

Razrada standardnog operativnog postupka granulometrijske analize laserskom difrakcijom : studija slučaja : uzorci krednog paleotla iz Istre

Šango, Marijana

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:169:322108>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij Geološkog inženjerstva, smjer Geologija okoliša

RAZRADA STANDARDNOG OPERATIVNOG POSTUPKA
GRANULOMETRIJSKE ANALIZE LASERSKOM
DIFRAKCIJOM

Studija slučaja: Uzorci krednog paleotla iz Istre

Diplomski rad

Marijana Šango
GI 423

Zagreb, 2022.



KLASA: 602-01/22-01/11
URBROJ: 251-70-15-22-2
U Zagrebu, 4. 2. 2022.

Marijana Šango, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/11, URBROJ: 251-70-15-22-1 od 18. 1. 2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

RAZRADA STANDARDNOG OPERATIVNOG POSTUPKA GRANULOMETRIJSKE ANALIZE LASERSKOM DIFRAKCIJOM Studija slučaja: Uzorci krednog paleotla iz Istre

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof. dr. sc. Marta Mileusnić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu Dr. sc. Michaela Hruškova Hasan.

Mentorica:

(potpis)

Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Komentorica:

(potpis)

Dr. sc. Michaela Hruškova
Hasan

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

RAZRADA STANDARDNOG OPERATIVNOG POSTUPKA GRANULOMETRIJSKE ANALIZE LASERSKOM DIFRAKCIJOM

Studija slučaja: Uzorci krednog paleotla iz Istre

MARIJANA ŠANGO

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

Sažetak

Predmet istraživanja ovoga rada je granulometrijska analiza laserskom difrakcijom. Cilj istraživanja je utvrditi postupak pripreme uzorka te uvjeta mjerenja laserskim difraktometrom na primjeru analize donjokrednog paleotla iz kamenoloma Kanfanar u Istri. U teoretskom dijelu rada opisana je metoda laserske difrakcije. Također je prikazana važnost rezultata granulometrijske analize geoloških materijala u različitim geološkim disciplinama. Praktični dio rada sastojao se od niza različitih priprema uzorka i granulometrijskih analiza s različitim postavkama mjerenja. Laserski granulometar korišten pri izradi ovoga rada je Mastersizer 3000 nizozemsko-britanske tvrtke Malvern Panalytical. Na temelju rezultata opetovanih mjerenja analiziranog uzorka poznatog mineralnog i kemijskog sastava, razrađen je standardni operativni postupak (SOP) pripreme uzoraka i analize laserskom difrakcijom. Izrađen SOP je primijenjen i na ostalim uzorcima iz profila paleotla lokaliteta Kanfanar. Rezultati su prikazani tablično (kvantili i volumni udjeli pojedinih granulometrijskih frakcija) te grafički (kumulativne granulometrijske krivulje). Analizirani uzorci su klasificirani sa stanovišta sedimentologije, pedologije, hidrogeologije i inženjerske geologije. Ovaj rad izrađen je u sklopu HRZZ projekta IP-2019-04-8054 WIANLab - Zapadnoistarska antiklinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama.

Ključne riječi: laserski granulometar, granulometrijska analiza, rastresiti geološki materijali, kredno paleotlo

Diplomski rad sadrži: 75 stranica, 27 tablica, 38 slika, 1 prilog i 48 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentor/ica: Dr. sc. Marta Mileusnić, redovita profesorica RGNF

Komentor/ica: Dr. sc. Michaela Hruškova Hasan

Pomoći pri izradi: Vinko Baranašić, dipl. ing.

Ocjenjivači: Dr. sc. Marta Mileusnić, redovita profesorica RGNF
Dr. sc. Stanko Ružičić, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Duje Smirčić, docent RGNF

Datum obrane: 11.2.2022.

DEVELOPMENT OF STANDARD PROCEDURE FOR GRAIN SIZE ANALYSIS BY LASER DIFFRACTION

Case study: Samples of Cretaceous paleosol from Istria

MARIJANA ŠANGO

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 subject of this thesis is the grain size analysis by laser diffraction. The aim of the research was to develop the procedure for sample preparation and measurement settings of laser diffractometer using samples of Lower Cretaceous paleosol from the Kanfanar quarry in Istria. The theoretical part of the thesis describes the laser diffraction method. It also presents the importance of grain size data of geological materials in different geological disciplines. The practical part of the work consisted of a series of different sample preparations and grain size analyzes using different measurement settings. The laser diffractometer used in this study is the Mastersizer 3000 from the Dutch-British company Malvern Panalytical. Based on the results of repeated measurements of the analyzed sample with known mineral and chemical composition, a standard operating procedure (SOP) for sample preparation and its analysis by laser diffraction was developed. The developed SOP was applied to other samples from the paleosol profile of the Kanfanar site. The results are presented in tables as quantiles and as volume percentages of each grain size fraction, and graphically as cumulative granulometric curves. The analyzed samples are classified from the standpoint of sedimentology, pedology, hydrogeology and engineering geology. This work was carried out within the framework of the project IP-2019-04-8054 of the Croatian Science Foundation WIANLab - Western Istrian Anticline as an ideal natural laboratory for the study of regional unconformities in carbonate rocks.

Keywords: laser diffraction, grain size analysis, loose geological materials, Cretaceous paleosol

Thesis contains: 75 pages, 27 tables, 38 figures, 1 appendice and 48 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Full Professor Marta Mileusnić, PhD

Co-supervisor: Michaela Hruškova Hasan, PhD

Technical support and assistance: Vinko Baranašić, MSc

Reviewers: Prof. Marta Mileusnić, PhD
Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD
Asst. Prof. Duje Smirčić, PhD

Date of defense: February 11, 2022.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORETSKE OSNOVE	2
2.1. Metode određivanja granulometrijskog sastava	3
2.1.1. Metode određivanja veličine zrna na terenu	4
2.1.1.1. Uspoređivanje sa standardiziranim uzorcima	4
2.1.1.2. Uporaba Müllerovog povećala	5
2.1.1.3. Terenske metode sijanja po Azmonu (1961)	5
2.1.1.4. Uporaba metode mjerenja brzine taloženja čestica	5
2.1.2. Laboratorijske metode određivanja veličine zrna	6
2.1.2.1. Granulometrijska analiza mjerenjem zrna	6
2.1.2.2. Granulometrijska analiza sijanjem	7
2.1.2.3. Sedimentacijska analiza	8
2.1.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	10
2.1.2.5. Sedigraf	11
2.1.2.6. Metoda područja električnog raspoznavanja (Coulterov princip)	11
2.1.2.7. Laserska difrakcija	11
2.2. Načini prikazivanja rezultata granulometrijskih analiza	16
2.3. Primjena granulometrijskih podataka u geologiji	18
2.3.1. <i>Primjena granulometrijskih podataka u sedimentologiji</i>	19
2.3.2. <i>Primjena granulometrijskih podataka u pedologiji</i>	20
2.3.3. <i>Primjena granulometrijskih podataka u hidrogeologiji</i>	21
2.3.4. <i>Primjena granulometrijskih podataka u inženjerskoj geologiji</i>	22
3. MATERIJALI I METODE	25
3.1. Materijali	25
3.1.1. <i>Fizikalno-kemijski parametri</i>	26
3.1.2. <i>Mineralni sastav</i>	26
3.1.3. <i>Kemijski sastav</i>	27
3.2. Metode	28
3.2.1. <i>Određivanje boje (prema Munsellu)</i>	29
3.2.2. <i>Postupak dobivanja reprezentativnog homogenog uzorka</i>	29
3.2.3. <i>Terensko određivanje teksture uzoraka tla rukom</i>	30
3.2.4. <i>Ispitivanje magnetičnosti uzoraka</i>	31
3.2.5. <i>Priprema uzoraka za granulometrijsku analizu</i>	31
3.2.6. <i>Granulometrijska analiza metodom laserske difrakcije instrumentom Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical)</i>	33

3.2.6.1. Postavke mjerenja instrumentom Mastersizer 3000	37
3.2.6.2. Postupak mjerenja instrumentom Mastersizer 3000	40
4. REZULTATI	46
4.1. Boja uzoraka (prema Munsellu)	46
4.2. Tekstura uzoraka određena rukom	46
4.3. Magnetičnost uzoraka	46
4.4. Rezultati granulometrijske analize metodom laserske difrakcije	46
4.4.1. Sedimentološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar	60
4.4.2. Pedološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar	61
4.4.3. Hidrogeološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar	61
4.4.4. Inženjerskogeološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar	62
5. RASPRAVA	63
5.1. Načini pripreme uzorka i uvjeti mjerenja	63
5.2. Klasifikacija uzoraka krednog paleotla sa stanovišta različitih geoloških disciplina	64
5.3. Evaluacija odabranog postupka pripreme uzoraka i granulometrijske analize laserskom difrakcijom	65
6. ZAKLJUČAK	68
7. LITERATURA	69
7.1. Elektonički izvori.....	72

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Atterbergova (1905) i Wentworthova (1922) ljestvica.....	3
Slika 2-2. Raspodjela najčešće korištenih granulometrijskih metoda u sklopu geoloških istraživanja.....	4
Slika 2-3. Metode određivanja veličine čestica i raspon njihovih mogućnosti (modificirano prema Li et al., 2019).....	12
Slika 2-4. Ilustracija građe mjernog dijela instrumenta koji određuje granulometrijski sastav metodom laserske difrakcije (modificirano prema Pharmaceutical networking, 2016).....	13
Slika 2-5. Razlika u kutu raspršenja svjetlosti kod čestica različitih veličina (modificirano prema Malvern Panalytical, 2020).....	13
Slika 2-6. Difrakcijska slika dobivena većom česticom (lijevo) i manjom česticom (desno) (Levoguer & Kippax, 2011).....	14
Slika 2-7. Usporedba Fraunhoferove i Mieove teorije (modificirano prema Pharmaceutical networking, 2016).....	15
Slika 2-8. Koncept ekvivalentnih sfera (modificirano prema Malvern Panalytical).....	16
Slika 2-9. Primjer histograma.....	17
Slika 2-10. Primjer krivulje učestalosti raspodjele veličine zrna.....	17
Slika 2-11. Primjer kumulativne granulometrijske krivulje.....	18
Slika 2-12. Klasifikacija sedimenata prema Trefethenu (1950) lijevo i prema Shepardu (1954) desno.....	19
Slika 2-13. Klasifikacija sedimenata prema Konti (1973).....	19
Slika 2-14. Trokutasti dijagram USDA teksturne klasifikacije tala (modificirano prema Soil Survey Staff, 1951 i Groenendyk et al., 2015).....	20
Slika 2-15. USCS klasifikacija tla (Kovačević & Jurić-Kaćunić, 2014).....	23
Slika 2-16. EN ISO klasifikacija tla (Kovačević et al., 2018).....	24
Slika 3-1. Kamenolom Kanfanar: Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija zastupljena zelenkasto-sivim glinama u paleookršanim podinskim stijenama; gornja slika prikazuje pogled s etaža gdje se u lijevom dijelu vidi erozijska diskordancija, a donja slika prikazuje panoramski snimak gornjoaptsko–gornjoalbske emerzije (Durn, 2020).....	25
Slika 3-2. Udio glavnih oksida u uzorcima paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić, 2021).....	27
Slika 3-3. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima (modificirano prema Ružičić, 2021).....	28

Slika 3-4. Koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić, 2021).....	28
Slika 3-5. Munsellov atlas boja (lijevo) i uzorak (desno).....	29
Slika 3-6. Raspodjela načina pripreme uzoraka za granulometrijsku analizu laserskom difrakcijom (lijevo) i raspodjela načina analize laserskim granulometrom (desno).....	32
Slika 3-7. Promjena boje uzorka dodavanjem 25%-tne otopine amonijaka (NH ₃).....	33
Slika 3-8. Uređaj Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, 2021).....	34
Slika 3-9. Građa instrumenta Mastersizer 3000 (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021).....	35
Slika 3-10. Nastavci Hydro EV (lijevo) i Hydro MV (desno).....	36
Slika 3-11. Početni zaslon Mastersizer 3000 Software-a.....	37
Slika 3-12. Skočni prozor za namještanje postavki na instrumentu Mastersizer 3000.....	37
Slika 3-13. Raspodjela postavki za mjerenje instrumentom Mastersizer 3000 (lijevo - izvorno, desno - prevedeno na hrvatski).....	38
Slika 3-14. Prozor „ <i>Manual Measurement</i> “.....	41
Slika 3-15. Dio instrumenta Mastersizer 3000 u kojemu se nalazi leća.....	41
Slika 3-16. Prozor „ <i>Record View</i> “.....	44
Slika 3-17. Prozor „ <i>Reports</i> “.....	44
Slika 3-18. Vertikalna alatna traka za uređivanje podataka.....	45
Slika 4-1. Kumulativne granulometrijske krivulje uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar...59	59
Slika 4-2. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar pomoću trokutastih dijagrama prema Trefethenu (1950) lijevo i prema Shepardu (1954) desno.....	60
Slika 4-3. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar pomoću trokutastog dijagrama USDA teksturne klasifikacije tala.....	61
Slika 5.1. Grafički prikaz razlika između rezultata laserske difrakcije i sedimentacijske (pipetne) metode (prosječni podatci za tla s ilovastom teksturom), modificirano prema Yudina et al., 2020.....	67

POPIS TABLICA:

Tablica 2-1. Promjeri čestica prema brzini padanja u vodi pri temperaturi od 20°C s visine od 10 cm (Müller, 1967).....	5
--	---

Tablica 2-2. Raspon vrijednosti hidrauličke vodljivosti za pojedine sedimente prema Domenico & Schwartz (1997), preuzeto iz Bačani (2006).....	22
Tablica 2-3. Opis tla prema graduiranosti (Kovačević et al., 2018).....	23
Tablica 3-1. Oznake uzoraka uzetih u kamenolomu Kanfanar.....	26
Tablica 3-2. Fizikalno-kemijske analize uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić & Rubinić, 2021).....	26
Tablica 3-3. Kvalitativni mineralni sastav uzoraka iz profila Kanfanar (Mileusnić, 2021).....	27
Tablica 3-4. Masa uzoraka prije sijanja i masa isčetvrtanih prosjeva.....	30
Tablica 3-5. Tablica za terensku odredbu teksture tla rukom (modificirano prema Thien, 1979).....	30
Tablica 3-6. Osnovne karakteristike instrumenta Mastersizer 3000 (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021).....	35
Tablica 3-7. Osnovne karakteristike jedinice Hydro EV (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021).....	36
Tablica 3-8. Postavke zadane instrumentu prije mjerenja.....	40
Tablica 4-1. Boja uzoraka prema Munsellovom atlasu boja.....	46
Tablica 4-2. Tekstura uzoraka određena rukom.....	46
Tablica 4-3. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani samo tresilicom.....	48
Tablica 4-4. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 10 minuta.....	49
Tablica 4-5. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 20 minuta.....	50
Tablica 4-6. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 30 minuta.....	51
Tablica 4-7. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 1 minutu.....	52
Tablica 4-8. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 3 minute.....	53
Tablica 4-9. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 5 minuta.....	54
Tablica 4-10. Prosjek rezultata za različite načine disperzije uzoraka.....	55
Tablica 4-11. Prosjek rezultata za različite načine disperzije za uzorke u kojima nije korišten antikoagulans.....	57

Tablica 4-12. Rezultati ponovljenog mjerenja prema odabranoj metodi pripreme i analize.....	58
Tablica 4-13. Granulometrijski sastav uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar.....	59
Tablica 4-14. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prema Trefethenu (1950) i prema Shepardu (1954).....	60
Tablica 4-15. Hidrauličke vodljivosti uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar izračunate prema Slichterovoj (1899) formuli.....	61
Tablica 4-16. Opis uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prema graduiranosti.....	62

POPIS PRILOGA:

Prilog 1. Prijedlog standardnog operativnog postupka (SOP) za pripremu uzoraka krednih paleotala i njihovo mjerenje laserskim granulometrom Mastersizer 3000.....	74
--	----

1. UVOD

Predmet istraživanja ovoga rada je granulometrijska analiza laserskom difrakcijom. Cilj istraživanja je utvrditi postupak pripreme uzorka te uvjeta mjerenja laserskim difraktometrom na primjeru analize donjokrednog paleotla iz kamenoloma Kanfanar u Istri.

Diplomski rad obuhvaća kabinetski i laboratorijski rad. Kabinetski rad odnosio se na prikupljanje i proučavanje literature, planiranje metodologije laboratorijskog rada (određivanje pripreme uzoraka, postavki instrumentalne analize), te pisanje rada na temelju literature i podataka dobivenih istraživanjem u laboratoriju.

Laboratorijski rad uključivao je pripremu uzoraka za mjerenje te samo mjerenje pomoću laserskog granulometra. Proveden je u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Prilikom ispitivanja korišteni su sitnozrnati uzorci paleotla 2. emerzijske faze gornjoaptsko–gornjoalbske emerzije iz kamenoloma Kanfanar u Istri, od ranije poznatog kemijskog i mineralnog sastava. Laserski granulometar korišten pri izradi ovoga rada je Mastersizer 3000 nizozemsko-britanske tvrtke Malvern Panalytical nabavljen u sklopu projekta „VIRTULAB - integrirani laboratorij za primarne i sekundarne sirovine“.

U teoretskom dijelu diplomskog rada opisana je metoda laserske granulometrije kao i važnost rezultata granulometrijske analize za različite geološke discipline, dok je u eksperimentalnom dijelu rada opisana razrada standardnog operativnog postupka pripreme uzorka krednog paleotla i njegova analiza laserskom difrakcijom.

Ovaj diplomski rad može poslužiti kao početna točka za daljnji razvoj standardnog operativnog postupka mjerenja sličnih materijala.

Ovaj rad izrađen je u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2019-04-8054 **WIANLab** - *Zapadnoistarska antikinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama* i to u okviru istraživanja gornjoaptsko–gornjoalbske emerzije.

2. TEORETSKE OSNOVE

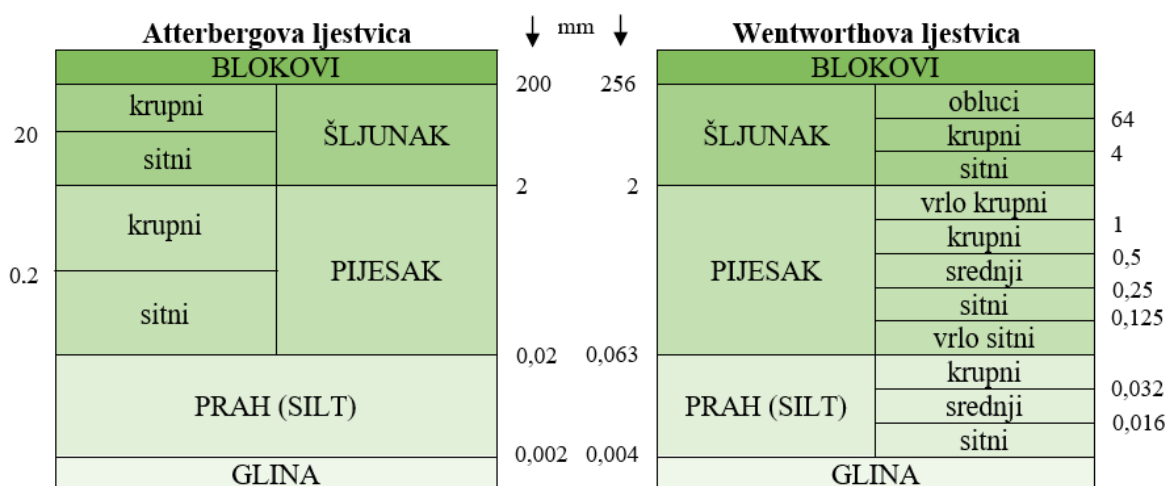
Sve su tvari građene od čestica koje imaju određena fizikalna i kemijska svojstva poput veličine, oblika, volumena, mase i gustoće. Čestice variraju u veličinama, od subatomske, mikroskopske, sve do makroskopske veličine. Dvije su velike znanstvene grane koje se bave čvrstim česticama i njihovom karakterizacijom. Jedna od njih je tehnologija prašaka koja je uglavnom vezana uz kemijsku industriju, farmaciju, biomedicinu, prehrambenu industriju, vojna istraživanja, industriju boja i keramike. Druga grana, koja proučava čvrste čestice, je znanost o Zemlji (geologija) koja uključuje proučavanje prirodnih naslaga šljunka, pijeska, prahova i glina. Pritom interes nije samo u opisivanju različitih naslaga sedimenta, već i u utvrđivanju njihova podrijetla. To područje istraživanja usko je vezano uz naftnu i rudarsku industriju, građevinarstvo, poljoprivredu, ekologiju, šumarstvo pa čak i svemirske programe (Syvitski, 1991).

Veličina čestica i raspodjela veličine čestica, odnosno granulometrijski sastav (lat. *granulum*: zrnce), imaju izravan utjecaj na svojstva i ponašanje materijala. Tekstura, poroznost, viskoznost, stabilnost u suspenziji, brzina otapanja i brzina kemijske reakcije su svojstva direktno povezana s veličinom čestica. Veličina čestica određuje nijansu boje i sjaj, okus (npr. kakao u prahu), brzinu apsorpcije lijekova, čvrstoću i trajnost betona i druga svojstva važna u raznim industrijama (HORIBA Scientific, 2016). Iz tog je razloga određivanje veličine čestica i raspodjele veličine čestica sastavni dio klasifikacije, praćenja svojstava te u konačnici kontrole kvalitete materijala.

U geologiji veličina čestica povezuje podrijetlo i povijest materijala. Dinamički uvjeti transporta i taloženja čestica sedimentnih stijena obično se zaključuju na temelju veličine zrna. Granulometrijski sastav koristan je za procjenu ponašanja zrnatog materijala pod djelovanjem fluidnih ili gravitacijskih sila. Koristi se za procjenu stabilnosti terena, ekonomske korisnosti rasutih materijala i drugo (Syvitski, 1991). Raspodjela veličine čestica koristi se i za opis geoloških procesa, na primjer sedimentacije, fragmentacije stijena i stvaranje tala (Storti & Balsamo, 2010). Dakle, granulometrijski sastav jedan je od temeljnih okolišnih čimbenika koji kontroliraju eroziju na površini, transport u atmosferi i vodenim tijelima te taloženje čestica sedimenata (Switzer, 2013).

U geologiji postoje četiri osnovne skupine veličine zrna: šljunak, pijesak, prah (silt) i glina. Postoje različite ljestvice koje prikazuju granice među pojedinim skupinama, a najčešće su korištene Atterbergova (1905) i Wentworthova (1922) ljestvica (slika 2-1). Atterbergova

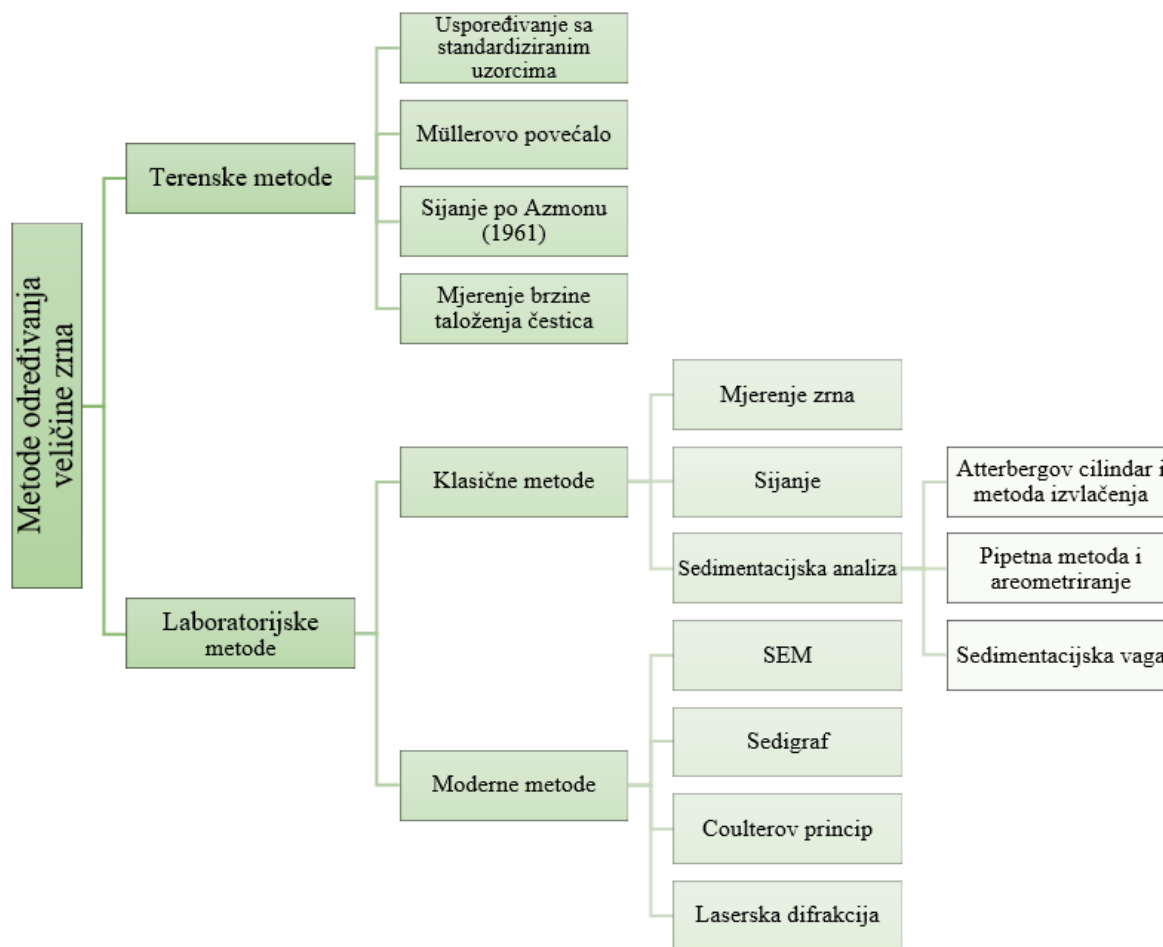
ljestvica je geometrijska, decimalna i ciklična te se najčešće upotrebljava u geotehnici, građevinarstvu, hidrogeologiji i inženjerskoj geologiji. Wentworthova ljestvica je geometrijska i logaritamska na bazi broja 2 pa je praktičnija za grafičko prikazivanje te se upotrebljava u sedimentologiji i petrologiji (Tišljár, 1994). Materijali u prirodi pretežito nisu građeni samo od jedne komponentne, već se sastoje od čestica različitih veličina. Upravo iz tog razloga određuje se raspodjela veličine čestica, odnosno granulometrijski sastav.



