Distribucija mineralnih faza i elemenata u tlu i sedimentu na području Velikog jezera na otoku Mljetu

Mihaljević, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:169:578170

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

DISTRIBUCIJA MINERALNIH FAZA I ELEMENATA U TLU I SEDIMENTU NA PODRUČJU VELIKOG JEZERA NA OTOKU MLJETU

Diplomski rad

Lucija Mihaljević

G 215

Zagreb, 2017.

Zahvaljujem...

... mentoru doc. dr. sc. Stanku Ružičiću na predloženoj temi, na beskrajnoj pomoći te na odličnoj i opuštenoj atmosferi pri konzultacijama o izradi ovog diplomskog rada, kao i na potrebnom smirivanju i upravljanju moje tenzije kroz šale i pošalice da tema ovoga rada ne bi otišla u šumarstvo ☺ Nadam se da Vas nisam razočarala.

... prof. dr. sc. Goranu Durnu na brojnim savjetima, opsežno prenesenom znanju kako tijekom izrade diplomskog rada tako i tijekom svih predavanja, te na ugodnom društvu i SOS-dostupnosti ☺ kada je god zatrebala. Posebno Vam zahvaljujem što ste me zainteresirali za mineralogiju glina.

... prof. dr. sc. Ivanu Sondiju na najjačim, uvelike korisnim kako informacijama tako i šalama, pošalicama dobačenim u prolazu tijekom izrade diplomskog rada ☺ Također, hvala Vam na jako zanimljivim predavanjima kao i nestručavanju pri prenošenju znanja širokog spektra ☺

... najboljem tandemu iz laboratorija, Nadi i Branki bez kojih nijedna laboratorijska metoda ne bi bila napravljena, bez kojih vjerojatno nebi sa smješkom, osjećajem kao da sam doma, kao ni pjesmom Tome Zdravkovića dolazila u laboratorij... samo za vas: eej Nadaa Naadaaa Braaaankaaaa reci mi Nado-Braankaaa tko je kriiv zbog našeeg rastaaankaaa ☺,

... stručnom suradniku Nevenu pogotovo, jer bez njega bi rad vjerojatno bio gotov prošle godine ☺ ☺ ...hvala ti na pomoći pri interpretaciji kvantitativne mineraloške odredbe, na izmjeni kvalitativne muzike i ugodnom društvu ☺, nadam se još minimalno jednom planinarenju po Bosni..

... Jeleni na tjeranju da što prije počnem pisat diplomski jer nebu dobro, te na ugodnom društvu ☺,

... prof dr. sc. Dunji Aljinović i Urošu Barudžiji na ugodnom društvu i smijehu u prostoriji za gablece ☺,

... Maji Ivanić, koja mi je uskočila u pomoć kada mi je bila jako potrebna ☺,

... Marku na laptopu svaki put kad je moj krepo, a i na izvlačenju van kuće zajedno s Krstom, Anđom, Slađom i Tonijem da malo ohladim glavu i krknemo par sokića da dodjem k sebi ☺,

... Zizi na konstantnom maltretiranju i smijehu tijekom studiranja, kao i vrhunskim razgovorima koji su vrvili maštom, glupošću pa i intelektom ☺ nikad neću zaboravit trganje od smijeha i hroktanje u zadnjoj klupi ☺,

... Nini, propupalom cvjetiću nešto prije proljeća, na konstruktivnim razglabanjima o problemima unutar diplomskih radova kao i na odličnom društvu...imala sam osjećaj tu i tamo da bi mogle bit jako dobre znanstvenice ☺,

... Tomislavu na konstantnoj smetnji, al' ajde i maloj pomoći pri izradi diplomskog rada ☺,

... svim svojim jaranicama i jaranima koji su mi svojim prisustvom uljepšali ove godine studiranja...

... najviše materi i ćaći, kao i sestri Celiji i bratu Mati na strpljenju i iznimnoj svakakvoj podršci s mjestimičnim primjesama sarkazma ☺

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

DISTRIBUCIJA MINERALNIH FAZA I ELEMENATA U TLU I SEDIMENTU NA PODRUČJU VELIKOG JEZERA NA OTOKU MLJETU

LUCIJA MIHALJEVIĆ

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

Sažetak

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je bio odrediti mineraloške i geokemijske karakteristike tala i sedimenta na području Velikog jezera na otoku Mljetu u svrhu boljeg razumijevanja distribucije mineralnih faza i elemenata na navedenom području. Uzorak tla, (smeđe plitko tlo na vapnencu), je uzet s najviše lokacije, ispod koje je uzorkovan drugi uzorak tla tj. koluvij. Treći uzorak je površinski uzorak sedimenta prikupljen s otprilike tri metra dubine Velikog jezera u neposrednoj blizini uzorkovanja prethodno navedenih tala. Na prikupljenim uzorcima izvršena su brojna laboratorijska istraživanja koja su uključivala određivanje boje, vrijednosti pH i električne provodljivosti, udjela $CaCO_3$, sadržaja ukupnog organskog ugljika, selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaAc/HAc pufera, selektivno otapanje organske materije pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2) te pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl), priprema i obrada uzoraka pomoću ditionit citrat bikarbonata (DCB-a) i oksalata, sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR), atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS), izvlačenje frakcije < 2 μm te < 1 μm, rendgenska difrakcijska analiza (XRD), te detaljna kemijska analiza primjenom spektroskopije induktivne spregnute plazme (ICP). Na temelju provedenih laboratorijskih istraživanja može se zaključiti da distribucija elemenata relativno prati distribuciju mineralnih faza na navedenom području pri čemu veliku ulogu u tome imaju minerali glina, Fe i Mn oksidi i oksihidroksidi, organska materija te sadržaj karbonata. Također, utvrdilo se da ukupne koncentracije Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cr i Pb svojim vrijednostima u uvjetima koji vladaju na području Velikog jezera na otoku Mljetu ne predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš.

Ključne riječi: smeđe tlo na vapnencu, koluvij, sediment, Veliko jezero, otok Mljet, mineralne faze, geokemijske karakteristike

Diplomski rad sadrži: 112 stranica, 14 tablica, 51 slika, 1 prilog i 54 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

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

Datum obrane: 23. veljače, 2017. godine

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
And Petroleum Engineering

Master's Thesis

DISTRIBUTION OF MINERAL PHASES AND ELEMENTS WITHIN SOILS AND SEDIMENTS NEAR THE VELIKO JEZERO LAKE ON THE ISLAND OF MLJET

LUCIJA MIHALJEVIĆ

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 purpose of this study is to determine mineralogical and geochemical characteristics of soils and other sediments from northeastern part of the Veliko jezero lake, located on the island of Mljet. This enhanced the understanding of the mineral phase and elements' distribution within the soils and sediments of the Veliko jezero lake. Samples from calcocambisol (highest location), intermediate colluvium in contact with the lake and the lake bottom surface (3 m of lake depth) were subjected to a determination of color, pH value, electrical conductivity level, $CaCO_3$ level, total organic carbon level, selective dissolution of carbonates by applying pH 4,5 NaAc/HAc puffer, selective dissolution of organic matter by applying H_2O_2 and also NaOCl, preparation and processing by applying DCB and oxalates, sequential extraction analysis (BCR), atomic absorption spectroscopy (AAS), fraction extraction <2 μm, <1 μm, liofilizator assisted drying, X-ray powder diffraction (XRD) and detailed chemical analysis through inductively coupled plasma spectroscopy (ICP). The collected data shows that the distribution of elements follows relatively the distribution of mineral phases in the research area, which is governed by clay minerals, Fe and Mn oxides and oxyhydroxides, organic matter and carbonate concentration. This study also confirmed that the concentrations of Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cr i Pb in the conditions governing the research area are not significant enough to represent a potential hazard to the environment.

Keywords: calcocambisol, colluvium, sediment, Veliko jezero lake, Mljet, mineral phases, geochemical characteristics

Thesis contains: 112 pages, 14 tables, 51 figures, 1 appendixes and 54 references

Original in: Croatian

Thesis stored at: The Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

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

Date of defence: 23th of February, 2017.

Sadržaj:

1. UVOD 1

2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2

3. GEOLOŠKI PREGLED ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 4

3.1. Pregled dosadašnjih istraživanja Mljetskih jezera 11

4. PEDOLOGIJA 13

4.1. Klasifikacija tala u Hrvatskoj 14

4.2. Pedološke značajke istraživanog područja 15

4.2.2. Razred inicijalnih (nerazvijenih) tala 20

4.2.2.1. Koluvij (koluvium) 21

5. Metode istraživanja 22

5.1. Terenska istraživanja 22

5.2. Laboratorijska istraživanja 24

5.2.1. Prvotna priprema uzoraka 26

5.2.2. Određivanje boje pomoću Munsell tablice 28

5.2.3. Određivanje pH pomoću KCl-a 28

5.2.4. Određivanje mase nakon sušenja pri 105°C 29

5.2.5. Određivanje električne provodljivosti (EC) 31

5.2.6. Određivanje udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije 31

5.2.7. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera 33

5.2.8. Selektivno otapanje organske materije pomoću H_2O_2 te pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl) 34

5.2.9. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) 36

5.2.10. Uklanjanje Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a i oksalata 36

5.2.11. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) 38

5.2.12. Atomska apsorpcijska spektroskopija 40

5.2.13. Kemijska analiza primjenom spektroskopije induktivne spregnute plazme (ICP) ... 43
5.2.14. Izvlačenje frakcije < 2 μm i < 1 μm ... 43
5.2.15. Određivanje granulometrije pomoću laserske difrakcije ... 45
5.2.16. Sušenje uzoraka pomoću liofilizatora ... 46
5.2.17. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) ... 47
6. REZULTATI ... 50
6.1. Rezultati određivanja boje po Munssell-u ... 50
6.2. Rezultati određivanja vrijednosti pH pomoću KCl-a ... 50
6.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti (EC) ... 51
6.4. Rezultati određivanja udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije ... 52
6.5. Rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC) ... 52
6.6. Rezultati željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije ... 53
6.7. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije ... 56
6.8. Rezultati kemijske analize primjenom induktivne spregnute plazme ... 61
6.9. Rezultati granulometrijske analize ... 68
6.10. Rezultati rendgenske difrakcijske analize ... 70
7. DISKUSIJA ... 83
8. ZAKLJUČAK ... 102
9. LITERATURA ... 106

