

Mineraloške i geokemijske značajke tala u okolini jezera Kutl

Banfić, Jura

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:169:420146>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TALA U OKOLICI JEZERA KUTI

Diplomski rad

Jura Banfić

G-212

Zagreb, 2016.

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TALA U OKOLICI JEZERA KUTI

JURA BANFIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko geološko naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 zagreb

Sažetak

U ovom diplomskom radu istražena su tla na području delte rijeke Neretve oko jezera Kutli. Terenskim radom prikupljena su tri različita tla: vapnenačko dolomitna crnica, smeđe tlo na vapnencu i regosol. Na tim tlima provedena su kemijska, mineraloška i geokemijska istraživanja s ciljem određivanja njihovih karakteristika. Određene su: reakcija tla (pH), električna vodljivost, sadržaj karbonata, organska tvar, Fe-oksidi i mineraloški sastav. Organska tvar odstranjena je iz frakcije <2 mm na dva načina, sa H₂O₂ i NaOCl. U uzorcima se zatim mjerio sadržaj C_{org} s ciljem određivanja učinkovitosti tih dviju metoda. Prisutnost i značaj Fe-oksida mjereno je tretmanima ditionitom i oksalatom. Mineraloške značajke određene su rendgenskom difrakcijom na prahu. Na uzorcima je provedena i sekvencijska ekstrakcijska analiza kako bi se odredila glavna mjesta vezanja metala u tragovima u tlu, odnosno procijenila njihova sposobnost remobilizacije i odredila biodostupnost. Analize su rađene prema BCR proceduri, a udjeli elemenata određeni su u četiri frakcije: (1) karbonatnoj, (2) frakciji Fe-Mn oksida i hidroksida, (3) organsko-sulfidnoj te (4) rezidualnoj frakciji. Mjereni su slijedeći elementi: Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cd, Ni, Cr, Pb. Ekstrakti dobiveni tretmanima ditionita, oksalata i sekvencijskom ekstrakcijskom analizom mjereni su na atomskom apsorpcijskom spektrometru.

Ključne riječi: vapnenačko dolomitna crnica, smeđe tlo na vapnencu, sirozem, mineraloške i geokemijske značajke, Kutli

Diplomski rad sadrži: 41 stranicu, 8 tablica, 24 slike i 32 reference

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Goran Durn
Prof. dr. sc. Ivan Sondi

Datum obrane: 19. rujan 2016.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF SOIL AROUND LAKE
KUTI

JURA BANFIĆ

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

Abstract

The thesis studies the soils in the area of the Neretva River Delta around the lake Kuti. Three different soil samples were collected: calcomelanosol, calcocambisol and regosol. Chemical, mineralogical and geochemical analysis of the collected soils were carried out in order to determine their properties, such as soil reaction (pH), electrical conductivity, content of carbonates. Organic material was removed from the fraction <2 mm using two methods, H₂O₂, and NaOCl. Following that, the content of TOC was measured in order to determine the effectiveness of these two methods. The presence and importance of Fe-oxide was measured using the dithionite and oxalate treatment. Mineralogical characteristics were determined by the help of XRD. Sequential extraction analysis was made to determine the main binding site of trace metals in the soil, and evaluate their ability to evaluate the bioavailability and remobilisation. The analyses were performed according to the BCR procedure and shares of elements were determined in four fractions: (1) carbonate, (2) the fraction of Fe-Mn oxide and hydroxide, (3) organic-sulphide, and (4) residual fraction. The following elements were measured: Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cd, Ni, Cr, Pb. The extracts obtained by dithionite treatment, oxalate and the sequential extraction analysis were measured by atomic absorption spectrometry.

Keywords: calcomelanosol, calcocambisol, regosol, mineralogical and geochemical properties, Kuti Lake

Thesis contains: 41 pages, 8 tables, 24 figures and 32 references

Original in Croatian

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

Supervisor: Asst. Prof. Stanko Ružičić, PhD

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

Date of defense: September 19, 2016.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. GEOGRAFIJA PODRUČJA.....	2
3. GEOLOŠKA GRAĐA TERENA	4
3.1. Geologija i tektonika područja	4
3.2. Stratigrafske jedinice	5
4. PEDOLOGIJA	7
4.1. Vapnenačko dolomitna crnica (kalkomelanosol)	7
4.2. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)	8
4.3. Sirozem (regosol).....	9
5. METODE ISTRAŽIVANJA.....	11
5.1. Terenska istraživanja	11
5.2. Laboratorijska istraživanja.....	15
5.2.1. Kemijska svojstva tla	15
5.2.2. Određivanje oksida i hidroksida željeza i mangana pomoću DCB-a i oksalata	17
5.2.3. Određivanje sadržaja organskog ugljika	18
5.2.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	18
5.2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija	19
5.2.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza	22
6. REZULTATI.....	24
6.1. Rezultati kemijskih analiza.....	24
6.2. Rezultati određivanja oksida i hidroksida Fe i Mn pomoću DCB-a i oksalata	25
6.3. Rezultati određivanja sadržaja ugljika.....	26
6.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize	27
6.5. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize	31
7. DISKUSIJA.....	37
8. ZAKLJUČAK	41

9. LITERATURA.....	42
--------------------	----

Popis tablica:

Tablica 5.1 Oznake uzoraka, njihova boja i koordinate uzorkovanja	12
Tablica 5.2 Prikaz skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize	22
Tablica 6.1 Rezultati kemijskih analiza	24
Tablica 6.2 Rezultati DCB-a i Oksalata. Fe _d i Fe _o (tež%); Mn _d i Mn _o (mg/kg).....	25
Tablica 6.3 Sadržaj organskog ugljika	26
Tablica 6.4 Mineralni sastav originalnih uzoraka, prosijane frakcije <2 mm, izražen u težinskim %.....	27
Tablica 6.5 Mineralni sastav neotopljenog ostatka frakcije < 2 mm nakon uklanjanja karbonata	28
Tablica 7.1 Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) metala u poljoprivrednim zemljištima u mg/kg	40

Popis slika:

Slika 2.1 Jezero Kuti (foto: Tomislav Brenko).....	3
Slika 3.1 Geološka karta istraživanog područja	5
Slika 4.1 Pedološka karta istraživanog područja	10
Slika 5.1 Topografska karta s lokacijama uzorkovanja oko jezera Kuti	11
Slika 5.2 Vapnenačko dolomitna crnica	12
Slika 5.3 Smeđe tlo na vapnencu.....	13
Slika 5.4 Uzimanje uzoraka sirozema	14
Slika 5.5. pH metar (foto: Tomislav Brenko).....	16
Slika 5.6. Scheibler kalcimetar	17
Slika 5.7. Rendgenski difraktometar s brojačem „Phillips PW 1830“ (foto: Lucija Mihaljević)	19
Slika 5.8. Pojednostavljeni prikaz AA spektrometra.....	20
Slika 5.9. Atomski apsorpcijski spektrometar (foto: Lucija Mihaljević)	21
Slika 6.1. Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka vapnenačko dolomitne crnice frakcije čestica <2 mm: crno – originalni uzorak; crveno – nakon uklanjanja karbonata...	29
Slika 6.2. Rendgenske difrakcijske slike praha originalnog uzorka smeđeg tla na vapnencu, frakcije čestica <2 mm.....	29
Slika 6.3. Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka sirozema frakcije čestica <2 mm: crno– originalni uzorak; crveno – nakon uklanjanja karbonata	30
Slika 6.4 Raspodjela Cu po frakcijama	31
Slika 6.5 Raspodjela Fe po frakcijama	32
Slika 6.6 Raspodjela Mn po frakcijama	32
Slika 6.7 Raspodjela Zn po frakcijama.....	33
Slika 6.8 Raspodjela Co po frakcijama	34
Slika 6.9 Raspodjela Cd po frakcijama	34
Slika 6.10 Raspodjela Ni po frakcijama	35
Slika 6.11 Raspodjela Cr po frakcijama	36
Slika 6.12 Raspodjela Pb po frakcijama.....	36

1. UVOD

Područje oko jezera Kutina je relativno neistraženo. Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske značajke tala u okolini jezera Kutina. Određivanje ovih značajki doprinijelo bi boljem shvaćanju trošenja izvorišnog materijala na navedenom području. Na tri različite lokacije prikupljena su tri različita uzorka tala: vapnenačko dolomitna crnica i smeđe tlo na vapnencu čiju podlogu čine paleozojski i mezozojski vapnenci i dolomiti te sirozem u čijoj se podlozi nalazi fliš. Laboratorijske istraživanja su obuhvatila određivanje reakcije tla (pH), električne vodljivosti, sadržaj karbonata, mineralnog sastava, tretmane ditionitom i oksalatom, određivanje C_{org} i sekvencijsku ekstrakcijsku analizu.

2. GEOGRAFIJA PODRUČJA

Rijeka Neretva izvire u podnožju planine Zelengore u istočnoj Bosni i Hercegovini na nadmorskoj visini od 900 metara. Duljina toka rijeke iznosi oko 230 km, od kojih samo posljednjih 22 km, uključujući i ušće, teče kroz Hrvatsku (Vranješ i sur., 2013). Približna srednja visina sliva je 250 m iznad mora (Margeta i Fistanić, 2000). Od Metkovića do morske obale u duljini toka od približno 20 km Neretva je plovna. Od Opuzena se dijeli na četiri rukavca koji su preostali od nekadašnjih dvanaest nakon izvršenih melioracija. U Jadransko more utječe u blizini Rogotina i Ploča. S obzirom da Neretva izvire u planinskim predjelima, kao takva ima značajan hidroenergetski potencijal i proizvodnju. Na njoj je izgrađeno sedam hidroelektrana, a još dvije su u planu.

Delta Neretve prekriva površinu od oko 12 000 ha (120 km²). To je nizinski dio rijeke koji je formirao močvarno područje i danas predstavlja prirodni rezervat. Na tom području živi oko 55 000 stanovnika, a najveći gradovi su Metković i Ploče. Najznačajnije gospodarske aktivnosti su poljoprivreda i transport (Margeta i Fistanić, 2000). Kako se ondje osjeća utjecaj mora, voda sadrži izvjestan postotak slane vode što predstavlja problem pitke vode na tom području.

Područje oko Neretve ima mediteransku klimu s blagim kišnim zimama i vrućim suhim ljetima. U delti Neretve su prosinac, siječanj i veljača najhladniji mjeseci dok su srpanj i kolovoz najtopliji. Srednja godišnja temperatura u razdoblju od 1980. do 2000. godine iznosila je 15,7 °C. Većina padalina odvija se od rujna do travnja s godišnjim prosjekom od 1230 mm (Romić i sur., 2012). Godišnja evaporacija je 500-900 mm (Margeta i Fistanić, 2000). Bura puše zimi, a u toplijem dijelu godine jugo i maestral (Galić, 2011). Temperatura zemljišta se ne spušta ispod 5 °C. Najveća vlažnost zraka je u rujnu, prosincu i siječnju, kada iznosi 72 %, a najniža je u srpnju i kolovozu kada iznosi 54% (Državni zavod za zaštitu prirode, 2007).



Slika 2.1 Jezero Kuti (foto: Tomislav Brenko)

Jezero Kuti (slika 2.1.) koje je istražno područje ovog rada nalazi se u Dubrovačko-neretvanskoj županiji. Dio je je mikroregionalne zone Kuti površine od oko 2400 ha. To je vodoplavna zona koja je dio južnog dijela doline Neretve, s prosječnim kotama terena od 0,5 m nm visine. Područje ima močvarne, jezerske i krške značajke, bogato je močvarnom vegetacijom, pticama i slatkovodnim ribama, posebice jeguljom (Mužinić, 2007).

Jezero Kuti je plitko, eutrofno (Bukvić-Ternjej i sur., 2001) odnosno oligotrofno (Jasprica i Hafner, 2005). Jezero je kanalima povezano s rijekom Mislinom. Temperatura vode u jezeru Kuti kreće se u rasponu od 8,0 do 29,2 °C bez izražene stratifikacije (Jasprica i Hafner, 2005). Nadmorska visina iznosi 1 metar, maksimalna dubina 6 metara. Duljina obalne linije iznosi 8,14 km, a površina 78,87 ha (Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju, 2015).

Šire područje jezera Kuti proglašeno je Natura 2000 područjem (Državni zavod za zaštitu prirode, 2015) i predviđeno je za zaštitu u sklopu Parka prirode Delta Neretve, a uže područje jezera Kuti kao posebni ornitološki rezervat zbog očuvanja jedinstvenosti, rijetkosti ili reprezentativnosti i osobitog znanstvenog značenja (Državni zavod za zaštitu prirode, 2008).