Slika 2-1. Atterbergova (1905) i Wentworthova (1922) ljestvica

2.1. Metode određivanja granulometrijskog sastava

Zbog važnosti veličine čestica i granulometrijskog sastava materijala, znanstvenici su osmislili razne metode za određivanje istih pa danas postoji značajan broj granulometrijskih metoda. Neke se mogu primijeniti već na terenu, no većina je osmišljena za detaljniju analizu u laboratoriju (Tišljár, 1994., 2004). Slika 2-2 prikazuje najčešće korištene metode u sklopu geoloških istraživanja. Prije granulometrijske analize važno je definirati predmet istraživanja: veličina prirodnih čestica (peleti, agregati, flokule i aglomerati) ili veličina individualnih zrna unutar prirodnih paketa zrna (Syvitski, 1991). Iako je raspodjela veličine individualnih zrna važna za određena kemijska i fizička svojstva tla, drugi relevantni procesi poput erozije tla i prijenosa sedimenata kopnenim tokom, ovise o raspodjeli veličine agregata tla (Di Stefano et al., 2010). To treba uzeti u obzir prilikom pripreme uzoraka i odabira metode.



Slika 2-2. Raspodjela najčešće korištenih granulometrijskih metoda u sklopu geoloških istraživanja

2.1.1. Metode određivanja veličine zrna na terenu

Opći granulometrijski sastav (udio šljunka, pijeska, praha i gline) može se odrediti već na terenu. U terenske metode spadaju: uspoređivanje sa standardiziranim uzorcima, Müllerovo povećalo, sijanje po Azmonu (1961) i mjerenje brzine taloženja čestica. Opis ovih metoda preuzet je od Tišljar, 1994., 2004.

2.1.1.1. Uspoređivanje sa standardiziranim uzorcima

U ovoj metodi, istraživani uzorak uspoređuje se sa standardiziranim uzorcima poznatih dimenzija zrna. Standardizirani uzorci dobivaju se laboratorijskim sijanjem. Ispitivani uzorak se na terenu stavlja u prozirnu menzuru i uspoređuje sa standardiziranim uzorcima različitih veličina. Kada se pronađe po dimenzijama najbliži standardizirani uzorak, zapisuje se koju frakciju zrna sadrži te se ispitivanom uzorku daje naziv prema tom standardiziranom uzorku.

2.1.1.2. Uporaba Müllerovog povećala

Müllerovo povećalo sadrži tri posebno konstruirane leće s različitim stupnjevima povećanja i pripadajućim ljestvicama za mjerenje te se njime mogu prilično točno izmjeriti veličine zrna, odnosno dimenzije u području od 20 μm do 20 mm.

2.1.1.3. Terenske metode sijanja po Azmonu (1961)

Za ovu metodu potreban je komplet malih sita promjera od 5 do 10 cm. Kroz 3 do 5 sita odgovarajućeg promjera rupica prosije se ispitivani uzorak. Prosjev, odnosno prosijana frakcija koja je prošla kroz sito najmanjeg promjera rupica uspe se u menzuru te se očitava njezin volumen. Zatim se isti postupak ponavlja i za svaku frakciju koja je ostala na pojedinom situ (nadodavanjem u menzuru), redom od najsitnijeg do najkrupnijeg sita. Udio, odnosno volumni postotak pojedine frakcije izračuna se iz odnosa volumena svake pojedine frakcije prema ukupnom volumenu svih frakcija.

2.1.1.4. Uporaba metode mjerenja brzine taloženja čestica

Za ovu metodu je osim menzure potrebna i štoperica te tablica (Tablica 2-1) s podatcima o brzinama padanja čestica u vodi s visine od 10 cm (Müller, 1967).

Tablica 2-1. Promjeri čestica prema brzini padanja u vodi pri temperaturi od 20°C s visine od 10 cm (Müller, 1967)

$t =$ VRIJEME TALOŽENJA	d – PROMJER TALOŽENIH ČESTICA
1,5 min.	-
5,0 min.	20,0 μm
15,0 min.	11,2 μm
50,0 min.	35,0 μm
150,0 min. (2 sata 30 min.)	3,5 μm
480,0 min. (8 sati)	2,0 μm

U menzuru s označenom visinom od 10 cm uspe se nekoliko grama uzorka koji je prethodno suspendiran u vodi, jako se promućka te se ostavi kako bi došlo do taloženja koje se prati uz mjerenje vremena t . Veličina čestica d očitava se prema vremenima t navedenima u tablici. Istaložene čestice imaju veće dimenzije od vrijednosti d iz tablice jer su one prešle put od 10 cm, odnosno istaložile su se na dno menzure, a manje čestice su još ostale u suspenziji.

2.1.2. Laboratorijske metode određivanja veličine zrna

Klasične laboratorijske metode temelje se na prosijavanju za veće frakcije i na brzini taloženja za sitne frakcije. Ove metode su dugotrajne, podložne ljudskoj pogrešci i uglavnom je potrebna veća količina uzorka za analizu. Stoga je uvijek cilj pronaći bržu i jednostavniju metodu koja nudi visoku točnost u kratkom vremenu (Kun et al., 2013). Zato se sve češće primjenjuju moderne metode koje štede vrijeme, pokrivaju široki raspon veličina čestica, zahtijevaju malu količinu uzorka te postoji manja mogućnost za ljudsku pogrešku (Beuselink et al., 1998). Najčešće korištene klasične metode (slika 2-2) određivanja veličine zrna su: mjerenje zrna, sijanje i sedimentacijska analiza. Najčešće korištene moderne metode su: skenirajuća elektronska mikroskopija, sedigraf, Coulterov princip te laserska difrakcija. Svaka metoda ima određene prednosti i nedostatke, a izbor najprikladnije metode ovisi o vrsti i raspoloživoj količini uzorka, veličini zrna te stupnju i načinu njihove litifikacije (Tišljar, 1994., 2004). Priprema uzorka za analizu ovisi o metodi koja će biti korištena, vrsti uzorka te o namjeni istraživanja (veličina agregata ili individualnih zrna).

2.1.2.1. Granulometrijska analiza mjerenjem zrna

Ova metoda podrazumijeva *izravna mjerenja* veličine zrna i *mjerenja mikroskopom*.

Izravna mjerenja se rade samo kada nije moguće primijeniti neku drugu metodu (npr. sijanje, ako su zrna veća od promjera rupica na situ), ako je onemogućena dezintegracija čvrsto vezane stijene, ako je količina uzorka premala pa se ne može odvojiti poseban dio za granulometrijsku analizu te ako je dostupan samo mikroskopski izbrusak. Zrna se mjere ravnalom, milimetarskom trakom ili pomičnim mjerilom. Na više od 300 zrna mjeri se najveći promjer.

Mikroskopsko mjerenje ne daje najpreciznije rezultate. Veličine zrna mjere se na slučajnim presjecima koji najčešće nisu najveći, no pri dovoljnom broju mjerenja ova metoda daje prilično pouzdane podatke. Tri su osnovne metode mjerenja veličine zrna u mikroskopskim izbruscima: linijsko mjerenje, mjerenje statističkih promjera i planimetriranje površine zrna.

Obično linijsko mjerenje ne ovisi o orijentaciji izbruska. Mjeri se najmanje 300 pojedinačnih zrna u jednom dijelu izbruska. Svakom se zrnu izmjeri najveći promjer, odnosno dužina a , te srednji promjer, odnosno širina b . Iz tih podataka se računa aritmetička sredina veličine zrna, odnosno promjer zrna d :

$$d = \frac{a+b}{2} \quad (2-1).$$

Za razliku od običnog linijskog mjerenja, mjerenje statističkih promjera strogo ovisi o orijentaciji izbruska jer će se pri dovoljnom broju zrna mjerenih uvijek na isti način (pri stalnoj orijentaciji izbruska) dobiti statistička vrijednost njihovih veličina.

Za planimetriranje površine zrna potreban je mikroskop s posebnim mrežastim ili točkastim okularom u kojemu svaki kvadrat mreže ili točkica predstavlja točno određenu površinu s obzirom na povećanje. Za svako od najmanje 300 mjerenih zrna, u određenom dijelu izbruska, brojanjem točkica ili kvadrata unutar konture zrna odredi se planimetrirana površina zrna A_p . Iz dobivene vrijednosti izračunavaju se pripadajući promjeri zrna kao polumjeri kruga iste površine:

$$dp = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}} \quad (2-2).$$

Vrijednosti izmjerenih promjera dobivene mikroskopskim mjerenjem, bilo kojom od triju navedenih metoda, svrstavaju se u prethodno odabrane frakcije te se iz odnosa broja zrna svake pojedine frakcije i ukupnog broja mjerenih zrna izračunava postotak zrna za svaku pojedinu frakciju (Tišljar, 1994., 2004).

2.1.2.2. *Granulometrijska analiza sijanem*

Sijanje je jedna od najjednostavnijih i najbržih metoda analize veličine čestice. Može se izvoditi na suhim uzorcima, ali češće se izvodi mokro sijanje. Princip ove metode temelji se na izdvajanju prema veličini. Uzorak prolazi nizom sita različitih mreža (svako sljedeće sito ima mrežu manjeg otvora). Čestice veće od otvora na situ zaostaju, a one manje prolazi kroz njega. Ostatak koji prođe kroz sva sita naziva se prosjev. Korištenjem više sita, odnosno serije strogo standardiziranih sita različitih dimenzija otvora, dobiva se više frakcija čestica ispitivanog materijala. Frakcija čestica je onaj dio uzorka koji ostaje između dvaju susjednih sita te je definirana dimenzijama otvora gornjeg i donjeg sita. Sita mogu biti rupičasta, pletena ili laboratorijska sita i mikrosita, a odabir ovisi o rasponu veličina zrna uzorka. Nakon pripreme uzorka i odabira odgovarajućeg niza sita, ona se postavljaju na tresilicu tako da na dnu bude sito s najmanjim promjerom otvora, a zatim se na njega postavljaju redom sita sve većih promjera otvora. Kada prosijavanje za najkrupnije sito završi, ono se skida s vrha te se materijal s njega važe. Isti postupak ponavlja se za sva sljedeća sita kao i za prosjev koji je prošao kroz posljednje sito s najmanjim promjerom otvora. Iz odnosa ukupne mase uzorka i masa pojedinih frakcija izračunava se kumulativni postotak prolaza kroz sito (Tišljar, 1994., 2004). Moguće pogreške prilikom korištenja ove metode nastaju ukoliko

pripremom uzorka nije uspostavljena potpuna disperzija u čvrstom stanju, ukoliko postoji nejednolikost žičanog tkanja, zbog nepravilnog orijentiranja čestica te nepravilnog uzorkovanja.

2.1.2.3. Sedimentacijska analiza

Sedimentacijska analiza je određivanje veličina zrna na temelju brzine padanja čestica u viskoznoj sredini i temelji se na Stokesovu zakonu. Brzina sedimentacije ovisi o veličini i gustoći čestica (Kun et al., 2013). Gušće čestice tonu brže od čestica manje gustoće kada su suspendirane u tekućini. Stokesov zakon polazi od pretpostavki koje ne mogu u potpunosti biti zadovoljene što dovodi do pogrešaka u sedimentacijskoj analizi. Prema tim osnovnim pretpostavkama čestice su krute, sferične, glatke i sličnih gustoća, a suspenzija je idealna, odnosno ne dolazi do interakcije čestica (Di Stefano et al., 2010).

Formula Stokesovog zakona izvedena je na sljedeći način: kada se uravnoteže gravitacijske sile koje uzrokuju padanje čestica (sedimentaciju) te sile uzgona i sile trenja koje pružaju otpor sedimentaciji, čestica polumjera d_p počne sedimentirati konstantnom brzinom. Nakon određenog vremena ta čestica padne na odgovarajuću dubinu H , a iznad nje se nalaze samo čestice manje veličine. Polumjer čestice d_p u metrima prema Stokesovom zakonu dobiva se iz formule:

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

pri čemu je r_p polumjer čestice u metrima, η dinamički viskozitet vode koji iznosi približno $1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s [kg/(m·s)], H dubina u metrima, ρ_p gustoća uzorka, a ρ_l gustoća otapala (vode) u kg/m³, a je ubrzanje u gravitacijskom polju Zemlje ($9,81 \text{ m/s}^2$) i t je vrijeme od početka sedimentacije u sekundama (UCL Department of Geography).

Postoji više metoda sedimentacijske analize kao što su: *sedimentacija u Atterbergovom cilindru* i *metoda izvlačenja, pipetna metoda* i *metoda areometriranja* te *sedimentacijska analiza sedimentacijskom vagom*.

Za razliku od drugih metoda, *sedimentacijska analiza u Atterbergovom cilindru* i *metoda izvlačenja* omogućavaju potpuno izdvajanje pojedine frakcije. *Sedimentacijska analiza u Atterbergovom* (staklenom) *cilindru* izvodi se tako da se pripremljeni uzorak, odnosno suspenzija, ulije u Atterbergov cilindar kojeg se potom začepi i okrene vodoravno tako da sifon, koji se nalazi nekoliko centimetara iznad dna, bude okrenut prema gore. Cilindar se

zatim protrese, vrati u vertikalni položaj i odčepi. Vrijeme početka sedimentacije čestica se zabilježi, a razina suspenzije mora biti na točno određenoj visini od 10, 15 ili 20 cm. Obzirom na to da su vremena sedimentacije t za pojedinu frakciju unaprijed izračunata, nakon isteka vremena potrebnog za sedimentaciju čestice odgovarajućeg promjera d do razine sifona, suspenzija čestica manjih od d se ispusti kroz sifon u veliku posudu. Obzirom na to da na početku sedimentacije nisu sve čestice promjera manjeg od d bile na istoj visini, već su neke bile niže pa su se istaložile na dno (ispod sifona), postupak se za isto vrijeme t ponavlja sve dok iznad sifona ne ostane čista voda, obzirom na to da se prvo izdvajaju najsitnije frakcije. Postupak se ponavlja na isti način za svaku slijedeću, krupniju frakciju. Glavni nedostatak ove metode je taj što dugo traje, oko mjesec dana.

Metoda izvlačenja slična je analizi Atterbergovim cilindrom, samo se, umjesto sifona, za ispuštanje vode i čestica koristi staklena cijev oblika obrnutog slova U te veće posude i veće količine tekućine čime se dobiva i veća odvaga uzorka.

Kod *pipetne metode* se uzorci pipetom uzimaju s iste dubine suspenzije u različitim vremenskim razmacima te se određuje promjena koncentracije suspenzije. Pritom se koristi posebna pipeta čiji je donji dio okruglast, a otvori za uvlačenje tekućine nalaze se sa strane kako bi se osiguralo povlačenje čestica s definirane dubine. Koncentracija suspenzije ovisi o brzini taloženja, a što su čestice veće, brže će se spustiti ispod razine pa će pri svakom novom pipetiranju nakon isteka vremena t koncentracija suspenzije biti manja za iznos čestica koje su se spustile ispod visine pipetiranja.

Areometriranje se također temelji na promatranju promjene gustoće suspenzije uslijed sedimentacije. Podatci se dobivaju mjerenjem gustoće pomoću areometra (zataljene kalibrirane staklene cijevi s utegom i ljestvicom na kojoj se očitava gustoća). Kada je suspenzija manje gustoće areometar tone, a kada je suspenzija veće gustoće areometar je istisnut (zaron je mali). Udjeli sedimentiranih čestica dobivaju se mjerenjima promjena gustoće suspenzije u točno određenim vremenskim razmacima t potrebnima da bi se istaložile čestice odgovarajućeg promjera d .

Sedimentacijska vaga je instrument za mjerenje brzine sedimentacije. Vaga ima dva kraka od kojih je jedan izveden kao kružna posudica koja unutar cilindra visi na metalnoj šipci i uronjena je u suspenziju na dubini, odnosno visini padanja h od 20 cm. Drugi krak vage predstavlja optičko-elektronski sustav s elektromotorom i automatskim pisačem čija se brzina kretanja (vrijeme t) može prilagođavati. Taj sustav konstruiran je tako da se, za svako

povećanje od 0,002 g istaloženog uzorka na kružnoj posudici, krak vage nagne toliko da se tanka zraka svjetlosti koja pada na staklenu prizmu kroz tanki prorez reflektira na fotočeliju. Tim fotoelektričnim efektom nastaje struja koja potakne uključivanje motora i pomicanje pisača za jedan pomak udesno. Papir se neprestano kreće istom brzinom u okomitom smjeru pa pisač ispisuje krivulju iz koje se, s obzirom na vrijeme t i visinu padanja h , izračunava promjer i količina istaloženih čestica (Tišljarić, 1994., 2004).

2.1.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) precizna je metoda proučavanja mikroskopskih struktura površine materijala. Bolji skenirajući elektronski mikroskopi mogu imati razlučivost manju od 1 nm (Hegel et al., 2014).

U SEM-u snop elektrona sustavno prelazi površinu uzorka. Elektroni ubrzavaju iz izvora elektrona i usmjeravaju se kroz više elektromagnetskih leća i otvora prije nego što dođu do uzorka. Kada stupe u interakciju s površinom uzorka, elektroni proizvode različite signale odstupajući od svog izvornog smjera, a detektor detektira elektrone. Neki od elektrona koji udare u površinu uzorka ponovno se raspršuju pa te (novoraspršene) elektrone detektira poseban detektor. Tako se dobivaju informacije o raspodjeli različitih elemenata u uzorku, jer se elektroni više raspršuju od težih elemenata što se manifestira razlikom u kontrastu između različitih dijelova uzorka. Snop elektrona također oslobađa sekundarne elektrone iz uzorka koji se odvajaju i raspršuju s njegove površine. Samo takvi sekundarni elektroni koji su vrlo blizu površini mogu se osloboditi i biti detektirani detektorom sekundarnih elektrona. Signal raspršenih elektrona je jači i svjetliji kada se uzorak nalazi blizu detektora. Stoga se razlike u topografiji površine jasno pojavljuju na konačnoj slici uzorka. Detektori su spojeni na računalo koje pretvara informacije u sliku (Measurlabs).

Određivanje raspodjele veličina čestica mikroskopiranjem je analiza 2D slike iz SEM-a u smislu opisa oblika i veličine čestica. Za karakterizaciju veličine čestica potrebno je obraditi odgovarajući broj SEM slika korištenjem odgovarajućeg softvera. Određivanje raspodjele veličine čestica slično je klasičnoj metodi granulometrijske analize mikroskopskim mjerenjem zrna (poglavlje 2.1.2.1). Prednosti ove metode su širok raspon razlučivosti i to što ne pretpostavlja sferični oblik čestica kao većina metoda, već na slici dobivenoj ovakvim mikroskopom možemo vidjeti pravi, nepravilni oblik čestice. Nedostatci ove metode su: analiza samo dijela uzorka (nekoliko stotina čestica) za predstavljanje cijelog uzorka, uporaba 2D projicirane slike 3D čestice te dugo vrijeme analize (Hegel et al., 2014).

2.1.2.5. Sedigraf

Sedigraf je uređaj za određivanje distribucije čestica u suspenziji na temelju gravitacijske sedimentacije i apsorpcije rendgenskih zraka niskih energija. Ova metoda se također temelji na Stokesovom zakonu.

Prvo se izmjeri maksimalni intenzitet zračenja koji prođe kroz tekući medij bez unosa uzorka (referentna vrijednost). Slijedi mjerenje uzorka uz konstantan protok suspenzije te se intenzitet detektiranog zračenja smanjuje na minimalnu vrijednost. Nakon toga se prekine protok i u mjernoj ćeliji dolazi do taloženja čestica. Smanjivanjem gustoće suspenzije povećava se intenzitet zračenja s vremenom. Instrument mjeri promjene intenziteta zračenja te ih direktno pretvara u kumulativnu granulometrijsku krivulju (UCL Department of Geography).

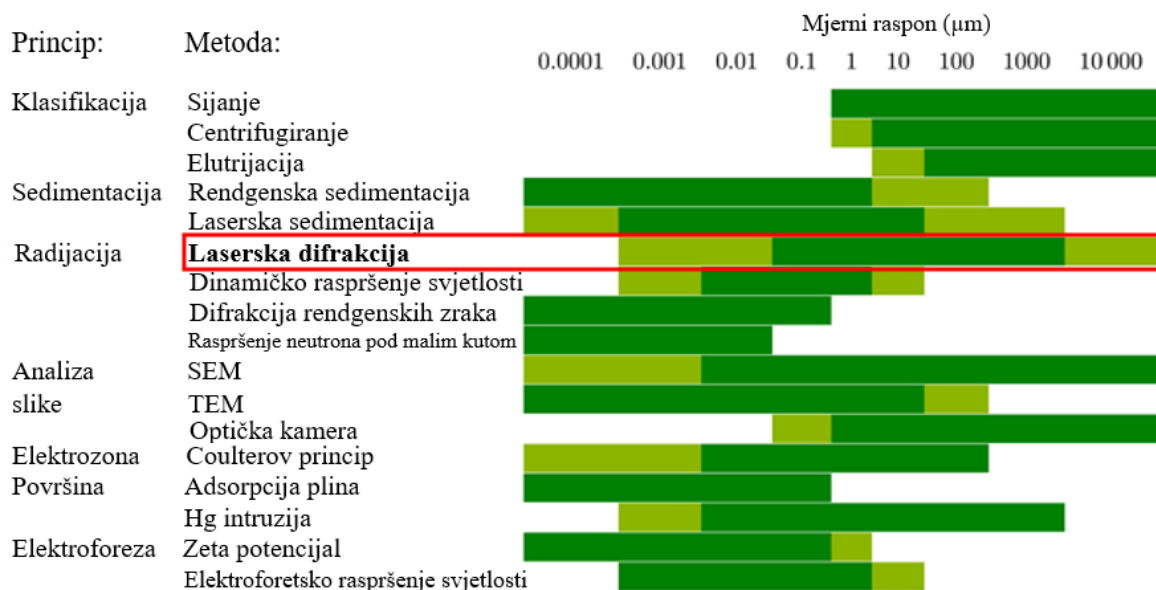
2.1.2.6. Metoda područja električnog raspoznavanja (Coulterov princip)

Metoda područja električnog raspoznavanja ili Coulterov princip primjenjuje se za određivanje broja i veličine čestica suspendiranih u elektrolitu na temelju impedancije. Elektrolit i čestice putuju kroz otvor (mjerno područje) koji ima po jednu elektrodu na svakoj strani. Kako bi se osigurao prolaz pojedinačnih čestica (jedna po jedna) kroz otvor, koriste se uzorci s malim koncentracijama čestica. Prolazeći kroz otvor, čestica uzrokuje promjenu impedancije između elektroda istiskujući ekvivalentni volumen elektrolita te stvara impulse. Amplitude takvih impulsa vodljivosti proporcionalne su volumenu čestica. Nakon što se impulsi izbroje i odredi im se visina, određuje se raspodjela veličine volumena čestica. Prednost ove metode je to što je neovisna o obliku, boji i gustoći čestica (Huseynova, 2018).

2.1.2.7. Laserska difrakcija

Metoda laserske difrakcije daje raspodjelu veličine čestica mjerenjem kutne varijacije u intenzitetu svjetlosti detektirane nakon raspršenja laserske zrake na česticama suspenzije. Pritom čestice određene veličine difraktiraju svjetlost pod određenim kutom i to tako da je kut difrakcije obrnuto proporcionalan veličini čestice. Uređaj za mjerenje može biti opremljen jedinicom za mjerenje raspodjele veličine čestica suhih praškastih uzoraka u struji zraka i/ili jedinicom za mokro mjerenje u odgovarajućem disperznom sredstvu. Metoda je pogodna za vrlo precizno određivanje veličine u rasponu od 0,02 μm do 2000 μm (Brummer, 2008), što je široko područje u usporedbi s većinom drugih metoda kako je prikazano slikom 2-3. Raspon mogućnosti pojedinih metoda proširuje se međusobnim kombiniranjem.

Na slici 2-3, standardni raspon odgovara tamnije zelenim područjima, dok je prošireni raspon obojen svjetlije zelenom bojom.

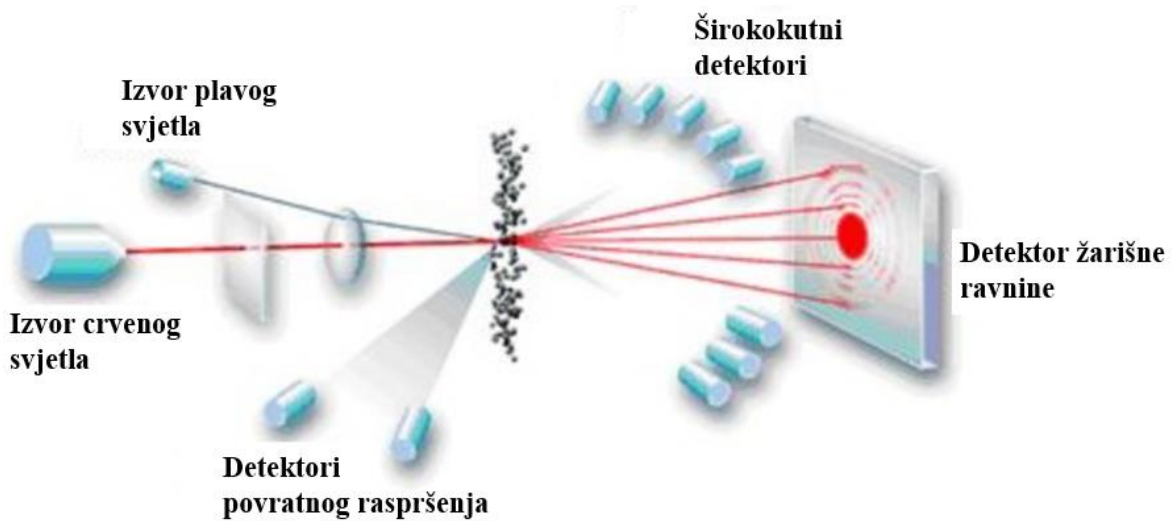


Slika 2-3. Metode određivanja veličine čestica i raspon njihovih mogućnosti (modificirano prema Li et al., 2019)

Osim što pokriva širok raspon veličina zrna, ova metoda zahtjeva malu količinu uzorka za analizu koja traje svega 5-10 minuta, pa je pogodna za brzu i točnu analizu velikog broja uzoraka i to uz visoku ponovljivost (Di Stefano et al., 2010). Prednosti laserske difrakcije u odnosu na druge metode su očite: brzina analize, fleksibilnost primjene, jednostavnost korištenja, sposobnost mjerenja čestica nano, mikro i makro veličina, suspenzija i emulzija u roku od nekoliko minuta (HORIBA Scientific, 2016). Glavni nedostatak ove metode je visoka cijena instrumenata.