Popis slika:

Slika 2-1. Geografski smještaj područja istraživanja 2
Slika 3-1. Raspored listova Osnovne geološke karte (OGK) mjerila 1:100 000 koje pokrivaju prostor Dubrovačko-neretvanske županije, geološka karta zapadnog dijela otoka Mljeta (list Korčula) s lokacijom uzorkovanja te pojednostavljenom legendom 5
Slika 4-1. Pedološka karta istraživanog područja s pripadajućom legendom te lokacijom uzorkovanja 17
Slika 5-1.Topografska karta s lokacijom uzorkovanja VJ-1 (gornja slika), digitalni ortofoto sa shemom uzorkovanja tala (1- smeđe plitko tlo na vapnencu, 2- koluvij) i sedimenta (3) Velikog jezera na otoku Mljetu (donja slika) 23
Slika 5-2. A) Čelična posuda s ahatnim „prstenom“ i „valjkom“, B) Kučište mlina, C) Ahatni tarionik s ahatnim tučkom 27
Slika 5-3. pH metar s elektrodom 29
Slika 5-4. Konduktometar WTW cond 3110 CT 31
Slika 5-5. Scheibler kalcimetar 32
Slika 5-6. A) Stvaranje mjehurića CO_2 prilikom otapanja karbonata primjenom pH 4.5 pufera NaAc/HAc, B) Nakupine željeza (kristalići magnetita) na teflonskom magnetu nakon micanja uzorka s magnetne mješalice gdje se do kraja vršilo otapanje karbonata primjenom pH 4.5 pufera NaAc/HAC 33
Slika 5-7. Osušeni uzorci 5245 (lijevo) i 5244 (desno) neotopivog ostatka nakon otapanja karbonata 34
Slika 5-8. A) Tretiranje uzoraka 5244 i 5252 30% vodikovim peroksidom radi uklanjanja organske materije, B) Vidljiva egzotermna reakcija uzorka 5252 u vidu dima uslijed uklanjanja organske materije 30% vodikovim peroksidom 35
Slika 5-9. Različito obojenje supernatanta prilikom filtriranja suspenzija nakon uklanjanja organske materije pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl-a) 35
Slika 5-10. (A-E) Laboratorijski slijed uklanjanja dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a 37
Slika 5-11. Atomski apsorpcijski spektrometar PerkinElmer Aanalyst 700 41
Slika 5-12. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije 41
Slika 5-13. Gravitacijsko taloženje čestica u suspenziji primjenom Stokes-ovog zakona radi izvlačenja frakcije <2 μm (lijevo) te frakcije < 1 μm (desno) 45
Slika 5-14. Liofilizator 46

Slika 5-15. Rendgenski difraktometar s brojačem „Phillips PW 1830“ 47
Slika 5-16. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju 2θ = 0° 49
Slika 6-1. Laboratorijsko određivanje boje uzoraka 5252, 5244 i 5245 pomoću Munsell tablice 50
Slika 6-2. Dijagram laboratorijskih rezultata mjerenja pH vrijednosti pomoću KCl-a 51
Slika 6-3. Dijagram laboratorijskih rezultata električne provodljivosti po uzorcima 51
Slika 6-4. Dijagram laboratorijskih rezultata udjela karbonata metodom kalcimetrije po uzorcima 52
Slika 6-5. Dijagram sadržaja organskog ugljika uzoraka tretiranih određenim tretmanima 53
Slika 6-6. Dijagram udjela željeza otopljenog DCB i OKS metodom 53
Slika 6-7. Dijagram udjela mangana otopljenog DCB i OKS metodom 54
Slika 6-8. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorcima 54
Slika 6-9. Dijagram udjela omjera dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida i ukupnog željeza 55
Slika 6-10. Dijagram raspodjele željeza po fracijama 57
Slika 6-11. Dijagram raspodjele mangana po frakcijama 57
Slika 6-12. Dijagram raspodjele cinka po frakcijama 58
Slika 6-13. Dijagram raspodjele kobalta po frakcijama 59
Slika 6-14. Dijagram raspodjele nikla po frakcijama 59
Slika 6-15. Dijagram raspodjele kroma po frakcijama 60
Slika 6-16. Dijagram raspodjele olova po frakcijama 60
Slika 6-17. Prikaz geokemijskog omjera Al/Si koji ukazuju prvenstveno na hidrolizu 63
Slika 6-18. Prikaz geokemijskih omjera ΣBaza/Ti i Ba/Sr koji ukazuju na ispiranje 64
Slika 6-19. Prikaz geokemijskih omjera La/Ce, Sm/Nd, U/Th i Ti/Al koji ukazuju na acidifikaciju 64
Slika 6-20. Prikaz geokemijskog omjera (K+Na)/Al koji ukazuje na salinizaciju 66
Slika 6-21. Prikaz odnosa geokemijskih omjera koji ukazuju na intenzitet trošenja 67
Slika 6-22. Distribucija krivulja raspodjele veličina čestica sva tri uzorka nakon 24 sata mirovanja u cilindrima 68
Slika 6-23. Distribucija krivulja raspodjele veličina čestica sva tri uzorka nakon 72 sata mirovanja u cilindrima 69

Slika 6-24. Prikaz difrakcijskih slika uzorka smeđeg tla na vapnencu (5252) 74
Slika 6-25. Prikaz difrakcijskih slika uzorka smeđeg tla na vapnencu (5252) 75
Slika 6-26. Prikaz difrakcijskih slika uzorka koluvija (5244) 76
Slika 6-27. Prikaz difrakcijskih slika uzorka koluvija (5244) 77
Slika 6-28. Prikaz difrakcijskih slika uzorka sedimenta (5245) 78
Slika 7-1. Eh-pH dijagram s poljima stabilnosti dvovalentnog i 85
Slika 7-2. Prikaz usporedbe omjera Fe_o/Fe_d, udjela organskog ugljika i udjela ukupnog anorganskog i organskog ugljika kroz uzorke 86
Slika 7-3. Usporedba udjela karbonata, vrijednosti pH te električne provodljivosti kroz uzorke 87
Slika 7-4. Mobilnost tri grupe elemenata u površinskim okolišima 91

Popis tablica:

Tablica 4-1. Pregled geokemijskih omjera 13
Tablica 5-1. Pregled terenskih istraživanja s dodijeljenim laboratorijskim brojevima 22
Tablica 5-2. Prikaz skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize 39
Tablica 6-1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica 50
Tablica 6-2. Prikaz težinskih postotaka oksida, ukupnog ugljika i sumpora dobivenih kemijskom analizom 62
Tablica 6-3. Prikaz elemenata u tragovima i REE dobivenih kemijskom analizom 62
Tablica 6-4. Prikaz elemenata u tragovima dobivenih kemijskom analizom otapanjem u zlatotopki 62
Tablica 6-5. Prikaz rezultata geokemijskih omjera za kvantifikaciju pedogenetskih procesa (ΣBaza=Σ(Ca, Mg, Na, K)) 63
Tablica 6-6. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava uzorka < 2 mm u težinskim postocima 72
Tablica 6-7. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava neotopljenog ostatka (nakon otapanja karbonata) u težinskim postocima 72
Tablica 6-8. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava frakcije <2 μm 73
Tablica 6-9. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava frakcije < 1 μm u težinskim postocima 73
Tablica 7-1. Usporedba terenski i laboratorijski određenih boja prema Munsell-u 83
Tablica 7-2. MDK vrijednosti (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14) 92

1. UVOD

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske karakteristike tala i sedimenta na području SI dijela obale Velikog jezera u blizini naselja Goveđari u svrhu boljeg razumijevanja distribucije mineralnih faza i elemenata. Obuhvaćeno područje istraživanja s kojeg su prikupljena tri uzorka, nalazi se na SZ dijelu otoka Mljeta, koji je 1960. godine proglašen nacionalnim parkom.

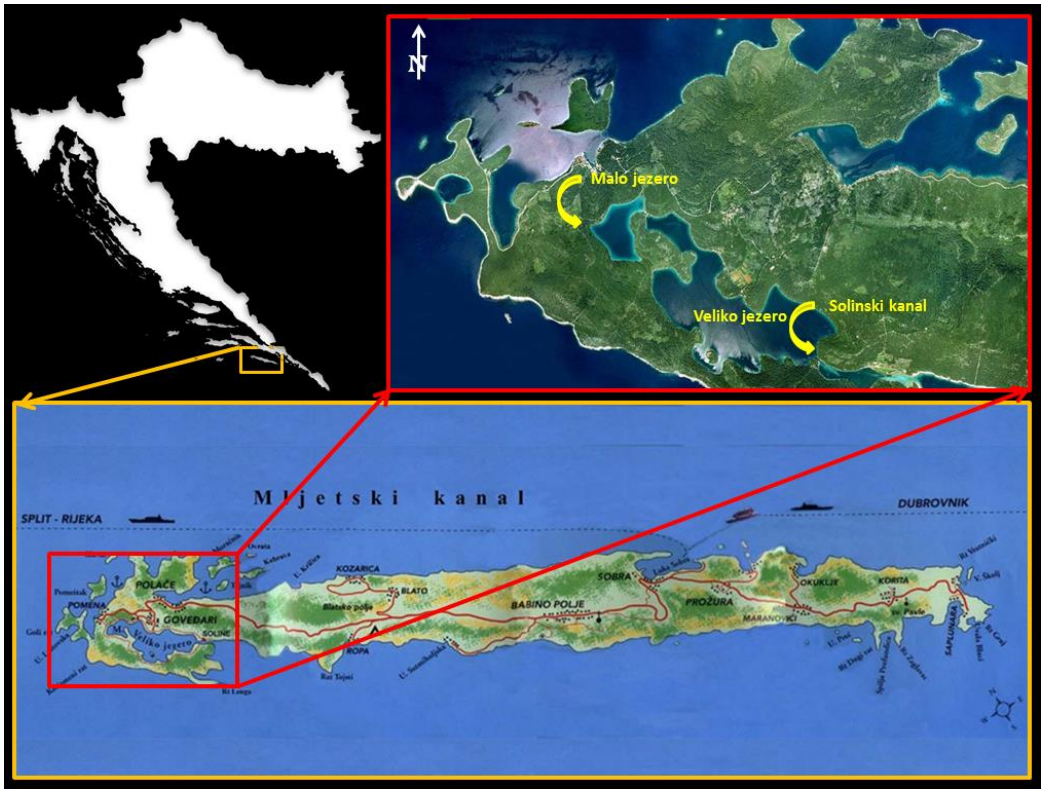
Uzorci prikupljeni prilikom terenskog istraživanja prof. dr. sc. Marte Mileusnić te doc. dr. sc. Stanka Ružičića su uzeti s tri različite lokacije. Uzorak tla, determiniran kao smeđe plitko tlo na vapnencu, je uzet s najviše lokacije, ispod koje je uzorkovan drugi uzorak tla koji je u kontaktu sa samim Velikim jezerom te determiniran kao koluvij. Treći uzorak je površinski uzorak sedimenta prikupljen s otprilike tri metra dubine Velikog jezera u neposrednoj blizini uzorkovanja prethodno navedenih tala.

