kristalizirani (autigeni) kaoliniti od dobro kristaliziranih kaolinita (nasljeđeni, detritarni). Omjeri La/Ce i Sm/Nd kroz pedokompleks po dubini uglavnom su konstantni. Obzirom na navedeno može se zaključiti da je utvrđena ista lesna provenijencija materijala kao i u istraživanjima koje su na otoku Susku proveli Sedak (2015) i Patekar (2015), a na Savudriji Baniček (2016) i Hećej (2017).

Sukladno navedenom možemo zaključiti da je PSKR znatnim dijelom lesnog podrijetla. Lesni supstrat bio je izložen procesima erozije i spiranja u krški paleoreljef i na njemu se formiralo tlo. Očigledno je to bio ciklički proces jer su u PSKR prepoznata barem tri a možda i četiri ciklusa. Temeljem istraživanja provedenih na Susku i na području Savudrije možemo pretpostaviti da je les mogao nastati za vrijeme preposljednjeg glacijalnog razdoblja (OIS 6), za vrijeme kasno glacijalnog razdoblja (OIS 2) i/ili za vrijeme kasnog

holocena u periodima kad je klima bila hladnija. Procesi pedogeneze mogli su se dešavati tijekom interglacijala (OIS 7 i OIS 5) ali i tijekom OIS 3 i holocena (OIS 1). U ovoj fazi istraživanja ne možemo zaključiti koliko dugo su ti ciklusi trajali. Sve se moglo dešavati kroz duži vremenski period (npr. zadnjih 300 000 godina; od OIS 8 do OIS 1) ali i kroz kraći vremenski period (npr. zadnjih 70 000 godina; od OIS 4 do OIS 1).

## 7. POPIS LITERATURE

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

Antoš, L. (2021): Fizikalne i geokemijske karakteristike profila Terra Rosse u kamenolomu Kanfanar, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 106 str.

Baniček, I. (2016): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke paleotla smještenog na dnu lespaleotlo sekvence na Savudriji, Istra. Diplomski rad, Zagreb, 107 str.

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

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

Bazzi, A., Kreuz, B. i Fischer, J. (2000): Determination of calcium in cereal with flame atomic absorption spectroscopy, Laboratory document, str , 6.

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

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

Durn, G., Škapin, S. D., Vdović, N., Rennert, T., Ottner, F., Ružičić, S., Cukrov, N. i Sondi, I. (2019) Impact of iron oxides and soil organic matter on the surface physicochemical

properties and aggregation of Terra Rossa and Calcocambisol subsoil horizons from Istria (Croatia), *Catena* (Cremlingen), 183, doi:10.1016/j.catena.2019.104184.

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.

Hećej, N. (2017): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji, u Istri, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str, 22-23.

Hećej, N. (2017): Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke poligenetskog tla smještenog u vršnom dijelu les-paleotlo sekvencije na Savudriji, Istra, Diplomski rad, Zagreb, 134 str.

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

Lončar, N. (2008): Geomorfologija Istre-Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. (URL: <http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=957>, pristupljeno 29. prosinca 2021.)

Bertoša, M. i Matijašić R. (ur.), Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2005., str, 65.

Marinčić, S. i Matičec, D. (1989): Kolapsne strukture u boksitnim jamama Istre (Collapse structures in bauxite pits of Istria),– *Geol, vjesnik*, 42, 121–131, 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.

Munsell Soil Color Charts (1994): Macbeth Division of Kollmorgem Instruments Corporation, New Windsor.

Patekar, M. (2015): Mineraloške, geokemijske i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na kasno glacijalnom lesu (OIS 2) otoka Suska. Diplomski rad, Zagreb, 86 str.

Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu napodručju regionalnoga vodocrpilišta Kosnica, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftnifakultet, Sveučilište u Zagrebu, str, 149.

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

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

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

Sedak, M. (2015): Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Susku. Diplomski rad, Zagreb, 104 str.

Slovenec, D. (2014): Opća mineralogija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str, 350.

Šinkovec, B. (1974) Jurski glinoviti boksiti zapadne Istre, Geološki Vjesnik, 27, 217–226.

Tomljanović, M. (2000): Instrumentalne kemijske metode – I dio, Hijatus, Zenica, str, 258.

Velić, I., Tišljari, J., Matičec, D. i Vlahović, I. (1995), A review of the geology of Istria, First Croatian Geological Congress, 21-30.

Velić, I., Matičec, D., Vlahović, I. i Tišljari, 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. i Tišljari, J. (1988): Litostratigrafske jedinice u dogeru i malmu zapadne Istre (zapadna Hrvatska, Jugoslavija),– Geološki vjesnik, 41, 25–49,

Velić, I., Tišljari, 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.

Vlahović, I., Tišljari, 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.

Vlahović, I., Tišljari, 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: 29. prosinca 2021.)

Zwahlen, F. (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers, EUR 20912, Brussels 7 European Commission, Directorate-General XIIScience, Research and Development, str, 297,

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.





KLASA: 601-01/22-01/3  
URBROJ: 251-70-15-22-2  
U Zagrebu, 7. 1. 2022.

Fran Vrdoljak, student

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 601-01/22-01/3, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 7. 1. 2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### GRANULOMETRIJSKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PEDO-SEDIMENTNOG KOMPLEKSA KOD ROVINJA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof. dr. sc. Goran Durn nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

(potpis)

Prof. dr. sc. Goran Durn

(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)