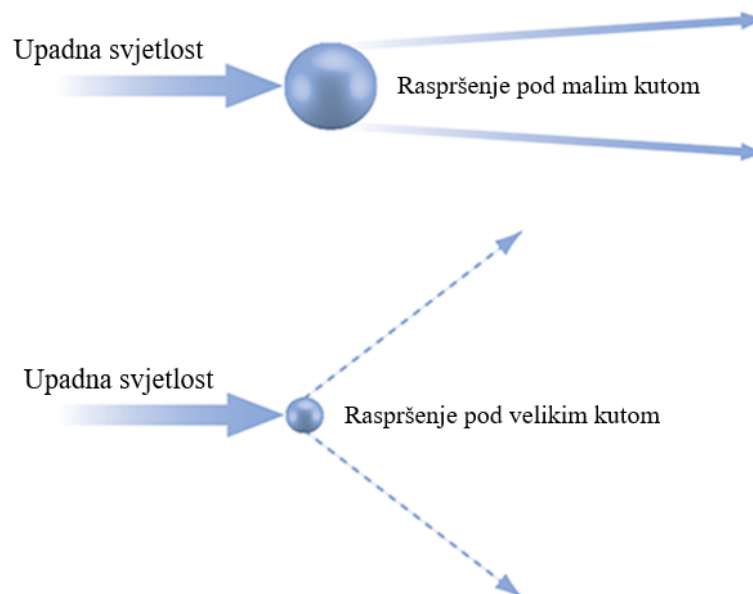
Instrument za određivanje granulometrijskog sastava metodom laserske difrakcije sastoji se od izvora svjetlosti, jedinice za disperziju uzorka, niza kvalitetnih fotodioda (detektora) za detekciju raspršene svjetlosti u širokom rasponu kutova (slika 2-4) te softvera i algoritama. Izvori svjetlosti su laser i diode (eng. *light emitting diodes*, LED). Dva izvora svjetlosti koriste se kako bi se povećao raspon, pa su tako LED diode manje valne duljine (izvor plave svjetlosti) pogodne za detekciju manjih čestica, a izvor veće valne duljine (crveni laser) pogodan je za veće čestice. Uzorak se raspršuje u tekućini i pumpa do detektorskog niza ili se do njega prenosi u struji zraka. Za suhu analizu, zrak odvaja aglomerate i raspršuje uzorak prije analize, a vakuumska pumpa pak vuče čestice kroz ćeliju (Li et al., 2019). Za mokru analizu je uzorak suspendiran u vodi uz stalno miješanje, te kontinuirano pumpan kroz

mjernu ćeliju. Fotodiode imaju primarnu funkciju u ovakvom instrumentu, a to je da zabilježe kut i intenzitet raspršene svjetlosti (HORIBA Scientific, 2016).



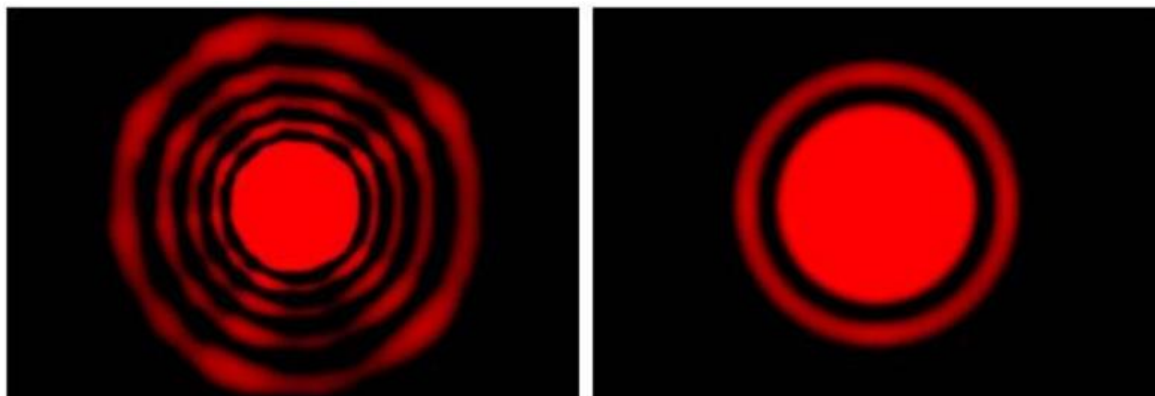
Slika 2-4. Ilustracija građe mjernog dijela instrumenta koji određuje granulometrijski sastav metodom laserske difrakcije (modificirano prema Pharmaceutical networking, 2016)

Podatke obrađuje algoritam koji se, iako složen, svodi na sljedeću osnovnu činjenicu: velike čestice rezultiraju visokim intenzitetom raspršenja svjetlosti pod relativno malim kutovima u odnosu na lasersku zraku, dok manje čestice proizvode signal nižeg intenziteta pod znatno većim kutovima (Levoguier & Kippax, 2011), kako je prikazano na slici 2-5. Upravo na toj činjenici temelji se cijela metoda.



Slika 2-5. Razlika u kutu raspršenja svjetlosti kod čestica različitih veličina (modificirano prema Malvern Panalytical, 2020)

Dakle, skup čestica proizvest će uzorak raspršene svjetlosti definiran intenzitetom i kutom raspršenja (slika 2-6) koji se može pretvoriti u rezultat raspodjele veličine čestica (HORIBA Scientific, 2016).



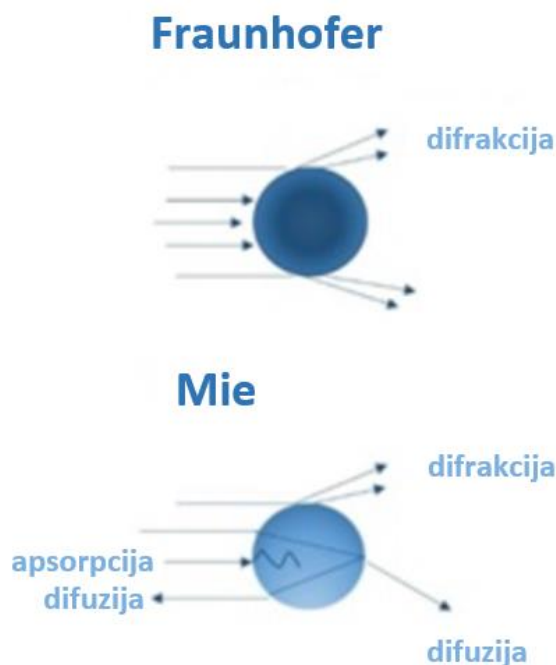
Slika 2-6. Difrakcijska slika dobivena većom česticom (lijevo) i manjom česticom (desno) (Levoguer & Kippax, 2011)

Algoritam se sastoji od optičkog modela s matematičkim transformacijama neophodnim za dobivanje podataka o veličini čestica iz raspršene svjetlosti. Međutim, nisu svi optički modeli jednako konstruirani. Dva najpoznatija optička modela su Fraunhoferova teorija (aproksimacija) i Mieova teorija raspršenja (HORIBA Scientific, 2016).

Kako bi pojednostavila izračun, Fraunhoferova teorija pretpostavlja da je laserska zraka paralelna, a detektor na vrlo velikoj udaljenosti u usporedbi s veličinom čestice (Di Stefano et al., 2010). Osim toga, ova teorija pretpostavlja da su čestice sfernične, neprozirne, da ekvivalentno raspršuju svjetlost pri većim kutovima kao pri manjim te da imaju drugačiju interakciju sa svjetlošću od okolnog medija u kojemu se nalaze (HORIBA Scientific, 2016). Prema ovoj teoriji interakcijom zračenja nastaje difrakcija, ali ne i refrakcija i apsorpcija (slika 2-7). Zato Fraunhoferova teorija postaje neprimjenjiva kada je promjer čestica blizu valne duljine izvora jer refrakcija u tom rasponu veličina postaje osjetna. Ova okolnost mogla bi objasniti zašto je detekcija gline često problematična za laserska mjerenja veličine zrna (Di Stefano et al., 2010).

Mieova teorija raspršenja nadilazi ova ograničenja. Gustav Mie razvio je rješenje Maxwellovih elektromagnetskih jednadžbi raspršenja što nadmašuje Fraunhoferovu aproksimaciju. Mieova teorija uključuje osjetljivost na manje čestice (širokokutno raspršivanje) i širok raspon neprozirnosti uzorka tj. apsorpciju svjetlosti (slika 2-7). U obzir je uzeta i svjetlost koja se lomi kroz česticu (sekundarno raspršenje), što omogućuje precizno mjerenje i u slučajevima značajne transparentnosti. Korisnik za izračune treba unijeti indeks

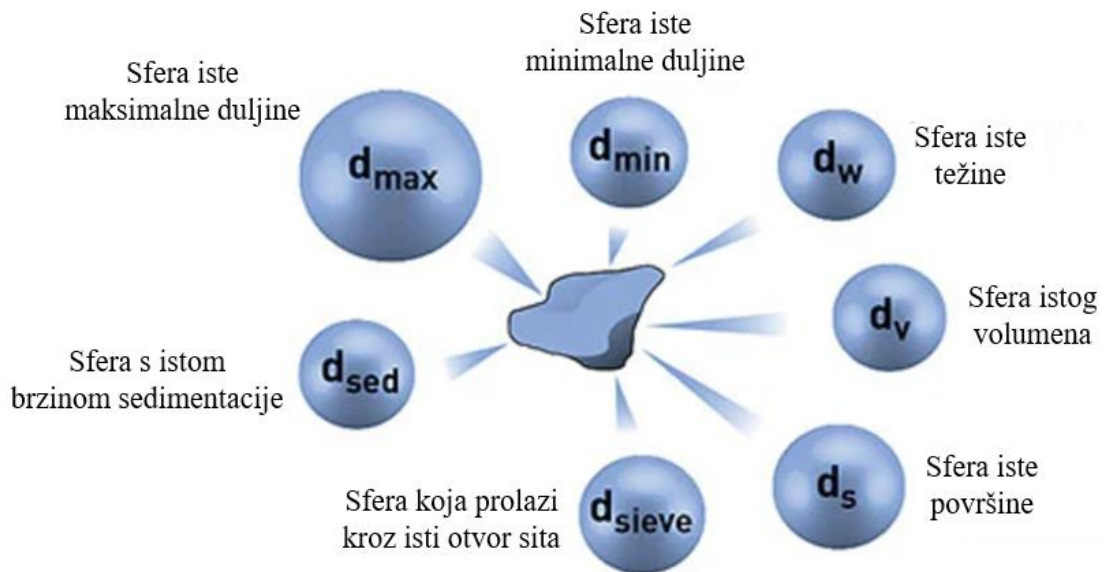
loma čestica i disperzijskog medija. Mieova teorija također se temelji na određenim pretpostavkama, a one su: da je čestica sferična, da je cjelina homogena (čestice su homogeno raspodijeljene u mediju) te da su indeks loma čestice i okolnog medija poznati (HORIBA Scientific, 2016).



Slika 2-7. Usporedba Fraunhoferove i Mieove teorije (modificirano prema Pharmaceutical networking, 2016)

Dakle, obje teorije pretpostavljaju da čestice imaju sferični oblik, drugim riječima, dimenzija čestice je optički sferni promjer, tj. promjer sfere čija je površina poprečnog presjeka ekvivalentna onoj izmjerenoj laserskom difrakcijom (Di Stefano et al., 2010). Zato je promjer čestica dobiven metodom laserske difrakcije ekvivalentan promjeru kugle koja daje istu difrakciju kao i čestice. Laserski difrakcijski analizator veličine čestica "vidi" česticu kao dvodimenzionalni objekt i daje njezinu veličinu zrna kao funkciju površine poprečnog presjeka čestice (HORIBA Scientific, 2016). Čestice su objekti u trodimenzionalnom obliku koji su opisani s tri parametra poput duljine, širine i visine. Stoga opisivanje veličine čestica jednim brojem nije moguće, a nepravilnost oblika čestica čini je dvosmislenom u analizama veličine čestica. To je razlog zbog kojeg se u većini metoda pretpostavlja sferični oblik čestica, budući da je sfera jedini oblik koji se može opisati jednim parametrom (promjerom) i jedini je oblik koji je geometrijski izotropan, tj. projicirani promjer poprečnog presjeka ostaje konstantan bez obzira na kut gledanja (Switzer, 2013). Obzirom na to da većina čestica nije sferična odnosno nepravilna je oblika, a što je čestica nepravilnija, izražavanje veličine sve je teže, za opis veličine čestica nepravilnog oblika

koristi se ekvivalentni sferični promjer (slika 2-8) koji se definira kao promjer kugle (sfere) koja odgovara mjerenoj čestici po jednom od svojstava, najčešće volumenu, površini ili projiciranoj površini.



Slika 2-8. Koncept ekvivalentnih sfera (modificirano prema Malvern Panalytical)

Granulometrijski sastav mjeran ovom metodom neovisan je o gustoći čestica, ali na njega utječe oblik čestica. Projicirana površina poprečnog presjeka nesferične čestice u prosjeku je veća od sfere s jednakim volumenom po svim mogućim orijentacijama čestice u odnosu na smjer snopa. To može dovesti do pripisivanja izmjerene čestice krupnijoj frakciji nego onoj kojoj ona zapravo pripada, a na temelju njezina prividnog polumjera.

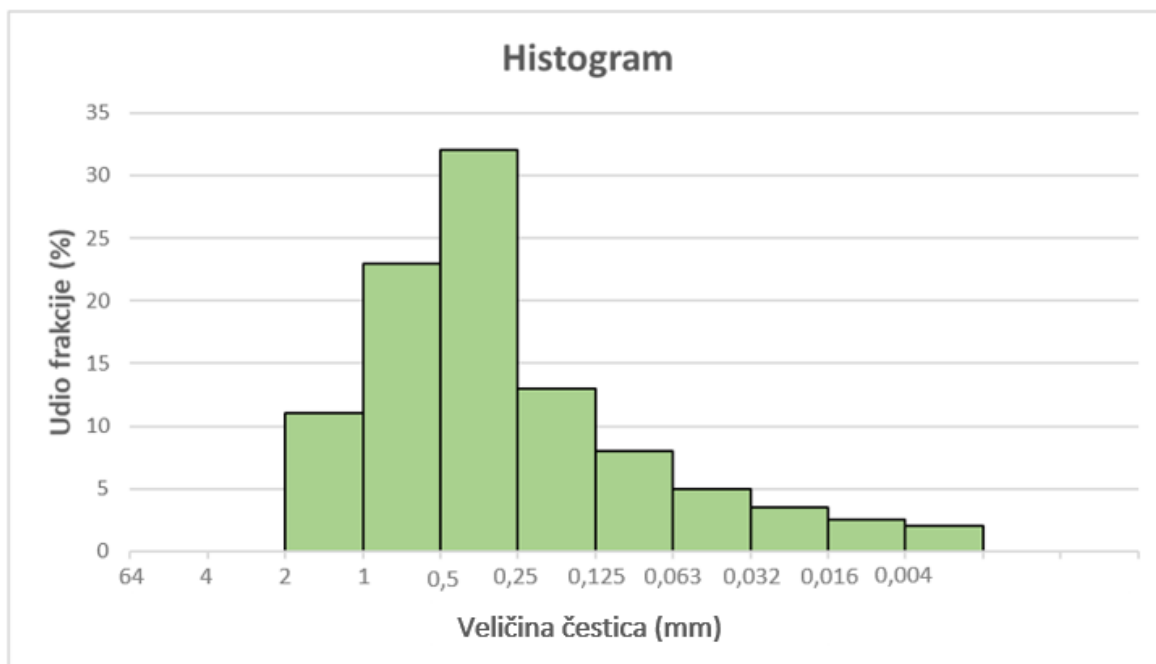
Rezultirajuća raspodjela veličine čestica izračunata Fraunhoferovom ili Mieovom teorijom je raspodjela veličine na temelju volumena, a ne mase (Eshel et al., 2004), odnosno veličina čestica je prikazana kao promjer volumnog ekvivalenta kugle (Malvern Panalytical, 2020).

2.2. Načini prikazivanja rezultata granulometrijskih analiza

Granulometrijska analiza daje podatke o veličinama zrna i njihovim kvantitativnim udjelima u uzorku. Ti udjeli, ovisno o korištenoj metodi, mogu biti definirani brojem, masom ili volumenom podjednakih čestica.

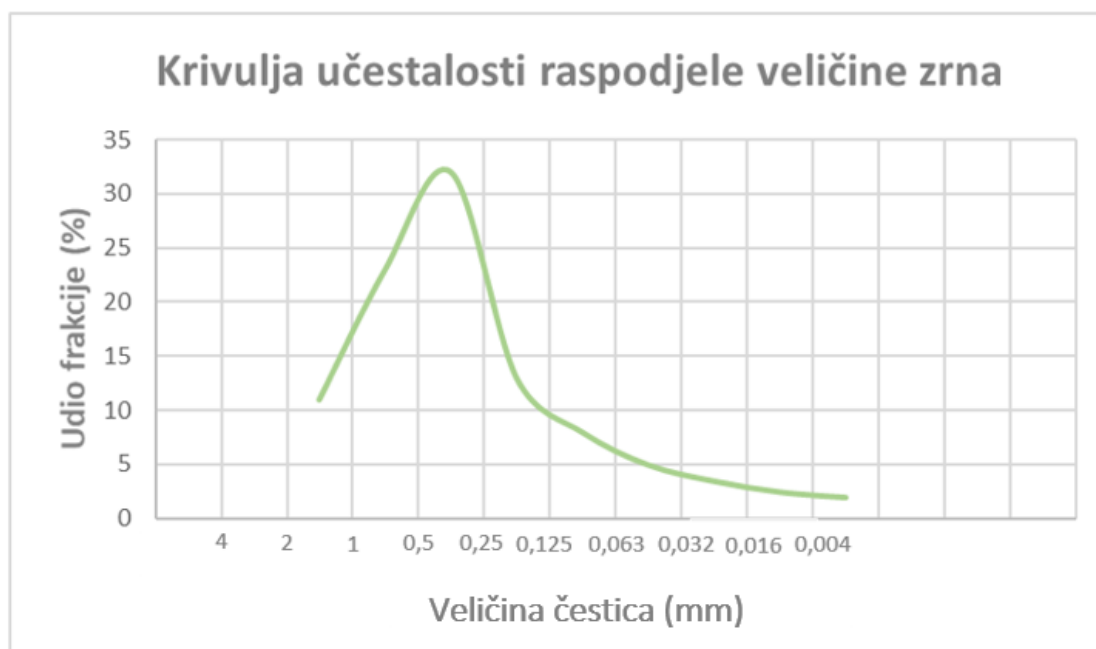
Rezultati granulometrijskih analiza mogu se grafički prikazati *histogramom*, *krivuljom učestalosti raspodjele veličine zrna* te *kumulativnom granulometrijskom krivuljom*. Kod svakog prikaza, na apscisu se nanosi veličina zrna, odnosno granične vrijednosti frakcija (prema Atterbergovoj ili Wentworthovoj ljestvici, slika 2-1), a na ordinatu postotak pojedinih frakcija.

Histogram je prikaz količine svake pojedine frakcije u obliku stupaca, a primjer je prikazan na slici 2-9 (s klasama izdvojenim na temelju Wentworthove ljestvice).



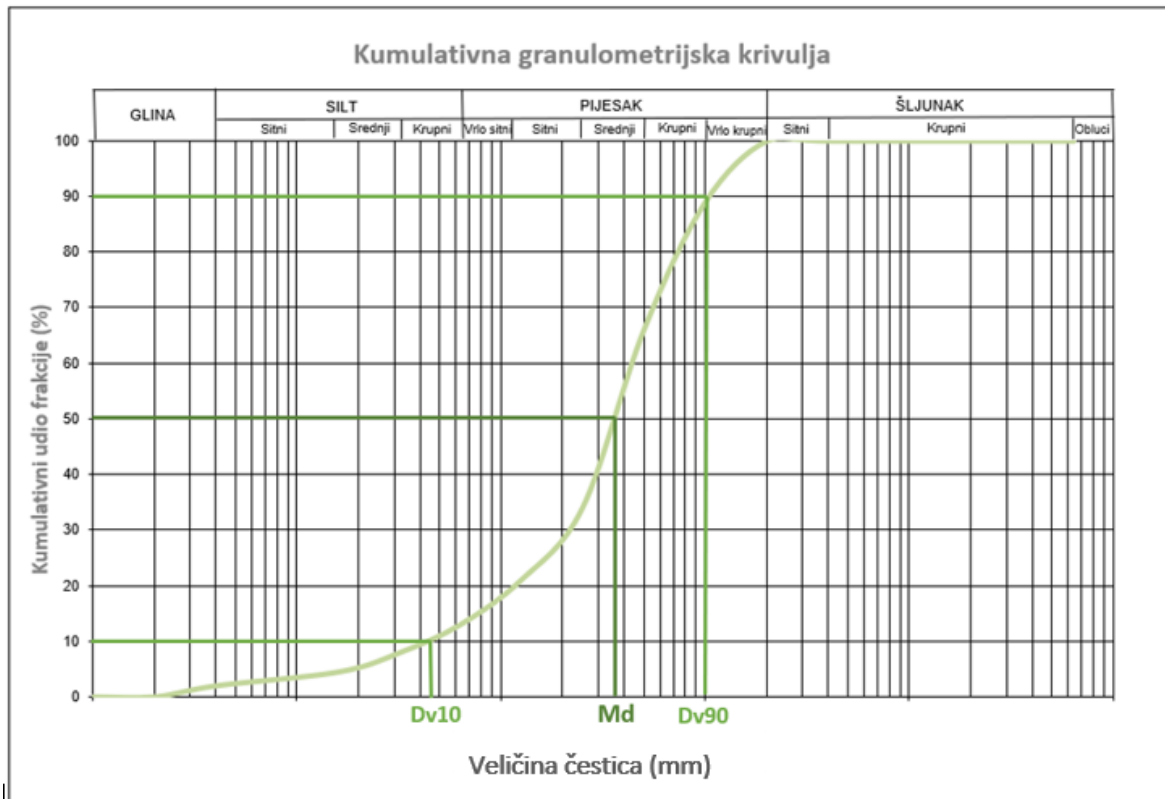
Slika 2-9. Primjer histograma

Krivulja učestalosti raspodjele veličine zrna je prikaz količine svake pojedine frakcije u obliku krivulje (slika 2-10).



Slika 2-10. Primjer krivulje učestalosti raspodjele veličine zrna

Kumulativna granulometrijska krivulja najčešći je način prikazivanja rezultata granulometrijskih analiza. Ona prikazuje cjelokupan sastav i raspored zrna (slika 2-11) te se iz nje izravno mogu očitati udjeli pojedinih frakcija, ali i određeni *granulometrijski parametri* (Tišljár, 1994., 2004).



Slika 2-11. Primjer kumulativne granulometrijske krivulje

Granulometrijski parametri koje možemo očitati iz kumulativne granulometrijske krivulje su medijan i kvantili. Medijan, ili srednja veličina zrna (Md) je veličina koju imaju zrna kojih u sastavu uzorka ima 50%. On se određuje tako da se od sjecišta granulometrijske krivulje s linijom 50% povuče okomica prema ljestvici te se očita veličina (slika 2-11). Kvantili predstavljaju veličinu čestica koje odgovaraju odabranom kumulativnom udjelu, a najčešće se koriste kvantili $Dv90$, $Dv50$ i $Dv10$. Ti kvantili odgovaraju efektivnim promjerima zrna, a određuju na isti način kao i medijan (slika 2-11) pa kvantil $Dv50$ odgovara medijanu, $Dv10$ je veličina ispod koje je 10% uzorka, odnosno u uzorku je 10% zrna manje, a 90% zrna veće od te veličine, dok je $Dv90$ veličina ispod koje je 90% uzorka.

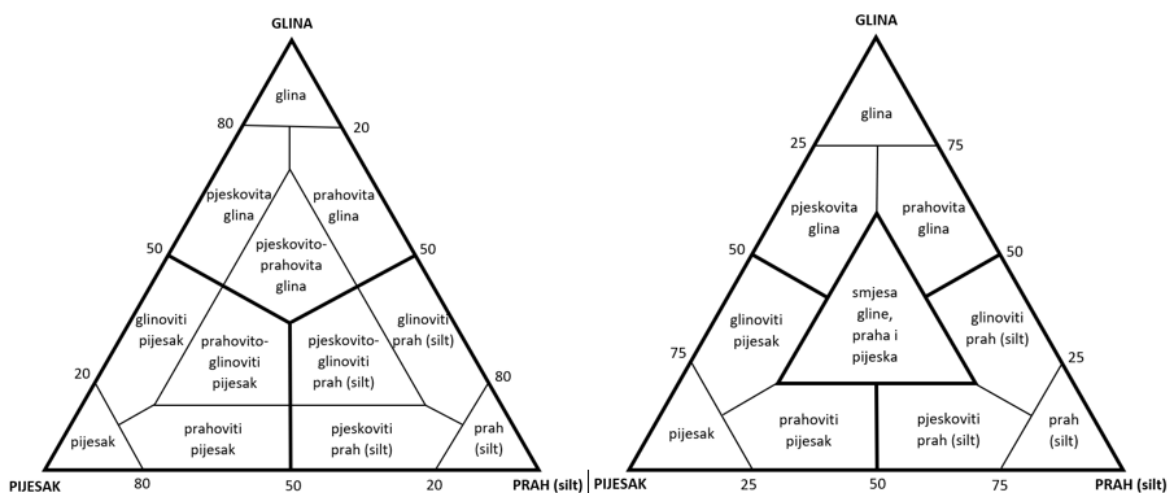
2.3. Primjena granulometrijskih podataka u geologiji

Granulometrijski podatci iznimno su važni u raznim geološkim disciplinama, a najviše se primjenjuju u sedimentologiji, pedologiji, hidrogeologiji i inženjerskoj geologiji.

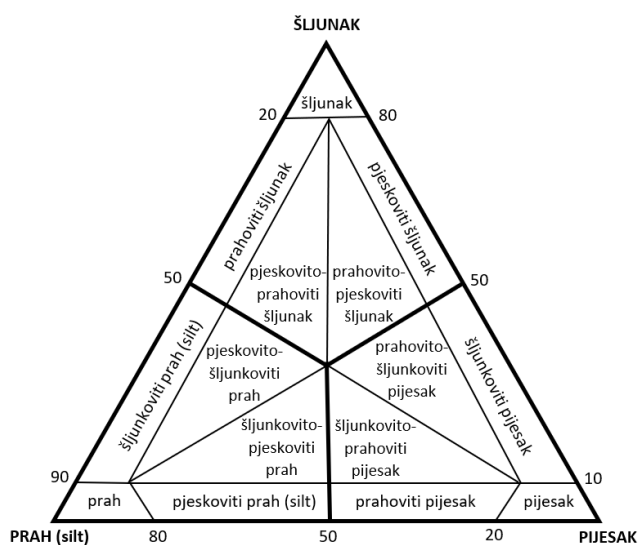
2.3.1. Primjena granulometrijskih podataka u sedimentologiji

U prirodi se iznimno rijetko nalaze sedimenti sastavljeni od zrna samo jednog tipa npr. praha ili pijeska, već sadrže različite međusobne omjere gline, praha, pijeska pa i šljunka. Upravo zato, osim definiranja veličine zrna, nužno je odrediti i međusobne kvantitativne odnose udjela pojedinih frakcija, odnosno granulometrijski sastav. Granulometrijska analiza ima veliko značenje pri kompleksnim sedimentološkim interpretacijama kao što su način transporta zrna te uvjeti i okoliši njihova taloženja.

Postoje mnoge klasifikacije koje se temelje na granulometrijskom sastavu, ali u sedimentologiji se najčešće koriste Trefethenova (1950) i Shepardova (1954) klasifikacija (slika 2-12) za sedimente koji su smjesa gline, praha i pijeska, te Kontina (1973) klasifikacija (slika 2-13) za srednje i krupnozrnaste sedimente (Tišljar, 1994).