Na prikupljenim uzorcima izvršena su brojna laboratorijska istraživanja koja su uključivala određivanje boje uzoraka pomoću Munsell tablice, određivanje vrijednosti pH pomoću KCl-a, određivanje električne provodljivosti (*engl. electrical conductivity*; EC), određivanje udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije, selektivno otapanje karbonata primjenom ph 4,5 NaAc/HAc pufera, selektivno otapanje organske materije pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2) te pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl), priprema i obrada uzoraka pomoću ditionit citrat bikarbonata (DCB-a) i oksalata, sekvencijska ekstrakcijska analiza, atomska apsorpcijska spektroskopija, izvlačenje frakcije < 2 μm te frakcije < 1 μm metodom temeljenom na principu Stokesovog zakona, sušenje uzoraka pomoću liofilizatora, rendgenska difrakcijska analiza (*engl. X-ray powder diffraction;* XRD), određivanje granulometrije pomoću laserske difrakcije, određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika (*engl. total organic carbon;* TOC) te kemijska analiza primjenom spektroskopije induktivne spregnute plazme (*engl. inductively coupled plasma spectroscopy*; ICP).

Navedena laboratorijska istraživanja provedena su na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, zatim u Institutu Ruđer Bošković te u Službi laboratorijskih ispitivanja IPNP, Poslovna jedinica za geologiju i geokemiju, INA u Zagrebu, dok je kemijska analiza provedena u ACME laboratoriju u Kanadi (Ontario).

2. GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Otok Mljet pripada skupini južnojadranskih otoka te se smatra najjužnijim i najistočnijim većim otokom hrvatskog Jadrana (Slika 2-1). Pruža se približno paralelno s poluotokom Pelješcem od kojega je odvojen 8-10 km širokim Mljetskim kanalom. Smjer pružanja otoka Mljeta je ZSZ-IJI te predstavlja prijelaz između tipičnog dinarskog smjera SZ-JI Elafitskih otoka na istoku i „hvarskog“ smjera Z-I na zapadu.



Slika 2-1. Geografski smještaj područja istraživanja (modificirano prema: http://www.slijepakarta.hr/ ; http://darmar.hr/; http://srsen1.tripod.com/kakodoci.html)

Udaljenost između krajnjih dijelova otoka (rta Goli na sjeverozapadu i rta Gruj na jugoistoku) iznosi 37 km. Prosječna širina otoka je oko 3 km, a ukupna površina obuhvaća 100,4 km^2 (Riđanović i Šimunović, 1995).

Njegov sjeverozapadni dio 1960. proglašen nacionalnim parkom, uz raznolik ekosustav obiluje i geološkim zanimljivostima, te raznolikim reljefnim oblicima koji su rezultat djelovanja unutarnjih i vanjskih sila na karbonatnu geološku podlogu. Jedan takav geološki i oceanografski fenomen u kršu NP Mljeta su Veliko i Malo jezero na krajnjem zapadnom dijelu južne obale otoka (Sremac, 2010). Zanimljivost Mljetskih jezera nastalih prije desetak tisuća godina jest ta da su ona isprva bila slatkovodna, dok ih danas nastanjuju

morski organizmi te predstavljaju poluzatvoreni morski sustav (Juračić i sur., 1995). Veliko jezero je površine 145 hektara i najveće dubine do 46 m, dok je Malo jezero površine 24 hektara i dubine do 29 m (Cuculić i sur., 2008). Međusobno su povezani Malim mostom; kanalom dužine 30 m, širine 2,5 m te dubokim oko 0,2 m, dok ih umjetno proširen Solinski kanal na JZ strani Velikog jezera povezuje s otvorenim morem (Slika 2-1). Solinski kanal je bio znatno uži do 1860. godine, kada je umjetno proširen (na širinu 6-8 m i dubinu od oko 2,5 m) pri čemu je došlo do povećanja izmjene morske vode prilikom plime i oseke.

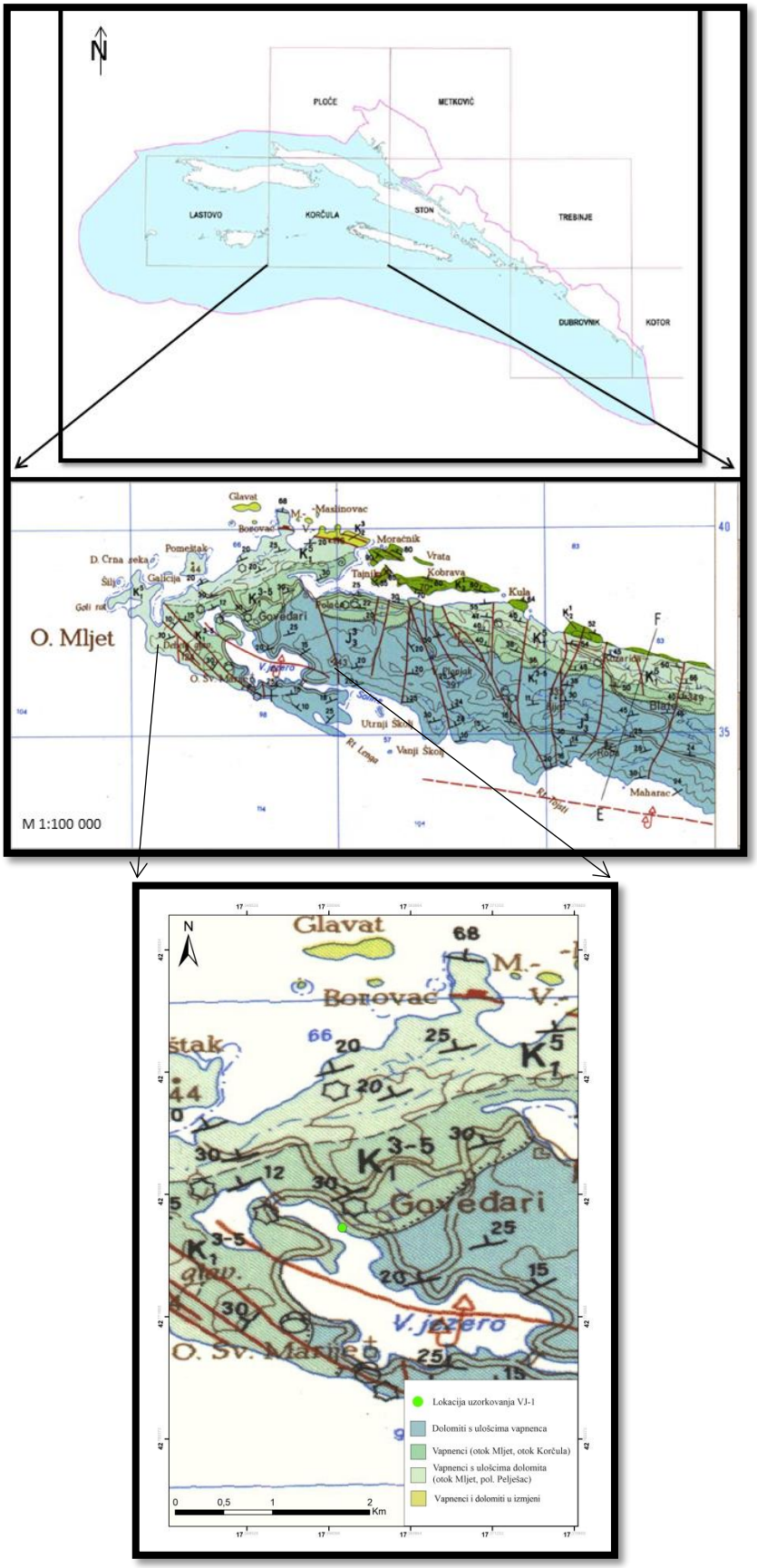
3. GEOLOŠKI PREGLED ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

U skupini tzv. velikih jadranskih otoka Mljet se u geološkom pogledu izdvaja od ostalih jednostavnošću građe i sastava naslaga. Gotovo je u potpunosti izgrađen od mezozojskih karbonatnih naslaga istaloženih u vremenskom razdoblju od oko 70 milijuna godina, odnosno od kimeridža do santona, te s nešto manjim pojavama kvartarnih sedimenata (Husinec, 2002).