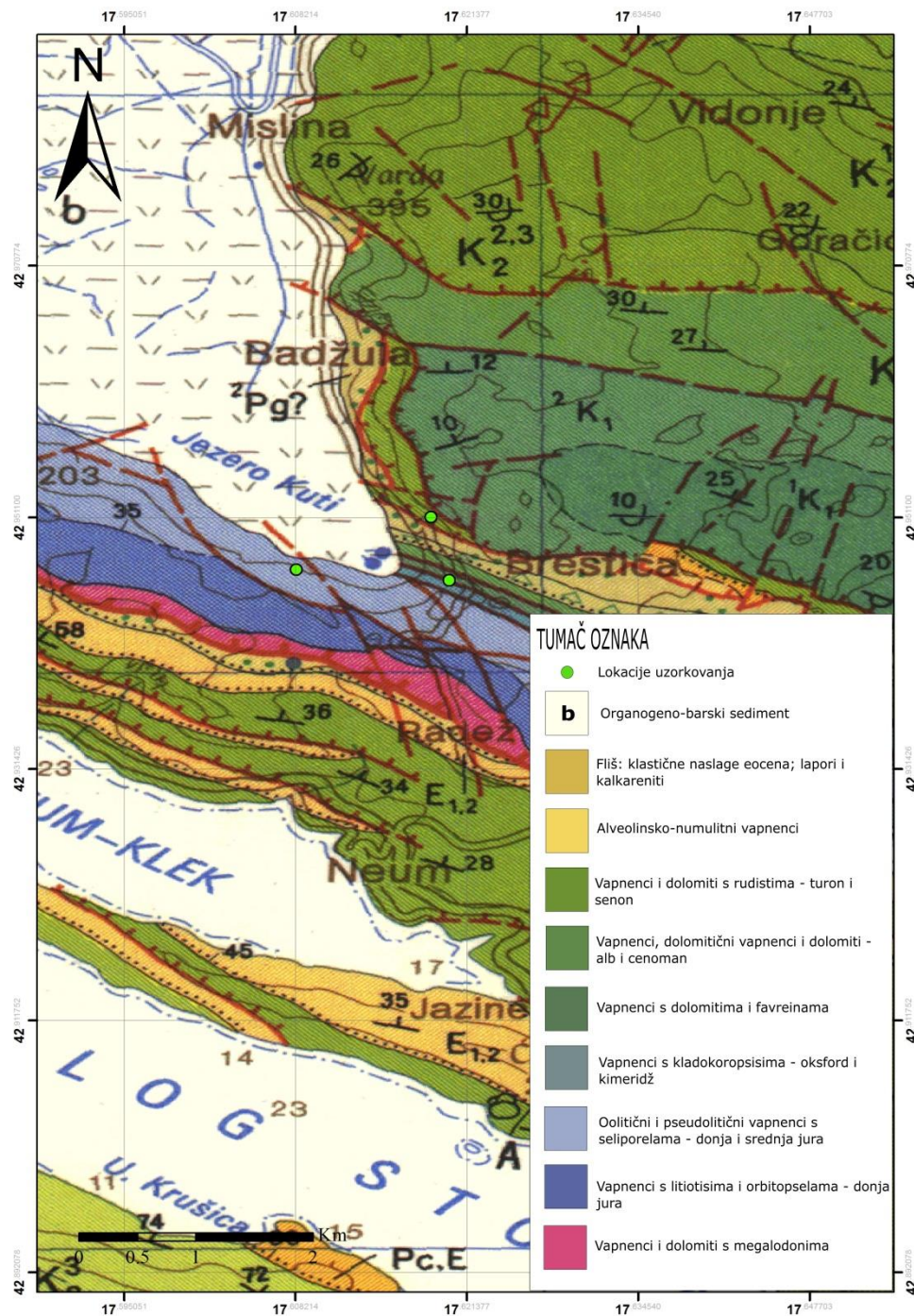
3. GEOLOŠKA GRAĐA TERENA

3.1. Geologija i tektonika područja

Šire područje delte Neretve dio je prostora vanjskih Dinarida. Za ovu geotektonsku jedinicu karakterističan je debeli slijed karbonata taloženih na Jadranskoj karbonatnoj platformi. Platforma je egzistirala od gornjeg trijasa do paleogena, a u tom periodu su u uvjetima plitkog mora bogatog organizmima i bez donosa kopnenog materijala taloženi vapnenci i dolomiti. Tijekom paleogena se i dalje nastavlja karbonatna sedimentacija, koja završava taloženjem fliških klastita.

Na širem prostoru od kraja krede te tijekom paleocena i eocena traje približavanje Afričke ploče prema Euroazijskoj čime dolazi do zatvaranje oceana Tethys. Kolizijom ovih ploča izdižu se mlada ulančana gorja među kojima su i Dinaridi.

Tektonski odnosi su tipični za područje vanjskih Dinarida. Karakterizira ih pružanje struktura u smjeru sjeverozapad-jugoistok. Zbog kompresije u smjeru jugozapada, prisutne su strukture poput reversnih rasjeda, navlaka, ljuski te kosih i prebačenih bora. Jezgre sinklinala su najčešće izgrađene od najmlađih eocenskih naslaga dok jezgra antiklinala čine kredne naslage (Državni zavod za zaštitu prirode, 2007).



Slika 3.1 Geološka karta istraživanog područja

3.2. Stratigrafske jedinice

Trijas čine sivi dolomiti sa proslojcima vapnenaca.

Donju juru čine vapnenci s fosilnim nalazima ljuštura školjkaša *Lithiotis*. Srednju juru izgrađuju oolitični vapnenci i manji proslojci dolomita. Stariju gornju juru čine

vapnenci s ulošcima dolomita s algama *Seliporella donselli*, a mlađu gornju juru čine vapnenački sedimenti s algama *Clypeina jurasica*.

Starije donjokredne naslage su istaložene kontinuirano na klipninskim vapnencima. Radi se o vapnencima i brečama. Alb- cenomanske naslage čine vapnenci s rijetkim proslojcima dolomita, dolomiti i dolomitični vapnenci. Cenoman-turon naslage karakteriziraju vapnenci i dolomiti s nalazima školjke *Chondrodonta* i rudistima. Najmlađi dio krede predstavljaju sparitski i mikritski vapnenci s kršjem rudista.

U paleogenu su razvijeni liburnijski i alveolinsko-numulitni vapnenci koji ulaze i u sastav starijeg eocena. Za liburnijske naslage karakteristična je slatkovodna zajednica puževa *Stomatopsis* i *Cosinia*. U mlađem eocenu se diskordantno na krednu ili starije eocenske vapnence talože klastične naslage (pješčenjaci, konglomerati, lapori). Mjestimično ove naslage imaju karakter fliša, ali u većem dijelu pokazuju molasne karakteristike.

Kvartarne naslage su zastupljene humusom, a rjeđenpijescima i šljunkovitim materijalom. To su područja močvara, bara ili manjih jezera kao što je jezero Kuti (Raić i sur., 1982).

4. PEDOLOGIJA

Tla uzeta na terenu determinirana su prema pedološkoj karti mjerila 1:50 000 - List Mljet 2 (Martinović i sur., 1987)(slika 4.1.). Detaljniji opis tala preuzet je iz knjige Sistematika tala (Husnjak, 2015).

Sva prikupljena tla spadaju u red terestričkih tala. Glavno obilježje terestričkih tala je vlaženje isključivo oborinskom vodom do dubine od najmanje 1 m, pri čemu se suvišna voda slobodno procjeđuje kroz solum tla bez duljeg zadržavanja. Zbog procjeđivanja upijene oborinske vode nema zadržavanja te nema prekomjernog vlaženja i uvjeta za redukcijske procese u tlu. Unutar reda terestričkih tala može se izdvojiti sedam razreda tala: inicijalna (nerazvijena) tla, humusno-akumulativna tla, tipična kambična tla, rezidualna kambična tla, eluvijalno-iluvijalna tla, antropogena tla i tehnogena tla.

4.1. Vapnenačko dolomitna crnica (kalkomelanosol)

Naziv crnica je hrvatskog podrijetla, a potječe od crne boje humusno-akumulativnog horizonta. Međunarodno prihvaćeni naziv za vapnenačko dolomitnu crnicu je kalkomelanosol. Nastaje daljnjim razvojem nerazvijenog tipa tla kamenjar (litosol) – podtipa na vapnencu i dolomitu. Razvija se isključivo na čvrstoj podlozi vapnenaca i dolomita paleozojske i mezozojske starosti koji sadrže više od 98 % kalcita ili dolomita te <2 % netopivog ostatka. U Primorju i Dalmaciji područje nastanka karakteriziraju suha ljeta i obilje oborina tijekom zimskog razdoblja. Mineralnu komponentu tla čine netopivi ostaci koji zaostaju zbog sporog kemijskog trošenja gdje se otapaju kalcit i dolomit. Zbog nedostatka topline tijekom hladnog dijela godine, kao i nedostatka vlage tijekom toplog dijela godine usporena je mineralizacija organske tvari u tlu, što pridonosi nakupljanju humusa i stagniranju dosegnutog stupnja razvoja.

Vapnenačko dolomitna crnica je tlo humusno-akumulativnog razreda, građe profila Amo-R, a nastaje isključivo na tvrdom i čistom vapnencu i dolomitu. Ima automorfni način vlaženja. Humusno-akumulativni horizont nije karbonatni, jako je humozan, crne je do tamno smeđe boje, dubine rijetko veće od 30 cm.

Kriterij za izdvajanje podtipova je stupanj razvoja. Podtip uzorkovane vapnenačko dolomitne crnice je posmeđena. U tom podtipu se nalazi kambični horizont (B)no smeđe boje. Taj horizont upućuje na prisutnost procesa posmeđivanja crnice i njezin razvoj prema

kambičnom smeđem tlu na vapnencu i dolomitu. Općenito dubina crnice rijetko prelazi 30 cm. Tekstura tla je pretežno ilovasta do praškasto glinovito ilovasta, dok je struktura stabilna, praškasta do mrvičasta. Tlo ima povoljan kapacitet za vodu i zrak, rahlo je i vrlo propusno.

4.2. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)

Naziv smeđe hrvatskog je podrijetla, a potječe od smeđe boje rezidualnog kambičnog horizonta, u kojem prevladava mineral goethit koji daje tlu tu boju. Međunarodno prihvaćen naziv za smeđe tlo na vapnencu i dolomitu jest kalkokambisol.

Postanak ovog tla povezan je s javljanjem pedogenetskih čimbenika koji omogućuju daljnji razvoj vapnenačko dolomitne crnice, kao ishodišnog za razvoj smeđeg tla na vapnencu i dolomitu. Nastaje uglavnom na kompaktnim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti koji sadrže 2-12 % netopljivog ostatka, odnosno 88-98 % minerala kalcita ili dolomita. Područje nastanka toga tla obilježava visok stupanj okršenosti vapnenaca, a manji stupanj za dolomite. Na području nastanka ovog tla klima je dominantno humidna, iako u pojedinim područjima kao što su dijelovi Dalmacije vladaju relativno suha i topla ljeta te vlažne zime. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu obilježava automorfni način vlaženja, a voda se slobodno procjeđuje kroz solum tla. Ovo tlo pretežno nastaje na područjima s dobrom dreniranošću.

Nastanak smeđeg tla na vapnencu i dolomitu povezan je s daljnjim razvojem posmeđene crnice. U uvjetima tople i vlažne klime na zaravnjenom reljefu odvija se daljnje kemijsko trošenje matičnom supstrata – vapnenca i dolomita koji se troše veoma sporo. U kemijskom trošenju se otapaju kalcit i dolomit, a zaostaje netopivi ostatak koji se postupno nakuplja ispod humusno-akumulativnog horizonta. Netopivi ostatak potom ulazi u pedogenezu, odnosno čini inicijalni rezidualni kambični (B)_r horizont. Kada njegova dubina postane veća od dubine humusno-akumulativnog horizonta izdvaja se kao razvijeni rezidualni kambični horizont, što dovodi do nastanka rezidualnog kambičnog tla.

Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu karakterizira prisutnost dijagnostičkog rezidualnog kambičnog (B)_{r,ps} horizonta smeđe boje. Solum tog tla nije karbonatni, dok je humusno-akumulativni horizont pretežno moličan, a reakcija tla je slabo kisela. Zbog vrlo dugotrajnog nastanka i razvoja, koji se odvija i danas, uvrštava se u reliktno-recentno tlo.

Kao kriterij za izdvajanje podtipova smeđeg tla na vapnencu i dolomitu izabran je dostignuti stadij razvoja, koji upućuje na fizikalna, kemijska i biološka svojstva nižih jedinica tla. Uzorkovano i analizirano tlo determinirano je kao podtip - tipično. Taj podtip upućuje na prisutnost samo onih pedogenetskih procesa koji dovode do formiranja humusno - akumulativnog moličnog horizonta te rezidualnog kambičnog horizonta smeđe boje.

Tekstura tla je uglavnom praškasto glinasta, a u tlima s većim količinama eolskog materijala je glinasto ilovasta. Struktura je grašasta do orašasta, a stabilnost strukturnih agregata je vrlo visoka. Tlo ima povoljan kapacitet za zrak i vodu, dobru vodopropusnost te povoljan toplinski režim. Reakcija tla je slabo kisela do kisela. Sadržaj humusa varira od 5-10 % pod prirodnom vegetacijom, dok je na oraničnim površinama manji od 5 %. Zbog humusa, humusno-akumulativni horizont ima tamno smeđu boju. Za razliku od toga, rezidualni kambični horizont koji ne sadrži humusne tvari ili ih ima vrlo malo, ima zbog željeznih oksida nijanse žuto smeđe do crvenkasto smeđe boje.

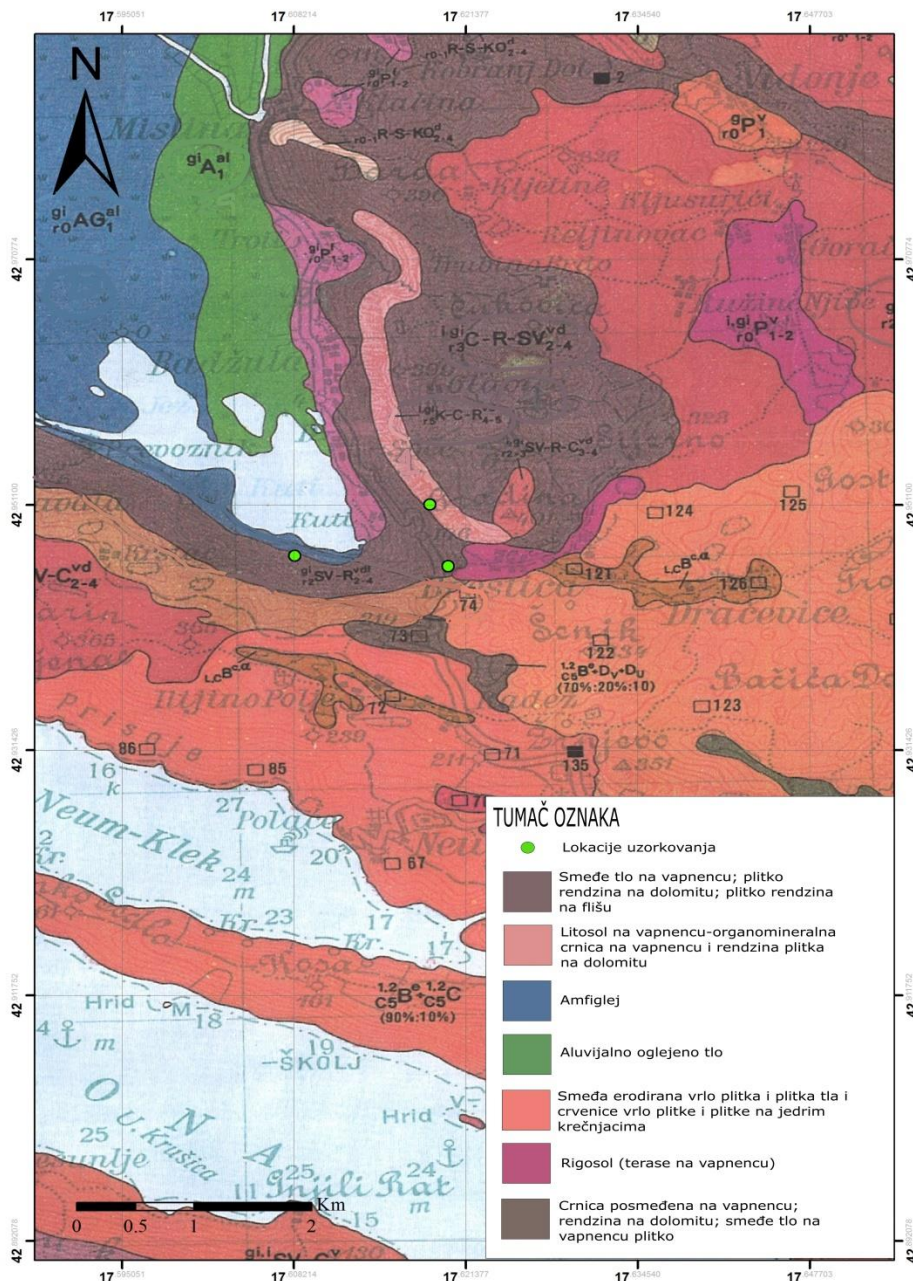
4.3. Sirozem (regosol)

Naziv tog tipa tla potječe od riječi siromašan, što upućuje na tlo niske razine plodnosti. Sirozemi se stvaraju samo na području određene kombinacije pedogenetskih čimbenika. To su matični supstrat sastavljen od usitnjenog materijala, koji je stoga jako erodibilan, zatim nagib terena $>8\%$, pojava višekratnih oborina jačeg intenziteta, obrada tla niz nagib terena, oskudna prirodna vegetacija. U takvim uvjetima se stvara inicijalni humusno-akumulativni (A) horizont, i (A) podhorizont koji je mjestimično i potpuno odnesen erozijom pa se matični supstrat javlja na površini. Na zaravnjenim dijelovima terena sirozem se ne javlja jer se na njima ne mogu razviti erozijski procesi.