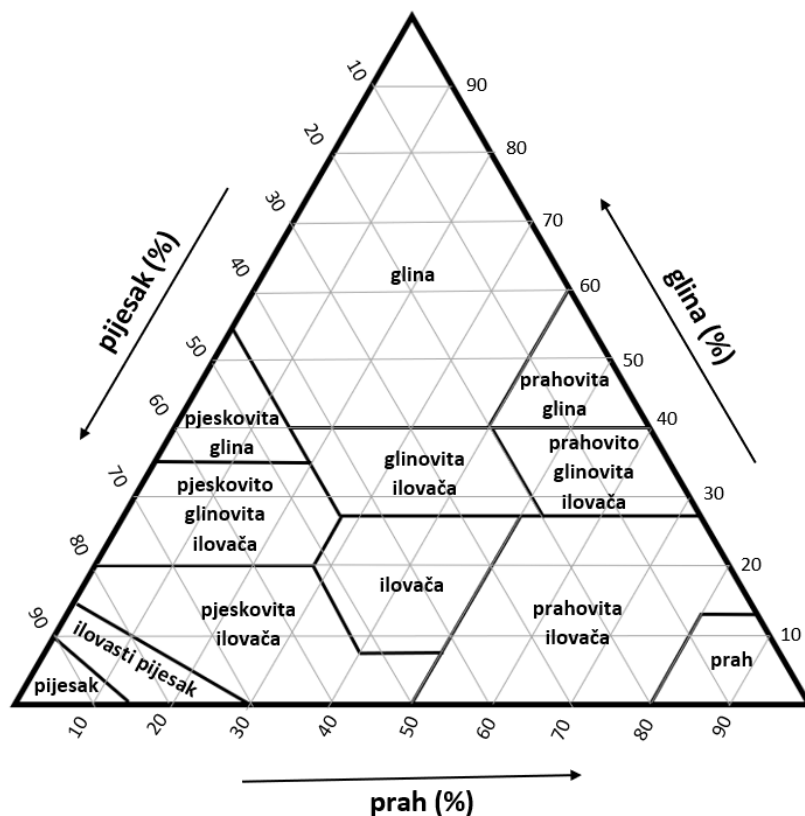
Slika 2-12. Klasifikacija sedimenata prema Trefethenu (1950) lijevo i prema Shepardu (1954) desno



Slika 2-13. Klasifikacija sedimenata prema Konti (1973)

2.3.2. Primjena granulometrijskih podataka u pedologiji

Pedologija je znanost o tlu, a istražuje postanak i razvoj tla, njegova fizička, kemijska i biološka svojstva te njegovu plodnost. Tlo je rastresiti sloj na površini Zemlje, smješten između litosfere i atmosfere, nastao od matične stijene procesom pedogeneze. Nositelj je brojnih funkcija poput proizvodnje hrane, klimatsko-ekološko-biološke regulacije, filtracije vode, puferizacije, temelj je infrastrukture te izvor sirovina (Sofilić, 2014). Raspodjela veličine čestica jedno je od najosnovnijih fizičkih svojstava tla koje definira teksturu tla te utječe na mnoga fizička i kemijska svojstva tla (Eshel et al., 2004). Tekstura tla je stupanj usitnjenosti krute faze tla, a opisuje relativni udio pijeska, praha i gline u mineralnoj fazi tla te je glavna odrednica njegovog kapaciteta pohranjivanja vode, propusnosti, aeracije, nasipne gustoće, stabilnosti agregata i kapaciteta skladištenja ugljika (Thomas et al., 2021). Granice frakcija u pedologiji određene su Wentworthovom ljestvicom (slika 2-1). Tri su osnovne klase tla: krupna (pijesci), srednja (ilovače) te sitna (gline). Klasifikacija tala temelji se na njihovoj teksturi, dakle na granulometrijskom sastavu. Najpoznatija teksturna klasifikacija je USDA (eng. *U.S. Department of Agriculture*; Soil Survey Staff, 1951), a zasniva se na korištenju trokutastog klasifikacijskog dijagrama (slika 2-14).



Slika 2-14. Trokutasti dijagram USDA teksturne klasifikacije tala (modificirano prema Soil Survey Staff, 1951 i Groenendyk et al., 2015)

2.3.3. Primjena granulometrijskih podataka u hidrogeologiji

U hidrogeologiji, rezultati granulometrijskih analiza koriste se za određivanje hidrauličke vodljivosti pomoću empirijskih formula. Hidraulička vodljivost je količina vode koja protječe kroz poprečni presjek vodonosne stijene jedinične površine uz jedinični hidraulični gradijent tj. pad potencijala za 1 m na udaljenosti od 1 m u smjeru tečenja podzemne vode. Za izračun hidrauličke vodljivosti pomoću empirijskih formula potrebno je na granulometrijskoj krivulji očitati vrijednosti efektivnih promjera zrna d_{10} ili d_{20} (kao na slici 2-11; $d_{10} = Dv10$). Najčešće korištene empirijske formule za određivanje hidrauličke vodljivosti su *Hazenova formula*, *Slichterova formula* te *USBR formula* (Bačani, 2006).

Hazenova (1892) formula jedna je od najpoznatijih empirijskih formula za izračun hidrauličke vodljivosti K [m/s] na temelju efektivnog promjera zrna:

$$K = C_H d_{10}^2 (0,7 + 0,03T) \quad (2-4)$$

pri čemu je d_{10} efektivni promjer zrna u mm, C_H je Hazenov bezdimenzijski koeficijent koji iznosi 0,0116, a T je temperatura vode u °C. Pritom moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti: $d_{10} = 0,1-3$ mm, te koeficijent jednolikosti $d_{60}/d_{10} < 5$.

Druga, jednostavnija empirijska formula za izračun hidrauličke vodljivosti K [m/s] je *Slichterova (1899) formula*:

$$K = C \cdot d_e^2 \quad (2-5)$$

gdje je C bezdimenzijska konstanta koja iznosi 0,00574, a d_e odgovara d_{10} efektivnom promjeru zrna u mm.

Prema Miletić & Henrich-Miletić (1981), treća empirijska formula za izračun hidrauličke vodljivosti K [m/s] je *USBR formula*:

$$K = C \cdot d_{20}^{2,3} \quad (2-6)$$

pri čemu je C bezdimenzijska konstanta koja iznosi 0,0036, a d_{20} je efektivni promjer zrna u mm od kojeg je 20% zrna u uzorku manje, a 80% zrna u uzorku je veće od tog promjera.

Različite stijene imaju različite hidrauličke vodljivosti, a tablica 2-2 prikazuje raspone vrijednosti hidrauličke vodljivosti za pojedine sedimente.

Tablica 2-2. Raspon vrijednosti hidrauličke vodljivosti za pojedine sedimente prema Domenico & Schwartz (1997), preuzeto iz Bačani (2006)

	Vrsta stijene	Hidraulička vodljivost K [m/s]
S E D I M E N T I	Šljunak	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$
	Krupnozrnati pijesak	$9 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-3}$
	Srednjezrnati pijesak	$9 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$
	Sitnozrnati pijesak	$2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$
	Prah, les	$1 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-5}$
	Glina	$1 \cdot 10^{-11} - 4,7 \cdot 10^{-9}$

2.3.4. Primjena granulometrijskih podataka u inženjerskoj geologiji

U inženjerskoj geologiji, granulometrijski sastav je koristan pri opisivanju i klasifikaciji tala te definiranju njihovih inženjerskogeoloških značajki koje utječu na izgradnju i omogućavaju definiranje geodinmičkih procesa i pojava poput čvrstoće, stanja konzistencije i plastičnosti, relativne gustoće, stišljivosti te povijesti naprezanja. Tla se klasifikacijom grupiraju u grupe sličnih inženjerskogeoloških i geotehničkih značajki kako bi se omogućila procjena inženjerskih svojstava poput kompakcije, slijeganja, drenaže, otpornosti na smrzavanje, mogućnosti iskapanja i slično. Dvije najčešće korištene inženjerskogeološke klasifikacije tala su USCS (eng. *Unified Soil Classification System*; ASTM D2487-11) i EN ISO 14688-2:2018. Četiri osnovne grupe tla su: krupnozrna, sitnozrna, organska tla i treset.

Obje klasifikacije temelje se na granulometrijskom sastavu i plastičnosti. Iz granulometrijske krivulje očitavaju se efektivni promjeri D_{60} , D_{30} i D_{10} (kao na slici 2-11; $D_{10} = D_{v10}$) kako bi se izračunali koeficijent jednolikosti C_u :

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (2-7)$$

i koeficijent zakrivljenosti C_c :

$$C_c = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \cdot D_{10}} \quad (2-8).$$

Na temelju ovih koeficijenata određuje se graduiranost tala (tablica 2-3). Kod sitnozrnih tala potrebno je još odrediti granicu tečenja i indeks plastičnosti pa se uz pomoć dijagrama plastičnosti konačno uzorku mogu dodijeliti odgovarajući simbol i naziv. USCS klasifikacija tla prikazana je na slici 2-15, a EN ISO klasifikacija prikazana je na slici 2-16.

Tablica 2-3. Opis tla prema graduiranosti (Kovačević et al., 2018)

Opis tla prema graduiranosti	C_u	C_c
Dobro graduirano	> 15	1 do 3
Srednje graduirano	6 do 15	< 1
Slabo graduirano	3 do 6	< 1
Jednolično graduirano	< 3	< 1
Neujednačeno graduirano	> 15	< 0,5

Kriteriji za dodjeljivanje simbola i naziva pojedinim grupama tla na osnovi laboratorijskih ispitivanja ^a				Klasifikacija tla	
				Simbol	Naziv grupe ^a
KRUPNOZRNA TLA (više od 50 % ostaje na situ br. 200 - 0,075 mm)	Šljunak (više od 50% ostalo je na situ br. 4 - 4,75 mm)	Čisti šljunak (manje od 5 % sitnih čestica ^a)	$C_u \geq 4$ i $1 \leq C_c \leq 3^c$	GW	Dobro graduiran šljunak ^d
			$C_u < 4$ i/ili $1 > C_c > 3^c$	GP	Slabo graduiran šljunak ^d
		Šljunak sa sitnim česticama (više od 12 % sitnih čestica ^a)	Sitne čestice se klasificiraju kao ML ili MH	GM	Prašinasti šljunak ^{d,e,g}
			Sitne čestice se klasificiraju kao CL ili CH	GC	Glinoviti šljunak ^{d,f,g}
	Pijesak (50 % ili više prolazi kroz sito br. 4 - 4,75 mm)	Čisti pijesak (manje od 5 % sitnih čestica ^a)	$C_u \geq 6$ i $1 \leq C_c \leq 3^c$	SW	Dobro graduiran pijesak ^h
			$C_u < 6$ i/ili $1 > C_c > 3^c$	SP	Slabo graduiran pijesak ^h
		Pijesak sa sitnim česticama (više od 12 % sitnih čestica ^a)	Sitne čestice se klasificiraju kao ML ili MH	SM	Prašinasti pijesak ^{f,g,h}
			Sitne čestice se klasificiraju kao CL ili CH	SC	Glinoviti pijesak ^{f,g,h}
SITNOZRNA TLA (50 % ili više prolazi kroz sito br. 200 - 0,075 mm)	Prahovi i gline (granica tečenja manja od 50 %)	Anorganski	$I_p > 7$ i na ili iznad A-linije ^e	CL	Posna glina ^{k,l,m}
			$I_p < 4$ ili ispod A-linije ^e	ML	Prah ^{k,l,m}
	Prahovi i gline (granica tečenja veća od 50 %)	Anorganski	I_p na ili iznad A-linije	CH	Masna glina ^{k,l,m}
			I_p ispod A-linije	MH	Elastični prah ^{k,l,m}
	Prahovi i gline (granica tečenja manja od 50 %)	Organski	(Granica tečenja - sušenje u peći) / (Granica tečenja - bez sušenja u peći) < 0,75	OL	Organska glina ^{k,l,m,n} Organski prah ^{k,l,m,o}
			(Granica tečenja - sušenje u peći) / (Granica tečenja - bez sušenja u peći) < 0,75	OH	Organska glina ^{k,l,m,p} Organski prah ^{k,l,m,q}
	Visoko organsko tlo	Primarno organska materija, tamne boje i organskog mirisa		PT	Treset

Slika 2-15. USCS klasifikacija tla (Kovačević & Jurić-Kačunić, 2014)

Kriteriji za dodjeljivanje simbola i naziva pojedinim grupama tla na osnovi laboratorijskih ispitivanja ^A				Klasifikacija tla	
				Simbol	Naziv grupe ^B
KRUPNOZRNATA TLA (više od 50 % ostaje na situ otvora 0.063 mm)	Šljunak (više od 50 % ostaje na situ otvora 2 mm)	Čisti šljunak (manje od 5 % sitnih čestica ^{C,D})	$c_u \geq 15$ i $1 \leq c_c \leq 3^C$	GrW	Dobro građirani ŠLJUNAK ^D
			$6 \leq c_u < 15$ i $c_c < 1^C$	GrM	Srednje građirani ŠLJUNAK ^D
			$3 \leq c_u < 6$ i $c_c < 1^C$	GrP	Slabo građirani ŠLJUNAK ^{D,E}
			$c_u < 3^C$ i $c_c < 1^C$	GrU	Jednolično građirani ŠLJUNAK ^D
			$c_u \geq 15$ i $c_c < 0.5^C$	GrG	Neujednačeno građirani ŠLJUNAK ^D
		Šljunak sa sitnim česticama (više od 15 % sitnih čestica ^{G,H})	Sitne čestice se klasificiraju kao sil, sil, siH ili siV	siGr	Prašinasti ŠLJUNAK ^D
	Sitne čestice se klasificiraju kao clL, clI, clH ili clV		clGr	Glinoviti ŠLJUNAK ^D	
	Pijesak (50 % ili više prolazi kroz sito otvora 2 mm)	Čisti pijesak (manje od 5 % sitnih čestica ^{G,I})	$c_u \geq 15$ i $1 \leq c_c \leq 3^C$	SaW	Dobro građirani PIJESAK ^I
			$6 \leq c_u < 15$ i $c_c < 1^C$	SaM	Srednje građirani PIJESAK ^I
			$3 \leq c_u < 6$ i $c_c < 1^C$	SaP	Slabo građirani PIJESAK ^{I,J}
			$c_u < 3^C$ i $c_c < 1^C$	SaU	Jednolično građirani PIJESAK ^I
			$c_u \geq 15$ i $c_c < 0.5^C$	SaG	Neujednačeno građirani PIJESAK ^I
Pijesak sa sitnim česticama (više od 15 % sitnih čestica ^{G,H})		Sitne čestice se klasificiraju kao sil, sil, siH ili siV	siSa	Prašinasti PIJESAK ^I	
		Sitne čestice se klasificiraju kao clL, clI, clH ili clV	clSa	Glinoviti PIJESAK ^I	
SITNOZRNATA TLA (50 % ili više prolazi kroz sito otvora 0.063 mm)	granica tečenja manja od 35 %	Anorganski ^D	$I_p > 7$ i na ili iznad A-linije ^K	CIL	GLINA niske plastičnosti ^L
			$I_p < 4$ ili ispod A-linije ^K	SiL	PRAH niske plastičnosti ^L
	granica tečenja od 35 do 50 %	Anorganski ^D	Na ili iznad A-linije	CIM	GLINA srednje plastičnosti ^L
			Ispod A-linije	SiM	PRAH srednje plastičnosti ^L
	granica tečenja od 50 do 70 %	Anorganski ^D	Na ili iznad A-linije	CIH	GLINA visoke plastičnosti ^L
			Ispod A-linije	SiH	PRAH visoke plastičnosti ^L
	granica tečenja veća od 70 %	Anorganski ^D	Na ili iznad A-linije	CIV	GLINA vrlo visoke plastičnosti ^L
			Ispod A-linije	SiV	PRAH vrlo visoke plastičnosti ^L
Organsko tlo	Primarno organska materija, tamne boje i organskog mirisa		Or	Organsko tlo	

Slika 2-16. EN ISO klasifikacija tla (Kovačević et al., 2018)

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

U sklopu projekta WianLab (eng. *Western Istrian Anticline as an ideal natural laboratory for the study of the regional unconformities in carbonate rocks*; hr. *Zapadnoistarska antikinala kao idealni prirodni laboratorij za proučavanje regionalnih diskordancija u karbonatnim stijenama*) financiranog od Hrvatske zaklade za znanost, u okviru istraživanja gornjoaptsko–gornjoalbske emerzije uzorkovana su tri profila paleotla na tri različite lokacije od kojih je jedna kamenolom Kanfanar u Istri. U kamenolomu Kanfanar eksploatira se arhitektonsko–građevni kamen “Istarski žuti”. Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija zastupljena je zelenkasto-sivim glinama (slika 3-1) debljine 40 cm u središnjem dijelu izdanka (Durn, 2020). Uzeti su uzorci za analize te su im dodijeljeni laboratorijski brojevi od 7916 do 7919 (tablica 3-1).



Slika 3-1. Kamenolom Kanfanar: Gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija zastupljena zelenkasto-sivim glinama u paleookršnim podinskim stijenama; gornja slika prikazuje pogled s etaža gdje se u lijevom dijelu vidi erozijska diskordancija, a donja slika prikazuje panoramski snimak gornjoaptsko–gornjoalbske emerzije (Durn, 2020)

Tablica 3-1. Oznake uzoraka uzetih u kamenolomu Kanfanar

Terenska oznaka	Laboratorijski broj
K-1 (0-10 cm)	7916
K-2 (10-20 cm)	7917
K-3 (20-30 cm)	7918
K-4 (30-40 cm)	7919

Rezultati već napravljenih fizikalno-kemijskih, mineraloških i kemijskih analiza na ovim uzorcima preuzeti su iz Periodičnog izvješća 1: D 3.1. (Ružičić & Rubinić, 2021), D 3.2. (Mileusnić, 2021) i D 3.5. (Ružičić, 2021).

3.1.1. Fizikalno-kemijski parametri

U okviru fizikalno-kemijskih analiza ovih uzoraka određeni su kapacitet kationske izmjene (CEC), udio karbonata (CaCO_3) te pH (H_2O i KCl). CEC je određen metodom Cu-trien kompleksa, udio karbonata uz pomoć Scheiblerove metode, a kiselost je određena u H_2O i KCl otopini uz pomoć pH-metra. Ove analize napravljene su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Rezultati navedenih analiza prikazani su u tablici 3-2 iz koje se mogu uočiti ujednačeni pH, udio karbonata i CEC kroz profil. Vrijednost pH je vrlo niska (oko 2), udio karbonata se kreće oko 1-2 mas. %, dok se CEC kreće oko 26 meq/100 g. (Ružičić & Rubinić, 2021).

Tablica 3-2. Fizikalno-kemijske analize uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić & Rubinić, 2021)

Uzorak	pH (KCl)	pH (H_2O)	CaCO_3 (mas. %)	CEC (meq/100g)
7916	2,08	2,26	2,14	26,32
7917	2,05	2,23	1,06	25,02
7918	1,99	2,20	0,89	26,20
7919	2,00	2,23	2,48	28,82

3.1.2. Mineralni sastav

Mineraloške analize ukupnog mineralnog sastava metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD) napravljene su u laboratoriju za istraživanje glina „Geosciences Clay Laboratory“ na tehničkom sveučilištu „Texas Tech University“ u Lubbocku u Sjedinjenim Američkim Državama.

Rezultati kvalitativnog mineralnog sastava uzoraka prikazani su u tablici 3-3. Pritom *Qtz* predstavlja kvarc, *K-feld* su kalijeve feldspati, *Gp* je gips, *M* je tinjčasti materijal (10 Å minerali kao što su muskovit, illit te illit s manjom količinom interstratifikacija), *MM* su mješanoslojni minerali glina, *14Å* je mineral glina čiji je prvi difrakcijski maksimum na 14 Å (smektiti; vermikuliti; kloriti), *Py* je pirit, *Jr* je jarozit, a *Ant* je anatas. Semikvantitativni udio minerala označen je s: ** - značajne količine; * - prisutan; t - prisutan u tragovima (Mileusnić, 2021). Iz tablice 3-3 možemo uočiti da su najzastupljeniji tinjci (muskovit, illit) te mješanoslojni minerali glina.

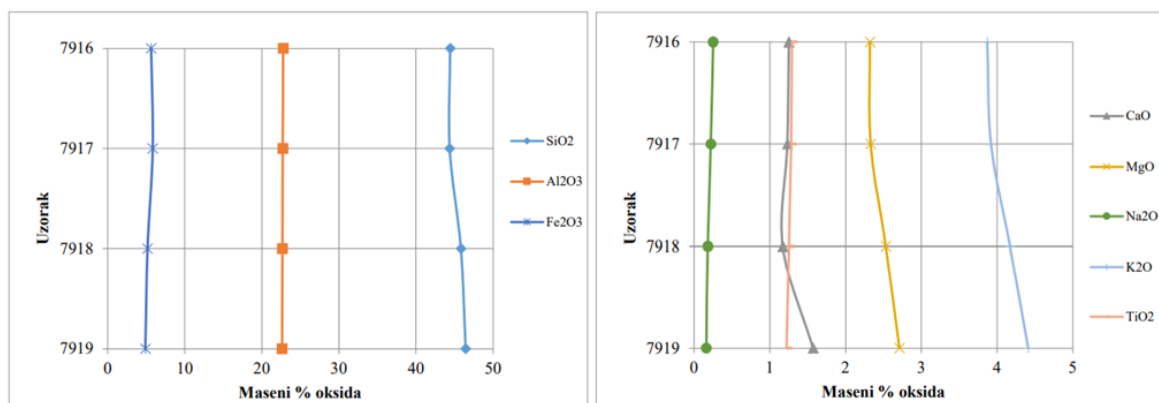
Tablica 3-3. Kvalitativni mineralni sastav uzoraka iz profila Kanfanar (Mileusnić, 2021)

Uzorak	Qtz	K-feld.	Gp	M	MM	14Å	Py	Jr	Ant
7916	*	*	*	**	**	*	*	*	*
7917	t	*	*	**	**	*	*	*	t
7918	*	*	*	**	**	*	*	*	*
7919	*	*	*	**	**	*	*	*	*

3.1.3. Kemijski sastav

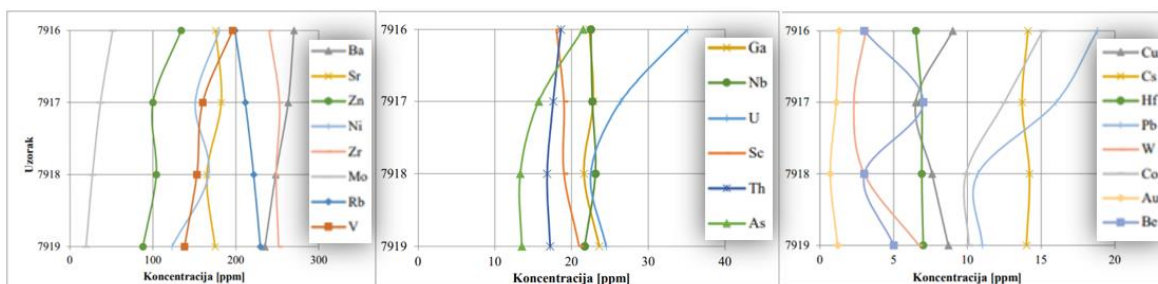
Kemijske analize ovih uzoraka napravljene su u komercijalnom laboratoriju ACME (Kanada). Naručena je analiza pod šifrom LF202 naziva Total Whole Rock Characterization. Analiza je napravljena kombinacijom otapanja i određivanja sadržaja analita metodama ICP-ES (eng. *Inductively coupled plasma - emission spectroscopy*) i ICP-MS (eng. *Inductively coupled plasma - mass spectrometry*).

Na slici 3-2 prikazani su rezultati udjela glavnih oksida u uzorcima. Najzastupljeniji su SiO₂ čiji udio raste s dubinom, Al₂O₃ i Fe₂O₃ čiji udio opada s dubinom, a najmanje je zastupljen Na₂O. Od ostalih oksida možemo uočiti K₂O čiji udio raste s dubinom, kao i MgO i CaO, a TiO₂ je ujednačen.



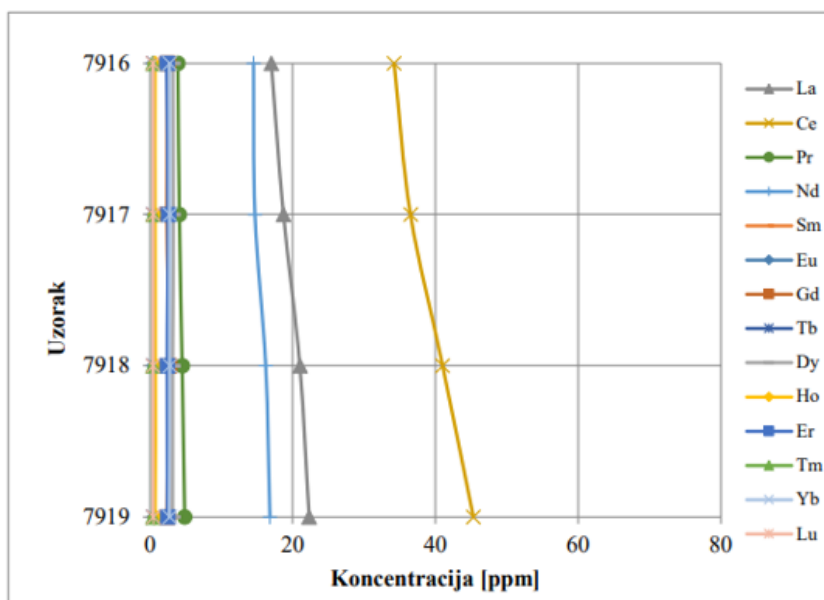
Slika 3-2. Udio glavnih oksida u uzorcima paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić, 2021)

Rezultati koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima paleotla s lokaliteta Kanfanar prikazani su na slici 3-3.



Slika 3-3. Koncentracija elemenata u tragovima u uzorcima (modificirano prema Ružičić, 2021)

Na slici 3-4 prikazani su rezultati koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima (Ružičić, 2021).



Slika 3-4. Koncentracija elemenata rijetkih zemalja (REE) u uzorcima paleotla s lokaliteta Kanfanar (Ružičić, 2021)

3.2. Metode

Prije pripreme uzoraka za granulometrijsku analizu, određena im je boja, tekstura terenskom metodom te je ispitana magnetičnost. Zatim je odabran količinski najveći uzorak paleotla koji je prošao kroz široku analizu, odnosno razne načine pripreme za granulometrijsku analizu laserskom difrakcijom te su na njemu napravljena mjerenja. Na temelju rezultata odabrana je najefikasnija metoda pripreme uzorka koja je primijenjena i na ostalim uzorcima

paleotla. Cijeli postupak proveden je u Laboratoriju za analizu geoloških materijala Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta.