Geološka građa otoka Mljeta detaljno je istražena i obrađena prilikom izrade Osnovne geološke karte (OGK) SFRJ. List Korčula obuhvaća zapadni, a list Ston istočni dio otoka Mljeta (Korolija i sur., 1976, 1982). Karti pripada i Tumač OGK za listove Lastovo i Korčula (Korolija i sur., 1977). Na slici 3-1. prikazana je geološka karta zapadnog dijela otoka Mljeta (list Korčula) s lokacijom uzorkovanja uz Veliko jezero. Litostratigrafski opis članova temelji se na Osnovnoj geološkoj karti SFRJ, listu Korčula (Korolija i sur., 1976) i Tumaču za list Korčula (Korolija i sur., 1977). Daljnja saznanja o mezozojskoj geološkoj građi otoka upotpunila su istraživanja Gušić i sur. (1995), Velić i sur. (2000) te Husinec (2002).

S obzirom na stratigrafsku pripadnost, odnosno geološku starost, kao i na litološki sastav, naslage koje izgrađuju otok Mljet, Gušić i sur. (1995) svrstavaju u dvije velike cjeline: mezozojske karbonatne naslage koje izgrađuju većinu otoka i mlade kvartatne taložine, koje se samo mjestimično nalaze na podlozi mezozojskih karbonata. Unutar mezozojskih naslaga autori izdvajaju četiri litostratigrafske jedinice: gornjojurske vapnence, jursko-kredne dolomite, donjokredne vapnence te kredne vapnence i dolomite u izmjeni.

Husinec (2002) detaljno opisuje jurske i kredne karbonate od kojih je gotovo u potpunosti izgrađen otok Mljet te pored litologije, okoliša taloženja i geneze, detaljno prikazuje fosilni sadržaj na temelju kojeg je dokumentirana njihova starost.



Slika 3-1. Raspored listova Osnovne geološke karte (OGK) mjerila 1:100 000 koje pokrivaju prostor Dubrovačko-neretvanske županije (Halamić, 2009), geološka karta zapadnog dijela otoka Mljeta (list Korčula) s lokacijom uzorkovanja te pojednostavljenom legendom (modificirano prema Korolija i sur., 1976)

Gornjojurski vapnenci su najstarije stijene otkrivene na površini otoka, a izgrađuju uski pojas uz jugozapadnu obalu otoka. To su pretežito mikritni - „gusti“ vapnenci, mjestimice u izmjeni s kasnodijagenetskim dolomitima, nastali taloženjem finog vapnenačkog mulja u vrlo plitkom i toplom moru. Nedostatak fosilnih ostataka makroorganizama (mekušaca, koralja) ukazuje da se većim dijelom radilo o zatvorenim (zaštićenim) plićacima, okolišima sličnim današnjim lagunama, dok pronalazak fosilnih ostataka nekih vapnenačkih algi i bentičkih foraminifera ukazuje na stratigrafsku pripadnost gornjoj juri. Pronađeni provodni fosili za gornji dio gornje jure su *Clypeina jurassica* (vrsta vapnenačkih algi), *Parurgonina caeliensis* i *Kurnubia palastiensis* (vrste bentičkih foraminifera) (Gušić i sur., 1995).

U odnosu na dotadašnja istraživanja, Velić i sur. (2000) ističu nalaz foraminifere *Praekurnubia crusei* i alge *Salpingoporella sellii*, prema kojima najstarije naslage na otoku stratigrafski pripadaju gornjem kimeridžu (Husinec, 2002).

Na gornjojurske vapnence kontinuirano slijede jursko-kredni dolomiti. To su dobro uslojeni kasnodijagenetski dolomiti (debljine preko 700 m) nastali dolomitizacijom vapnenaca što se može pripisati pojavama oplićavanja u mnogim dijelovima Jadranske karbonatne ploče krajem jure i početkom krede. Unutar jursko-krednih dolomita se nalaze manji proslojci i leće vapnenaca, koji su po svojim značajkama slični gornjojurskim klipeinskim vapnencima, pa ukazuju na približno jednake uvjete postanka i slične okoliše nastanka kao i gornjojurskih vapnenaca (Gušić i sur., 1995).

Na prijelazu iz jursko-krednih dolomita u donjokredne vapnence, mjestimično se nalaze pojave boksita, brečastih vapnenaca i dolomita, te breča, koji ukazuju na kratke i prostorno ograničene prekide u sedimentaciji, odnosno, oplićavanje koje je mjestimice dovelo i do emerzije već litificiranih karbonatnih taložina. Kako se to samo mjestimično nalazi i uglavnom postoji kontinuirani slijed naslaga, može se pretpostaviti da se slični uvjeti sedimentacije nastavljaju iz gornje jure u donju kredu, samo sa češćim i izraženijim oplićavanjima. U prilog kontinuiranoj sedimentaciji tijekom donje krede govori podatak da su utvrđeni svi katovi od berijasa do alba. Stratigrafska je raščlamba učinjena na temelju zelenih vapnenačkih alga (*Dasycladales*), dok su velike bentičke foraminifere, kao i makrofosili, manje značajne za odredbu starosti (Gušić i sur., 1995).

Prema Husinec (2002) koji je na otoku Mljetu izdvojio ukupno devet mezozojskih litostratigrafskih jedinica, od kojih svaka sadrži jedan ili više različitih facijesa, u jedinicu pod nazivom Goveđari spada lokacija s kojih su uzorkovana tla ovog diplomskog rada. Jedinica je dobila naziv po obližnjem naselju Goveđari, na području nacionalnog parka Mljet, gdje je utvrđen sljedeće navedeni slijed naslaga.

Jedinica Goveđari obuhvaća slijed naslaga koje stratigrafski pripadaju baremu (donja kreda). Obilježena je izmjenom lamina i proslojaka madstona, fenestralnih madstona i cijanobakterijskih lamina. Karakteristični su stromatolitni paketi vrlo različite debljine, pretežito od 8 do 60 cm. Vapnenci su tek mjestimično rekristalizirani i kasnodijagenetski dolomitizirani. Ovaj litotip se često nalazi kao završni član ciklusa oplićavanja naviše, pri čemu je razmjerno često dolazilo i do emerzije. Debljina produkata emerzijskih pojava unutar naslaga ove jedinice varira od nekoliko cm pa sve do 2 m. Tanje su pojave karakterizirane isključivo prisutnošću zelenkaste glinovito-laporovite tvari (zelenkasta obojenja općenito su karakteristična za naslage iznad emerzije), dok u ostalim slučajevima prevladavaju emerzijske breče. Pri tome se prema Tišljaru (1896), mogu razlikovati dva tipa breča: slabovezane breče s laporovitim ili glinovitim matriksom, i čvrsto vezane breče s mikritnim matriksom. Baremska starost jedinice je određena foraminiferama iz roda *Salpingoporela*, od kojih su zbog svoje uske provodne vrijednosti najznačajnije S. *Melitae* i S. *Muehlbergii* (Husinec, 2002).

Kontinuirano na donjokrednim vapnencima slijede naslage gornje krede – vapnenci i dolomiti u izmjeni, obuhvaćajući stratigrafski raspon gornji alb - gornji cenoman. Taložni uvjeti u odnosu na prethodne se nisu bitno promjenili, tj. jedina je razlika da se vapnenci češće izmjenjuju s dolomitima, a česti su i prijelazi vapnenac-dolomit. U stijenama gornjeg alba značajan nalaz se pridaje foraminiferama vrste *Valdanchella dercourti* i *Paracoskinolina fleuryi*, te vapnenačkoj algi *Salpingoporella turgida.* Sama granica između donje i gornje krede nije postavljena iz razloga što se radi o kontinuiranoj sedimentaciji i postupnom prijelazu, te jer se mikrofosilna zajednica iz gornjeg alba nastavlja i u donji cenoman. U srednjem cenomanu su utvrđeni značajni mikrofosili: *Pseudedomia viallii*, *Nummoloculina regularis* i *Chrysalidina gradata*. U cenomanu su otkriveni i makrofosili od kojih su najznačajniji rudisti iz porodice Radiolitidae i školjkaš *Chondrodonta joannae* s time da naslage s navedenim školjkašem obilježavaju gornji cenoman (Gušić i sur., 1995).

Prema Gušić i sur. (1995) najmlađe mezozojske karbonatne naslage otoka Mljeta stratigrafski pripadaju gornjem cenomanu, no Velić i sur. (2000) na temelju nalaska foraminifere *Murgella lata*, najmlađim mezozojskim karbonatnim naslagama otoka Mljeta pridaju gornjosantonsku starost.

Temeljem navedenog vremenski okvir u kojem se odvijalo taloženje mezozojskih karbonata otkrivenih na površini Mljeta je od oko 150 do oko 85 milijuna godina prije današnjice.

Tijekom razdoblja kvartara, u razdoblju posljednjeg glacijala (pleistocen), morska se razina snizila te je područje sjevernog dijela Jadrana presušio. U to vrijeme je duž jadranske obale i otoka nastao niz špilja i jama, ali i riječne (fluvijalne), riječno-ledenjačke (fluvio-glacijalne) te eolske taložine, od kojih se neki mogu vidjeti i u Nacionalnom parku Mljet te na istočnom rubu otoka (Sremac, 2010).

Kvarcni pijesci pripadaju najmlađoj kvartarnoj epohi u razvoju geoloških formacija Mljeta (Krkalo i Pencinger, 1995). Njihova pojava je zabilježena na okršenim donjokrednim vapnencima (i do 200 m iznad razine mora) na jugoistočnom dijelu Mljeta, kod Maranovića, prema Koritima i istočno od uvala Saplunara i Blaca te sjeverno od njih. Najveća su ležišta u maslinicima Pinjevca i u susjednoj dolini sjeverno i sjeverozapano od Saplunare, gdje se pijesak i povremeno eksploatira. Pijesak je smeđe i tamno smeđe boje, srednjozrnast, dobro sortiran i bez glinovitih primjesa. Analizama mu je utvrđeno podrijetlo iz eruptivnih i magmatskih stijena i smatra se eolskim, kao i drugi jadranski pijesci (Lastovo, Susak, Istra) pleistocenske starosti (Gušić i sur., 1995). Također se smatra da je taložen u marinskoj sredini, na što je ukazala Šćavničar (1959) na temelju prisutnosti fosilnih ostataka foraminifera u pijesku te minerala glaukonita.