Sirozem nastaje inicijalnim procesima pedogeneze ili intenzivnom erozijom prethodno stvorenih humusno-akumulativnih tala. Stalna erozija inicijalnog humusno akumulativnog horizonta i matičnog supstrata sprječava daljnji razvoj. Zbog toga je otežana daljnja pedogeneza tla te ono ostaje na razini stadija nerazvijenoga tla.

Režim vlaženja je automorfni, a oborinska voda otječući odnosi sa sobom čestice tla i matičnog supstrata. Kriterij za izdvajanje podtipova sirozema jest vrsta matičnog supstrata. U ovom slučaju to je sirozem na flišu, a njegova obilježja su znatno pliće ekološke dubine

s obzirom na to da je fliš kao supstrat nepovoljan za zakorjenjavanje. Tekstura sirozema je glinasta, a zajedno s dubinom uvjetuje i veliki kapacitet za vodu. Sirozemi na flišu su karbonatni pa stoga reakcije bazične. Sadržaj humusa je malen, obično manji od 0,5 %. Biološka aktivnost je neznatna ili vrlo slaba.

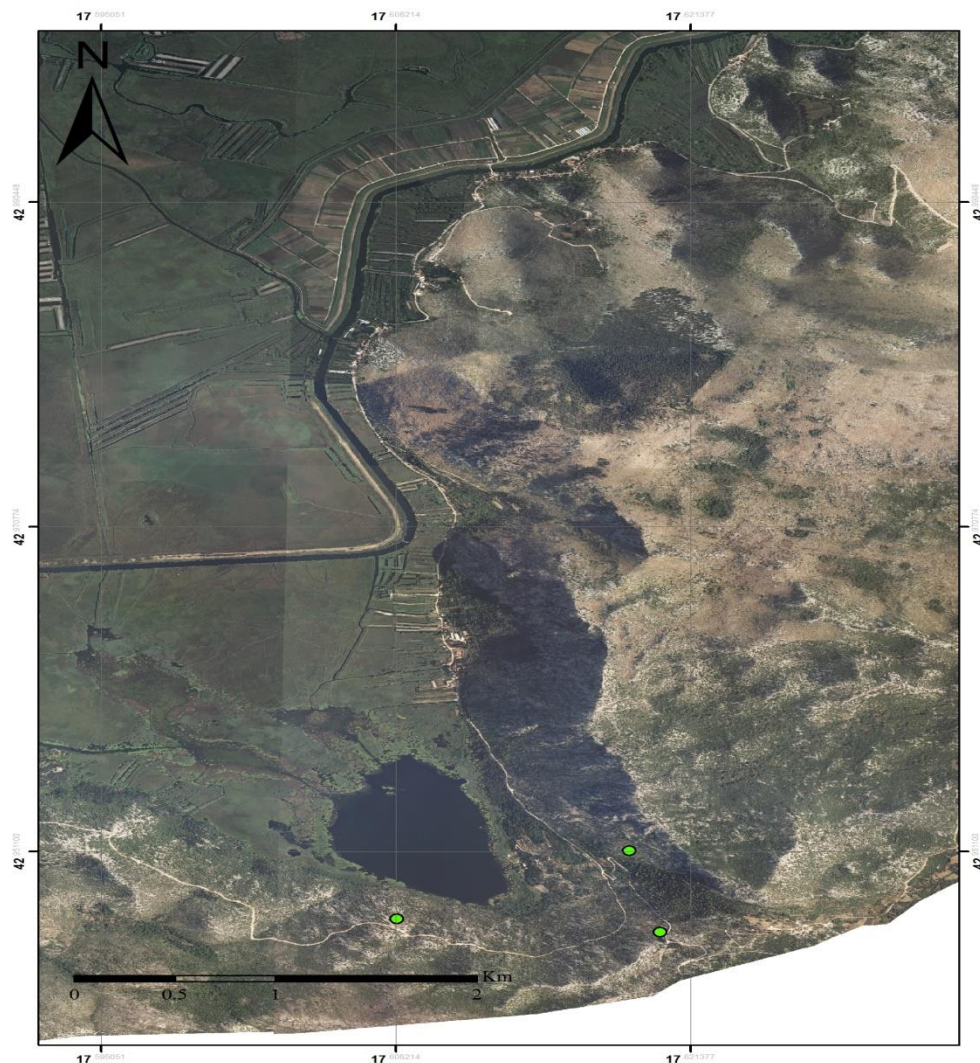


Slika 4.1 Pedološka karta istraživanog područja

5. METODE ISTRAŽIVANJA

5.1. Terenska istraživanja

U srpnju 2015. godine obavljen je terenski rad na području jezera Kutí. Prilikom terenskog rada prikupljena su tri uzorka (Tablica 5.1.) sa 3 lokacije (Slika 5.1.). Na uzorcima je napravljena terenska determinacija, te su zatim spremeni u PVC vrećice i prosljeđeni na analize u Laboratorij za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta gdje su im dodijeljeni laboratorijski brojevi.



Slika 5.1 Topografska karta s lokacijama uzorkovanja oko jezera Kutí

Tablica 5.1 Oznake uzoraka, njihova boja i koordinate uzorkovanja

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Lokacija	Koordinate		Boja po Munsellu
			x	y	
Kuti 2	5239	Kuti 2	5713167	4759385	5 YR 3/4 tamno crveno smeđa
Kuti 4	5241	Kuti 4	5714264	4759065	5 YR 3/1 tamno crveno smeđa
Kuti 5	5242	Kuti 5	5714054	4759538	5Y 7/4 svijetlo žuta

Na lokaciji Kuti 2 nalazi se slabo razvijeno tlo (slika 5.2.). Pomoću pedološke karte list Mljet 2 tlo je determinirano kao vapnenačko dolomitna crnica. Uzorak je uzet pomoću lopate na dubini od 0-20 cm.



Slika 5.2 Vapnenačko dolomitna crnica

Na lokaciji Kuti 4 nalazi se slabo razvijeno tlo (slika 5.3.) Pomoću pedološke karte list Mljet 2 tlo je determinirano kao smeđe tlo na vapnencu. Jedan uzorak uzet je za laboratorijske analize (Kuti 4).



Slika 5.3 Smeđe tlo na vapnencu

Na lokaciji Kuti 5 nalaze se naslage fliša na kojima je razvijeno tlo (slika 5.4.). Pomoću pedološke karte list Mljet 2 tlo je determinirano kao sirozem (terase na flišu). Jedan uzorak uzet je za laboratorijske analize.



Slika 5.4 Uzimanje uzoraka sirozema

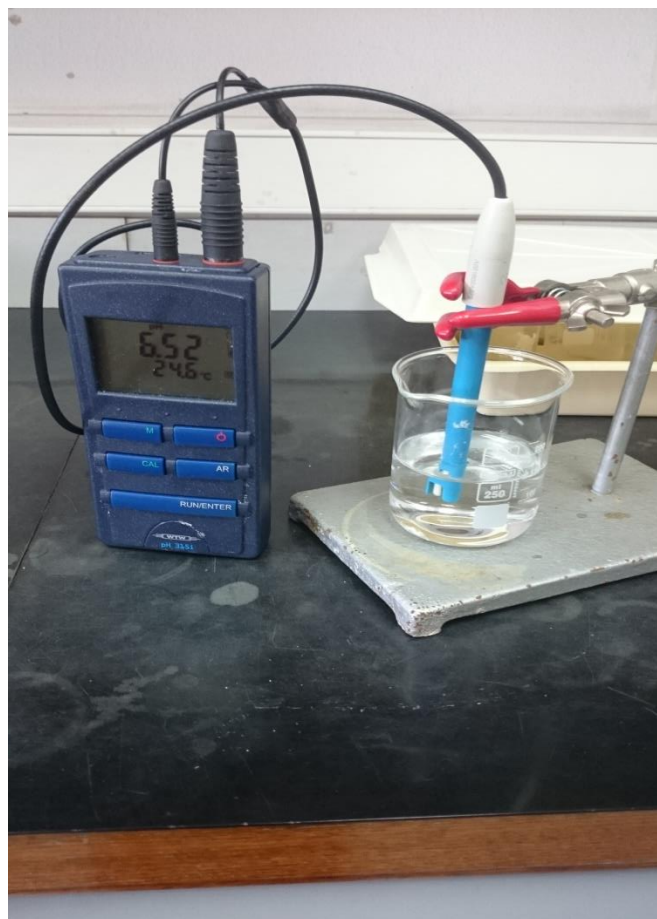
5.2. Laboratorijska istraživanja

Laboratorijska istraživanja provedena su u Laboratorij za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta. Uzorci tla su prije analiza prosijani kroz sito od 2 mm, prilikom čega je dobivena frakcija <2 mm. Nadalje, svaki uzorak je podijeljen na tri poduzorka od kojih je svaki posebno pripremljen i mjereno.

5.2.1. *Kemijska svojstva tla*

Od kemijskih svojstava određivani su pH, električna vodljivost (EC) i sadržaj karbonata.

Za određivanje pH korištena je elektrometrijska metoda. Ona podrazumijeva korištenje uređaja, pH-metra (Slika 5.5), koji se koristi za mjerenje pH tekućih uzoraka. On mjeri razliku u električnom potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona. Tipični pH metar se sastoji od specijalne sonde za mjerenje (staklene elektrode) spojene na elektronski metar koji mjeri i prikazuje izmjerenu pH vrijednost.



Slika 5.5. pH metar (foto: Tomislav Brenko)

U kivete od 100 ml stavlja se 5 ml uzorka i tome se dodaje 25 ml 1 M KCl. Kivete se zatim stavlja na tresilicu u trajanju od 1 h. Nakon trešnje očitava se vrijednost pH pomoću uređaja.

Električna vodljivost određena je konduktometrijskim mjerenjem. Uzorci se pripremaju na način da se 5 mg uzorka tla i 25 ml H₂O pomiješa u kivete od 100 ml. Kivete se zatim stavlja na tresilicu kroz 1 h. Mjerenja se izvode nakon trešnje pomoću uređaja na način da se uroni sonda i na displeju očita rezultat.

Postoje dvije metode kvantitativnog određivanja CaCO₃ - metoda gravimetrijskog određivanja (mjerenje mase oslobođenog CaCO₃) i metoda volumetrijskog određivanja (mjerenje volumena oslobođenog CaCO₃). U ovom radu primijenjena je metoda volumetrijskog određivanja. Princip metode je određivanje volumena CO₂ koji se

oslobađa reakcijom karbonata i 10% HCl pri određenom barometarskom tlaku i temperaturi zraka. Uređaj za volumetrijsko određivanje naziva se kalcimetar (Slika 5.6.).



Slika 5.6. Scheibler kalcimetar

(<http://www.ziglass.rs/sr/laboratorijskastakla/stakleni-artikli--za-gradjevinsku-industriju-481>)

5.2.2. *Određivanje oksida i hidroksida željeza i mangana pomoću DCB-a i oksalata*

Tretmani ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) koji su predložili Mehra i Jackson (1960) ekstrahira iz uzorka sve mineralne vrste Fe-oksida i hidroksida. Schwertmann (1964) je pak utvrdio da se pomoću otopine amonijevog oksalata iz uzorka mogu ekstrahirati slabo kristalizirani Fe-oksidi i hidroksidi (dominantno ferihidrit) ako se postupak provodi u mraku da se spriječi fotoredukcija. Odnos između oksalat i ditionit topivog željeza predstavlja važan podatak koji može ukazati na procese koji se odvijaju u tlu i pomaže pri karakteriziranju geneze tla (McKeague i Day, 1971). Također se koristi kao relativna mjera za procjenu sazrijevanja Fe-oksida i hidroksida u tlu (Blume i Schwertmann, 1969). Podaci o udjelu Mn su važni jer se zbog prosječno male količine Mn oksida i hidroksida u tlu metodom rendgenske difrakcije ne može uspješno identificirati njihova prisutnost (Durn, 1996).