3.2.1. Određivanje boje (prema Munsellu)

Boja uzorka određuje se usporedbom uzorka tla s bojom kartice u Munsellovom atlasu boja (Munsell soil color charts, 1994). Svaka boja ima tri vrijednosti: Hue (označava pripadnost osnovnoj boji), Value (označava svjetlost boje) i Chroma (označava saturaciju tj. jačinu boje). Uzorak tla istrese se na bijelu podlogu i u Munsellovom atlasu traži se kartica s bojom koje najviše odgovaraju boji uzorka (slika 3-5). Nakon što se pronađe odgovarajuća kartica, izvadi se iz registratora i drži tik iznad uzorka. Pogledom kroz otvor na kartici odabire se nijansa koja se najviše podudara s bojom uzorka te se iščitaju Hue, Value i Chroma te ime odabrane boje. Hue je ime kartice i očitava se na gornjem desnom rubu kartice, Value se očitava uz lijevi rub kartice, a Chroma se očitava uz donji rub kartice. Boja je opisana i imenom koje se nalazi u tablici s određenim vrijednostima Hue, Value i Chroma.



Slika 3-5. Munsellov atlas boja (lijevo) i uzorak (desno)

3.2.2. Postupak dobivanja reprezentativnog homogenog uzorka

Uzorci paleotla su lagano dezagregirani čekićem te prosijani kroz sito s promjerom otvora 2 mm kako bismo dobili prosjev sa zrnima manjim od 2 mm (sitnicu tla, ujedno i gornja granica čestica za primjenu laserskog granulometra Mastersizer 3000). Kako bismo dobili reprezentativni homogeni uzorak iz prosjeva, on se podvrgava homogenizaciji miješanjem i redukciji četvrtanjem. Četvrtanje se provodi tako da se prosjev oblikuje u krug i podijelili na četiri podjednake cjeline. Dvije nasuprotne četvrtine se sjedine i na njima se ponavlja

postupak do trenutka kada je uzorak smanjen na traženu količinu. Nakon četvrtanja uzorak se smatra reprezentativnim i homogenim. Masa uzoraka prije sijanja i masa prosjeva (< 2 mm) nakon četvrtanja, odnosno masa reprezentativnih homogenih uzoraka, prikazane su u tablici 3-4.

Tablica 3-4. Masa uzoraka prije sijanja i masa isčetvrtanih prosjeva

Uzorak	Masa prije sijanja (g)	Masa isčetvrtanog prosjeva (g)
7916	50,4	12,7
7917	69,9	15,7
7918	74,3	18,1
7919	38,9	14,0

3.2.3. Terensko određivanje teksture uzoraka tla rukom

Tekstura uzoraka tla određena je rukom, odnosno terenskom metodom prema Thien (1979). Za svaki uzorak, postupak je isti. Jedna žlica uzorka, prethodno dezagregiranog u tarioniku, stavlja se na dlan i dodaje se kap po kap vode uz miješanje dok tlo ne postane vlažno i može se oblikovati. Tlo treba zadržati kompaktnost i nakon stiskanja. Zatim se vlažan uzorak stavlja između palca i kažiprsta kako bi se definirala vrpca ravnomjerne debljine i širine. Vrpca se prstima izdužuje preko kažiprsta sve dok se ne raspadne pod vlastitom težinom. Kada se vrpca raspadne, izmjeri se njezina dužina. Zatim se mala količina tla jako navlaži i kažiprstom trlja po dlanu kako bi se odredilo je li tlo zrnato ili glatko. Ovisno o dužini vrpce prije raspadanja i glatkoći, odnosno grubosti (zrnatosti) uzorka određuje se njegova tekstura kao u tablici 3-5. Ukoliko se pritiskom nije stvorila vrpca, uzorak ima teksturu ilovastog pijeska.

Tablica 3-5. Tablica za terensku odredbu teksture tla rukom (modificirano prema Thien, 1979)

Dužina stvorene vrpce (cm) →	< 2,5	2,5-5	> 5
Tlo je vrlo zrnato	Pjeskovita ilovača	Pjeskovito glinasta ilovača	Pjeskovita glina
Tlo je vrlo glatko	Praškasta ilovača	Praškasto glinasta ilovača	Praškasta glina
Ne prevladava ni zrnatost ni glatkoća	Ilovača	Glinasta ilovača	Glina

3.2.4. Ispitivanje magnetičnosti uzoraka

Magnetičnost je ispitana na usitnjenim uzorcima pomoću ručnog magneta. Uzorak se istrese na podlogu te se tik iznad uzorka pomiče magnet. Ukoliko se dio uzorka „hvata“ za magnet ili ga magnet pomakne, uzorak se smatra magnetičnim.

3.2.5. Priprema uzoraka za granulometrijsku analizu

Uzorak 7918 je količinski najveći, te je odabran za široku analizu, odnosno za različite procedure pripreme prije granulometrijske analize laserskom difrakcijom. U 21 kivetu odvagano je 0,5 g uzorka (izbjegavajući biljni materijal) te je dodano 50 ml deionizirane vode. U 7 kiveta dodan je 1 ml Na-pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) automatskom pipetom. Na isti je način u drugih 7 kiveta dodan 1 ml 25%-tne otopine amonijaka (NH_3) u digestoru. Natrijev pirofosfat (Na-pirofosfat) i amonijak služe kao antikoagulansi koji služe za bolje deagregiranje uzoraka.

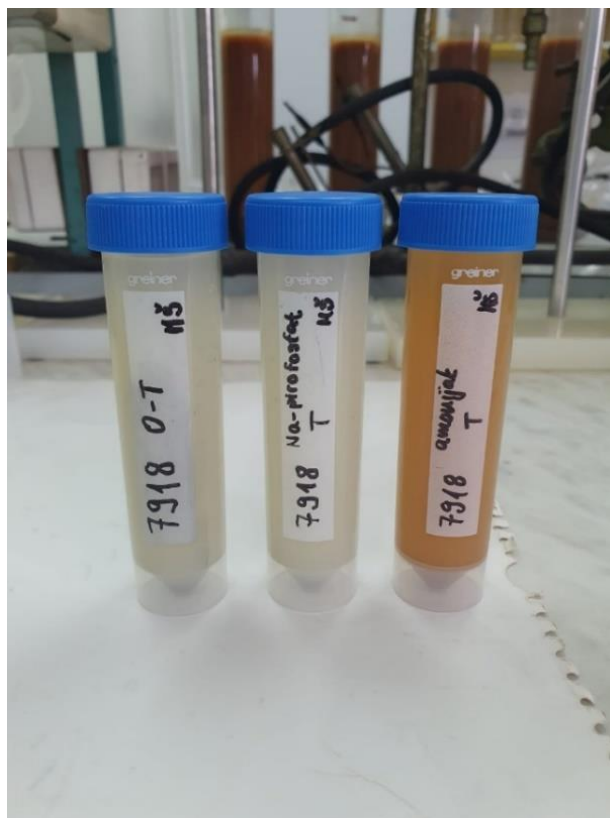
Ultrazvučnim (UZ) štapom s amplitudom 23% i maksimalnom temperaturom 60°C tretirano je sveukupno 9 kiveta: 3 kivete (jedna samo s deioniziranom vodom, jedna s Na-pirofosfatom, a jedna s amonijakom) u trajanju od 1 minute, zatim druge 3 kivete u trajanju od 3 minute i zadnje 3 kivete u trajanju od 5 minuta.

Ultrazvučnom (UZ) kupelji tretirano je drugih 9 kiveta: po 3 kivete (jedna samo s deioniziranom vodom, jedna s Na-pirofosfatom, a jedna s amonijakom) u trajanju od 10 minuta, zatim druge 3 kivete u trajanju od 20 minuta i zadnje 3 kivete u kupelji su provele 30 minuta.

Sve kivete (uključujući preostale 3 kivete netretirane ultrazvukom: jedna samo s deioniziranom vodom, jedna s Na-pirofosfatom i jedna s amonijakom), mješane su preko noći na end-over-end tresilici. Priprema uzoraka na svih 21 kiveta prikazana je na slici 3-6. Objašnjenje drugog, desnog dijela slike 3-6, odnosno raspodjele načina analize laserskim granulometrom, nalazi se u poglavlju 3.2.6.

Napomene:

1. Prilikom dispergiranja uzorka ultrazvučnim štapom dolazi do zagrijavanja uzorka.
2. Dodavanjem 25%-tne otopine amonijaka (NH_3) uzorak je promijenio boju iz mliječne u narančastu (slika 3-7).



Slika 3-7. Promjena boje uzorka dodavanjem 25%-tne otopine amonijaka (NH_3)

3.2.6. Granulometrijska analiza metodom laserske difrakcije instrumentom Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical)

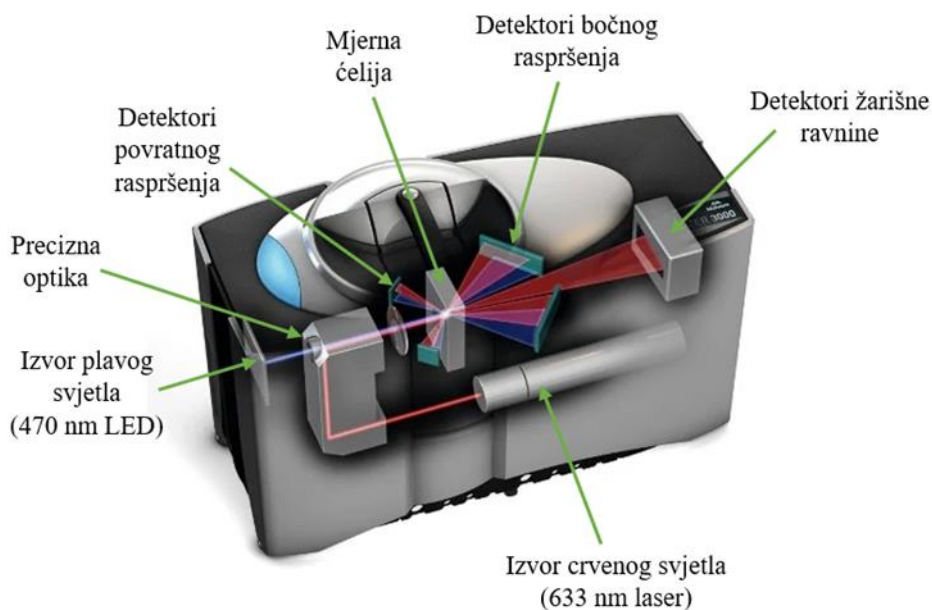
Uređaj Mastersizer 3000 (slika 3-8) nizozemsko-britanske tvrtke Malvern Panalytical novi je instrument na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu nabavljen u sklopu projekta „VIRTULAB - integrirani laboratorij za primarne i sekundarne sirovine“.



Slika 3-8. Uređaj Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, 2021)

Mastersizer 3000 je granulometar, odnosno uređaj za određivanje veličine čestica i raspodjele veličine čestica materijala. On radi na principu laserske difrakcije, a kao rezultat daje volumni udio čestica određenih veličina u uzorku. Mastersizer 3000 ima širok raspon mjerenja pa može dati rezultate za veličine čestica od 10 nm do 3,5 mm, ovisno o korištenoj disperzivnoj jedinici. Uz instrument se nudi dodatna oprema za različite vrste uzoraka i disperzijskih sredstava, odnosno za različite analize. Tako postoje dva dodatka za suhu disperziju (Aero S i Aero M) i čak šest različitih dodataka za mokru disperziju (Hydro LV, Hydro MV, Hydro Insight, Hydro EV, Hydro SV i Hydro sm).

Sam instrument sastoji se od izvora crvenog i plavog svjetla, niza detektora, mjerne ćelije i precizne optike (slika 3-9). Mjerenje velikih čestica omogućeno je dizajnom detektora žarišne ravnine koji može detektirati vrlo male kutove difrakcije. Osjetljivost na male čestice, koje raspršuju svjetlost pod širokim kutovima, postiže se pomoću ugrađene optike i snažnog izvora plave svjetlosti. Raspršeni uzorak prolazi kroz mjernu ćeliju gdje laserska zraka osvjetljava čestice. Serija detektora zatim precizno mjeri intenzitet svjetlosti raspršene česticama uzorka. Instrument pri analizi koristi Mieovu i Fraunhoferovu teoriju kojima se dobiva volumeni udio čestica.



Slika 3-9. Građa instrumenta Mastersizer 3000 (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021)

Osnovne karakteristike instrumenta prikazane su u tablici 3-6.

Tablica 3-6. Osnovne karakteristike instrumenta Mastersizer 3000 (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021)

Vrijeme mjerenja	< 10 s
Raspon veličina čestica	10 nm - 3,5 mm
Dimenzije (širina, duljina, visina)	690 mm x 300 mm x 450 mm
Težina	30 kg
Izvor crvenog svjetla	max. 4 mW He-Ne, 632.8 nm
Izvor plavog svjetla	max. 10 mW LED, 470 nm
Raspored leća	obrnuti Fourier (konvergentni snop)
Efektivna žarišna duljina	300 mm
Kutni raspon detektora	0,015 - 144 stupnja

Popratna i dodatna oprema nabavljena za Rudarsko-geološko-naftni fakultet jesu nastavci Hydro EV i Hydro MV (slika 3-10). Hydro MV je automatizirana jedinica za disperziju srednjeg volumena mokrih uzoraka, posebno dizajnirana za primjene u kojima nema dovoljno uzoraka i/ili su potrebni nevodeni disperzanti. Hydro EV je jedinstvena poluautomatizirana jedinica za disperziju mokrih uzoraka koja se može koristiti sa standardnim laboratorijskim čašama od 250 ml, 600 ml i 1000 ml. Ta je jedinica korištena za analize u sklopu ovoga rada.



Slika 3-10. Nastavci Hydro EV (lijevo) i Hydro MV (desno)

Hydro EV jedinica ima jedinstvenu disperzijsku glavu koja se uranja u čašu s uzorkom, a sastoji se od centrifugalne pumpe s miješalicom i ultrazvučnom sondom koja postiže potpunu i brzu disperziju. Svrha miješalice je održavanje homogenosti sprječavanjem taloženja čestica i osiguravanje cirkulacije čestica svih veličina kroz mjernu ćeliju. Nakon mjerenja, disperzijska glava se može podići iz čaše, što omogućuje brzo čišćenje i vraćanje uzorka. Moguća je potpuna softverska kontrola pumpe, odnosno miješalice i ultrazvuka. Maksimalna veličina čestica za analizu pomoću ovog nastavka je 2100 μm . Osnovne karakteristike jedinice Hydro EV prikazane su u tablici 3-7.

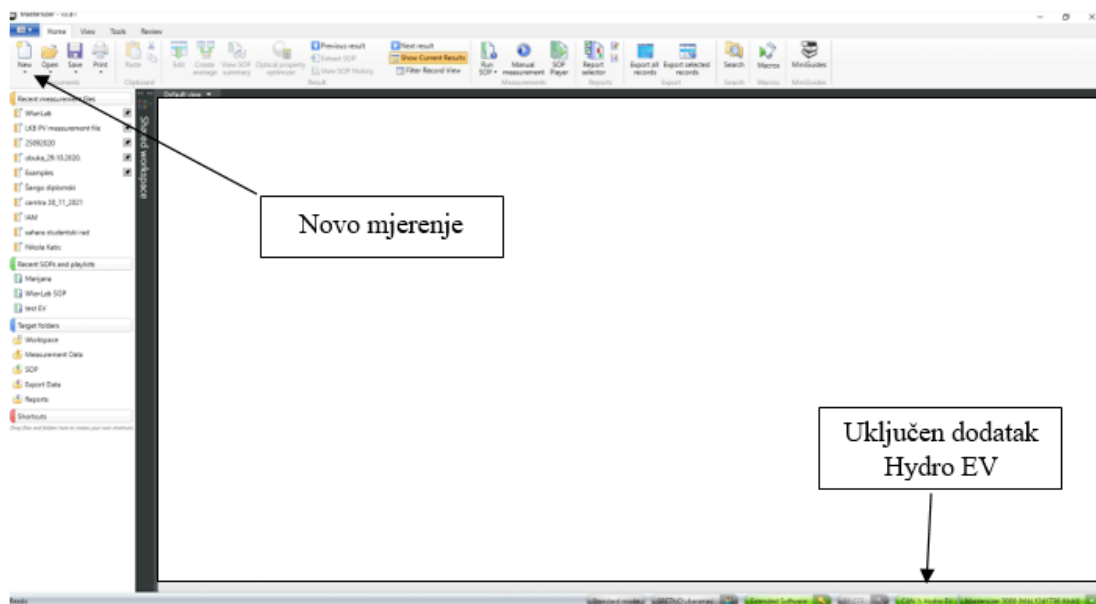
Tablica 3-7. Osnovne karakteristike jedinice Hydro EV (modificirano prema Malvern Panalytical, 2021)

Dimenzije (širina, duljina, visina)	220 mm x 150 mm x 300 mm
Težina	4 kg
Maksimalna veličina čestica	2100 μm
Maksimalni protok	1,7 L/min
Brzina miješalice	0-3500 rpm
Snaga i frekvencija ultrazvučne sonde	40 W max, 40 kHz (nominalno)

Softver Mastersizer 3000 kontrolira sustav tijekom procesa mjerenja, analizirajući podatke o raspršenju kako bi izračunao raspodjelu veličine čestica. Njegovo intuitivno sučelje vodi korisnike kroz svaku fazu procesa, od odabira metode do rutinskog mjerenja i izvješćivanja o rezultatima. Korisnik može promatrati, kontrolirati i optimizirati uvjete mjerenja u stvarnom vremenu. Ugrađeni stručni savjeti o izvedbi metode i kvaliteti rezultata čine analizu veličine čestica jednostavnijom i bržom (Malvern Panalytical, 2021).

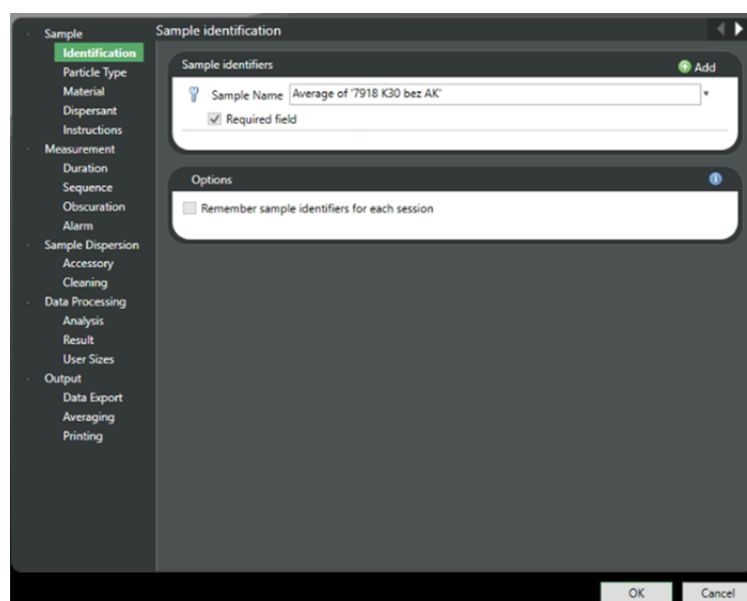
3.2.6.1. Postavke mjerenja instrumentom Mastersizer 3000

Rad na instrumentu Mastersizer 3000 započinje otvaranjem Mastersizer programa na računalu i namještanjem postavki. U donjem desnom kutu nalaze se dodatci instrumentu koje treba uključiti pritiskom na njihovo ime (u našem slučaju dodatak Hydro EV) kako bi se omogućilo mjerenje pomoću njih. Dodatak je uključen kada pozeleni kao na Slici 3-11.



Slika 3-11. Početni zaslon Mastersizer 3000 Software-a

Pritiskom na tipku „New“ u gornjem lijevom kutu horizontalne alatne trake koja se nalazi na vrhu početnog zaslona Mastersizer 3000 Software-a, otvara se skočni prozor za namještanje postavki novog mjerenja prikazan na slici 3-12.



Slika 3-12. Skočni prozor za namještanje postavki na instrumentu Mastersizer 3000

Unutar njega nalazi se pet glavnih kategorija postavki, a to su postavke: uzorka (eng. *sample*), mjerenja (eng. *measurement*), disperzije uzorka (eng. *sample dispersion*), obrade podataka (eng. *data processing*) te izlaza (eng. *output*). Slika 3-13 prikazuje raspodjelu postavki koje se mogu podešavati prije svakog mjerenja.



Slika 3-13. Raspodjela postavki za mjerenje instrumentom Mastersizer 3000 (lijevo - izvorno, desno - prevedeno na hrvatski)

Prve postavke tiču se uzorka. Uzorak se identificira nazivom, nakon čega se odabire tip čestice (nesferična, sferična ili neprozirna čestica (Fraunhoferova aproksimacija)). Potom se odabirom iz ponuđenih materijala definira materijal uzorka radi definiranja refraktivnog i apsorpcijskog indeksa i gustoće potrebnih za analizu Mieovom teorijom. Pri definiranju materijala mogu se također podesiti svojstva plavog svjetla. Definira se i disperzijsko sredstvo (eng. *dispersant*) radi definiranja refraktivnog indeksa potrebnog za analizu Mieovom teorijom. Moguće je podesiti i upute koje se prikazuju prije i/ili nakon mjerenja.

Iduće postavke tiču se mjerenja. Određuje se vrijeme trajanja mjerenja (eng. *duration*) s crvenim i plavim svjetlom u sekundama, redosljed (eng. *sequence*) mjerenja, broj mjerenja i po potrebi odgode prije ili između mjerenja (eng. *delay*) u sekundama. Zatim se određuju postavke opskuracije (eng. *obscuration*). Opskuracija je mjera za količinu svjetlosti koja se gubi prilikom prolaska uzorka kroz lasersku zraku te je manja za manje čestice, a veća za veće čestice. Podešavaju se donja i gornja granica opskuracije u postotcima. Posljednja

postavka u ovoj kategoriji je alarm gdje se postavljaju granice pozadinske čistoće namještanjem maksimalnog nivoa energije.

Iduće su postavke disperzije uzorka (postavke dodatne opreme i čišćenja). Kod postavki dodatne opreme (eng. *accessory*) možemo namjestiti brzinu miješalice u rpm (eng. *revolutions per minute*), odnosno okretajima u minuti te jačinu ultrazvuka u postotcima i vrijeme trajanja disperzije ultrazvukom u sekundama. Također se može uključiti opcija pulsirajućeg ultrazvuka. U postavkama čišćenja (eng. *cleaning*) namješta se broj ciklusa čišćenja. Također se može uključiti opcija rada ultrazvuka tijekom čišćenja.

Slijede postavke obrade podataka (eng. *data processing*). U postavkama analize (eng. *analysis*) bira se model analize od ponuđenih s obzirom na svrhu (eng. *purpose*) mjerenja. U postavkama rezultata može se namjestiti raspon veličina čestica odnosno mogu se postaviti donja i gornja granica veličine čestica u mikrometrima. Također se može namjestiti tip rezultata od tri ponuđena: volumna distribucija, distribucija površina te brojčana distribucija. Postoji i opcija proširenja rezultata vanjskim rezultatima. Zadnje postavke vezane uz obradu podataka su korisnikove granice (eng. *user sizes*) gdje korisnik može specificirati veličine za histograme i tablice umjesto korištenja zadanih veličina (eng. *default sizes*).

Posljednja kategorija postavki su postavke izlaza gdje korisnik može namjestiti mjesto i način izvoza podataka (eng. *data export*), računanje prosjeka (eng. *averaging*) te mogućnosti ispisa (eng. *printing options*).

Postavke instrumenta prikazane u tablici 3-8 i korištene su za sve uzorke. Budući da u uzorku prevladavaju mješanoslojni minerali glina i tinjci koji su lističastog oblika, odabran je nesferični tip čestica (eng. *non-spherical*), a materijal definiran kao „China clay“ čime su automatski određeni refraktivni i apsorpcijski indeks te gustoća čestice. Kao disperzijsko sredstvo odabrana je voda čime je automatski određen i refraktivni indeks (indeks loma). Vrijeme trajanja mjerenja crvenog i plavog svjetla namješteno je na 10 sekundi, a broj uzastopnih mjerenja na 5 mjerenja bez odgode. Donja granica opskuracije namještena je na 0%, a gornja granica na 10%. Kod postavki dodatne opreme, brzina miješalice postavljena je na 1390 rpm, a jačina ultrazvuka na 40%. U postavkama čišćenja odabran je normalan tip čišćenja kojim su zadana 3 ciklusa čišćenja. Opcija rada ultrazvuka tijekom čišćenja nije uključena. Odabrani model analize je „General Purpose“, odnosno opća namjena. Odabrani tip rezultata je volumna distribucija, a za veličine su odabrane one već zadane programom

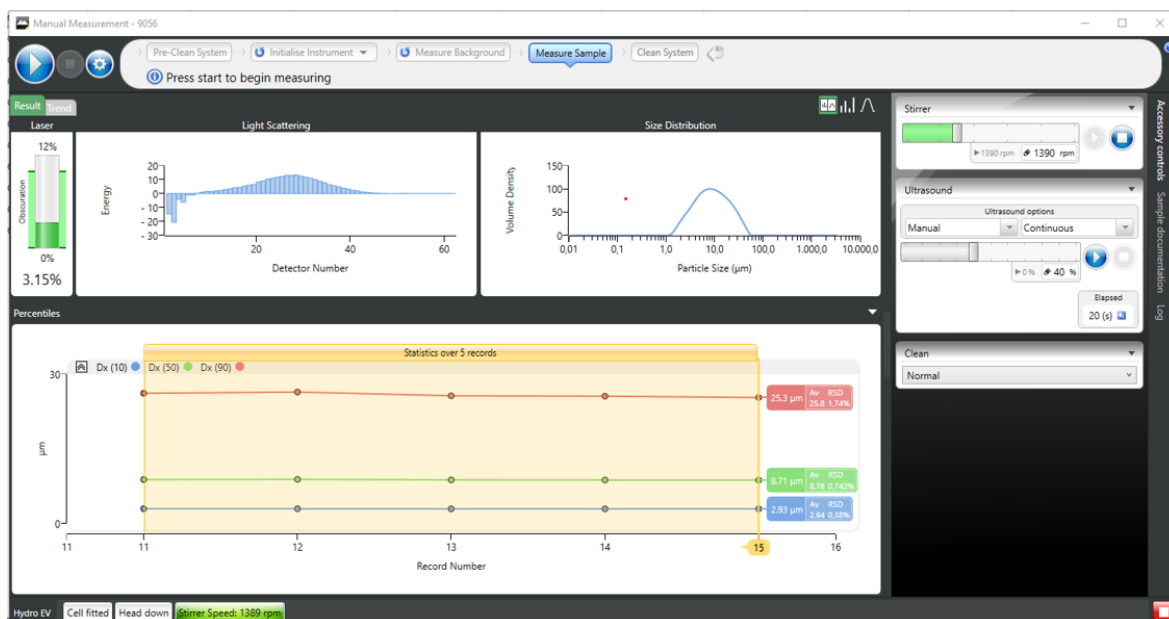
„default sizes“. Sve ostale postavke, koje nisu spomenute, ostavljene su onakvima kakve su već zadane u programu.