S obzirom na stratigrafsku pripadnost, odnosno cjelokupnu geološku građu, tektonska slika otoka Mljeta je vrlo jednostavna jer čitav otok predstavlja jedinstvenu na sjever-sjeveroistok nagnutu monoklinalnu strukturu. Monoklina Mljeta je vjerojatno SI krilo jedne prema JZ polegle ili utonule veće antiklinalne strukture, koja se većim dijelom prostire podmorjem JZ od otoka (Gušić i sur., 1995).

S obzirom na to da je u cijelosti izgrađen od karbonatnih stijena – vapnenaca i dolomita, specifičnost otoka su i tipična krška obilježja. Na otoku nema stalnih površinskih vodenih tokova jer sva voda brzo ponire zbog sekundarne propusnosti karbonatnih stijena, nego se javljaju samo kratkotrajni tokovi nakon dužeg razdoblja padalina (Gušić i sur., 1995). Karakteristične krške forme Mljeta su mnogobrojne špilje, jame, ponikve, uvale, „blatine“, pa i same depresije u kojima se danas nalaze Mljetska jezera.

Blatine se smatraju krškim formama ispunjenim bočatom vodom kojima je dno ispod ili u razini mora (Riđanović i Šimunović, 1995). Ispunjene su jezersko-močvarnim taložinama; svijetlim prašinasto-pelitnim talogom (Gušić i sur., 1995). Bočata voda je posljedica akumuliranja kišnice koja se slijeva s okolnih padina te posljedica podzemne veze s morem, putem složenog sustava pukotina i kanala u krškom podzemlju (Bognar i Curić, 1995). Depresije u kojima se danas nalaze Mljetska jezera, se smatraju tipičnim krškim formama koje su razvijene u mezozojskim vapnencima i dolomitima. Na temelju morfologije jezera, te poznavanja geodinamskog razvoja šireg istraživanog područja, Juračić i sur. (1995) iznose moguću rekonstrukciju načina i vremena postanka Mljetskih jezera.

U Pleistocenu (1,81 milijun godina do ~ 11 550 godina prije današnjice) je morska razina višekratno i znatno oscilirala. Za vrijeme oledbi morska razina bila je znatno niža zbog vode zarobljene u ledu na kopnu. Pri topljenju tih velikih količina leda povremeno bi dolazilo do naglog porasta morske razine. Prije otprilike 18 000 g., krajem zadnje oledbe, morska razina bila je niža od današnje za oko 120 m. U to vrijeme današnja Mljetska jezera bila su krške ponikve s dnom iznad morske razine. Oblikovali su ih, tada vrlo izraženi, površinski krški korozijski procesi, a oborinske vode s otopljenim karbonatima otjecale su podzemljem do mora. Topljenjem leda započinje intenzivan rast morske razine sve do prije otprilike 6 000 g. nakon čega brži rast morske razine prestaje. Tijekom starijeg holocena, u razdoblju između 10 000 i 6 000 godina prije današnjice, stvorili su se uvjeti kada su Mljetska jezera mogla biti slatkovodna jer je tada porastom erozijske baze spriječeno otjecanje oborinske vode kroz krško podzemlje (Juračić i sur., 1995).

Na temelju analize mikroorganizama i nanoorganizama prikupljenih uzoraka sedimenata s dna Malog i Velikog jezera pronalazak nekih vrsta ostrakoda kao npr. *Cyprideis torosa* te foraminifera kao npr. *Ammonia beccarii* ukazuje da je u geološkoj prošlosti jezera bio prisutan utjecaj oslađenih uvjeta (Sokač i Bajraktarević, 1995).

S obzirom da Mljetska jezera danas sadrže morsku vodu te kako im je dubina prevelika da bi ih mogli svrstati u lagune (po definiciji lagune su plitke, poluzatvorene, s dubinama rijetko iznad par metara), uveden je naziv "morska jezera". Može se pretpostaviti da se ulazak morske vode u jezera dogodio prije ~ 4 000 – 2 000 godina kada se morska razina približila današnjoj i time omogućila izmjenu vode između jezera i otvorenog mora strujama morskih mijena (Juračić i sur., 1995), ili nešto ranije infiltracijom morske vode u jezera podzemljem, kroz krški sustav pukotina (Bognar i Curić, 1995).

3.1. Pregled dosadašnjih istraživanja Mljetskih jezera

Temelje poznavanju sedimenata u Mljetskim jezerima postavio je Vuletić (1953). U svom istraživanju ustanovio je da se u Malom i Velikom jezeru u plićim dijelovima talože krupnozrnatiji pijesci, dok u dubljima prevladavaju sitnozrnati muljevi, što je doveo u vezu sa slabom cirkulacijom vode. Mineraloškim analizama pokazao je pretežno karbonatni sastav sedimenata u oba jezera, a zabilježio je i vrlo neuobičajenu pojavu taloženja aragonita u Malom jezeru. Također, prvi uočava i tumači postojanje laminacije u talozima jezera. Neke od njegovih rezultata o sedimentima Mljetskih jezera potvrdili su kasnije u istraživanjima Seibold (1958), Juračić i sur. (1995; 1998), Cuculić i sur. (2009) te Sondi i sur. (1995; 2000; 2010; 2017).

Na njegova istraživanja nadovezao se Seibold (1958). Detaljnije proučava taloženje svijetlih i tamnih lamina sedimenta i tumači ih kao varve (jedan par slojeva odgovara jednoj godini) za koje pretpostavlja da su posljedica sezonskih uvjeta anoksije. No, dok Vuletić (1953) i Seibold (1958) smatraju da se uvjeti anoksije javljaju sezonski, novija istraživanja kazuju da su to epizodni događaji koji ne ovise o sezonskim promjenama te da do smanjenja koncentracije kisika u dubljim dijelovima vodenog stupca jezera dolazi zbog stratifikacije vode koja uvjetuje povremene stagnantne uvjete (Juračić i sur., 1995). Izmjena vode između jezera i otvorenog mora, kako navode Juračić i sur. (1998) se odvija putem struja morskih mijena, koje nisu dovoljno jake za prozračivanje dubljih dijelova jezera te kada se tome pribroji i stratifikacija vode, koja je rezultat ljetnog zagrijavanja površine vode, slabog djelovanja vjetra i nedovoljnog cirkuliranja vode, rezultat je pojava anoksije u dubljim dijelovima.

Nadalje, mineraloška istraživanja Juračić i sur. (1995), Sondi i Juračić (2010) su pokazala da površinski sedimenti Velikog jezera sadrže manju količinu karbonata nego sedimenti Malog jezera te da do precipitacije aragonita dolazi i u Velikom jezeru, što je u suprotnosti s istraživanjima koje je proveo Vuletić (1953).

Istraživanja Sondi i Juračić (2010) o formiranju (pojavi) koloidnog bijeljenja (hidrogenkarbonat) krajem proljeća, početkom ljeta u oba jezera (naročito u Malom jezeru) te njegovoj povezanosti s formiranjem recentnih aragonitskih sedimenata Mljetskih jezera pokazuju da je Mljet jedno od rijetkih ne tropskih područja u kojem dolazi do biološki potaknute precipitacije aragonita.

Na temelju visoke koncentracije Sr, koja ukazuje na brzu precipitaciju aragonita, i prisustva alge *Emiliane Huxley* u sedimentima, koja je indikator pojačane biološke aktivnosti, zaključili su da je pojava aragonita tijekom bijeljenja rezultat biološki potaknute fizikalno-kemijske precipitacije. Tome u prilog ide značajno zagrijavanje površinskog sloja vode tijekom ljetnih mjeseci što dovodi do veće biološke aktivnosti i nastanka povoljnih fizikalno-kemijskih uvjeta za anorgansku precipitaciju aragonita (Sondi i Juračić, 2010).

Sondi i sur. (1995) na osnovi istraživanja površinskih fizikalno-kemijskih značajki sedimenata Mljetskih jezera (specifične površine 1-12,1 m^2/g, kapaciteta kationske izmjene 1,2-49 meq/100g) te izmjerenog sadržaja organske tvari (1,2 - 15,4 %) zaključuju da biokemijski sustav Mljetskih jezera ima mali prihvatni kapacitet za zagađivala.

Cuculić i sur. (2009) po prvi puta utvrđuju distribuciju i podrijetlo elemenata u tragovima kao što su Hg, Cd, Pb, Cu i Zn u vodama i sedimentima Malog i Velikog jezera na otoku Mljetu u vremenskom periodu od 2005. do 2008. godine. Istraživanjima zaključuju između ostalog da su najviše koncentracije elemenata u tragovima zabilježene u sedimentima Velikog jezera gdje Hg, Pb, Cu i Zn ukazuju na antropogen utjecaj, dok Cd koji se u sedimentu akumulira adsorpcijom na Fe okside ili precipitacijom kao netopljiv sulfid, ukazuje na utjecaj prirodnih okolnosti. Povećanje koncentracija Cd s dubinom uzorkovanih jezgara sedimenta autori objašnjavaju povećanjem negativnog redoks potencijala, iznad čega se u površinskom dijelu sedimenta Cd otapa te difuzijom odlazi u niže predjele gdje se reprecipitira.

Sondi i sur. (2017) su istraživanjima geokemijskih karakteristika sedimenata, okolnih stijena i tala na temelju prisutnosti i distribucije odnosno geokemijskog ciklusa elemenata u tragovima determinirali potencijalne uzroke zagađenja, paleoredukcijske uvjete te indikatore formiranja autigenih minerala na području Mljetskih jezera i otvorenog mora u blizini Solinskog kanala. Rezultati su pokazali da se Sr može koristiti kao indikator autigene precipitacije aragonita, zatim da u redukcijskim uvjetima osjeljivi elementi kao Mo, Tl, Cd i U ukazuju na anoksične uvjete u prošlosti jezera, naročito u Malom jezeru te da povećane koncentracije Pb, Cu, Sn kao i butil-kositrene (*engl. butyltin*) komponente u sedimentu uzorkovanom na području Velikog jezera ukazuju na antropogeni utjecaj zbog povećanog broja turista tijekom ljetnih mjeseci, te intezivnog morskog transporta brodovima.