Uzorci su za tretman DCB-a pripremljeni prema metodi Mehre i Jackson-a (1960) modificiranoj prema Schwertmannu (1964). Za te potrebe se originalni uzorci frakcije <2 mm samelju u ahatnom tarioniku. Zatim se 1 g takvog praškastog uzorka stavlja u kivetu gdje mu se dodaje 40 ml 0,3 M natrij citrat dihidrata ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) i 10 ml 1 M natrij bikarbonata ($NaHCO_3$). Kiveta se stavlja na parnu kupelj te se u 3 navrata sa razmakom od

15 min dodaje 0,5 g natrijeva ditionita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Nakon dodavanja ditionita kivete idu u centrifugu: 3800 okretaja/10 min. Poslije centrifuge slijedi dekantiranje. Zaostali talog u kivetama se ispiru sa 20 ml magnezijevog klorida (MgCl_2) i ponovo odlazi na centrifugu, poslije koje slijedi dekantiranje. Ovaj put se otopine procjeđuju u tikvice od 100 ml, koje se nadopune sa destiliranom vodom do oznake. Iz tikvica se sadržaj prelije u 100 ml poli-bočice.

Amonijevim oksalatom ekstrahirani su željezo i mangan. Priprema uzoraka odrađena je prema Schwertmannu (1964). Oko 2 g praškovitog uzorka stavlja se u 100 ml tamnu poli-bočicu i dodaje se 50 ml miješane otopine oksalatne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i amonijevog oksalata ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Dodavanje se obavezno vrši u mraku jer na svjetlu dolazi do brze oksidacije i reakcija otapa i dobro kristalizirane okside. Za vrijeme dodavanja može biti upaljeno slabo crveno svjetlo i to ne dulje od 1 min. Nakon dodavanja otopine, bočice se stavljaju 2 sata na tresilicu. Uzorci se nakon tresilice stavljaju na centrifugu 3000 okretaja/5 min. Slijedi proces filtriranja koji se također odvija u mraku, a koristi se filter plave vrpce. U ovom postupku smije biti upaljeno slabo crveno svjetlo. Filtrat se sakuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Iz tikvica se sadržaj prelije u 100 ml poli-bočice.

Mjerenja za oba tretmana izvršena su na atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer AAnalyst 700 (Slika 5.9.)

5.2.3. *Određivanje sadržaja organskog ugljika*

Organski ugljik određen je na determinatoru ugljika LECO IR 212 i izražen kao maseni postotak. Svaki uzorak podijeljen je u tri poduzorka. U dva poduzorka odstranjena je organska tvar. Jedan poduzorak je tretiran sa H_2O_2 , a drugi sa NaOCl . U trećem poduzorku su odstranjeni karbonati. Kod određivanja organskog ugljika uzorci su prethodno tretirani 18% vrućom kloridnom kiselinom u svrhu odstranjenja karbonata. Analize su provedene u Službi laboratorijskih ispitivanja IPNP, Poslovna jedinica za geologiju i geokemiju, INA.

5.2.4. *Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)*

Rendgenska difrakcijska analiza je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju minerala, što je posebno korisno u polimineralnom uzorku, te može dati

informacije o stupnju kristaliniteta. Uporabom rendgenskih cijevi dobivaju se rendgenske zrake koje su reda veličine 10^{-10} m ($=1 \text{ \AA}$). Intenzitet tih zraka slabi prilikom prolaza kroz tvari zbog apsorpcije i raspršenja. Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine rendgenskih zraka. Ti uvjeti omogućuju pojavu difrakcije, tj – nastanka difrakcijskih maksimuma dovoljnog intenziteta da se mogu detektirati. Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru naziva se difrakcijska slika.

Rendgenska difrakcijska analiza praha provedena je na rendgenskom difraktometru s brojačem „Philips PW 1830“ (Slika 5.7.) u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta.



Slika 5.7. Rendgenski difraktometar s brojačem „Philips PW 1830“ (foto: Lucija Mihaljević)

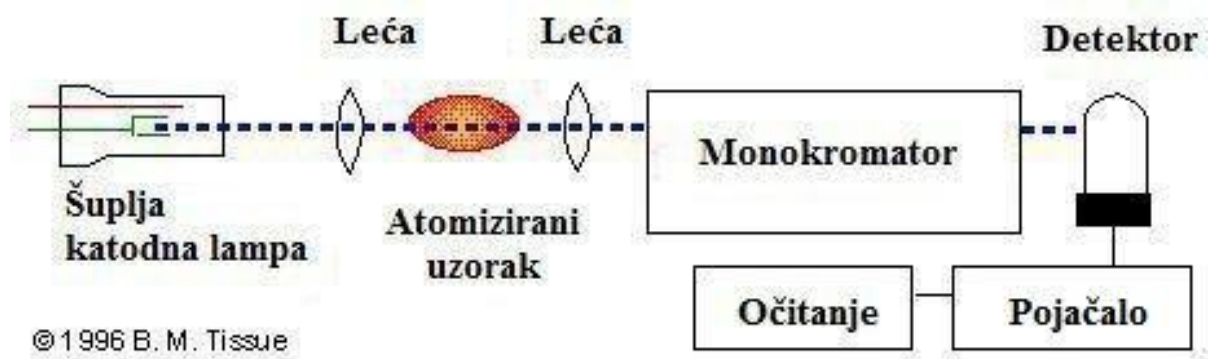
5.2.5. *Atomska apsorpcijska spektrometrija*

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je analitička metoda koja se koristi za određivanje koncentracije elemenata u tragovima. Temelj ove metode je sposobnost slobodnih atoma da u plinovitom stanju apsorbiraju svjetlost određene valne duljine iz

vanjskog izvora. Za atomizaciju uzorka najčešće se koristi plamen. Osim plamene tehnike u upotrebi su i neke druge tehnike kao što su grafitna i hidridna.

Većina elemenata u periodnom sustavu može se određivati metodom AAS. Ova metoda je najšire primjenjiva za određivanje metala u tragovima u različitim medijima (tlo, voda, bilje, hrana). Njome se ne mogu određivati halogeni elementi i plemeniti plinovi jer apsorbiraju elektromagnetno zračenje nižih valnih duljina, zatim elementi od kojih se ne može izgraditi katoda te elementi koji lagano oksidiraju ili stvaraju hidrokside (Levenson, 2002).

Atomski apsorpcijski spektrometar sastoji se od izvora zračenja (šuplje katode), plamene ćelije za atomizaciju uzorka, monokromatora, detektora te računala.

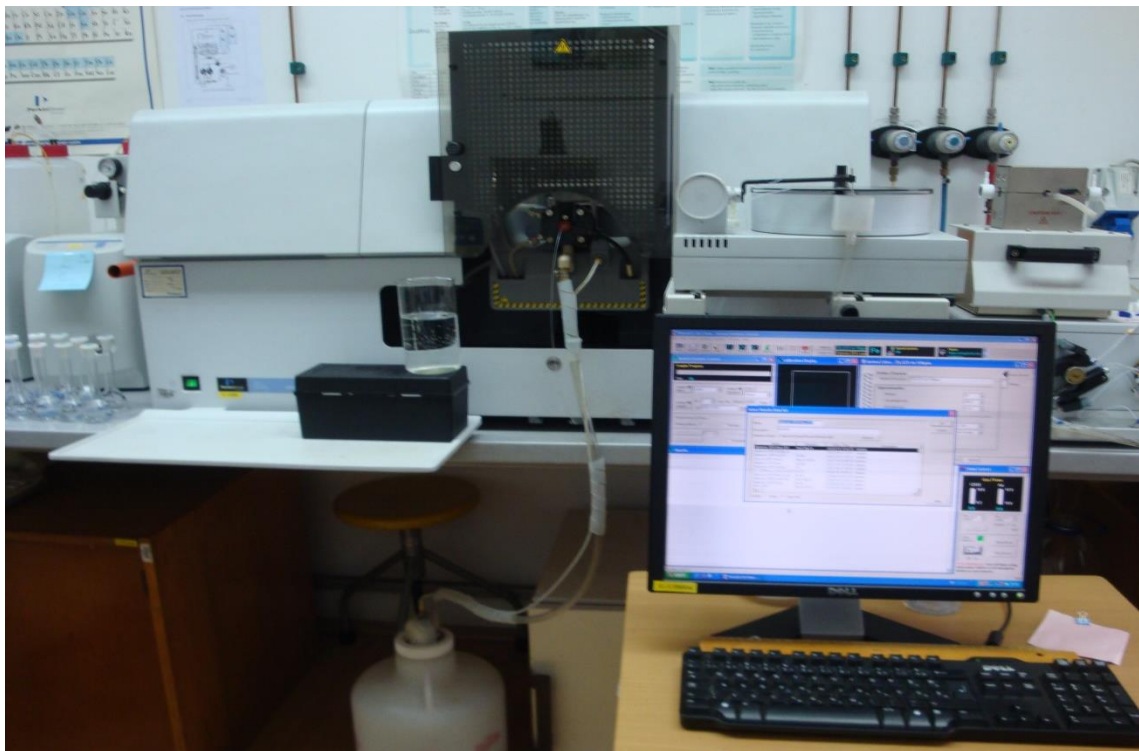


Slika 5.8. Pojednostavljeni prikaz AA spektrometra

(<http://pe2bz.philpem.me.uk/Detect-Sense/Info-901-Technologies/techniques.html>)

Koncentracija elemenata u uzorku mjeri se obasjavanjem uzorka u atomiziranom stanju elektromagnetnim zračenjem karakterističnih valnih duljina za mjereni element. Uobičajeni izvor zračenja je šuplja katodna lampa koja se sastoji od volframske anode i šuplje katode. Odabir katode ovisi o elementu koji se analizira. Npr. ako se želi mjeriti koncentracija bakra potrebno je koristiti bakrenu katodu. Snop zraka elektromagnetnog zračenja emitiran iz pobuđenih atoma elemenata iz lampe prolazi kroz uzorak koji se nalazi u plamenu. Količina apsorbirane svjetlosti (apsorbanca) je proporcionalna broju atoma. Koncentracija elementa određuje se iz kalibracijske krivulje koja se izrađuje mjerenjem standardnih otopina pod istim uvjetima kao i uzorci koje se analizira.

Pri svakom mjerenju bilo koji tehnike važno je da se uzorak koji se mjeri nalazi u tekućem stanju. Tako se koncentracije elemenata u vodi mogu direktno mjeriti, dok se kruti uzorci moraju taliti i otapati.



Slika 5.9. Atomski apsorpcijski spektrometar (foto: Lucija Mihaljević)

Sva mjerenja prikazana u ovom radu obavljena su na atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer AAnalyst 700 (Slika 5.9.). Izmjerene su koncentracije Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cr i Pb u otopinama dobivenim sekvencijskom analizom. Korištena je plamena tehnika koja zahtijeva da se tekući uzorak usiše, rasprši, te pomiješa sa zapaljivim plinovima, kao što su zrak i acetilen. Smjesa se zapali u plamenu čija se temperatura kreće od 2050-2700 °C.

5.2.6. Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Sekvencijska ekstrakcijska analiza upotrebljava se za određivanje udjela metala u različitim frakcijama uzorka (Rose i Suhr, 1971; Chao i Theobald, 1976; Gatehouse et al., 1977; Hoffman i Fletcher, 1979). Dobiveni podaci ukazuju na glavna mjesta vezivanja elemenata u tragovima, što pomaže u razumijevanju geokemijskih procesa, ukazuje na mogućnost remobilizacije te dostupnost elemenata biljkama.

Osnovna pretpostavka sekvencijske ekstrakcijske analize je da reagensi koji se upotrebljavaju otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge. Kemijski reagens ili smjesa reagensa primjenjuje se u seriji, tako da se selektivnim putem mogu otopiti određene mineraloške faze, koje su potencijalni nosioci elemenata u tragovima u uzorku. Svaki korak sekvencije kemijski je drastičniji od prethodnog. Uobičajeno je da se najprije otopi najnestabilnija frakcija. Nakon nje slijede reducirajuća, pa oksidirajuća, te na kraju rezidualna frakcija (Čović, 1998).

U ovom radu korišten je protokol skraćene sekvencijske analize predložen od strane „European Community Bureau of Reference“ (BCR).

Tablica 5.2 Prikaz skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize

KORAK	FRAKCIJA	EKSTRAKCIJSKO SREDSTVO	OZNAKA
1.	Karbonatna	Octena kiselina CH_3COOH (0.11 mol/l)	CC
2.	Oksidativna	Hidroksilamonij klorid $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ (0.5 mol/l) pH 2	FEMN
3.	Reduktivna	Vodik – peroksid H_2O_2 (8.8 mol/l) Amonij – acetat $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$ (1 mol/l) pH 2	OR
4.	Rezidualna	Zlatotopka $3\text{HCl}: 1\text{HNO}_3$	RES

Karbonatna frakcija osjetljiva je na promjenu pH vrijednosti. pH vrijednost treba biti dovoljno visoka da ne djeluje na manganske i željezne okside, ali isto tako i dovoljno niska da prevede karbonate u otopinu. To se više odnosi na kalcit koji je lakše topiv, a manje na dolomit koji se otapa teže, odnosno za njegovo otapanje potrebno je više vremena. U ovoj frakciji zbog sniženja vrijednosti pH bivaju otopljeni i mnogi drugi spojevi s poznatom jakom ovisnosti o pH. Vrijeme tretiranja reagensom ovisi o veličini čestica, postotku i tipu karbonata, te veličini uzorka (Tomašek i Pongrac, 2013).

Željezni i manganski oksidi nalaze se u obliku nodula, kongrecija, veziva ili prevlaka na mineralnim česticama. Ti oksidi termodinamički su nestabilni u reduktivnim uvjetima. Uobičajeno je frakciju željeznih i manganskih oksida dijeliti na dvije do tri frakcije, pri čemu razlikujemo manganske okside, amorfne željezne okside i kristalizirane željezne okside. Kako su oksidi nestabilni u reduktivnim uvjetima, otapaju se u reagensima koji reduciraju. (Tomašek i Pongrac, 2013). U ovom radu frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida otapala se pomoću hidroksil-amonij-klorida

U organsko-sulfidnoj frakciji mobiliziraju se elementi u tragovima vezani za organske i sulfidne spojeve. Metali u tragovima mogu biti vezani za različite forme organske tvari (žive organizme, detritus, prevlake na mineralnim česticama i dr.). U uvjetima oksidacije organska tvar se raspada, a elementi u tragovima se mobiliziraju (Tomašek i Pongrac, 2013). Najčešće upotrebljavano sredstvo je vodikov peroksid, iako je opće prihvaćeno da ono ne otapa sve organske spojeve.