Tablica 3-8. Postavke zadane instrumentu prije mjerenja

Tip čestice	nesferični
Materijal	„China clay“
Refraktivni indeks	1,555
Apsorpcijski indeks	0,01
Gustoća čestice	1 g/cm ³
Disperzijsko sredstvo	Voda
Refraktivni indeks	1,33
Trajanje pozadinskog mjerenja (crveno svjetlo)	10 sekundi
Trajanje mjerenja uzorka (crveno svjetlo)	10 sekundi
Trajanje pozadinskog mjerenja (plavo svjetlo)	10 sekundi
Trajanje mjerenja uzorka (plavo svjetlo)	10 sekundi
Broj mjerenja	5
Odgoda između mjerenja	0 sekundi
Odgoda prije mjerenja	0 sekundi
Donja granica opskuracije	0%
Gornja granica opskuracije	10%
Brzina miješalice	1390 rpm
Jačina ultrazvuka	40%
Tip čišćenja	Normlani
Ciklusi čišćenja	3
Ultrazvuk tijekom čišćenja	Ne
Model analize	Opća namjena
Tip rezultata	Volumna distribucija

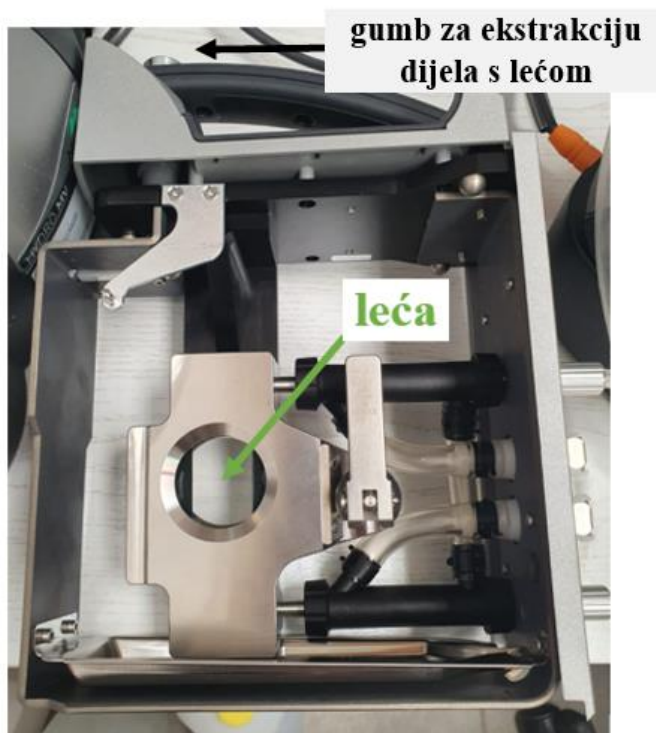
3.2.6.2. Postupak mjerenja instrumentom Mastersizer 3000

Prije korištenja, instrument treba pripremiti za mjerenje. Ukoliko instrument nije bio korišten više sati, zbog prašine bi ga bilo dobro očistiti unatoč tome što se nakon svakog mjerenja čisti. Čišćenje se pokreće pritiskom na tipku „Pre-Clean System“ ili ako čistimo nakon mjerenja onda pritiskom na tipku „Clean System“ na vrhu prozora „Manual Measurement“ (slika 3-14).



Slika 3-14. Prozor „Manual Measurement“

Software instrumenta korisnika vodi kroz postupak čišćenja koji traje od 5 do 10 minuta. Prilikom čišćenja, prva dva puta koristi se vodovodna voda za ispiranje, a druga dva puta destilirana voda. Potrebno je papirnatim ubrusom očistiti i disperzijsku glavu Hydro EV dodatka jer se na njoj nakupljaju, odnosno istalože čestice. Povremeno je potrebno posebnim maramicama očistiti i leću ćelije (slika 3-15) do koje se vrlo jednostavno dolazi pritiskom gumba za ekstrakciju tog dijela iz instrumenta.



Slika 3-15. Dio instrumenta Mastersizer 3000 u kojemu se nalazi leća

Nakon čišćenja instrumenta pritišće se tipka „*Initialise Instrument*“ kojom se pokreće inicijalizacija uređaja. Slijedi mjerenje pozadinske vrijednosti pomoću tipke „*Measure Background*“ koja se također nalazi na vrhu prozora „*Manual Measurement*“ (slika 3-14). Očitavanje se provjerava na lijevom grafu prozora „*Manual Measurement*“ - „*Light Scattering*“ (u prijevodu „rasprešenje svjetlosti“). Ukoliko su vrijednosti energije za detektore do 20. ispod 100, a za detektore do 40. ispod 20, možemo započeti s mjerenjem. Međutim, ako su vrijednosti veće, potrebno je krenuti ispočetka s čišćenjem instrumenta i ostalim koracima.

Kao što je prikazano na desnoj strani slike 3-6., uzorak iz svake kivete prošao je kroz različite načine analize instrumentom Mastersizer 3000 kako bi se odredio najbolji način za buduće analize. Nakon tresilice, uzorak je iz kivete preliven je u staklenu laboratorijsku čašicu. Za doziranje uzorka u disperzivnu jedinicu korištene su jednokratne plastične Pasterur pipete čiji je otvor veličine oko 1 mm. Obzirom na to da je korišten nastavak za mjerenje Hydro EV koji podržava maksimalnu veličinu čestica od 2,1 mm, uzorci paleotla su pri pripremi bili prosijani kroz sito otvora 2 mm. Dakle, svi uzorci sadrže maksimalnu veličinu čestica od 2 mm pa je za potpunu analizu potrebnu odrezati vrh plastične pipete tako da bude otvora većeg od 2 mm. Kada vrhovi pipeta ne bi bili odrezani, dobiveni rezultati ne bi uključivali čestice veličine od 1 do 2 mm. Istom tom pipetom, uzorak se cijelo vrijeme miješa, te se netom prije dodavanja uzorka u disperzivnu jedinicu, uzorak uvlači u pipetu i ispušta ponovno u čašicu tri puta i to tako da je pipeta cijelo vrijeme uronjena u uzorak kako bi se on što bolje promiješao. Četvrti usis uzorka u pipetu se dodaje u HydroEV s destiliranom vodom na mjerenje. Uzorak se lagano ispušta iz pipete dok se ne postigne opskuracija od 2%. Vrijednost opskuracije prati se lijevo od grafa s nazivom „*Light Scattering*“ na prozoru „*Manual Measurement*“. Kada je željena opskuracija postignuta, pokreće se mjerenje pritiskom na tipku „*Measure Sample*“ koja se nalazi pokraj tipke „*Measure Background*“. Instrument uzastopno izvodi onaj broj mjerenja koji mu je zadan od strane korisnika u postavkama (u ovom slučaju pet uzastopnih mjerenja). Mjerenja se bilježe na grafu u donjem dijelu prozora „*Manual Measurement*“ (slika 3-14). Prikazane su tri linije: plava ($Dv10$), zelena ($Dv50$) te crvena ($Dv90$) koje su ovdje naznačene kao Dx umjesto Dv . Za svaku od njih prikazana je statistika za odabrani broj mjerenja koja uključuje prosječnu vrijednost Dv i RSD (eng. *relative standard deviation*), odnosno relativno standardno odstupanje. Ako je RSD veći od 5% za odabrani broj mjerenja, mjerenja se moraju ponoviti. Iznad tog grafa i pokraj grafa „*Light Scattering*“, s desne strane nalazi se graf naziva „*Size Distribution*“ gdje

tijekom mjerenja možemo pratiti promjenu krivulje distribucije veličine čestica na logaritamskoj skali (slika 3-14).

Nakon što je instrument izvršio zadano mjerenje, upaljen je ultrazvuk čija je sonda ugrađena u disperzijsku glavu. Jačina i vrijeme trajanja disperzije ultrazvukom podešavaju se na desnoj strani prozora „*Manual Measurement*“ (slika 3-14). Ultrazvuk je postavljen na 40% te se uključuje na 25 sekundi, nakon čega se ponovno pokreće mjerenje.

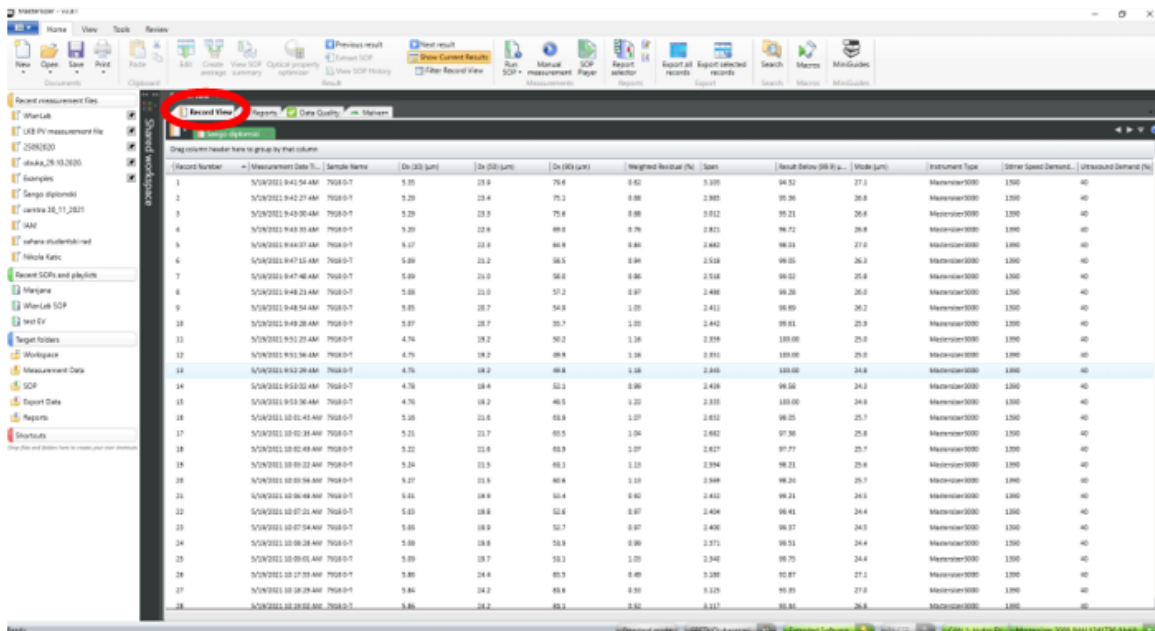
Uzorak u maloj čašici potrebno je neprestano ručno miješati pipetom kako ne bi došlo do taloženja. Kada je završeno mjerenje s primjenom ultrazvuka, u HydroEV se pipetom dodaje još uzorka kako bi se postigla opskuracija od 5% te se pokreće mjerenje prvo bez pa sa primjenom ultrazvuka. Postupak se ponavlja i za opskuraciju od 9%.

Kada su izvršena mjerenja s tri različite opskuracije između kojih je uvijek bilo i mjerenje s ultrazvukom, u malu čašicu s uzorkom stavlja se magnet, a čašica se stavlja na magnetnu miješalicu kako bi se provjerilo imali li razlike u rezultatima ako se uzorak miješa rukom u usporedbi s magnetskom miješalicom. Dok je čašica s uzorkom na miješalici, započinje se s pripremom instrumenta za nova mjerenja tako da se pokreće čišćenje pritiskom na tipku „*Clean System*“ na vrhu prozora „*Manual Measurement*“ (slika 3-14). Postupak čišćenja isti je kao prije početka prvog mjerenja. Kada je instrument spreman za mjerenje, cijeli postupak se ponavlja kao i prvi put, a jedina razlika je u tome što umjesto neprestanog miješanja uzorka rukom, to odrađuje magnetna miješalica. Dakle, prvo se postiže opskuracija od 2% te se mjeri bez i sa primjenom ultrazvuka, a isto se ponavlja za opskuraciju 5 i 9 %. Kad su sva mjerenja gotova, ponovno se čisti instrument i priprema se za nova mjerenja. Cijeli postupak ponavlja se i s drugim uzorcima, dakle svih 21 uzoraka prolazi kroz isti proces. Mjerenje s 3 različite opskuracije, mjerenje bez ultrazvuka i s ultrazvukom te mjerenje bez magnetske miješalice i s njom (slika 3-6).

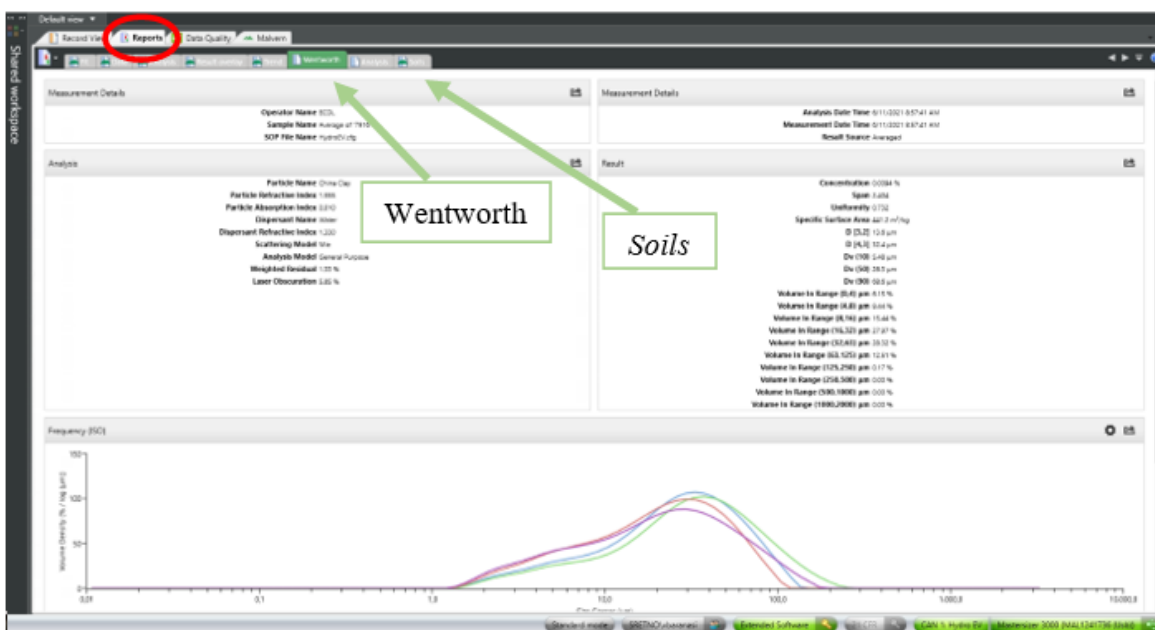
3.2.6.3. *Mogućnosti prikaza i izvoza rezultata mjerenja*

Sva mjerenja automatski se spremaju u datoteku odabranu na početku prilikom namještanja postavki te ih možemo vidjeti u prozoru „*Record View*“ (slika 3-16). Pritiskom lijevim klikom miša na određeno mjerenje u prozoru „*Record View*“, ono se odabire te se pritiskom na prozor „*Reports*“ (slika 3-17) koji se nalazi odmah do prozora „*Record View*“ mogu vidjeti različita izvješća koja uključuju rezultate u različitim oblicima – grafovima, histogramima i tablicama. Među izvješćima postoji kao zadano izvješće po Wentworthu koje prikazuje rezultat raspodjele veličine čestica prema granicama Wentworthove ljestvice te

izvješće „Soils“ u kojemu je određena čak i klasa tla prema trokutastom dijagramu USDA teksturne klasifikacije tala prikazanom na slici 2-14. U izvješću „Soils“ navedeni su postotci pojedinih frakcija u uzorku. Izvješća se mogu izvesti u PDF formatu i po potrebi isprintati.



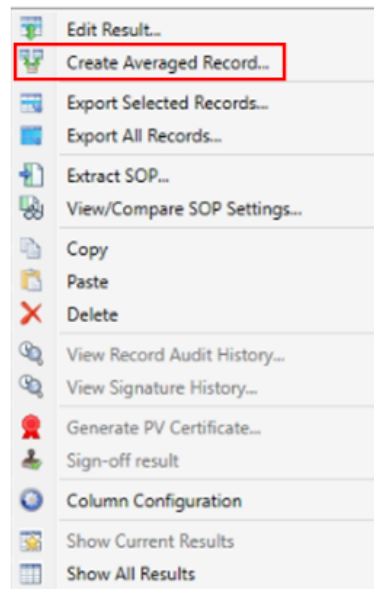
Slika 3-16. Prozor „Record View“



Slika 3-17. Prozor „Reports“

Ukoliko želimo odrediti prosjek više različitih mjerenja, treba odabrati željena mjerenja u prozoru „Record View“ lijevim klikovima miša uz držanje tipke *CTRL* na tipkovnici. Kada se odaberu željena mjerenja, desnim klikom miša na njih pojavljuje se vertikalna alatna traka na kojoj treba izabrati „Create averaged record“ (slika 3-18). Na taj način kreirat će se

posebno izvješće prosjeka odabranih mjerenja koje se automatski sprema u istu datoteku kao i mjerenja. Na isti način, može se napraviti prosjek više različitih prosjeka mjerenja.



Slika 3-18. Vertikalna alatna traka za uređivanje podataka

Pomoću iste te alatne trake, odabrana mjerenja mogu se izbrisati pritiskom na tipku „Delete“. Mjerenja se mogu kopirati pritiskom na tipku „Copy“ i zalijepiti u neku drugu datoteku pritiskom na tipku „Paste“.

Nakon završetka svih mjerenja i analize dobivenih rezultata i izvješća, odabrana je metoda pripreme i analize kojom su dobiveni najprecizniji rezultati te su mjerenja ponovljena prema toj metodi kako bi se ispitala ponovljivost. Ta metoda predložena je kao standardni operativni postupak (SOP, eng. *Standard operating procedure*) za kredna paleotla. Na kraju su tom odabranom metodom pripremljeni i analizirani i ostali uzorci profila paleotla iz kamenoloma Kanfanar navedeni u tablici 3-1.

4. REZULTATI

4.1. Boja uzoraka (prema Munsellu)

Rezultati određivanja boje uzoraka prema Munsellovom atlasu boja prikazani su u tablici 4-1. Svi uzorci su zelenkasto sive boje s kartice naziva „Chart 1 for gley“. Uzorci s veće dubine, 7918 i 7919, su svjetliji.

Tablica 4-1. Boja uzoraka prema Munsellovom atlasu boja

Uzorak	Dubina (cm)	Boja
7916	0-10	10Y 6/1 (eng. <i>greenish gray</i> : zelenkasto siva)
7917	10-20	5GY 6/1 (eng. <i>greenish gray</i> : zelenkasto siva)
7918	20-30	10Y 7/1 (eng. <i>light greenish gray</i> : svijetlo zelenkasto siva)
7919	30-40	10Y 7/1 (eng. <i>light greenish gray</i> : svijetlo zelenkasto siva)

4.2. Tekstura uzoraka određena rukom

Rezultat određivanja teksture uzoraka rukom prikazan je u tablici 4-2. Vrpca uzorka 7916 dugačka je otprilike 3 cm, vrpca uzorka 7917 otprilike 4,5 cm, vrpca uzorka 7918 otprilike 4 cm, a vrpca uzorka 7919 otprilike 3,5 cm. Dužina vrpce svih uzoraka je između 2,5 i 5 cm te su nakon dodatka vode svi uzorci pod prstima vrlo glatki. Iz tog razloga, svi uzorci imaju teksturu praškasto glinaste ilovače.

Tablica 4-2. Tekstura uzoraka određena rukom

Uzorak	Tekstura
7916	Praškasto glinasta ilovača
7917	
7918	
7919	

4.3. Magnetičnost uzoraka

Obzirom na to da magnet nije ni na koji način utjecao na uzorke, uzorci nisu magnetični.

4.4. Rezultati granulometrijske analize metodom laserske difrakcije

Rezultati granulometrijske analize uzorka 7918, pripremljenog za analizu na različite načine i analiziranog na različite načine instrumentom Mastersizer 3000, prikazani su u tablicama 4-3 do 4-9. Rezultati su prikazani kao kvantili D_{v90} , D_{v50} i D_{v10} prosjeka pet uzastopnih mjerenja. Tablica 4-10 prikazuje prosjeke tih rezultata. S obzirom na te rezultate odabrana je jedna metoda pripreme i analize uzoraka kojom su pripremljeni i analizirani ostali uzorci

paleotla iz kamenoloma Kanfanar. Rezultati analize tih uzoraka paleotla prikazani su tablično kao kvantili i kao volumni postotci pojedinih frakcija te grafički kao kumulativne granulometrijske krivulje. Uzorci su također klasificirani prema različitim geološkim klasifikacijama.

Tablica 4-3. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani samo tresilicom

TRESILICA											
		bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak			
Opskuracija (%) →		2	5	9	2	5	9	2	5	9	
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	56,9	61,8	80,5	116	100	95,6	56,5	71,2	90,9
		Dv50 (µm)	20,9	21,6	24,1	32	27,8	27,1	20,1	23,4	26,8
		Dv10 (µm)	5,08	5,22	5,85	6,41	5,67	5,5	5,58	5,91	6,18
	UZ**	Dv90 (µm)	50,3	52,3	64,5	75,3	83,3	69,1	52,1	61,1	74
		Dv50 (µm)	19,2	19,8	21,2	23,6	24,4	21,5	19,4	21,7	24
		Dv10 (µm)	4,75	5,05	5,16	5,01	5,09	4,55	5,34	5,51	5,6
MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	53,9	57,6	61	91,2	64,3	71,7	76,4	63,1	55,9
		Dv50 (µm)	19,6	19	18,8	29,7	21,5	22,3	26,8	22,8	20,4
		Dv10 (µm)	4,33	4,39	4,48	6,01	4,99	4,99	5,76	4,96	4,44
	UZ**	Dv90 (µm)	51,5	57,7	60,1	78,9	57,3	61,9	68,4	57,9	51,8
		Dv50 (µm)	18,5	18,4	18,1	26,1	20	20,4	24,6	21,5	19,4
		Dv10 (µm)	4,25	4,41	4,41	5,39	4,7	4,64	5,36	4,72	4,27

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-4. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 10 minuta

ULTRAZVUČNA KUPELJ, 10 min											
Opkuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	56,7	66,7	64,1	39,1	65	64	76,9	77,3	80,8
		Dv50 (µm)	19,1	21,5	21,2	15,3	19,7	20	24,3	23,3	23,7
		Dv10 (µm)	4,23	4,86	5,13	4,26	4,28	4,25	5,26	5,09	5,05
	UZ**	Dv90 (µm)	46,8	60,4	57,5	35	56,1	56,6	63,1	68,5	69,5
		Dv50 (µm)	17,3	20,5	20,6	13,7	18,2	18,7	21,8	21,9	21,8
		Dv10 (µm)	3,99	4,72	5,5	3,62	4,04	4,05	4,93	4,87	4,79
MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	39,1	44,2	48,4	85,6	79,5	62,8	66,5	62,4	61,4
		Dv50 (µm)	14,7	16,6	19,5	24,8	24,7	20,3	23,8	22,6	22,2
		Dv10 (µm)	3,76	4,19	5,3	4,93	4,83	4,24	5,19	4,95	4,83
	UZ**	Dv90 (µm)	38,9	45,2	48,4	75	70,1	57,2	57	(56,3)	57,2
		Dv50 (µm)	14,6	17,9	19,8	22,7	22,4	19,1	21,6	21,1	21
		Dv10 (µm)	3,81	4,69	5,91	4,61	4,5	4,06	4,85	4,72	4,63

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-5. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 20 minuta

ULTRAZVUČNA KUPELJ, 20 min											
Opkuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	46,2	57,4	59,9	54,6	79,4	79,5	65,2	76,4	75,5
		Dv50 (µm)	17,3	18,6	18,3	20	23,3	22,6	18,7	21,1	21,1
		Dv10 (µm)	3,85	3,95	3,9	4,14	4,46	4,27	4,68	4,77	4,68
	UZ**	Dv90 (µm)	41,9	50,6	52,2	47,6	68,2	65,9	55,6	65	64,7
		Dv50 (µm)	16,3	17,3	17	18,6	21,3	20,5	17,8	19,8	19,7
		Dv10 (µm)	3,72	3,81	3,75	3,97	4,21	3,99	4,47	4,56	4,46
MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	60,6	55,3	56,3	66,7	66,1	63,7	87,1	76,7	72,1
		Dv50 (µm)	19,6	18,5	18,6	22,1	22,6	21,7	25,3	23,4	21,7
		Dv10 (µm)	4,05	3,9	3,87	4,38	4,36	4,15	5,14	4,91	4,69
	UZ**	Dv90 (µm)	54,7	50,6	51	57,4	59	58,7	74,1	66,3	64,1
		Dv50 (µm)	18,3	17,4	17,3	20,4	21	20,4	23,2	21,7	20,4
		Dv10 (µm)	3,88	3,77	3,74	4,18	4,18	4	4,87	4,68	4,49

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-6. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji 30 minuta

ULTRAZVUČNA KUPELJ, 30 min											
Opkuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	56,9	70,8	58,1	86,6	89,7	78,8	75,1	82,4	70,2
		Dv50 (µm)	19	20,4	19	23,9	25,4	22,1	18,7	20	18,1
		Dv10 (µm)	4,06	4,16	3,94	4,59	4,7	4,31	4,71	4,68	4,44
	UZ**	Dv90 (µm)	47,6	57,9	50,9	73,9	77,1	68,7	65,8	68,5	61
		Dv50 (µm)	17,5	18,8	17,6	21,6	23	20,5	17,9	18,7	17,3
		Dv10 (µm)	3,86	3,97	3,78	4,33	4,43	4,04	4,48	4,44	4,22
MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	37,4	45,2	47,2	73,4	76,4	66,2	75,9	76,7	70,2
		Dv50 (µm)	17,6	18,2	17,9	22	24,2	21,2	20,9	22,4	21,3
		Dv10 (µm)	3,79	3,83	3,79	4,38	4,56	4,1	4,82	4,79	4,62
	UZ**	Dv90 (µm)	36,1	42	43,6	65,1	66,8	60	63,5	67,8	66,3
		Dv50 (µm)	16,9	17,2	16,9	20,4	22	19,7	19,5	20,8	20,4
		Dv10 (µm)	3,7	3,74	3,69	4,17	4,29	3,88	4,59	4,55	4,43

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-7. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 1 minutu

ULTRAZVUČNI ŠTAP, 1 min											
Opskuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	<i>Dv90</i> (μm)	23,1	22,7	23	24,9	27,9	26,8	19,6	19,6	19,9
		<i>Dv50</i> (μm)	6,5	6,49	6,49	7,54	8,15	7,77	8,23	8,09	8,01
		<i>Dv10</i> (μm)	2,49	2,48	2,47	2,35	2,41	2,33	3,67	3,55	3,42
	UZ**	<i>Dv90</i> (μm)	23,4	22,8	22,8	24,8	27,5	26,6	20,1	20,1	20,2
		<i>Dv50</i> (μm)	6,68	6,57	6,54	7,54	8,11	7,76	8,08	7,97	7,89
		<i>Dv10</i> (μm)	2,45	2,45	2,45	2,35	2,4	2,32	3,46	3,35	3,26
MM*	bez UZ**	<i>Dv90</i> (μm)	22,8	23,4	22,5	23,5	24,4	23,1	20,2	20,3	20,2
		<i>Dv50</i> (μm)	6,43	6,53	6,44	7,31	7,44	7,15	8,32	7,94	7,6
		<i>Dv10</i> (μm)	2,54	2,51	2,49	2,33	2,32	2,26	3,71	3,35	3,1
	UZ**	<i>Dv90</i> (μm)	22,9	23,5	22,5	23,2	24,2	22,9	20,6	20,8	20,5
		<i>Dv50</i> (μm)	6,58	6,62	6,51	7,27	7,41	7,14	8,12	7,82	7,52
		<i>Dv10</i> (μm)	2,48	2,47	2,46	2,33	2,31	2,26	3,45	3,19	2,97