4. PEDOLOGIJA

Pedologija je znanstvena disciplina koja proučava tla. Bavi se genezom, morfologijom, klasifikacijom i distribucijom tala. Prema Škorić (1986) tlo predstavlja rastresitu prirodnu tvorevinu nastalu djelovanjem pedogenetskih faktora (matični supstrat, klima, organizmi, reljef, vrijeme) kroz procese pedogeneze (trošenje minerala, tvorba sekundarnih minerala, razgradnja organske tvari i nastanak humusa, tvorba organomineralnih spojeva, migracija, specifični procesi). Ono je bitna komponenta terestričkog ekosustava. O njemu ovisi rast bilja i biokemijski ciklus nutrijenata. S obzirom na vrijeme koje je potrebno da ono nastane možemo ga smatrati neobnovljivim resursom, a njegova održivost ovisi o onečišćenju, širenju urbanih područja i eroziji (Pandžić, 2013).

Različiti pedogenetski procesi se danas mogu opisati elementarnom geokemijom. Prvi pravi pregled geokemijskih omjera napravili su Sheldon i Tabor (2009) koji će se koristiti u ovom diplomskom radu (Tablica 4-1).

Tablica 4-1. Pregled geokemijskih omjera (Sheldon & Tabor, 2009)

Geokemijski omjer	Formula	Pedogenetski proces
ΣBaza / Al	(Ca+Mg+Na+K)/Al	Hidroliza
Gubitak baza	(Ca+Mg+Na+K)/Ti	Ispiranje
Glinovitost	Al/Si	Hidroliza
Provinijencija	Ti/Al	Acidifikacija
Salinizacija	(K/Na)/Al	Salinizacija
Ispiranje	Ba/Sr	Ispiranje/Hidroliza
Ishodišni materijal	La/Ce, Sm/Nd, U/Th	Acidifikacija

U Hrvatskoj na relativno malom prostoru postoje vrlo različiti pedogenetski čimbenici i brojni pedogenetski procesi. Stoga nastaju vrlo brojne kombinacije pedogenetskih čimbenika i procesa, a posljedica toga je nastanak velikog broja različitih tala koje je potrebno svrstati u neki sustav (Husnjak, 2014). Kako su tla raznovrsne te kompleksne tvorevine, a neka od njih i nedovoljno istražena, klasifikacija tala nije jednoznačna i internacionalno prihvaćena već se u raznim dijelovima svijeta koriste različiti sustavi podjele. Tako imamo tri osnovne podjele klasifikacije tala koje se danas koriste u svijetu: United States Department of Agriculture (USDA) soil taxonomy (*Američka taksonomija tala*), World Reference Base for Soil Resources; WRB (*Svjetska referentna baza za tla*) ili svaka zemlja ima svoju nacionalnu (npr. hrvatsku) klasifikaciju.

4.1. Klasifikacija tala u Hrvatskoj

U Hrvatskoj se, između ostalih klasifikacija, koristi klasifikacija po Škoriću i sur. (1985) koja je u osnovi genetska, ali daje i proizvodno-ekološku ocjenu tla. Klasifikacija se temelji na morfološki vidljivim i lako mjerljivim svojstvima tala (Škorić, 1986). Najvišu jedinicu klasifikacije predstavlja odjel, a na temelju karaktera vlaženja i sastava vode kojima se tlo navlažuje izdvojena su 4 odjela: automorfna tla, hidromorfna tla, holomorfna tla i subakvalna tla. Niže jedinice klasifikacije su klase, koje okupljaju tla s jednotipnom građom profila (12) i tipovi tla (40), koje karakterizira monotipska građa profila, karakterističan redosljed horizonata, procesi transformacije i migracije mineralnih i organskih materija te kvalitativno slične fizičko kemijske karakteristike pojedinih horizonata (Škorić, 1986). No, kako nijedna klasifikacija tala nije statična tvorevina, već se ona, u skladu sa stečenim iskustvima i prikupljenim novim saznanjima, i dalje razvija i mijenja (Škorić, 1986), tako se spomenuta klasifikacija danas postupno upotpunjuje s WRB-om. Budući da se suvremeni pristupi razvoju klasifikacije tla u Hrvatskoj trenutno baziraju na činjenici da u pedološkoj stručnoj javnosti Hrvatske postoji mišljenje o prijekoj potrebi da se veći broj načela, kriterija i laboratorijskih metoda, primjenjenih u međunarodnoj WRB klasifikaciji, uvede u budući klasifikacijski sustav tla Hrvatske te takvom korelacijom nacionalne klasifikacije s WRB klasifikacijom ujedno omogući sporazumijevanje znanstvenika na području sistematike tla, bilo je potrebno izraditi noviju verziju Klasifikacije tala Hrvatske, kao temeljni prijeko potreban dokument za daljni razvoj pedologije odnosno tloznanstva u Hrvatskoj (Husnjak, 2014).

Temeljem navedenog, Husnjak (2014) je u svojoj knjizi „Sistematika tala Hrvatske“, uvažavajući strukturu posljednje verzije klasifikacije tala Jugoslavije iz 1985. godine (Škorić i sur., 1985), suvremena kretanja na području klasifikacije tala u svijetu, kao i novija iskustva u svezi s klasifikacijom tala u Hrvatskoj, iznio nadopunjenu verziju Klasifikacije tala Hrvatske po kojoj su ujedno i klasificirana tla s istraživanog područja ovog diplomskog rada.

Kao i dosadašnje spomenute klasifikacije, i ova je klasifikacija genetska. Osnovnu strukturu klasifikacije sistematskih jedinica tala koje se javljaju u Hrvatskoj čini šest kategorija hijerarhijski poredanih ovim redom: red, razred, tip, podtip, varijetet te forma. Red je najviša kategorija u hijerarhijskom sustavu klasifikacije tla. Kriterij za razlikovanje i izdvajanje redova jest obilježje vlaženja i kemijski sastav vode kojom se tlo vlaži.

Uvažavajući spomenuti kriterij za razlikovanje kategorije reda, te poznata obilježja i načine vlaženja pedosfere Hrvatske, definirano je pet redova tla: (1) Red terestrička tla, (2) Red semiterestrička tla, (3) Red hidromorfna tla, (4) Red halomorfna tla i (5) Red subakvalna tla. Unutar pojedinih redova formirani su razredi (u prijašnjoj klasifikaciji klase) kojima je kriterij za razlikovanje vrsta i redosljed horizonata. Treća hijerarhijska kategorija u sustavu klasifikacije tala je tip tla. Kriterij za njihovo razlikovanje su zapravo njihova osnovna obilježja odnosno monotipska građa profila, prisutnost monotipskih osnovnih pedogenetskih procesa te tipska fiziografska svojstva. Sljedeća niže hijerarhijska kategorija je podtip čiji kriteriji za izdvajanje su različiti za pojedine tipove tala, pri čemu se uvažavaju ona obilježja i svojstva koja dominantno utječu na njihovu genetsku različitost. Kriterij za izdvajanje varijeteta specifični su za pojedini tip tla, a određeni su tako da upućuju na različitost proizvodno-ekološkog potencijala pojedinih varijeteta.
Najniža kategorija u sustavu klasifikacije tala je forma, a kriteriji za njihovo izdvajanje su također specifični za pojedini tip tla te određeni da upućuju na proizvodno-ekološki potencijal sistematskih jedinica pojedinih tipova tala.

4.2. Pedološke značajke istraživanog područja

Pedološka istraživanja Nacionalnog parka „Mljet“ provedena su tijekom izrade Osnovne pedološke karte za Hrvatsku mjerila 1 : 50 000 listova Mljet 1,2,3 i 4 (Martinović i sur., 1982, 1987), pregledne pedološke karte otoka Mljeta (Martinović i Vrbek, 1985) te projekta „Tla nacionalnih parkova Hrvatske“ (Martinović i sur., 1995).

Rezultati istraživanja svojstava glavnih tipova tala na području NP Mljeta ukazuju na jak utjecaj matičnog supstrata, odnosno geološko-litološke podloge na pravac, tok i rezultate pedogeneze na istraživanom području. Na vapnencu, dolomitu i vapnenačko-dolomitnim brečama utvrđena je genetska serija tala: kamenjar (litosol) – vapnenačko - dolomitna crnica (melanosol) – smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalcikambisol) – crvenica (terra rossa) s time da prvi i posljednji član ove serije imaju najmanju zastupljenost (Martinović i sur.,1995).