Kada se mobiliziraju prethodne tri frakcije čvrsti ostatak trebao bi sadržavati primarne i sekundarne minerale koji metale u tragovima uklapaju u svoje kristalne rešetke. Nije za očekivati da će se ti metali otopiti u uvjetima koji postoje u prirodi. Za otapanje rezidualne frakcije postoji cijeli niz standardnih metoda za određivanje elemenata u tragovima, kao što su kombinacije jakih kiselina (nitratna, kloridna, perkloratna i fluorovodična) pri višim temperaturama i eventualno povišenom pritisku (Tomašek i Pongrac, 2013). U ovom radu se koristila zlatotopka, omjer dušične i klorovodične kiseline ($\text{HNO}_3:\text{HCl}=3:1$).

6. REZULTATI

6.1. Rezultati kemijskih analiza

Mjerenja pH vrijednosti pokazuju da je reakcija tla za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu blago kisela, dok je za uzorak sirozema blago bazična. Električna vodljivost je najveća za uzorak vapnenačko dolomitne crnice i iznosi 171,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a za ostala dva uzorka električna vodljivost je osjetno manja. Salinitet tla se radi lakše usporedbe izražava u vrijednostima dS/m , i to tako da se rezultati izraženi u $\mu\text{S}/\text{cm}$ pomnože sa 1000. Sva tri uzorka pretvorbom mjernih jedinica padaju u polje vrijednosti $0 > 2$, što znači da su neslana. Sva tri uzorka sadrže karbonate, iako udjeli jako variraju što se moglo i pretpostavit s obzirom na boju uzoraka. Tako vapnenačko dolomitna crnica i smeđe tlo na vapnencu koji su tamnije boje sadrže manje od 1 % karbonata, a uzorak sirozema koji je svijetlo-žute boje sadrži oko 49,68 % karbonata, poglavito minerala kalcita.

Tablica 6.1 Rezultati kemijskih analiza

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Reakcija tla (pH)	Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Udio CaCO_3 (%)
		1 M KCl		
KUTI 2	5239	6,67	171,2	0,57
KUTI 4	5241	6,41	124,2	0,78
KUTI 5	5242	7,18	123,5	49,68

6.2. Rezultati određivanja oksida i hidroksida Fe i Mn pomoću DCB-a i oksalata

Rezultati tretmana ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) i miješanom otopinom oksalatne kiseline i amonijevog oksalata prikazani su u tablici 6.2. Tretman DCB-om dao je vrijednosti ditionit topivog željeza 3,80% i 3,90% za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu, a za uzorak sirozema 0,62%. Što se tiče ditionit topivog mangana, uzorci vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu sadrže 0,08 mg/kg i 0,09 mg/kg, što je trostruko više nego 0,03 mg/kg, koliko sadrži uzorak sirozema.

Rezultati tretmana miješane otopine oksalatne kiseline i amonijevog oksalata su u usporedbi sa DCB-om mnogo niži za željezo, a za mangan su vrlo slični. Udjeli željeza su tako 6 puta veći u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu, gdje iznose 0,67% i 0,71%, nego u uzorku sirozema koji sadrži samo 0,11 % oksalat topivog željeza. Udio oksalat topivog mangana u prva dva uzorka je 591 mg/kg, odnosno 561 mg/kg, dok je za sirozem udio istog tek 90 mg/kg. Vrijednosti oksalat i DCB-topivog željeza i mangana su višestruko veće za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu u usporedbi sa uzorkom sirozema.

Vrijednosti Fe_o/Fe_d su niske sa sva tri uzorka i iznose 0,18. Odnos Mn_o/Mn_d je sličnih vrijednosti za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu, dok je za uzorak sirozema taj odnos gotovo upola manji.

Tablica 6.2 Rezultati DCB-a i Oksalata. Fe_d i Fe_o (tež%); Mn_d i Mn_o (mg/kg)

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Fe_d	Fe_o	Fe_o/Fe_d	Mn_d	Mn_o	Mn_o/Mn_d
KUTI 2	5239	3,80	0,67	0,18	737	591	0,80
KUTI 4	5241	3,90	0,71	0,18	694	561	0,81
KUTI 5	5242	0,62	0,11	0,18	210	90	0,43

6.3. Rezultati određivanja sadržaja ugljika

U tablici 6.3 prikazani su rezultati sadržaja organskog ugljika. Iako organska tvar nije u potpunosti uklonjena niti jednim tretmanom, uklonjena je većim dijelom. Tretman sa H₂O₂ dao je malo bolje rezultate nego tretman s NaOCl. U uzorku vapnenačko dolomitne crnice zaostalo je više nešto više C_{org}, pošto taj uzorak sadrži najviše organske tvari.

Tablica 6.3 Sadržaj organskog ugljika

Uzorak	Tretman	% C _{org} mas %
5239	NaOCl	0,39
5239	H ₂ O ₂	0,15
5239	NaAc/HAC Ph 4,5	4,48
5241	NaOCl	0,09
5241	H ₂ O ₂	0,13
5241	original <2mm prah	2,16
5242	NaOCl	0,14
5242	H ₂ O ₂	0,08
5242	NaAc/HAC PH 4,5	0,75

6.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Metodom rendgenske difrakcije na prahu utvrđen je kvalitativni i semikvantitativni sastav uzoraka 5239, 5241 i 5242. Difrakcijske slike praha (Slika 6.1., Slika 6.2., Slika 6.3.) snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, CuK α zračenjem (U=40kV, I=20mA). Snimljene su difrakcijske slike originalnih uzoraka (Tablica 6.4.) te slike neotopljenih ostataka dobivenih otapanjem uzoraka u 5%-tnoj octenoj kiselini kojom su odstranjeni karbonati (Tablica 6.5.). U opisu mineralnog sastava i na slikama upotrijebljene su sljedeće oznake za minerale:

Cal – kalcit

Dol – dolomit

Qtz – kvarc

Pl – plagioklas

Kfs – kalijev feldspat

Gt – goethit

T – tinjčasti minerali

Sp – mineral iz niza spinela

Chl – klorit

MM– miješanoslojni filosilikati

14 Å – \approx 14Å filosilikat

Kln – kaolinski minerali

Hem – hematit

AC – amorfna tvar

Tablica 6.4 Mineralni sastav originalnih uzoraka, prosijane frakcije <2 mm, izražen u težinskim %

Uzorak	Qtz	Cal	Dol	Pl	Kfs	Sp	T	Gt	Hem	Kln	Chl	14 Å	MM	AC
5239	16	3	2	4	2	?	++	+		+++		?	++	++
								Gt i/ili Hem		Chl i/ili Kln				
5241	15	-	-	?	?	-	++	+		+++		?	++	+ / +++
								Gt i/ili Hem		Kln i/ili Chl				
5242	11	50	-	2	?	?	++	?		?		++		+

+ mineral je u uzorku prisutan u malim količinama (<10 tež. %)

++ znatan udio minerala u uzorku (10-20 tež. %)

+++ dominantan udio minerala u uzorku (>20 tež. %)

- navedeni mineral nije uočen u uzorku

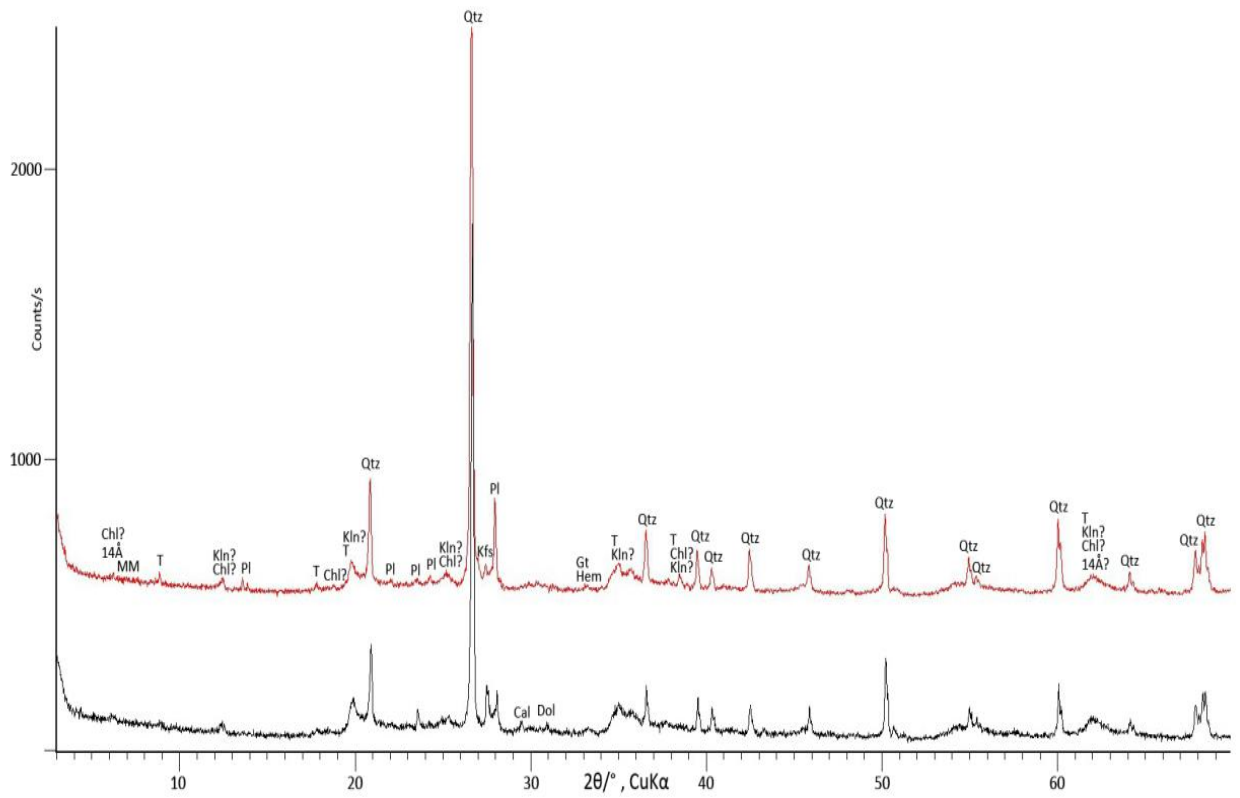
? prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena (zbog njegovog malog udjela i/ili zbog preklapanja njegove difrakcijske slike s difrakcijskim slikama drugih minerala)

U uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu prevladavaju minerali iz grupe filosilikata (Tablica 6.4). Nesigurno je govoriti o točnim udjelima, ali prevladavaju 14 Å minerali – klorit i kaolinski minerali. Također ima i nepravilno mješanoslojnih minerala, najvjerojatnije 10 Å i 14 Å faze. Znatno je udio i tinjčastih minerala koji su određeni kao smjesa koja sadrži ilitični materijal i/ili muskovit. Željezoviti minerali su sigurno prisutni, iako je samo pretpostavka da je hematita više u uzorku vapnenačko dolomitne crnice, a goethita više u uzorku smeđeg tla na vapnencu. Glavna razlika iz ovih podataka je da smeđe tlo na vapnencu sadrži više kvarca, a manje amorfne tvari. Uzorak sirozema je bogatiji karbonatima u odnosu na ostala dva uzorka. Također sadrži malo kvarca i plagioklasa te ima znatan udio mješanoslojnih minerala glina i tinjčastih minerala od kojih je vjerojatniji muskovit. U sva tri uzorka filosilikati su dominantno dioktaedrijski.

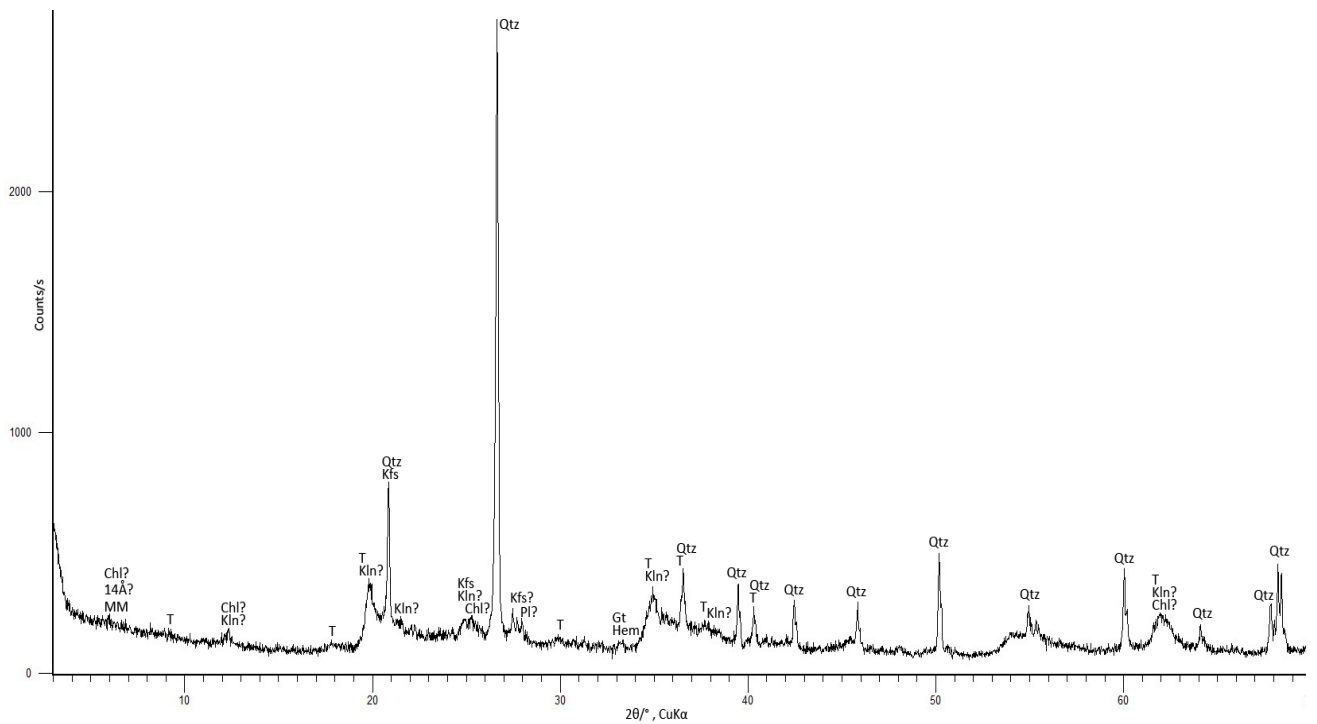
Tablica 6.5 Mineralni sastav neotopljenog ostatka frakcije < 2 mm nakon uklanjanja karbonata