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-8. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 3 minute

ULTRAZVUČNI ŠTAP, 3 min											
Opkuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	15,8	16,3	16,6	16,3	15,5	27,3	13,4	13,9	14
		Dv50 (µm)	5,3	5,32	5,36	5,5	5,27	5,85	6,54	6,52	6,42
		Dv10 (µm)	2,27	2,24	2,24	1,88	1,82	1,86	3,15	3,05	2,94
	UZ**	Dv90 (µm)	16,1	16,6	16,7	16,3	15,2	15,6	13,9	14,1	14,3
		Dv50 (µm)	5,36	5,44	5,41	5,51	5,26	5,23	6,42	6,37	6,3
		Dv10 (µm)	2,23	2,19	2,21	1,88	1,81	1,77	2,93	2,85	2,78
MM*	bez UZ**	Dv90 (µm)	12,8	14,8	15,3	18,3	18,8	20,5	13,6	13,5	13,6
		Dv50 (µm)	5,13	5,25	5,28	5,65	5,67	5,62	6,6	6,46	6,32
		Dv10 (µm)	2,24	2,26	2,24	1,9	1,88	1,82	3,19	3,5	2,91
	UZ**	Dv90 (µm)	12,5	14,7	15,3	18	21	16,6	13,3	13,6	13,7
		Dv50 (µm)	5,16	5,3	5,33	5,65	5,82	5,32	6,38	6,31	6,18
		Dv10 (µm)	2,19	2,21	2,21	1,89	1,87	1,77	2,95	2,89	2,76

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-9. Rezultati mjerenja za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnim štapom 5 minuta

ULTRAZVUČNI ŠTAP, 5 min											
Opakuracija (%) →			bez AK***			Na-pirofosfat			amonijak		
			2	5	9	2	5	9	2	5	9
bez MM*	bez UZ**	Dv90 (μm)	12,9	12,9	12,6	16,9	16,4	15,9	12,5	12,5	12,7
		Dv50 (μm)	4,67	4,65	4,66	5,13	5,03	4,92	5,91	5,83	5,77
		Dv10 (μm)	2,22	2,17	2,17	1,76	1,72	1,67	2,92	2,83	2,76
	UZ**	Dv90 (μm)	14,3	13,4	12,9	16,9	16,4	15,9	12,7	12,9	13
		Dv50 (μm)	4,67	4,65	4,67	5,11	5,02	4,91	5,76	5,71	5,67
		Dv10 (μm)	2,13	2,13	2,14	1,76	1,72	1,67	2,76	2,69	2,63
MM*	bez UZ**	Dv90 (μm)	12,6	13,2	13	16	16,7	14,7	12,7	12,9	13,5
		Dv50 (μm)	4,64	4,67	4,69	5,07	5,06	4,73	5,81	5,61	5,43
		Dv10 (μm)	2,2	2,17	2,18	1,76	1,73	1,64	2,84	2,66	2,5
	UZ**	Dv90 (μm)	13,2	13,7	13,4	16	16,5	14,6	13,3	13,3	14
		Dv50 (μm)	4,61	4,67	4,7	5,05	5,04	4,71	5,66	5,44	5,37
		Dv10 (μm)	2,12	2,13	2,15	1,76	1,73	1,64	2,66	2,49	2,4

*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000; ***AK – antikoagulans

Tablica 4-10. Prosjek rezultata za različite načine disperzije uzoraka

		BEZ ANTIKOAGULANSA	Na - PIROFOSFAT	AMONIJAK
TRESILICA	<i>Dv90</i> (μm)	58,3	80,5	64,5
	<i>Dv50</i> (μm)	19,9	24,2	22,3
	<i>Dv10</i> (μm)	4,73	5,18	5,26
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 1 min	<i>Dv90</i> (μm)	23	25	20,2
	<i>Dv50</i> (μm)	6,53	7,53	7,97
	<i>Dv10</i> (μm)	2,48	2,33	3,36
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 3 min	<i>Dv90</i> (μm)	15,2	17,7	13,7
	<i>Dv50</i> (μm)	5,3	5,52	6,4
	<i>Dv10</i> (μm)	2,23	1,85	2,94
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 5 min	<i>Dv90</i> (μm)	13,2	16,1	13
	<i>Dv50</i> (μm)	4,66	4,98	5,67
	<i>Dv10</i> (μm)	2,16	1,71	2,67
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 10 min	<i>Dv90</i> (μm)	50,6	64,4	65,6
	<i>Dv50</i> (μm)	18,5	20	22,4
	<i>Dv10</i> (μm)	4,52	4,25	4,92
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 20 min	<i>Dv90</i> (μm)	52,5	63,2	70,4
	<i>Dv50</i> (μm)	17,8	21,1	21
	<i>Dv10</i> (μm)	3,84	4,18	4,69
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 30 min	<i>Dv90</i> (μm)	47,6	73,4	70,3
	<i>Dv50</i> (μm)	18	22,1	19,6
	<i>Dv10</i> (μm)	3,85	4,3	4,57

Iz tablica se vidi da su rezultati analiza paralela uzoraka miješanih magnetnom miješalicom precizniji (konstantniji) od rezultata paralela miješanih rukom. Također, dodatna disperzija ultrazvukom kojeg instrument sadrži rezultira većim udjelom sitnijih frakcija, što znači da je dodatna disperzija ultrazvukom poželjna. Možemo vidjeti i da se podizanjem opskuracije povećava udio krupnije frakcije. Rezultati za paralele u kojima je kao antikoagulans korišten Na-pirofosfat prilično su neprecizni te pokazuju veće udjele krupnijih frakcija od paralela za koje nije korišten nikakav antikoagulans. Slična situacija je i s paralelama gdje je kao antikoagulans korišten amonijak. Obzirom na to da se dodavanjem amonijaka dogodila reakcija kojom je uzorak promijenjen, rezultate dobivene za te uzorke ne možemo uzeti u obzir. Rezultati za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji slični su rezultatima za uzorke dispergirane samo tresilicom. Rezultati uzoraka dispergiranih ultrazvučnim štapom drastično se razlikuju od ostalih rezultata te je veličina čestica u tim uzorcima puno manja. Obzirom na veliku razliku u rezultatima, ovdje postoji mogućnost od usitnjavanja čestica zbog prejake disperzije. Povećavanjem vremena disperzije od jedne do pet minuta, uzorci koji su više vremena proveli na ultrazvučnom štapu bili su na dodir više vrući pa nije poželjno da se disperzija ultrazvučnim štapom radi duže od pet minuta.

U tablici 4-11 prikazan je prosjek rezultata za različite načine disperzije, ali samo za uzorke u kojima nije korišten antikoagulans. Rezultati su prikazani kao volumni postotak pojedinih frakcija. Pritom se glinom smatraju čestice manje od 2 μm , prahom čestice od 2 do 50 μm , a čestice od 50 do 2000 μm pijeskom. Možemo vidjeti da u svim mjerenjima dominiraju čestice veličine praha, dok su čestice veličine gline podcijenjene. Rezultati za uzorke dispergirane samo tresilicom i one dispergirane ultrazvučnom kupelji su slični, dok uzorci dispergirani ultrazvučnim štapom pokazuju najveće vrijednosti frakcije praha, vrijednosti frakcije pijeska su jako niske, a vrijednosti frakcije glina nešto više nego za druge načine disperzije.

Tablica 4-11. Prosjek rezultata za različite načine disperzije za uzorke u kojima nije korišten antikoagulans

Bez antikoagulansa	Glina (%)	Prah (%)	Pijesak (%)
TRESILICA	0,92	85,37	13,72
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 1 min	4,6	94,52	0,88
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 3 min	6,72	93,28	0
ULTRAZVUČNI ŠTAP, 5 min	7,5	92,49	0,01
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 10 min	1,12	88,56	10,32
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 20 min	1,6	87,11	11,29
ULTRAZVUČNA KUPELJ, 30 min	1,75	89,56	8,7

Kako bi se napravio prijedlog standardnog operativnog postupka, od svih različitih načina pripreme prikazanih na slici 3-6, trebalo je predložiti jedan. Za način disperzije, odabrana je samo tresilica jer ultrazvučna kupelj daje slične rezultate, a s ultrazvučnim štapom postoji opasnost od usitnjavanja čestica. Odabran je način pripreme bez antikoagulansa, obzirom na to da oba antikoagulansa nisu djelovala već su rezultati s njima pokazivali viši udio većih frakcija nego rezultati za uzorke u kojima nije korišten antikoagulans. Na-pirofosfat daje jako neprecizne rezultate, a amonijak je promijenio uzorak. Odabran je način miješanja uzorka s magnetnom miješalicom obzirom na to da su dobiveni rezultati na taj način bili precizniji kao i uz dodatni ultrazvuk. Odabrana opskuracija je 5 kao srednja jer nije imala veliki utjecaj na rezultate, dok je manja opskuracija davala nešto nepreciznije rezultate, a veća je rezultirala većim volumenima krupnijih frakcija.

Kako bi se ispitala ponovljivost metode, mjerenja su ponovljena prema odabranom načinu pripreme i analize, te uspoređena s prethodno dobivenim rezultatima. Mjerenja su ponovljena istim redosljednom kao i prvi put, dakle prvo se mjerilo opskuracijom od 2% bez ultrazvuka, pa s ultrazvukom, pa opskuracijom od 5% bez ultrazvuka pa s dodatnim ultrazvukom jer jedino na taj način možemo dobiti relevantne podatke za usporedbu prikazane u tablici 4-12. Možemo vidjeti da su dobiveni rezultati međusobno jako slični te je ponovljivost zadovoljena.

Tablica 4-12. Rezultati ponovljenog mjerenja prema odabranoj metodi pripreme i analize

Tresilica, bez antikoagulansa, opskuracija 5 %			Prvo mjerenje	Drugo mjerenje
MM*	UZ**	Dv90 (μm)	57,7	57,2
		Dv50 (μm)	18,4	20,9
		Dv10 (μm)	4,41	4,44

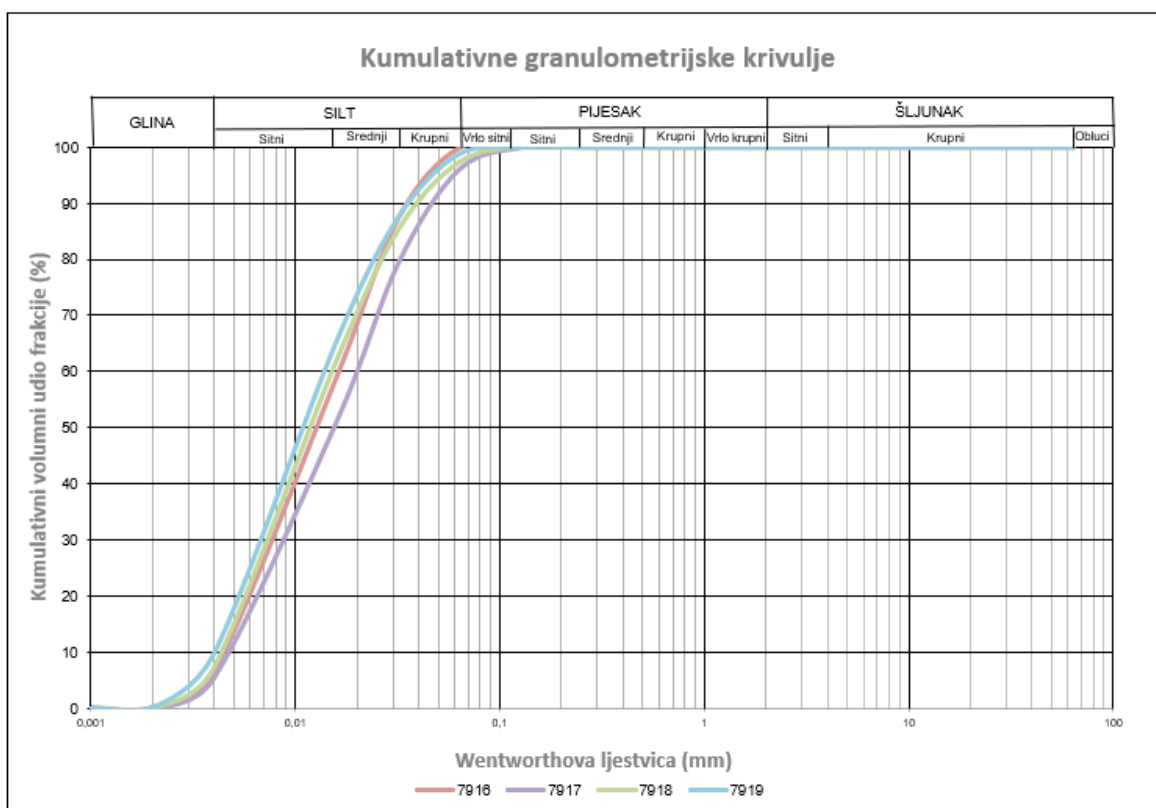
*MM – magnetna miješalica; **UZ – ultrazvuk u sklopu instrumenta Mastersizer 3000

Obzirom na to da je ponovljivost zadovoljena, prema odabranoj metodi načina pripreme i analize uzoraka napravljen je prijedlog SOP-a za kredna paleotla prikazan u prilogu 1 te su odabranom metodom pripremljeni i analizirani svi uzorci palotla iz kamenoloma Kanfanar navedeni u tablici 3-1. Dakle, uzorci su pripremljeni bez antikoagulansa, samo s destiliranom vodom te dispergirani samo tresilicom. Zatim su miješani na magnetskoj miješalici, a za mjerenje se dodavala tolika količina da se postigne opskuracija od 5 %. Prije mjerenja uključen je ultrazvuk od 40 % na 25 sekundi. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 4-13 prvo kao kvantili, a zatim kao volumni postotak pojedinih frakcija. Pritom se glinom smatraju čestice manje od 2 μm , prahom čestice od 2 do 50 μm , a čestice od 50 do 2000 μm pijeskom.

Tablica 4-13. Granulometrijski sastav uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

	7916	7917	7918	7919
Dv90 (μm)	68,6	90,4	77,2	70
Dv50 (μm)	26,3	31,2	23,7	21,3
Dv10 (μm)	5,48	6,17	4,92	4,14
Glina (%)	0,84	0,69	0,92	1,51
Prah (%)	78,01	69,86	77,57	79,48
Pijesak (%)	21,15	29,45	21,51	19,02

Slika 4-1. prikazuje kumulativne granulometrijske krivulje uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prema rezultatima iz Wentworth izvješća Mastersizer 3000 software-a.

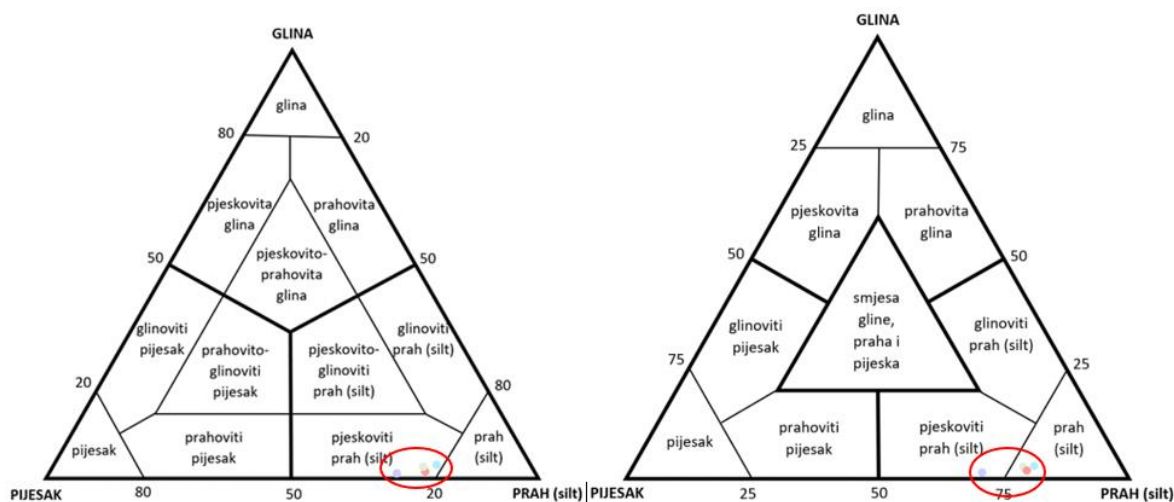


Slika 4-1. Kumulativne granulometrijske krivulje uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

U nastavku se pokušalo klasificirati analizirane uzorke uobičajenim klasifikacijama u pojedinim geološkim disciplinama. Treba naglasiti da su sve te klasifikacije razvijene za rezultate granulometrijskog sastava dobivene nekom od sedimentacijskih metoda gdje je utjecaj oblika sitnih čestica značajan. Također, razlika je i u tome što rezultati sedimentacijskih metoda dolaze u masenim udjelima pojedinih frakcija, a rezultati laserske difrakcije u volumnim udjelima.

4.4.1. Sedimentološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

Sedimentološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar napravljena je pomoću trokutastih dijagrama prema Trefethenu (1950) i Shepardu (1954) te je prikazana na slici 4-2 i u tablici 4-14.



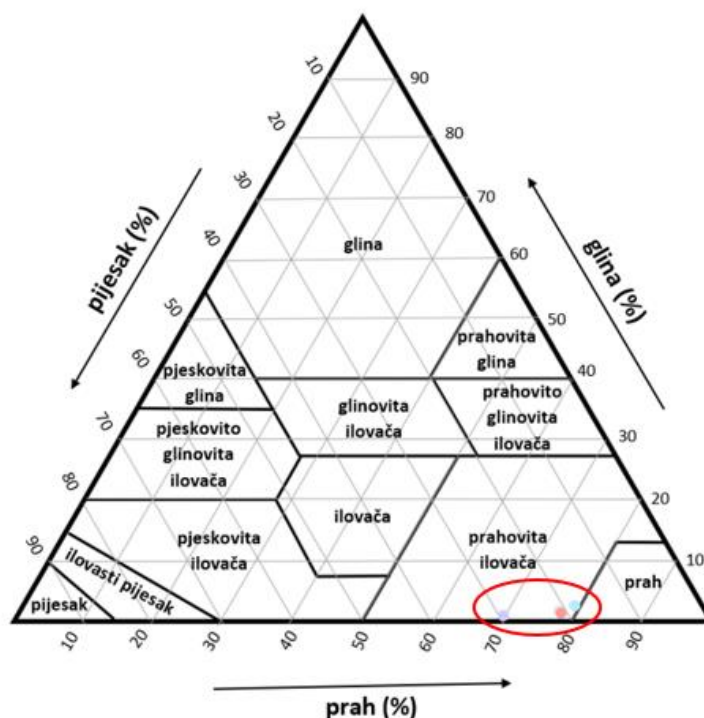
Slika 4-2. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar pomoću trokutastih dijagrama prema Trefethenu (1950) lijevo i prema Shepardu (1954) desno

Tablica 4-14. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prema Trefethenu (1950) i prema Shepardu (1954)

Uzorak	Prema Trefethenu	Prema Shepardu
7916	pjeskoviti prah	pjeskoviti prah
7917	pjeskoviti prah	prah
7918	pjeskoviti prah	prah
7919	pjeskoviti prah	prah

4.4.2. Pedološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

Za pedološku klasifikaciju uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar korišten je trokutasti dijagram USDA teksturne klasifikacije tala kako je prikazano na slici 4-3. Prema toj klasifikaciji sva četiri uzorka pripadaju klasi prahovite ilovače.



Slika 4-3. Klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar pomoću trokutastog dijagrama USDA teksturne klasifikacije tala

4.4.3. Hidrogeološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

Hidraulička vodljivost za hidrogeološku klasifikaciju uzoraka izračunata je pomoću Slichterove (1899) formule (2-5), a rezultati su prikazani u tablici 4-15.

Tablica 4-15. Hidrauličke vodljivosti uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar izračunate prema Slichterovoj (1899) formuli

Uzorak	Dv_{10} (mm)	K (m/s)
7916	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$
7917	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$
7918	$4,92 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$
7919	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \cdot 10^{-7}$

Prema tablici 2-2 koja prikazuje raspon vrijednosti hidrauličke vodljivosti za pojedine sedimente, uzorci paleotla s lokaliteta Kanfanar spadaju u skupinu prahova.

4.4.4. Inženjerskogeološka klasifikacija uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar

Obzirom na to da je za inženjerskogeološku klasifikaciju tala potrebno znati granicu tečenja i indeks plastičnosti koji nisu određeni za ove uzorke, oni nisu klasificirani prema USCS i EN ISO klasifikaciji, već je paleotlo opisano prema graduiranosti. Graduiranost opisuje distribuciju veličina čestica u tlu, a određuje se na temelju koeficijenta jednolikosti C_u i koeficijenta zakrivljenosti C_c izračunatih pomoću efektivnih promjera D_{v60} , D_{v30} i D_{v10} iščitanih iz kumulativnih granulometrijskih krivulja (tablica 4-16). Sva četiri uzorka paleotla opisana su kao jednolično graduirana.

Tablica 4-16. Opis uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prema graduiranosti

Uzorak	D_{v10} (μm)	D_{v30} (μm)	D_{v60} (μm)	C_u	C_c	Opis tla prema graduiranosti
7916	5,48	7,8	13,5	2,46	0,82	jednolično graduirano
7917	6,17	8,9	16	2,59	0,8	jednolično graduirano
7918	4,92	7,3	13	2,64	0,83	jednolično graduirano
7919	4,14	6,8	12	2,9	0,93	jednolično graduirano

5. RASPRAVA

Kako je opisano u prethodnom poglavlju, za standardni operativni postupak (SOP) predložena je metoda pripreme i analize uzoraka krednih paleotala laserskim granulometrom prikazana u prilogu 1.

Evaluacija rezultata opetovanih mjerenja paralela uzorka pripremljenih na različite načine te uz različite uvjete mjerenja temeljila se na slijedećim pretpostavkama/preduvjetima:

1. Analizirano paleotlo sastoji se pretežito od čestica veličine gline (pretpostavka se temelji na mineralnom sastavu uzorka, a ne na terenskoj odredbi teksture tla);
2. Pirit je dio uzorka i kao takav prilikom pripreme uzorka te same analize ne smije biti alteriran (preduvjet postavljen na temelju poznavanja mineralnog sastava uzorka);
3. Ispravni rezultati su oni koji pokazuju najmanju vrijednost svih izmjerenih parametara ($Dv90$, $Dv50$ i $Dv10$);
4. Parametri Dv unutar jednog mjerenja reagiraju isto (npr. ako se $Dv90$ smanjuje, smanjuju se i $Dv50$ i $Dv10$) te ih nije potrebno promatrati sve, dovoljno je promatrati parametar koji pokazuje najveću promjenu prilikom promjene postavki mjerenja.

5.1. Načini pripreme uzorka i uvjeti mjerenja

U predloženom SOP-u nisu predloženi antikoagulansi budući da na uzorcima krednog paleotla daju nelogične rezultate. Naime, antikoagulansi bi trebali služiti za bolje deagregiranje uzoraka, međutim, za paralele uzorka u kojima su korišteni ovi antikoagulansi dobiveni su viši udjeli krupnijih frakcija nego za uzorke u kojima se antikoagulans nije koristio. To znači da je dodavanjem antikoagulansa postignut suprotan učinak, odnosno da su uzorci koagulirani. U slučaju Na-pirofosfata, koagulaciju je vjerojatno uzrokovao suvišak natrija. U slučaju amonijaka, došlo je do vidljivih promjena u uzorku, odnosno do reakcije kojom je boja uzorka promijenjena iz mliječne u narančastu. Obzirom na to da u uzorku ima pirita, FeS_2 (tablica 3-3), amonijak je vjerojatno uzrokovao oksidaciju pirita kojom se oslobodilo trovalentno željezo te obojalo suspenziju uzorka u crveno. Alteracijom pirita postavljeni preduvjet pod brojem 2 nije ostvaren te se uzorke koji sadrže pirit ne smije tretirati amonijakom.

Od tri testirana načina dispergiranja uzoraka, predlaže se samo tresilica. Naime, rezultati za uzorke koji su dispergirani ultrazvučnom kupelji su manje precizni. Suprotno tome, rezultati ($Dv90$, $Dv50$ i $Dv10$) uzoraka dispergiranih ultrazvučnim štapom drastično se razlikuju od

ostalnih rezultata te je veličina čestica u tim uzorcima puno manja, što odgovara pretpostavci pod brojem 3. Međutim, ovdje postoji mogućnost od usitnjavanja čestica zbog prejake disperzije jer je granica između dezintegracije i destrukcije nepoznata. Povećavanjem vremena disperzije od jedne do pet minuta, uzorci koji su više vremena proveli na ultrazvučnom štapu bili su na dodir topliji pa nije poželjno da se disperzija ultrazvučnim štapom radi duže od pet minuta. Iako su dobivene vrijednosti D_{v90} , D_{v50} i D_{v10} najniže za uzorke dispergirane ultrazvučnim štapom, udio glinovite komponente kod njih je i dalje podcijenjen, dok je prahovita komponenta zastupljenija nego za druge načine dispergiranja uzorka. Naime, rezultati za uzorke dispergirane ultrazvučnim štapom pokazuju smanjenje vrijednosti udjela frakcije pijeska u korist frakcije praha, dok je udio frakcije gline tek nekoliko posto veći u odnosu na druge načine dispergiranja uzorka (tablica 4-4).

U predloženom SOP-u, za miješanje uzorka korištena je magnetna miješalica jer uzorci nisu magnetični, a njenim korištenjem dobivaju se nešto precizniji rezultati. Međutim, ako su uzorci magnetični, preporuča se miješanje rukom, obzirom na to da razlika u rezultatima zaista nije velika na nemagnetičnim uzorcima, a magnetna miješalica mogla bi u slučaju magnetičnih uzoraka značajnije utjecati na rezultate. Magnetični minerali vjerojatno bi se prilijepili uz magnet pa uzorak više ne bi bio homogen ni reprezentativan te dio uzorka ne bi mogao biti izmjeren.

Uzorci paleotla su na početku pripreme prosijani kroz sito otvora 2 mm jer nastavak koji se koristi za mjerenje, Hydro EV, podržava maksimalnu veličinu čestica od 2,1 mm. Zato treba pripaziti da je otvor pipete kojom se uzorak dozira veći od 2 mm te ga treba prilagoditi rezanjem vrhova. Kada vrhovi pipeta ne bi bili odrezani, dobiveni rezultati ne bi uključivali puni raspon veličine čestica već samo onaj određen veličinom otvora pipete.

Ultrazvuk u sklopu instrumenta poželjno je koristiti pri svakom mjerenju jer doprinosi dodatnoj disperziji te se njegovim korištenjem dobivaju ponovljivi rezultati.

Predložena opskuracija je 5% jer daje preciznije rezultate, a za uzorke u kojima prevladavaju veće čestice preporuča se povećanje opskuracije.