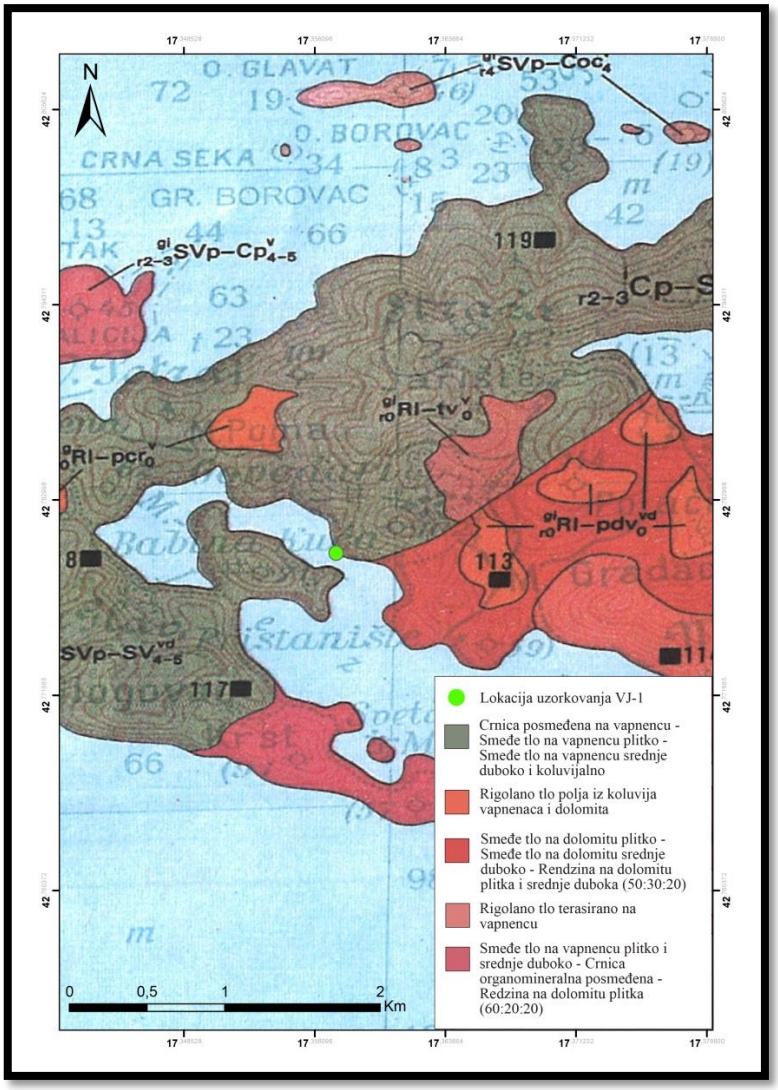
Rezultat specifičnog utjecaja reljefa su razna koluvijalna tla (recentna i reliktna) sastavljena iz vapnenačko-dolomitnog detritusa i sitnice tla porijeklom iz kalcikambisola i crvenice. U krševitim predjelima Mljeta, prostori međustjenskih pukotina su najčešće ispunjeni nekarbonatnim ostatkom vapnenca i dolomita; zemljom crvenicom (Martinović i sur., 1995).

Zajedničko svojstvo tala na vapnencu i dolomitu otoka Mljeta, neovisno o pedogenetskom razvoju, je dobro razvijeni humusno-akumulativni horizont. Sva tla, uključujući i antropogena, su neutralna do slabo alkalna. Po sadržaju humusa, najbogatije su crnice (2,5%), a zatim smeđe tlo na vapnencu (srednje duboko) (10,3 %). Što se tiče fosfora sva tla su u pravilu njime slabo opskrbljena (prosječno P_2O_5 10 mg/100g tla), dok po sadržaju kalija sva tla spadaju u kategoriju dobro opskrbljenih s K_2O (20 mg/100g tla). Po sadržaju gline u površinskom horizontu, sva tla su ujednačena i sa visokim sadržajem gline (u prosjeku od 35,2 do 49,2 %). Po tom kriteriju spadaju u tla velikog kapaciteta, kako za vodu tako i za hraniva (Martinović i sur., 1995).

Osim istraživanja svojstava glavnih tipova tala na području NP Mljeta, Martinović i sur. (1995) su istovremeno analizirali stanje nekih kemijskih elemenata u površinskom dijelu tla, što je poslužilo za ocjenu razine poremećaja geokemijske sredine. Rezultati istraživanja ukazuju da nije došlo do značajnijih poremećaja prirodne kemijske sredine izuzev lokalnih povišenja bakra, fosfora te djelomično i cinka u područjima obuhvaćenim poljodjelstvom.

Dva od tri prikupljena uzorka na istraživanom području su uzorci tla. Prema pedološkoj karti mjerila 1:50 000 - List Mljet 1 (Martinović i sur., 1982) (Slika 4-1.) tla su determinirana kao terestička tla, odnosno spadaju u red terestičkih tala kojima je glavno obilježje vlaženje isključivo oborinskom vodom do dubine od najmanje 1 m, pri čemu se suvišna voda slobodno procjeđuje kroz solum tla bez duljeg zadržavanja. Zbog procjeđivanja upijene oborinske vode nema zadržavanja te nema prekomjernog vlaženja i uvjeta za redukcijske procese u tlu (Husnjak, 2014).

Unutar reda terestričkih tala može se izdvojiti sedam razreda tala od kojih u razred rezidualnih kambičnih tala spada determinirano smeđe plitko tlo na vapnencu (Slika 5-1., poglavlje 5.1.), a u razred inicijalnih (nerazvijenih) tala spada tlo determinirano kao koluvij (Slika 5-1., poglavlje 5.1.). Detaljniji opis tala preuzet je iz knjige „Sistematika tala Hrvatske“ (Husnjak, 2014).



Slika 4-1. Pedološka karta istraživanog područja s pripadajućom legendom te lokacijom uzorkovanja (modificirano prema Martinović, 1982)

4.2.1. Razred rezidualnih kambičnih tala

U razred rezidualnih kambičnih tala svrstana su tla koja karakterizira prisutnost dijagnostičkog rezidualnoga kambičnoga horizonta (B)r, koji se nalazi ispod humusno-akumulativnoga horizonta, odnosno iznad matičnog supstrata kojeg čine isključivo vapnenci i dolomiti krša.

Rezidualni kambični horizont morfološki se razlikuje od humusno-akumulativnog horizonta te je stoga lako uočljiv. Ono što ga osobito obilježava jest manji ili veći udio pedogenezom izmjenjenih eolskih lesolikih materijala (prije svega lesa) te koluvijalnih materijala (flišnog i drugog podrijetla). Dakle, uz humusno-akumulativni horizont, rezidualni kambični horizont drugi je genetski razvijen horizont u tlima ovoga razreda.

Rezidualna kambična tla nastaju na području takve konstelacije pedogenetskih čimbenika koju karakteriziraju prije svega znatno veća vlažnost i toplina, te karbonatni matični supstrat kojeg isključivo čine vapnenci i dolomiti krša, uglavnom mezozojske starosti s < 2% neotopivog ostatka. U takvim uvjetima nastanak kambičnog horizonta događa se istovremeno s nakupljanjem netopljivog ostatka koji zaostaje nakon otapanja karbonatnih stijena vapnenca i dolomita, odnosno njihovih minerala kalcita i dolomita te njihova ispiranja oborinskom vodom. Za nakupljanje netopljivog ostatka u znanstvenoj i stručnoj literaturi uvriježio se naziv *rezidualna akumulacija*.

Ono što dodatno i posebno obilježava rezidualna kambična tla jest to što se tijekom dugog razdoblja nakupljanja netopljivog ostatka u doba pleistocena odvijalo taloženje prije svega alohtonog lesnog materijala eolskim putem te mjestimično taloženje drugih materijala koluvijalnim putem. Alohtoni materijal miješao se s netopljivim ostatkom, zbog čega se zapravo takva zona može izdvojiti i tretirati kao rezidualni kambični (B)r horizont, a tla kao rezidualna kambična tla poligenetskog podrijetla.

Sastavni dio netopljivog ostatka jesu i čestice gline. Međutim, u rezidualnom kambičnom horizontu glina se ne nakuplja zbog oglinjavanja, nego se pri otapanju vapnenaca i dolomita oslobađa i akumulira kao sastavni dio netopljivog ostatka. Uz to, i naneseni lesoliki materijal sadržavao je znatne količine čestica gline koje su utjecale na povećanje njezina udjela u tlu. Temeljem kriterija boje tla koja upućuje na prevagu procesa posmeđivanja ili ocrvenjavanja, u razvrstavanju tih tala izdvajaju se dva tipa, odnosno smeđe tlo na vapnencu i dolomitu te crvenica.

4.2.1.1. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)

Naziv „smeđe“ hrvatskog je podrijetla, a potječe od izrazito smeđe boje rezidualnoga kambičnoga horizonta, u kojem prevladava mineral goethit koji daje tlu tu boju. Međunarodno prihvaćen naziv za smeđe tlo na vapnencu i dolomitu jest kalkokambisol, a složenica je od triju riječi. Jedna je podrijetlom latinska, „calx“ i znači vapno, druga je također latinska, „cambio“ i znači promjena, a treća je podrijetlom francuska, „sol“ i znači tlo.

Postanak ovog tla povezan je s javljanjem pedogenetskih čimbenika koji omogućuju daljni razvoj vapnenačko dolomitne crnice; tla humusno-akumulativnog razreda, kao ishodišnog za razvoj smeđeg tla na vapnencu i dolomitu. Nastaje uglavnom na kompaktnim

vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti, s pretežno 2-12 % netopljivog ostatka, odnosno najčešće s 88-98 % minerala kalcita ($CaCO_3$) ili dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Područje nastanka ovog tla obilježava visok stupanj okršenosti vapnenaca, dok je stupanj okršenosti dolomitnih stijena znatno manje izražen. Nadalje, smeđe tlo na vapnencu i dolomitu obilježava isključivo automorfni način vlaženja, odnosno vlaženje isključivo oborinskom vodom, koja se slobodno procjeđuje kroz solum tla.

Vlažna i topla klima, niže nadmorske visine, blago nagnuti te zaravnjeni tereni pridonose veliku važnost u stvaranju povoljnih uvjeta za kemijsko trošenje matičnog supstrata i nakupljanje netopljivog ostatka. Vapnenci i dolomiti se troše iznimno sporo. Vapnenci se troše uglavnom samo kemijski, a dolomiti podjednako fizički i kemijski. U kemijskom trošenju otapaju se minerali kacit i dolomit, pri čemu se postupno nakuplja netopljivi ostatak ispod humusno-akumulativnog horizonta, koji potom ulazi u pedogenezu, stvarajući mineralnu komponentu tla, odnosno inicijalni rezidualni kambični (B)r horizont. Kada njegova dubina postane veća od dubine humusno-akumulativnog horizonta, izdvaja se kao razvijeni rezidualni kambični horizont, što dovodi do nastanka rezidualnog kambičnog tla.

Na području nastanka ovog tla klima je dominantno humidna, iako u pojedinim područjima kao što su dijelovi Dalmacije vladaju relativno suha i topla ljeta te vlažne zime. Prirodnu vegetaciju na području smeđega tla na vapnencu i dolomitu čine ponajviše listopadne šume, a potom četinjarske i mješovite šume. Od biljnih vrsta zastupljene su hrast kitnjak, crnika i medunac, alepski i crni bor, bukva i vegetacija prirodnih travnjaka.