Uzorak	Qtz	Pl	Kfs	Sp	Gt	Hem	T	Kln	Chl	14 Å	MM	AC
5239	17	5	2	?	+		++	+++		?	++	++
					Gt i/ili Hem			Chl i/ili Kln				
5242	22	4	?	?	?		+++	?		+++		+

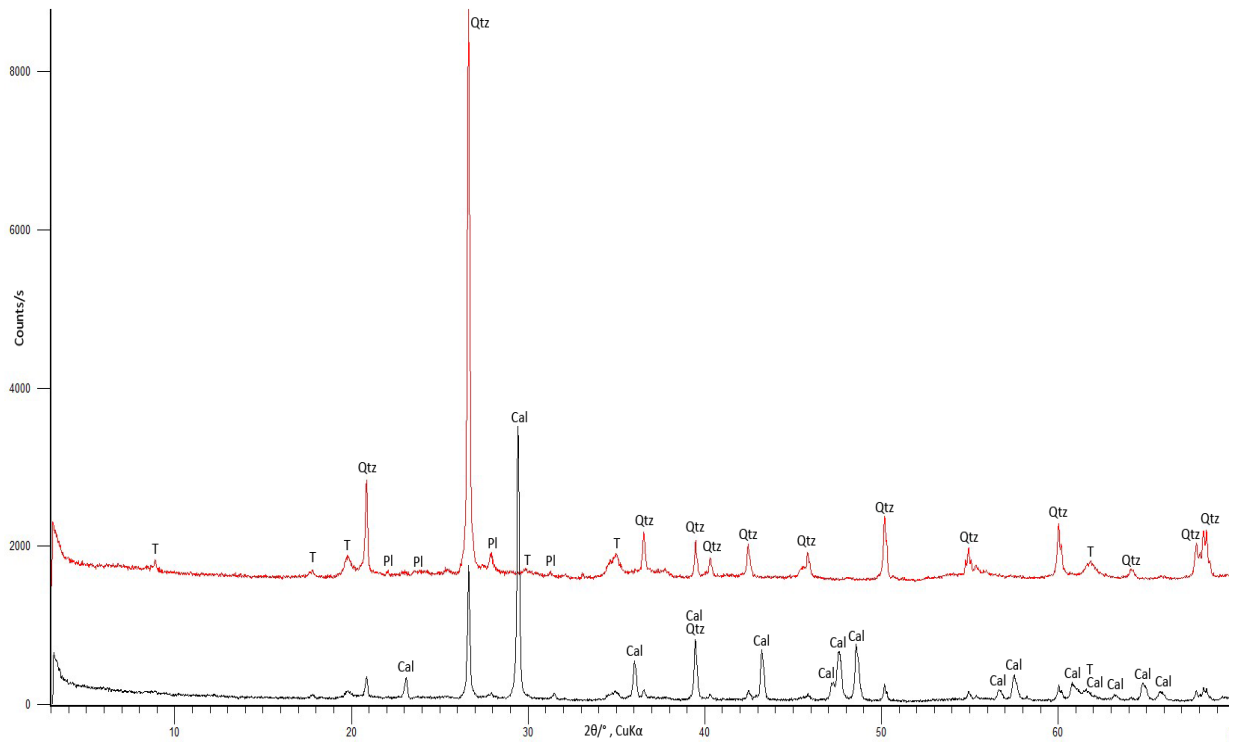
Za uzorak smeđeg tla na vapnencu je utvrđeno da sadrži vrlo malo karbonata, stoga oni za taj uzorak nisu otapani. Otapanjem karbonata u uzorku vapnenačko dolomitne crnice povećao se udio kvarca, udjeli plagioklasa i K-feldspata su ostali isti te se točno odredio udio amorfne tvari. I dalje su najzastupljeniji 14 Å filosilikati sa znatnim udjelima mješanoslojnih i tinjčastih minerala. U uzorku sirozema otapanjem karbonata porastao je udio mješanoslojnih i tinjčastih minerala koji čine dominantan udio. Znatno je porastao udio kvarca te se malo povećao udio plagioklasa (Tablica 6.5).



Slika 6.1. Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka vapnenačko dolomitne crnice frakcije čestica <math>< 2\text{ mm}</math>: crno – originalni uzorak; crveno – nakon uklanjanja karbonata



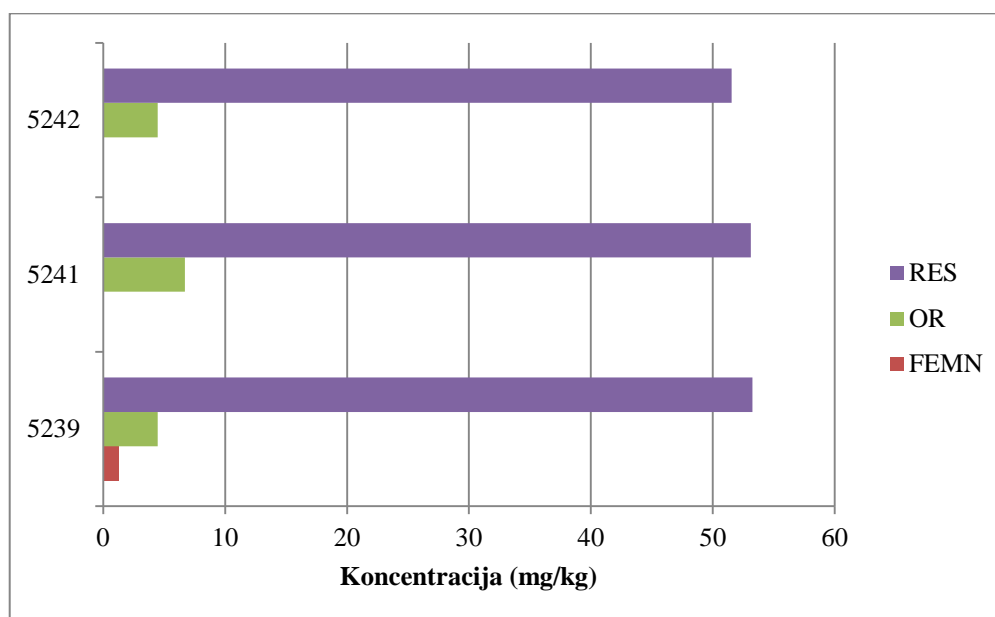
Slika 6.2. Rendgenske difrakcijske slike praha originalnog uzorka smeđeg tla na vapnencu, frakcije čestica <math>< 2\text{ mm}</math>



Slika 6.3. Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka sirozema frakcije čestica <2 mm: crno – originalni uzorak; crveno – nakon uklanjanja karbonata

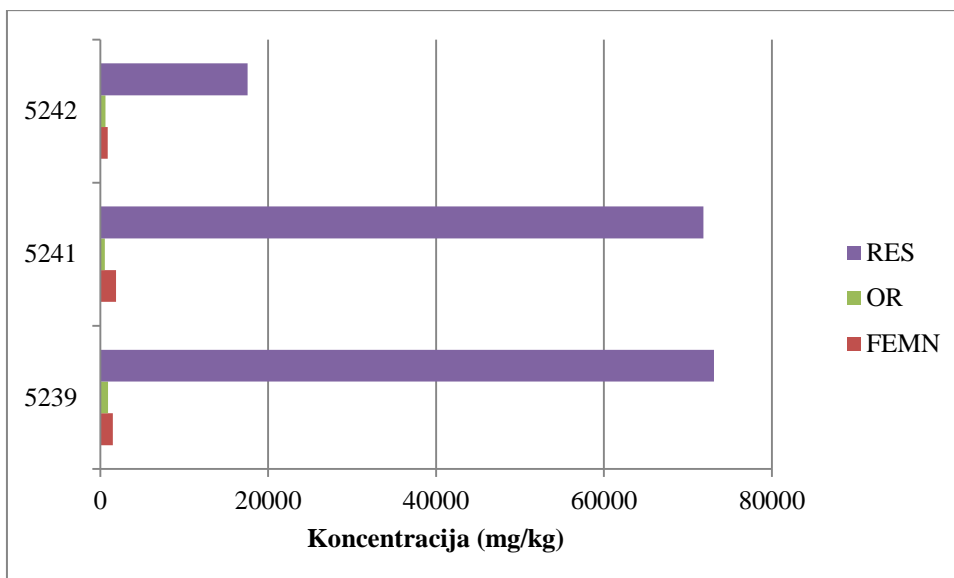
6.5. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize

Ukupne koncentracije Cu dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom variraju između 57,27-59,80 mg/kg (Slika 6.4.). Kod sva tri uzorka vidljiv je isti trend, s time da je većina Cu vezana je za rezidualnu frakciju sa vrijednostima većim od 50 mg/kg. Nešto Cu ima vezanog za organsko-sulfidnu frakciju, a vezanog za frakciju željeznih oksida ima ga samo u uzorku sirozema. Vrijednosti Cu u karbonatnoj frakciji nalaze se ispod granice detekcije.



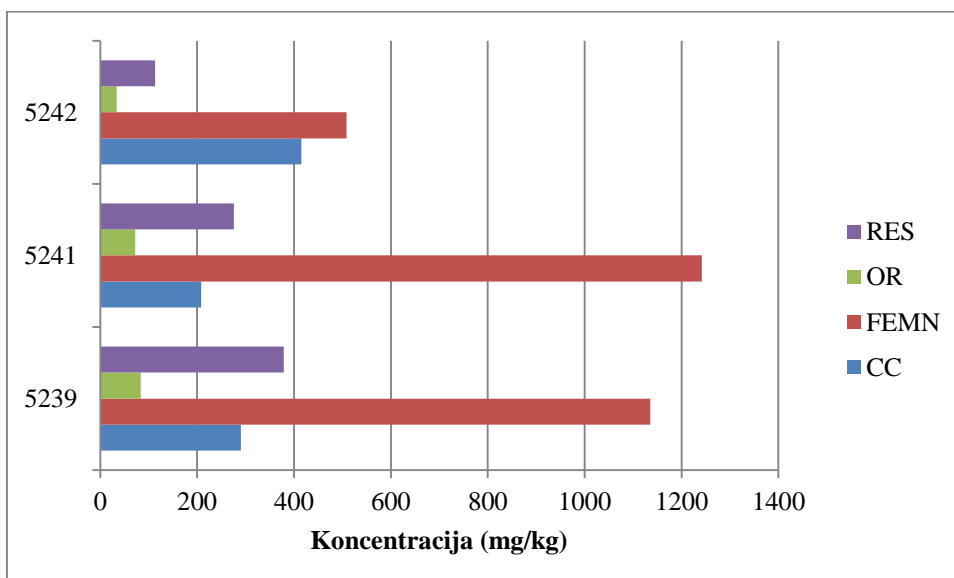
Slika 6.4 Raspodjela Cu po frakcijama

Ukupne koncentracije Fe (Slika 6.5.) variraju između 19080-75573 mg/kg. Vrijednosti Fe u karbonatnoj frakciji nalaze se ispod detekcijske granice. U frakciji željeznih oksida vrijednosti su od 903 do 1881 mg/kg, a u organsko-sulfidnoj frakciji su od 552 do 940 mg/kg. Najviše Fe je vezano u rezidualnoj frakciji, iako vrijednosti znatno variraju. Tako su koncentracije daleko više u uzorcima vapnenačko dolomitna crnice i smeđeg tla na vapnencu nego u uzorku sirozema.



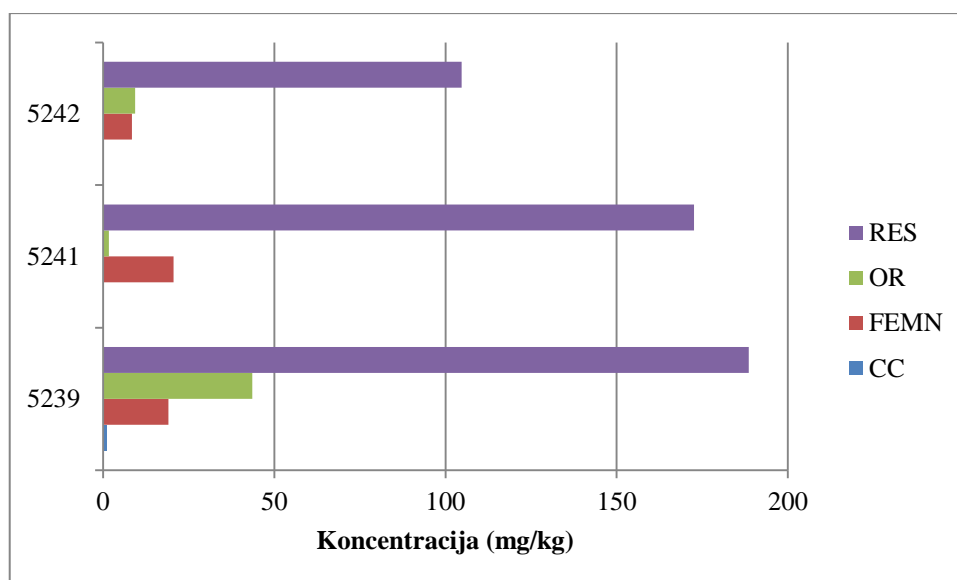
Slika 6.5 Raspodjela Fe po frakcijama

Izmjerene koncentracije Mn variraju između 1070-1887 mg/kg, a prisutan je u sve četiri frakcije (Slika 6.6.). Najviše ga je zabilježeno u frakciji željeznih oksida gdje su koncentracije više u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu nego u uzorku sirozema. Druga po zatupljenosti je karbonatna frakcija, zatim rezidualna i na kraju organsko-sulfidna frakcija.