5.2. Klasifikacija uzoraka krednog paleotla sa stanovišta različitih geoloških disciplina

Iz konačnih rezultata granulometrijske analize uzoraka paleotla s lokaliteta Kanfanar prikazanih u tablici 4-13 i na slici 4-1 može se vidjeti da se veličina čestica s dubinom

generalno smanjuje, odnosno od uzorka 7916 koji je na najmanjoj dubini do uzorka 7919 koji je na najvećoj dubini, udjeli frakcija gline i praha rastu dok se udio frakcije pijeska smanjuje. Međutim, prema rezultatima, u uzorcima ne prevladava frakcija gline, već frakcija praha, što ne odgovara pretpostavci pod brojem 1. Također, prema pedološkoj klasifikaciji, odnosno izvješću „Soils“ koje je zadano u instrumentu na temelju USDA teksturne klasifikacije tala (Soil Survey Staff, 1951), ovi uzorci odgovaraju teksturnoj klasi „silty loam“, odnosno prahovitoj ilovači. Prema tome rezultat dobiven laserskom difrakcijom odgovara teksturi određenoj rukom prema kojoj su istraživani uzorci teksture praškasto glinaste ilovače. Dvema sedimentološkim klasifikacijama dobiveni su blago različiti rezultati. Prema Trefethenu (1950) sva četiri uzorka paleotla pripadaju klasi pjeskovitog praha uz granicu klase praha, dok je prema Shepardu (1954) samo uzorak 7916 okarakteriziran kao pjeskoviti prah, a ostali uzorci spadaju u skupinu praha. Prema hidrogeološkoj klasifikaciji (Domenico & Schwartz, 1997) koja se temelji na hidrauličkoj vodljivosti, sva četiri uzorka spadaju u prahove. Uzorci su sa stanovišta inženjerske geologije opisani prema graduiranosti kao jednolično graduirani obzirom na to da dominira jedna frakcija, a to je prah. Još jednom treba naglasiti da su navedene klasifikacije korištene prvenstveno iz razloga objašnjenja korištenja granulometrijskih podataka u različitim geološkim disciplinama. S obzirom na drugačiji princip određivanja udjela granulometrijskih frakcija (difrakcija svjetlosti umjesto sedimentacija) te na to da su dobiveni rezultati u volumnim, a ne masenim postocima, dobiveni nazivi materijala, ne mogu se uspoređivati s onima dobivenim sedimentacijskim metodama.

5.3. Evaluacija odabranog postupka pripreme uzoraka i granulometrijske analize laserskom difrakcijom

Evaluacija odabranog postupka pripreme uzoraka i granulometrijske analize laserskom difrakcijom na temelju postavljenih pretpostavki/preduvjeta:

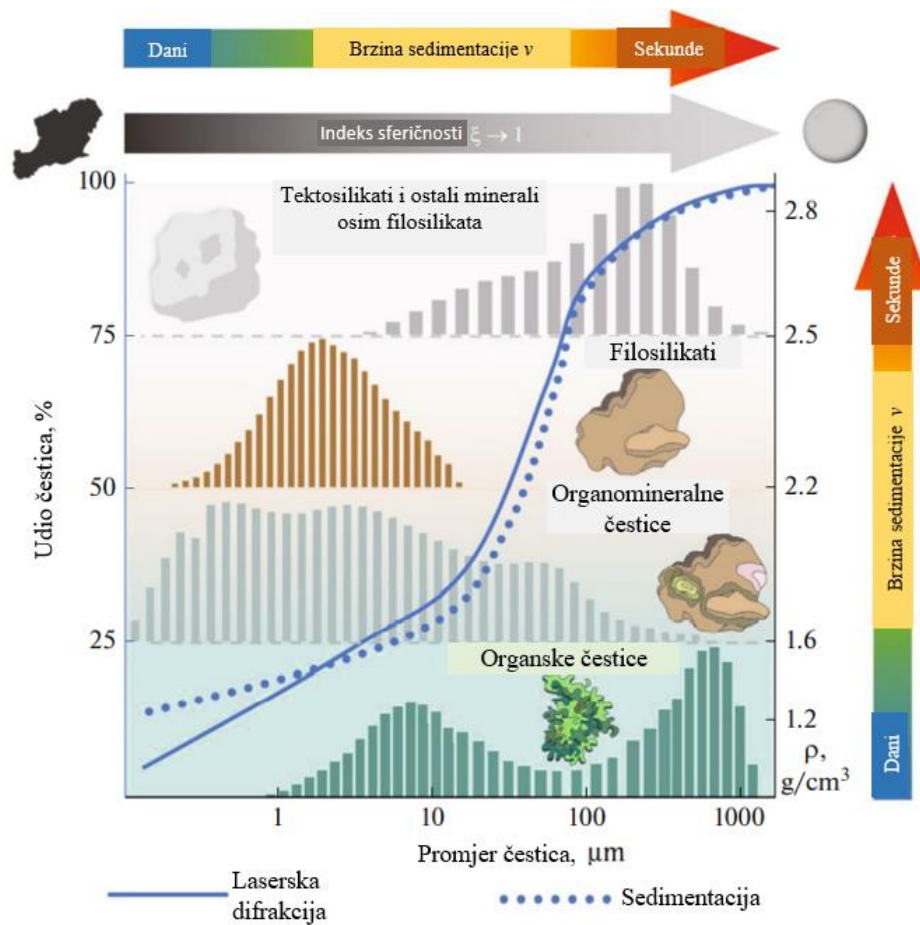
1. Analizirano paleotlo sastoji se pretežito od čestica veličine gline (pretpostavka se temelji na mineralnom sastavu uzorka, a ne na terenskoj odredbi teksture tla) → nijedan ispitani tretman to ne osigurava, pretpostavka nije zadovoljena;
2. Pirit je dio uzorka i kao takav prilikom pripreme uzorka te same analize ne smije biti alteriran (preduvjet postavljen na temelju poznavanja mineralnog sastava uzorka) → isključenje amonijaka kao antikoagulansa;

3. Ispravni rezultati su oni koji pokazuju najmanju vrijednost svih izmjerenih parametara (D_{v90} , D_{v50} i D_{v10}) → tretiranje uzorka ultrazvučnim štapom daje najmanje vrijednosti izmjerenih parametara, međutim granica između deagregacije i destrukcije uzorka nije poznata pa postoji mogućnost usitnjavanja čestica zbog prejake disperzije i zato pretpostavka ne može biti sa sigurnošću zadovoljena;
4. Parametri D_v unutar jednog mjerenja reagiraju isto (npr. ako se D_{v90} smanjuje, smanjuju se i D_{v50} i D_{v10}) te ih nije potrebno promatrati sve, dovoljno je promatrati parametar koji pokazuje najveću promjenu prilikom promjene postavki mjerenja, a to je D_{v90} → pretpostavka je zadovoljena.

Dakle, u ispitanim uzorcima krednog paleotla očekivalo se da će prevladavati glinovita komponenta koja je mjerenjem laserskim granulometrom vjerojatno uvelike podcijenjena. Naime, kako bi se pojednostavio proces mjerenja, često se veličina čestica definira pomoću koncepta ekvivalentnih sfera (slika 2-8). Na tom principu radi i laserski granulometar jer i Fraunhoferova aproksimacija i Mieova teorija obje pretpostavljaju sferični oblik čestice. U tom slučaju veličina čestica je definirana promjerom ekvivalentne sfere koja ima isto svojstvo kao i aktualna čestica, kao što je to u ovom slučaju volumen. Koncept ekvivalentnih sfera vrlo dobro funkcionira za normalno oblikovane čestice, ali ne mora uvijek biti prikladan za nepravilno oblikovane čestice, primjerice igličaste ili lističaste, gdje se veličina u barem jednoj dimenziji može značajno razlikovati od ostalih dimenzija. Prema tablici 3-3, minerali glina i tinjci su najzastupljeniji minerali u ovim uzorcima paleotla. Navedene mineralne faze su lističastog oblika te je njihov prosječni optički promjer mnogo veći od ekvivalentnog sfernog promjera. Zbog toga je zasigurno glinovita frakcija podcijenjena dok je prahovita frakcija precijenjena.

Slika 5-1 grafički prikazuje razlike između rezultata laserske difrakcije i sedimentacijske (pipetne) metode (prosječni podatci za tla s ilovastom teksturom). Kumulativna krivulja dobivena iz rezultata laserske difrakcije pokazuje manje udjele sitnih (manje sferičnih) čestica od kumulativne krivulje rezultata dobivenih sedimentacijskom metodom. Međutim, za čestice veće od 4 μm , situacija se mijenja te rezultati sedimentacijske metode pokazuju manje udjele čestica praha od rezultata laserske difrakcije. Za čestice veće od 100 μm , krivulje se poklapaju. U tom području veličina čestica, sferičnost je najveća. Dakle, laserska difrakcija ima tendenciju podcjenjivanja glinovite komponente uglavnom zbog nepravilnog oblika čestica. Kod čestica veličine praha, rezultati sedimentacijskih metoda odstupaju zbog razlike u gustoći analiziranih čestica. Tako su npr. organomineralne čestice uglavnom

veliĉine praha, ali obzirom na to da imaju manju gustoću nego mineralne ĉestice, sedimentacijska analiza za rezultat daje vrijednosti veliĉine gline, dok laserska difrakcija daje toĉnije rezultate (Yudina et al., 2020).



Slika 5.1. Grafiĉki prikaz razlika izmeĊu rezultata laserske difrakcije i sedimentacijske (pipetne) metode (prosjeĉni podatci za tla s ilovastom teksturom), modificirano prema Yudina et al., 2020

6. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata dobivenih mjerenjem uzorka krednog paleotla sa značajnim količinama tinjčastog materijala i mješanoslojnih minerala glina te prisutnim piritom, pripremljenog i analiziranog laserskom difrakcijom na različite načine, predložen je standardni operativni postupak (SOP). Pritom:

- Antikoagulansi Na-pirofosfat i amonijak nisu pogodni za uzorke krednih paleotla jer uzrokuju dodatnu koagulaciju, a amonijak uzrokuje i reakciju kojom mijenja uzorak (oksidacija pirita);
- Za disperziju uzorka dovoljna je tresilica obzirom na to da ultrazvučni štap potencijalno usitnjava čestice u uzorku, a ultrazvučna kupelj daje nepreciznije rezultate od tresilice;
- Magnetnu miješalicu tijekom analize treba koristiti ukoliko se radi o nemagnetičnom uzorku (u slučaju magnetičnih uzoraka može se miješati staklenim štapićem ili pipetom jer se taj način pokazao gotovo jednako učinkovit kao i magnetna miješalica);
- Ultrazvuk u sklopu instrumenta poželjno je koristiti pri svakom mjerenju jer doprinosi dodatnoj disperziji uzorka.

Predloženim SOP-om određen je granulometrijski sastav sva četiri uzorka paleotla iz profila s lokaliteta Kanfanar. Rezultati pokazuju da svi uzorci dominantno sadrže prah. Prema sedimentološkim klasifikacijama uzorci spadaju u skupinu pjeskovitog praha, odnosno praha, dok prema pedološkoj klasifikaciji uzorci spadaju u skupinu prahovite ilovače. Hidrogeološka klasifikacija uzorke svrstava u skupinu praha. Treba naglasiti da su navedene klasifikacije korištene prvenstveno iz razloga objašnjenja korištenja granulometrijskih podataka u različitim geološkim disciplinama. S obzirom na drugačiji princip određivanja udjela granulometrijskih frakcija (difrakcija svjetlosti umjesto sedimentacija) te na to da su dobiveni rezultati izraženi u volumnim, a ne masenim postocima, dobiveni nazivi materijala, ne mogu se uspoređivati s onima dobivenim sedimentacijskim metodama. Za potpunu upotrebu laserske difrakcije potrebno je prilagoditi postojeće klasifikacije laserskoj difrakciji ili razviti novu klasifikaciju temeljenu na laserskoj difrakciji, a to zahtijeva pronalaženje odnosa između različitih svojstava tla i granulometrijskog sastava dobivenog tom metodom.

7. LITERATURA

ASTM D2487-11 (2011): Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System). ASTM International, West Conshohocken, PA.

Atterberg, A. (1905): Die rationelle Klassifikation der Sande und Kiese. Chemiker-Zeitung, Band 29, Nr. 15.

Azmon, E. (1961): Field method for sieve analysis of sand. Journal of Sedimentary Research, 1961/12, Vol. 31; Iss. 4, Pages 631-633.

Bačani, A. (2006): Hidrogeologija I. Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Beuselinck, L., Govers, G., Poesen, J., Degraer, G. & Froyen, L. (1998): Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. CATENA, Volume 32, Issues 3-4, Pages 193-208.

Brümmer, H. (2008): Particle characterisation in excipients, drug products and drug substances. Life Science Technical Bulletin, 1(11), Pages 1-6.

Di Stefano, C., Ferro, V. & Mirabile, S. (2010): Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods. Biosystems Engineering, Volume 106, Issue 2, Pages 205-215.

Domenico, P.A. & Schwartz, F.W. (1997): Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and Sons, Inc, 2nd Edition, New York.

Durn, G. (2020): Izvješće s terenskog istraživanja druge diskordancije (gornjoaptsko–gornjoalbska emerzija). Periodično izvješće 1, D 2.2., WianLab, Hrvatska zaklada za znanost. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

EN ISO 14688-2:2018 (2018): Geotechnical investigation and testing – Identification and classification of soil – Part 2: Principles for a classification. Comité Européen de Normalisation, Brussels.

Eshel, G., Levy, G.J., Mingelgrin, U. & Singer, M.J. (2004): Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. Soil Science Society of America Journal, 68, Pages 736-743.

Hazen, A. (1892): Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration. 24th Annual Report of the Massachusetts State Board of Health, Boston.

Hegel, C., Jones, C., Cabrera, F., Yáñez, M.J. & Bucala, V. (2014): Particle size characterization: comparison of laser diffraction (LD) and scanning electron microscopy (SEM). *Acta Microscopica* Vol. 23, No.1, Pages 11-17.

HORIBA Scientific (2016): A guidebook to particle size analysis. USA, CA: HORIBA INSTRUMENTS, INC.

Huseynova, S. (2018): Determination of particle size distributions of industrial side streams by using laser diffraction and sieving methods. Master's Thesis, Lappeenranta: University of Technology.

Konta, J. (1973): Kvantitativni system rezidualnich hornin, sedimentu a vulanoklastickych usazenin. Praha, Univ. Karlova.

Kovačević, M.S. & Jurić-Kaćunić, D. (2014): Europska klasifikacija tla za inženjerske potrebe. *Građevinar*, 66 (09.), str. 801-810.

Kovačević, M.S., Jurić-Kaćunić, D., Librić, L. & Ivoš, G. (2018): Inženjerska klasifikacija tla prema EN ISO 14688-2:2018. *Građevinar*, 70 (10.), str. 873-879.

Kun, Á., Katona, O., Sipos, G. & Barta, K. (2013): Comparison of Pipette and Laser Diffraction Methods in Determining the Granulometric Content of Fluvial Sediment Samples. *Journal of Environmental Geography*, Vol. 6, No. 3-4, Pages 49-54.

Li, H., Li, J., Bodycomb, J. & Patience, G.S. (2019): Experimental Methods in Chemical Engineering: Particle Size Distribution by Laser Diffraction—PSD. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7), Pages 1974-1981.

Malvern Panalytical (2020): Mastersizer 3000 user manual. United Kingdom: Malvern Panalytical Ltd.

Miletić, P. & Heinrich-Miletić, M. (1981): Uvod u kvantitativnu hidrogeologiju. Sveučilište u Zagrebu i NIŠRO Varaždin.

Mileusnić, M. (2021): Izvješće s rezultatima analiza ukupnog mineralnog sastava uzoraka materijala 2. i 4. diskordancije. Periodično izvješće 1, D 3.2., WianLab, Hrvatska zaklada za znanost. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Munsell Soil Color Charts (1994). Munsell Color, Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor, New York, USA.

Müller, G. (1967): Methods in sedimentary petrology. Sedimentary petrology, Part 1, Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung.

Ružičić, S. (2021): Rezultati kemijskih analiza paleotala 2. i 4. diskordancije. Periodično izvješće 1, D 3.5., WianLab, Hrvatska zaklada za znanost. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Ružičić, S. & Rubinić, V. (2021): Rezultati analiza fizikalnih i kemijskih karakteristika paleotala 2. i 4. diskordancije. Periodično izvješće 1, D 3.1., WianLab, Hrvatska zaklada za znanost. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

Slichter, C.S. (1899): Theoretical investigations of the motion of ground waters. 19th Annual Report, Part II. USGS, Washington, D.C.

Shepard, F.P. (1954): Nomenclature Based on Sand-Silt-Clay Ratios. Journal of Sedimentary Petrology, 24, Pages 151-158.

Soil Survey Staff (1951): Soil Survey Manual, U.S. Dep. Agric. Handb., vol. 18, U.S. Gov. Print. Off., Washington, D. C.

Sofilić, T. (2014): Onečišćenje i zaštita tla. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.

Storti, F. & Balsamo, F. (2010): Particle size distributions by laser diffraction: sensitivity of granular matter strength to analytical operating procedures, Solid Earth, 1, Pages 25-48.

Switzer, A.D. (2013): Measuring and analyzing particle size in a geomorphic context. Academic Press, San Diego, CA, vol. 14, Methods in Geomorphology, Pages 224-242.

Syvitski, J.P.M. (1991): Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis. Cambridge University Press, New York.

Thien, S.J. (1979): A flow diagram for teaching texture by feel analysis. Journal of Agronomic Education, 8, Pages 54-55.

Thomas, C.L., Hernandez-Allica, J., Dunham, S.J., McGrath, S.P. & Haeefele, S.M. (2021): A comparison of soil texture measurements using mid-infrared spectroscopy (MIRS) and laser diffraction analysis (LDA) in diverse soils. Sci Rep 11, Pages 1-16.

Tišljar, J. (1994): Sedimentne stijene. Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb: Školska knjiga.

Tišljar, J. (2004): Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina. Zagreb: Školska knjiga.

Trefethen, J.M. (1950): Classification of sediments. Amer. Jour. Sci., Vol. 248, Pages 55-62.

Wentworth, C.K. (1922): A scale of grade and class terms for clastic sediments. The Journal of Geology, Vol. 30, No. 5, The University of Chicago Press, Pages 377-392.

Yudina, A.V., Fomin, D.S., Valdes-Korovkin, I.A., Churilin, N.A., Aleksandrova, M.S., Golovleva, Y.A., Phillipov, N.V., Kovda, I.V., Dymov, A.A. & Milanovskiy, E.Y. (2020): The Ways to Develop Soil Textural Classification for Laser Diffraction Method. Eurasian Soil Science, Vol. 53., No. 11, Pages 1579-1595.

7.1. Elektonički izvori

Groenendyk, D.G., Ferre, T.P., Thorp, K.R. & Rice, A.K. (2015): Hydrologic-Process-Based soil texture classifications for improved visualization of landscape function. PLoS One, 10 (6). URL: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0131299> (Pristupljeno: 21.10.2021.)

Levoguer, C. & Kippax, P. (2011): Laser Diffraction: A Firm Foundation for Particle Characterization. Article, American Laboratory. URL: <https://www.americanlaboratory.com/913-Technical-Articles/19522-Laser-Diffraction-A-Firm-Foundation-for-Particle-Characterization/> (Pristupljeno: 21.10.2021.)

Malvern Panalytical: A basic guide to particle characterization. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/whitepapers/WP120620BasicGuidePartChar> (Pristupljeno: 21.10.2021.)

Malvern Panalytical (2021): Mastersizer 3000 brochure. United Kingdom: Malvern Panalytical Ltd. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000/> (Pristupljeno: 9.11.2021.)

Measurlabs: Scanning electron microscopy. URL: <https://measurlabs.com/methods/scanning-electron-microscopy->

sem/?gclid=CjwKCAjwq9mLBhB2EiwAuYdMtdyo0KhVSEUcW1mkN6qytF83wF5BTN0ulGGfup95iPh1vOpvWaejVRoCV4YQAvD_BwE (Pristupljeno: 20.10.2021.)

Pharmaceutical networking (2016): Laser diffraction. URL: <https://www.pharmaceutical-networking.com/laser-diffraction/> (Pristupljeno: 21.10.2021.)

UCL Department of Geography: SediGraph particle size analysis. Sedigraph SOP, Physical Geography Laboratory. URL: <https://www.geog.ucl.ac.uk/resources/laboratory/files> (Pristupljeno: 20.10.2021.)

Prilog 1. Prijedlog standardnog operativnog postupka (SOP) za pripremu uzoraka krednih paleotala i njihovo mjerenje laserskim granulometrom Mastersizer 3000

Standardni operativni postupak (SOP)	Laserski granulometar																								
<p>Rad laserskog granulometra temelji se na metodi laserske difrakcije koja daje raspodjelu veličine čestica mjerenjem kutne varijacije u intenzitetu svjetlosti rasute kada laserska zraka prođe kroz raspršeni uzorak čestica. Pritom čestice određene veličine difraktiraju svjetlost pod određenim kutom i to tako da je kut difrakcije obrnuto proporcionalan veličini čestice. Dakle, velike čestice raspršuju svjetlost pod relativno malim kutovima u odnosu na lasersku zraku, dok manje čestice raspršuju svjetlost pod znatno većim kutovima. Rezultat je volumni udio čestica određenih veličina u uzorku.</p>																									
<p>Postupak za kredna paleotla:</p>																									
<p>Priprema uzorka:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Uzorak lagano dezagregirati čekićem te prosijati kroz sito s promjerom otvora 2 mm 2. Prosjev (< 2 mm) homogenizirati miješanjem i reducirati četvrtanjem 3. Ispitati magnetičnost uzoraka magnetom 4. U kivetu odvagati 0,5 g uzorka (izbjegavajući biljni materijal) te dodati 50 ml deionizirane vode 5. Staviti na tresilicu preko noći 																									
<p>Postupak analize instrumentom Mastersizer 3000:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Otvoriti Mastersizer program na računalu te u donjem desnom kutu uključiti dodatak Hydro EV pritiskom na njihovo ime 2. Pritisnuti tipku „New“ u gornjem lijevom kutu horizontalne alatne trake i namjestiti postavke mjerenja na sljedeći način: 																									
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Tip čestice i materijal</td> <td>Odabrati s obzirom na uzorak</td> </tr> <tr> <td>Disperzijsko sredstvo (refraktivni indeks)</td> <td>Voda (1,33)</td> </tr> <tr> <td>Trajanje pozadinskih mjerenja i mjerenja uzoraka (crveno i plavo svjetlo)</td> <td>10 sekundi</td> </tr> <tr> <td>Broj mjerenja</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Odgoda prije i između mjerenja</td> <td>0 sekundi</td> </tr> <tr> <td>Donja granica opskuracije – gornja granica opskuracije</td> <td>0% - 10%</td> </tr> <tr> <td>Brzina miješalice</td> <td>1390 rpm</td> </tr> <tr> <td>Jačina ultrazvuka</td> <td>40%</td> </tr> <tr> <td>Tip čišćenja (ciklusi čišćenja)</td> <td>Normlani (3)</td> </tr> <tr> <td>Ultrazvuk tijekom čišćenja</td> <td>Ne</td> </tr> <tr> <td>Model analize</td> <td>Opća namjena</td> </tr> <tr> <td>Tip rezultata</td> <td>Volumna distribucija</td> </tr> </tbody> </table>	Tip čestice i materijal	Odabrati s obzirom na uzorak	Disperzijsko sredstvo (refraktivni indeks)	Voda (1,33)	Trajanje pozadinskih mjerenja i mjerenja uzoraka (crveno i plavo svjetlo)	10 sekundi	Broj mjerenja	5	Odgoda prije i između mjerenja	0 sekundi	Donja granica opskuracije – gornja granica opskuracije	0% - 10%	Brzina miješalice	1390 rpm	Jačina ultrazvuka	40%	Tip čišćenja (ciklusi čišćenja)	Normlani (3)	Ultrazvuk tijekom čišćenja	Ne	Model analize	Opća namjena	Tip rezultata	Volumna distribucija	
Tip čestice i materijal	Odabrati s obzirom na uzorak																								
Disperzijsko sredstvo (refraktivni indeks)	Voda (1,33)																								
Trajanje pozadinskih mjerenja i mjerenja uzoraka (crveno i plavo svjetlo)	10 sekundi																								
Broj mjerenja	5																								
Odgoda prije i između mjerenja	0 sekundi																								
Donja granica opskuracije – gornja granica opskuracije	0% - 10%																								
Brzina miješalice	1390 rpm																								
Jačina ultrazvuka	40%																								
Tip čišćenja (ciklusi čišćenja)	Normlani (3)																								
Ultrazvuk tijekom čišćenja	Ne																								
Model analize	Opća namjena																								
Tip rezultata	Volumna distribucija																								
<p>*Ostale postavke ostaviti kako su zadane programom</p>																									

3. Pokrenuti čišćenje instrumenta pritiskom na tipku „*Pre-Clean System*“ na vrhu otvorenog prozora „*Manual Measurement*“ te slijediti upute programa;
 - prva dva puta koristi se vodovodna voda za ispiranje, a druga dva puta destilirana voda;
 - papirnatim ubrusom očistiti disperzijsku glavu Hydro EV jedinice
4. Pokrenuti inicijalizaciju instrumenta pritiskom na tipku „*Initialise Instrument*“
5. Pokrenuti mjerenje pozadinskih vrijednosti pritiskom na tipku „*Measure Background*“; ukoliko su vrijednosti energije, na grafu naziva „*Light Scattering*“, za detektore do 20. ispod 100, a za detektore do 40. ispod 20, instrument je spreman za mjerenje, a ako su vrijednosti veće od toga, potrebno je krenuti ispočetka čišćenjem instrumenta i ostalim koracima
6. Uzorak iz kivete prelići u staklenu laboratorijsku čašicu
7. Ako uzorak nije magnetičan, u čašicu s uzorkom staviti magnet i staviti čašicu na magnetnu miješalicu, a ako je uzorak magnetičan, neprestano ga miješati plastičnom pipetom
8. Prerezati vrh plastične pipete tako da otvor bude veći od 2 mm
9. Plastičnom pipetom usisati uzorak i ispuštati ga malo po malo u veliku laboratorijsku čašu s destiliranom vodom (u koju je uronjena glava dodatka Hydro EV) dok se postigne opskuracija od 5%
10. Uključiti ultrazvuk od 40% na 25 sekundi
11. Pokrenuti mjerenje pritiskom na tipku „*Measure Sample*“
12. Ako je RSD (eng. *relative standard deviation*), odnosno relativno standardno odstupanje veće od 5%, ponoviti mjerenje pritiskom na tipku „*Measure Sample*“; ako je RSD ponovno veći od 5%, krenuti ispočetka s mjerenjem od čišćenja instrumenta pa nadalje
13. Ako je RSD manji od 5%, u prozoru „*Record View*“ odabiremo 5 uzastopnih mjerenja te odredimo njihov prosjek desnim klikom miša i odabirom opcije „*Create averaged record*“
14. U prozoru „*Reports*“ pogledati rezultate
15. Pokrenuti čišćenje instrumenta pritiskom na tipku „*Clean System*“ te slijediti upute programa;
 - prva dva puta koristi se vodovodna voda za ispiranje, a druga dva puta destilirana voda;
 - papirnatim ubrusom očistiti disperzijsku glavu Hydro EV jedinice