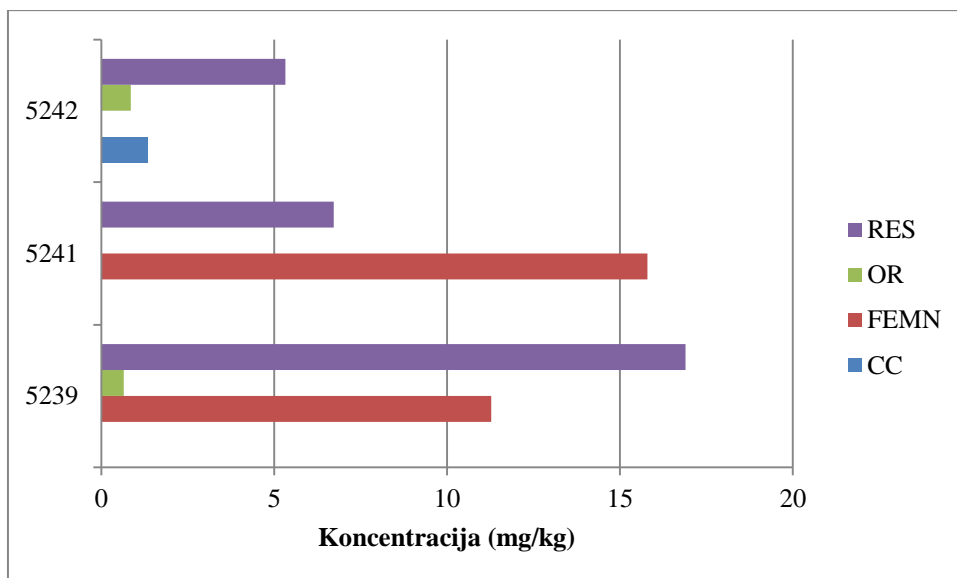
Slika 6.6 Raspodjela Mn po frakcijama

Ukupne koncentracije Zn su od 122,6 do 251,2 mg/kg (Slika 6.7). Najviše Zn vezano je za rezidualnu frakciju sa već spomenutim trendom veće koncentracije u prva dva uzorka. U organsko-sulfidnoj frakciji vrijednosti iznose 1,07-44,5 mg/kg, dok se u frakciji željeznih oksida vrijednosti kreću od 8,5 do 20,6 mg/kg. Zn se u karbonatnoj frakciji pojavio samo u uzorku vapnenačko dolomitna crnice koji također ima najviše izmjerene koncentracije u sve četiri frakcije.



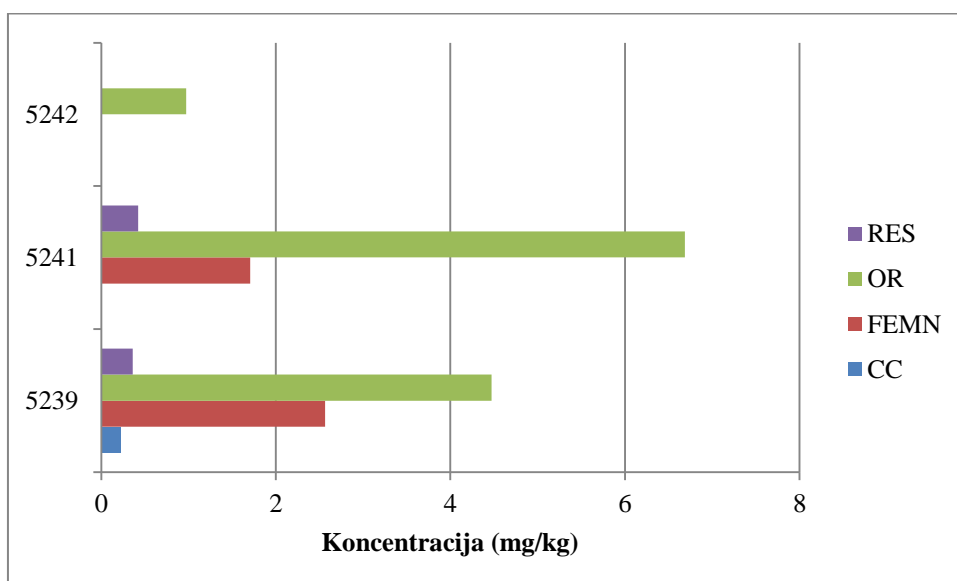
Slika 6.7 Raspodjela Zn po frakcijama

Izmjerene koncentracije Co (Slika 6.8) variraju između 7,36-28,82 mg/kg. Ukupno gledano, najviše Co je vezano u rezidualnoj frakciji gdje su vrijednosti od 5,32 do 16,90 mg/kg. Slijedi frakcija željeznih oksida, ali samo u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu gdje iznosi 11,27 mg/kg, odnosno 15,80 mg/kg. Prisutnost Co u organsko-sulfidnoj frakciji izmjerena je u uzorcima vapnenačko dolomitna crnice i smeđeg tla na vapnencu, dok je samo u uzorku sirozema Co prisutan u karbonatnoj frakciji.



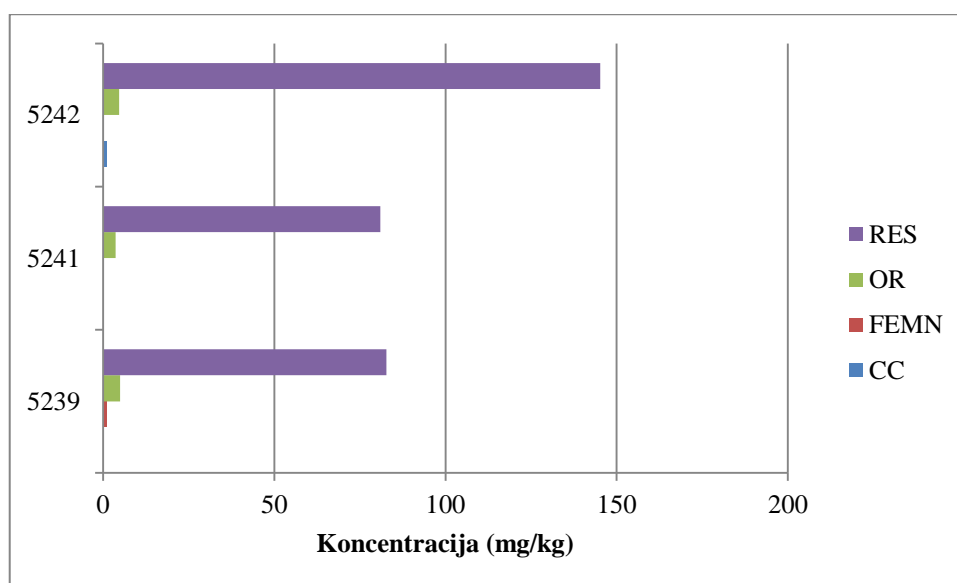
Slika 6.8 Raspodjela Co po frakcijama

Ukupne koncentracije Cd imaju vrijednosti između 4,12 i 8,82 mg/kg (Slika 6.9.). Najviše koncentracije Cd izmjerene su u organsko-sulfidnoj frakciji kod sva tri uzorka, s time da je samo ta frakcija dala vrijednosti iznad granice detekcije za uzorak sirozema. Za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu zastupljenost Cd je slična u svim frakcijama. Ima ga neznatno u karbonatnoj frakciji, nešto malo više u rezidualnoj te u frakciji željeznih oksida.



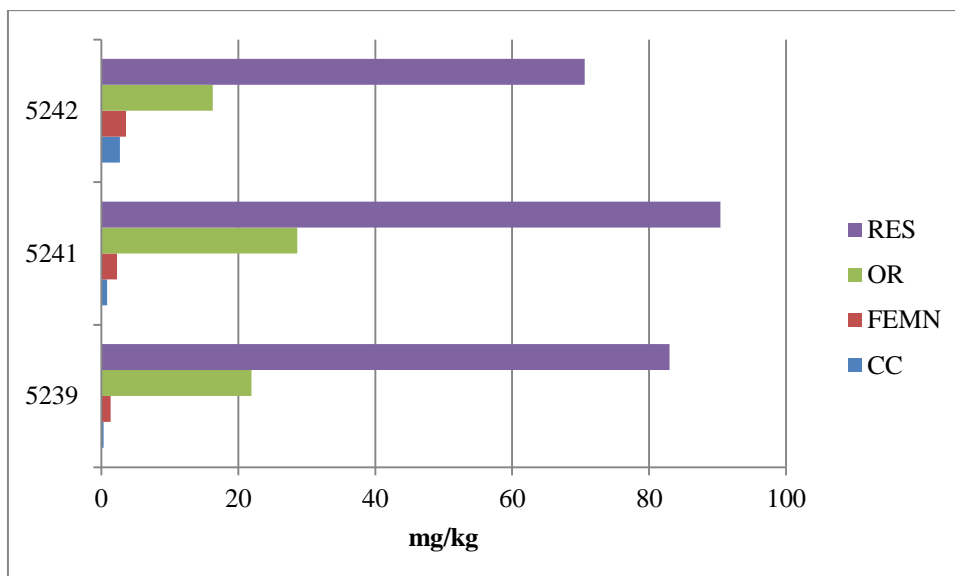
Slika 6.9 Raspodjela Cd po frakcijama

Ukupne koncentracije Ni vrijednosti su od 87,8 do 150,2 mg/kg (Slika 6.10.). U karbonatnoj frakciji Ni je bilo vrlo malo, tek nešto više od granice detekcije i to samo u uzorku sirozema. Slična koncentracija Ni u frakciji željeznih oksida, ovaj put samo u uzorku vapnenačko dolomitna crnice. Nešto više Ni ima u organsko-sulfidnoj frakciji, a najzastupljeniji je u rezidualnoj frakciji gdje mu koncentracije iznose 87,7 i 81 mg/kg za uzorke crnice posmeđene na vapnencu i smeđeg tla na vapnencu, dok za sirozem iznose 145,1 mg/kg.



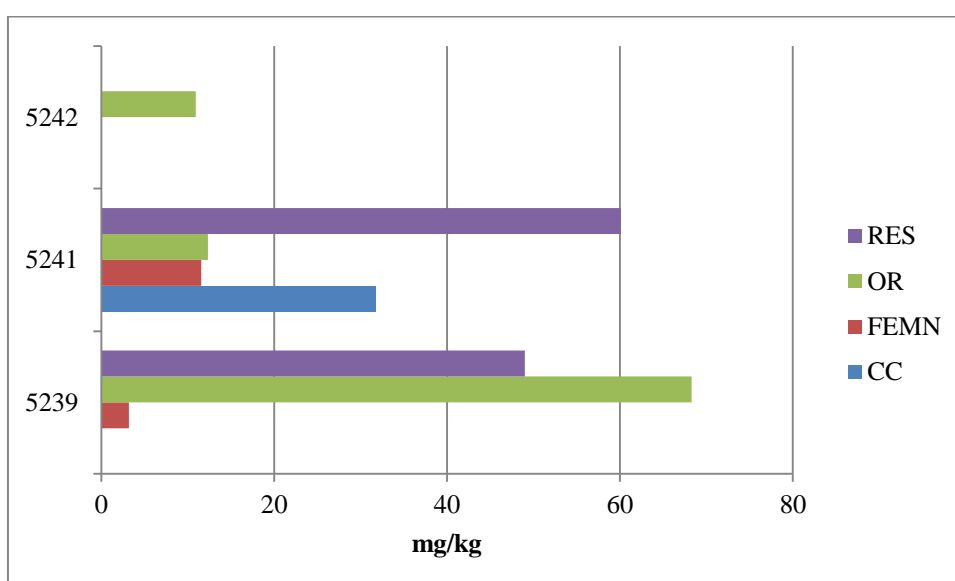
Slika 6.10 Raspodjela Ni po frakcijama

Svi uzorci pokazuju isti trend vezivanja Cr po frakcijama (Slika 6.11.). Tako ga je najmanje vezano u karbonatnoj frakciji, malo više u frakciji željeznih oksida, pa u organsko-sulfidnoj frakciji te ga je naviše vezano u rezidualnoj frakciji. Ukupne koncentracije Cr kreću se od 93,2 mg/kg do 122,2 mg/kg.



Slika 6.11 Raspodjela Cr po frakcijama

Koncentracije Pb izmjerene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom variraju od 6,9 do 120,5 mg/kg. Svaki uzorak pokazuje zasebnu distribuciju po frakcijama. Tako uzorak smeđeg tla na vapnencu sadrže Pb u svim frakcijama, dok uzorak sirozema Pb sadrži samo u organsko-sulfidnoj frakciji. U karbonatnoj frakciji Pb je izmjereno samo u uzorku smeđeg tla na vapnencu gdje iznosi 31,7 mg/kg. Frakcija željeznih oksida je prisutna u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu. Organsko-sulfidna frakcija je jedina zastupljena u sva tri uzorka, a najviše koncentracije zabilježene su u uzorku crnice posmeđene na vapnencu i iznose 68,28 mg/kg. Rezidualna frakcija je zabilježena samo u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu.



Slika 6.12 Raspodjela Pb po frakcijama

7. DISKUSIJA

Prisutnost karbonata utvrđena je, osim u uzorku sirozema, i u uzorku vapnenačko dolomitne crnice. Vrijednosti pH su blago kisele za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđe tlo na vapnencu, dok su za sirozem vrijednosti blago bazične, najvjerojatnije zbog karbonata i bikarbonata koji predstavljaju izvor OH^- iona u otopini tla. Uzorak sirozema sadrži gotovo 50% karbonata što znači da je puferski kapacitet visok, odnosno ono može dobro akomodirati eventualno zakiseljavanje (npr. kisele kiše). Tome u prilog ide i blago bazična reakcija toga tla. Rezultati saliniteta pokazuju vrijednosti između 123,5 – 171,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tablica 6.1.). Prema klasi saliniteta sva tri tla su neslana, a utjecaj saliniteta na rast biljaka je zanemariv. Pošto je salinitet rezultat akumulacije soli, poglavito klorida i sulfata Ca, K i Mg, može se reći da je njihov sadržaj u tlu nizak.

Relativno visoke vrijednosti Fe_o u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu pokazuju da je udjel slabo kristaliziranih Fe-oksida (dominantno ferihidrita) značajan. Poznato je naime da organska materija u tlu usporava kristalizaciju Fe-oksida (Blume i Schwertman, 1969). Ova dva podatka se slažu jer uzorak vapnenačko dolomitne crnice sadrži najviše organske tvari. Također nijedan od ta dva uzoraka nije promijenio boju nakon tretmana s oksalatom, što prema Scwertmann (1964) indicira da crvena boja potječe od hematita, a ne od ferihidrita. U svim analiziranim uzorcima odnos Fe_o/Fe_d je jednak (0,18) i jasno ukazuje da je udio dobro kristaliziranih Fe-oksida bitno viši od udjela slabo kristaliziranih Fe-oksida.

Asocijacija goethita s hematitom je vrlo česta u tlima tropskih i suptropskih područja (Segalen, 1971) , a javlja se u određenoj mjeri i u toplijim dijelovima područja s umjerenom klimom (Schwertmann i sur, 1982). Schwertmann (1991) je ustvrdio da se ferihidrit u širokom rasponu pH procesima otapanja i reprecipitacije može transformirati u goethit. Ova saznanja upućuju na mogućnost transformacije ferihidrita u goethit u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu koje se odvija i danas. Zbog jakog pigmentirajućeg efekta hematita crvena boja može maskirati žutu boju goethita i kad je on prisutan u većim koncentracijama od hematita (Schwertmann i Taylor 1989). Taj slučaj se primjećuje u slučaju smeđeg tla na vapnencu gdje prevladava goethit, iako to tlo ima nijanse crvenkaste boje.

Određivanjem sadržaja organskog ugljika istaknuta je značajna razlika između vapnenačko dolomitne crnice, smeđeg tla na vapnencu i sirozema. Tako u uzorcima iz kojih su uklonjeni karbonati vapnenačko dolomitna crnica sadrži dva puta više organskog ugljika nego smeđe tlo na vapnencu, a gotovo šest puta više nego sirozem. Iz sva tri uzorka je sadržaj organskog ugljika značajno smanjen, ali organska tvar nije uklonjena u cijelosti.

Dominantni sastojci vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu su filosilikati. Obzirom da nisu rađene detaljne analize ne može se sa sigurnošću reći radi li se o kaolinitu ili kloritu s obzirom da oba imaju difrakcijske maksimume na 7\AA . Također se zna da su prisutni mješanoslojni minerali glina, poglavito nepravilno miješani. Značajan je udio amorfne tvari i tinjčastih minerala (muskovita), dok kvarca ima oko 15%. Hematit vrlo vjerojatno ima veći udio od goethita u uzorku vapnenačko dolomitne crnice. Goethit je svakako prisutan u smeđem tlu na vapnencu, gdje on prevladava, iako je moguća i njegova asocijacija s hematitom. Uzorak vapnenačko dolomitne crnice sadrži karbonate i plagioklase za razliku od smeđeg tla vapnencu. Daljnjim razvojem vapnenačko dolomitne crnice, odnosno posmeđene crnice, kemijskim trošenjem nastaje smeđe tlo na vapnencu. Prema tome crnica je ishodišni materijal za nastanak smeđeg tla na vapnencu i za očekivati je da sadrži veći udio klorita i vermikulita. Uzorak sirozema je po mineralnom sastavu bitno drugačiji. Dominantno se sastoji od karbonata kojih sadrži gotovo 50%. Značajni udjele imaju tinjčasti minerali i mješanoslojni minerali. Uzorak je svijetložute boje pa je visok udio karbonata očekivan, kao i izostanak željezovitih minerala.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza rađena je s ciljem određivanja glavnih mjesta vezanja elemenata u tragovima u tlu, odnosno kako bi se odredila njihova sposobnost remobilizacije te biodostupnost.

Elementi čiji su udjeli u svim uzorcima u rezidualnoj frakciji najviši su: Cu, Fe, Zn, Ni, Cr. Rezidualna frakcija podrazumijeva primarne i sekundarne minerale koji metale u tragovima uklapaju u svoje kristalne rešetke. To znači da su ti metali čvrsto vezani u rešetci minerala i kao takvi ne predstavljaju opasnost za okoliš i nisu biodostupni. Fe je najviše vezano za rezidualnu frakciju, iako se moglo očekivat da će ga najviše biti vezano u frakciji željeznih i manganskih oksida. To je zato jer drugi korak BCR-a kao reagens koristi hidrosilamonij klorid koji zahvaća onaj dio željeza koji se u prirodnim uvjetima može otopiti, dakle on "simulira" prirodne procese. Sličnu raspodjelu i rezultate za Fe dobila je Cukrov (2011) u svom diplomskom radu. Oko 90% Ni nalazi se vezano za

rezidualnu frakciju (Slika 6.10.) što je vjerojatno posljedica najviše energije stabilizacijskog polja Ni^{2+} u odnosu na druge dvovalentne metale, te on ima visok potencijal da bude obogaćen u mineralima glina (Breumer i sur., 1988). Vrijednosti koncentracija navedenih elemenata padaju slijedećim redom:

Cu RES > FEMN > OR > CC

Fe RES > FEMN > OR > CC

Zn RES > OR > FEMN > CC

Ni RES > OR > CC > FEMN

Cr RES > OR > FEMN > CC

Za razliku od željezovih oksida, manganski oksidi su "mobilniji" u blago reduktivnim uvjetima. Sukladno tome analize su pokazale da se kod svih analiziranih uzoraka najviše Mn nalazi vezano za frakciju željeznih i manganskih oksida (Slika 6.6.). Razlika je u uzorku sirozema koji ima manje koncentracije Mn u frakciji željeznih i manganskih oksida. Kod Co su uočene različite distribucije kod svakog uzorka. Kod Cd uzorci vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu pokazuju najviše koncentracije u organsko-sulfidnoj frakciji, dok je uzorak sirozema jedine mjerljive podatke za Cd dao za ovu istu frakciju. Koncentracije Cd u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu su iznad MDK prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Tablica 7.1) (NN, broj 39/2013). Najviše Pb u uzorku vapnenačko dolomitne crnice vezano je u organsko-sulfidnoj frakciji nakon koje slijedi rezidualna frakcija. Kod smeđeg tla na vapnencu najviše Pb se nalazi u rezidualnoj frakciji, pa u karbonatnoj. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Tablica 7.1) (NN, broj 39/2013) maksimalna dopuštena količina Pb u praškasto-ilovastim tlima je 100 mg/kg, a u glinastim tlima 100-150. Ukoliko dođe do promjena uvjeta u okolišu, kao što je pojava reduktivnih uvjeta, Pb se može remobilizirati te postati biodostupno, a samim time i opasno za okoliš.

Tablica 7.1 Maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) metala u poljoprivrednim zemljištima u mg/kg

Tekstura tla	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0,0-0,5	0-40	0-60	0,0-0,5	0-30	0-50	0-60
Praškasto – ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0,5-1,0	30-50	50-100	60-150
Glinasto tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1,0-1,5	50-75	100-150	150-200

Vrijednosti navedenih elemenata padaju slijedećim redom:

Mn FEMN > CC > RES > OR (sirozem)

Mn FEMN > RES > CC > OR (vapnenačko dolomitna crnica, smeđe tlo na vapnencu)

Co RES > FEMN > OR > CC (vapnenačko dolomitna crnica)

Co FEMN > RES > OR > CC (smeđe tlo na vapnencu)

Co RES > CC > OR > FEMN (sirozem)

Cd OR > FEMN > RES > CC (vapnenačko dolomitna crnica, smeđe tlo na vapnencu)

Pb OR > RES > FEMN > CC (vapnenačko dolomitna crnica)

Pb RES > CC > OR > FEMN (smeđe tlo na vapnencu)

8. ZAKLJUČAK

Tla u okolici jezera Kutu nisu nikada detaljno mineraloški i geokemijski istraživana. Ovim radom spomenutim analizama bolje su definirane mineraloške i geokemijske karakteristike istraživanih tala s ciljem boljeg razumijevanja procesa trošenja izvornog materijala za nastanak istih.

Vrijednosti pH su za uzorke vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu blago kisela, a za uzorak sirozema blago bazična. Prema klasi saliniteta sva tri tla su neslana, a utjecaj saliniteta na rast biljaka je zanemariv. Uzorak sirozema sadrži 50% karbonata i ima visok puferski kapacitet. Sadržaj karbonata je vrlo mali u uzorcima vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu.

U svim analiziranim uzorcima odnos Fe_o/Fe_d je jednak (0,18) i jasno ukazuje da je udio dobro kristaliziranih Fe-oksida bitno viši od udjela slabo kristaliziranih Fe-oksida. U istim tlima prisutna je asocijacija hematita i goethita.

C_{org} je prisutno u svim tlima, a najviše ga ima vapnenačko dolomitna crnica. Mjerenjem sadržaja C_{org} njegovog sadržaja nakon uklanjanja organske tvari tretmana utvrđeno je da je većina organske tvari uklonjena, ali ne u cijelosti.

Mineralni sastav vapnenačko dolomitne crnice i smeđeg tla na vapnencu je sličan. Oba tla se sastoje dominantno od filosilikata, sadrže znatan udio tinjaca, kvarca i amorfne tvari. Mineralni sastav sirozema je podosta drugačiji te se ono sastoji dominantno od karbonata (kalcita) sa znatnim udjelima tinjaca i filosilikata.

Sekvencijskom ekstrakcijskom analizom utvrđene su koncentracije elemenata u četiri frakcije. Većina elemenata nalazi se u rezidualnoj frakciji te nisu biodostupni niti opasni za okoliš. Pažnju treba obratiti na Cd čije su vrijednosti u organsko-sulfidnoj frakciji nekoliko puta više od MDK. Također ukoliko dođe do promjene uvjeta u okolišu, točnije do nastanka reduktivnih uvjeta, Mn koji je najvećim dijelom vezana za frakciju željeznih oksida i hidroksida će postati mobilan i opasan za okoliš.

9. LITERATURA

Blume, H.P. i Schwertman, V., 1969. Genetic evaluation of profile distribution of Al, Fe and Mn oxides.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, 438-444.

Bukvić-Ternjej, I., Kerovec, M., Mihaljević, Z., Tavcar, V., Mrakovčić, M. i Mustafić, P., 2001. Copepod communities in karstic mediterranean lakes along the eastern Adriatic coast. *Hydrobiologia*, 453-454, 325–333.

Chao, T.T. i Theobald, P.K., 1976. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.* 7, 1560-1569.

Čović, M., 1998. Raspodjela teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama u onečišćenim i čistim tlima na području povijesnog rudnika srebra Zrinski, Medvednica; Zagreb: RGNF, 1998.

Državni zavod za zaštitu prirode, 2007. Park prirode „Delta Neretve“, Stručna podloga za zaštitu

Državni zavod za zaštitu prirode, 2008. Delta Neretve kao park prirode. Državni zavod za zaštitu prirode.

Durn, G., 1996. Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre. Doktorska disertacija. Zagreb. RGNF

Galić, J., 2011. Regionalization of the Lower-Neretva Delta. *Naše more, Znanstveno-stručni časopis za more i pomorstvo*, 58, 39–46.

Gatehouse, S., Russell, D.W., Van Moort, J.C., 1977. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.* 8, 483-494.

Hoffman, S.J., Fletcher, W.K., 1979. Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure. *Geochemical exploration 1978. Association of Exploration Geochemists, Rexdale*, 289-299.

Husnjak, S., 2014. Sistematika tala Hrvatske. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada

Jasprica, N. i Hafner, D., 2005. Taxonomic composition and seasonality of diatoms in three Dinaric karstic lakes in Croatia. *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters*, 35, 304–319.

- Levenson, R., 2002. More modern Chemical Techniques. London: Burlington House, Piccadilly.
- Margeta, J. i Fistanić, I., 2000. Gospodarenje sustavom i monitoring bazena rijeke Neretve. *Građevinar*, 52, 331–338.
- Martinović, J., Jakšić, V., Kapisazović, G., 1978. Pedološka karta SFRJ, mjerilo 1:50000, list Mljet 2, OOUR zavod za agropedologiju, Sarajevo, Projektni savjet za izradu pedološke karte Hrvatske
- Mehra, O. P. i Jackson, M. L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.- *Clays CLAY Minerals*, 7, 317-327.
- Mužinić, J., 2007. The Neretva Delta: Green Pearl of Coastal Croatia. *Croatian medical journal*, 48, 127–129.
- Raić, V. i Papeš, J., 1982. Osnovna geološka karta SFRJ 1: 100.000, Tumač za list Ston K33–48. *Sarajevo: Geoinženjering, Institut za geološka istraživanja; Zagreb: Institut za geološka istraživanja; Beograd: Savezni geološki institut.*
- Raić, V., Papeš, J., Korolija, B., Borović, I., Grimani, I., Marinčić, S., 1982. Osnovna geološka karta Jugoslavije 1: 100 000, list Ston, K33-48. *Sarajevo: Geoinženjering, Institut za geološka istraživanja; Zagreb: Institut za geološka istraživanja; Beograd: Savezni geološki institut.*
- Romić, D., Romić, M., Zovko, M., Bakic, H., Ondrašek, G., 2012. Trace metals in the coastal soils developed from estuarine floodplain sediments in the Croatian Mediterranean region. *Environmental Geochemistry and Health*, 34, 399–416.
- Rose, A.W., Suhr, N.H., 1971. Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. *Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11*, 587-593.
- Segalen, P., 1971. Metallic oxides and hidroxites in soil of the warm and humic areas of the world: Formation, identification, evolution.- In: Natural resources Research XI Soils and Tropical Weathering, Proc. Bandung Symp. UNESCO, Paris, 15-24.

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

Schwertmann, U., Murad, E., Schulze, D. G., 1982. Is there Holocene reddening (hematite formation) in soils of oxic temperate areas?, Geoderma, 27, 209-223

Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1989. Iron Oxides. In: Schwertmann, U., Taylor, R.M. (eds.): Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin, 379-525.

Tomašek I. i Pongrac P., 2013. Geokemijske i mineraloške karakteristike tala u okolici termoelektrane Plomin. Rad za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012/2013.

Vranješ, M., Prskalo, M., Džeba, T., 2013. Hidrologija i hidrogeologija sliva Neretve i Trebišnjice, osvrt na izgradnju dijela he sustava-Gornji horizonti. *e-Zbonik: Electronic collection of papers of the Faculty of Civil Engineering.*

WWW IZVORI:

URL: <http://www.ziglass.rs/sr/laboratorijskastakla/stakleni-artikli--za-gradjevinsku-industriju-481> (18.08.2016)

URL: <http://pe2bz.philpem.me.uk/Detect-Sense/Info-901-Technologies/techniques.html> (20.08.2016)

URL: http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html (7.9.2016)

Državni zavod za zaštitu prirode. (2015) Ekološka mreža - NATURA 2000 - Ekološka mreža RH (Natura 2000) - Državni zavod za zaštitu prirode.

URL: <http://www.dzpz.hr/ekoloska-mreza/natura-2000/ekoloska-mreza-rh-natura-2000-1300.html> (02.07.2016)

Agencija za plaćanja u poljoprivredi, ribarstvu i ruralnom razvoju., 2015 ARKOD | Vaša zemlja. Kao na dlanu.

URL: <http://www.arkod.hr/> (01.07.2016)