Tekstura smeđeg tla na vapnencu je uglavnom praškasto glinasta, a u tlima s većim količinama eolskog materijala je glinasto ilovasta. Struktura je graškasta do orašasta, a stabilnost strukturnih agregata je vrlo visoka. Povoljna struktura tla uzrok je i povoljnim vodozračnim odnosima u tlu, odnosno tlo ima povoljan kapacitet za zrak i vodu, dobru vodopropusnost te povoljan toplinski režim.

Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu nekarbonatno je tlo s obzirom na to da mineralna komponenta tla koja ulazi u pedogenezu ne sadrži karbonate. Reakcija tla je pretežno slabo kisela do neutralna, ali i alkalna uz prisutnost vapnenačkog skeleta. Sadržaj humusa varira od 5-10 % pod prirodnom vegetacijom, dok je na oraničnim površinama manji od 5 %. Zbog humusa, humusno-akumulativni horizont ima tamno smeđu boju. Za razliku od toga,

rezidualni kambični horizont koji ne sadrži humusne tvari ili ih ima vrlo malo, ima zbog željeznih oksida nijanse žuto smeđe do cvenkasto smeđe boje.

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

Kao kriterij za izdvajanje varijeteta izabrana je dubina soluma s obzirom na to da ona s aspekta proteklog vremena nastajanja tla, upućuje na genetsku različitost njegovih nižih jedinica. Prema tome, plića tla se općenito svrstavaju u mlađa tla, a dublja se tla svrstavaju u starija tla. Međutim, takva tvrdnja vrijedi za terene bez izraženijih procesa erozije tla vodom.

4.2.2. Razred inicijalnih (nerazvijenih) tala

U razred inicijalnih (nerazvijenih) tala su svrstana tla koja karakterizira prisutnost inicijalnoga humusno-akumulativnoga horizonta (A) ispod kojeg se nalazi matični supstrat. S aspekta dostignutoga stupnja razvoja, nerazvijena tla su zapravo mlada tla koja su u početnom odnosno inicijalnom stupnju razvoja. Inicijalni humusno-akumulativni horizont se morfološki uglavnom gotovo ne razlikuje od matičnog supstrata, a stvaranje organo-mineralnog kompleksa je u samom začetku. Obilježja i svojstva nerazvijenih automorfnih tala vrlo su slična svojstvima izvornog matičnog supstrata, s obzirom na to da su ta tla zapravo prijelaz iz geološke podloge prema mladim tlima. Razlog njihovog svrstavanja u tla jest zbog činjenice što posjeduju svojstva plodnosti tla, iako je ta plodnost izrazito skromna.

U Hrvatskoj se u nekim područjima javljaju takve kombinacije pedogenetskih čimbenika i procesa koje uzrokuju nastanak inicijalnih tala, ali i onemogućavaju daljni razvoj, odnosno nastavak intenzivnije pedogeneze na tim tlima. Temeljem navedenog, u Hrvatskoj se mogu izdvojiti četiri tipa inicijalnih (nerazvijenih) tala: kamenjar, sirozem, živi (ili eolski) pijesak te koluvij.

4.2.2.1. Koluvij (koluvium)

Naziv „koluvij“ potječe od latinske riječi „coluo“, koja znači spiranje, odnosno koja upućuje na proces kojim nastaje matični suptrat – koluvijalni nanos, a na kojem se razvija taj tip tla. U starijoj literaturi se nazivalo deluvijalno tlo. Naziv „koluvium“ prihvaćen je i na međunarodnjoj razini pa se već duže vrijeme rabi i u razvrstavanju tala u Hrvatskoj.

Koluvijalni nanos nastaje spiranjem materijala na padinama s nagibom uglavnom > 8% i njihovim nakupljanjem u podnožju padina, odnosno na zaravnjenijim dijelovima terena. Režim vlaženja koluvijalnog tla dominantno je automorfni.

Klasifikacija za izdvajanje podtipova koluvija jest stupanj zasićenosti adsorpcijskoga kompleksa bazama, odnosno prisutnost karbonata, te dubina fosilnoga tla. Navedena kemijska svojstva upućuju na podrijetlo erodiranog matičnog supstrata i tla koje je nastalo od toga supstrata. Tako se karbonatni koluviji nalaze na karbonatnom koluvijalnom nanosu koji je podrijetlom iz karbonatnih stijena, eutrični na nanosi iz neutralnih i bazičnih stijena, a distrični na nanosu iz kiselih silikatnih stijena. Budući da se koluvij mjestimično nalazi i na koluvijalnom nanosu ispod kojeg se nalazi fosilno tlo, i to je bio kriterij za izdvajanje toga podtipa. Dio koluvijalnih tala se nalazi i u potočnim dolinama, gdje se, uz dominatni proces akumulacije erozijskog materijala i formiranje koluvijalnog nanosa, javlja i povremeno plavljenje bujičnim vodama i formiranje fluvijalnoga nanosa. To je bio kriterij za izdvajanje posebnoga podtipa koluvija u kontaktnoj zoni koluvijalnih i fluvijalnih procesa.

Na razini varijeteta izabran je kriterij sadržaj skeleta/sitnice pa tako postoje tri varijateta koluvija: neskeletni, zatim s prevagom sitnice (> 50 % sitnice) te varijetet s prevagom skeleta (>50 % skeleta).

Kriterij za najnižu kategoriju klasifikacije koluvija; formu je pojava oglejavanja suvišnom podzemnom vodom te tekstura tla pa tako prema pojavi oglejavanja forma tla može biti neoglejeni ili oglejeni, dok prema teksturi tla može biti pjeskovito, ilovasto ili glinasto.

5. Metode istraživanja

5.1.Terenska istraživanja

U lipnju 2015. godine obavljen je terenski rad na području Velikog jezera na otoku Mljetu prof. dr. sc. Marte Mileusnić te doc. dr. sc. Stanka Ružičića. Prilikom terenskog rada prikupljena su tri uzorka (Tablica 5-1.) s lokaliteta VJ-1 (Slika 5-1.).

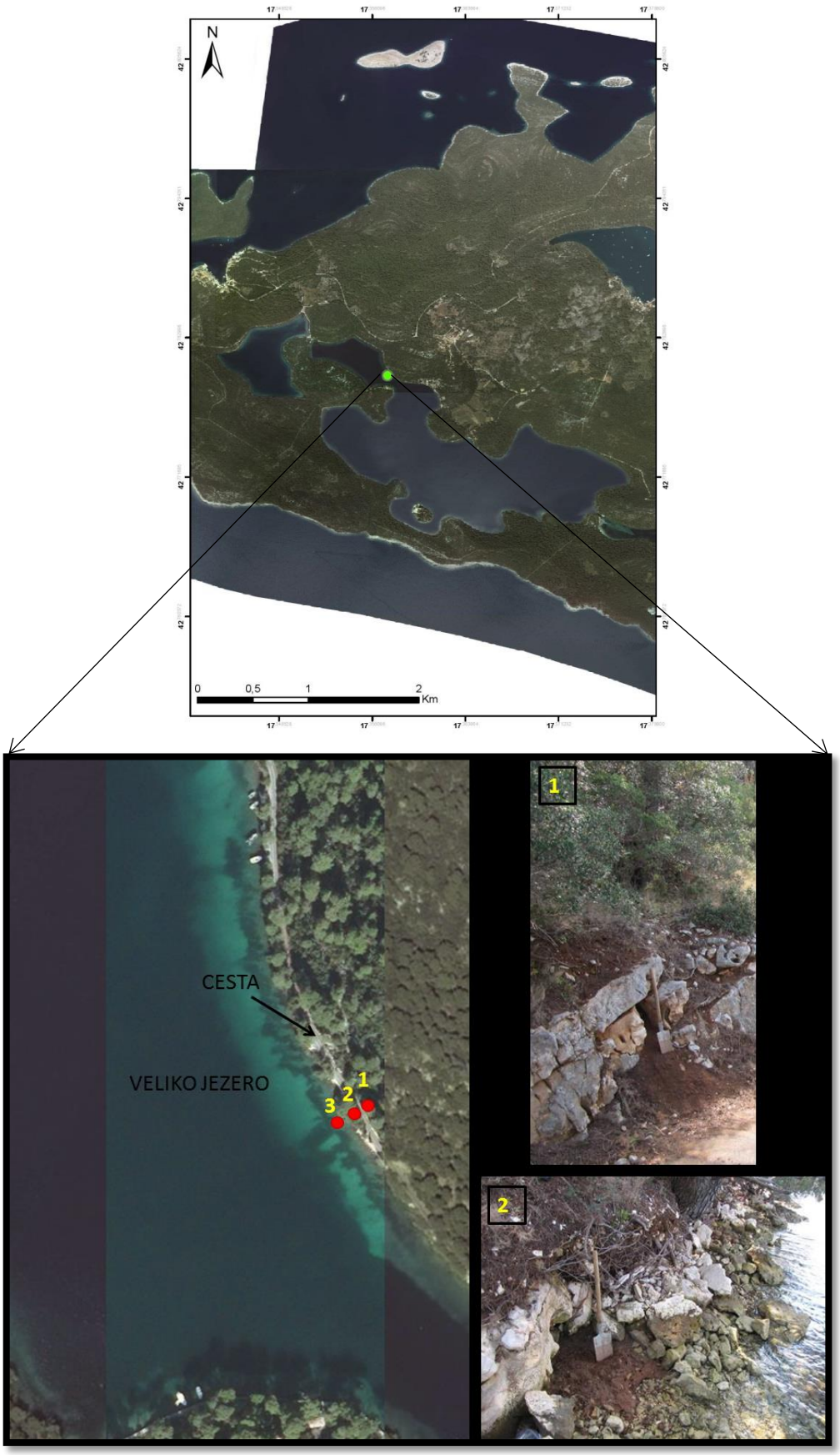
U okviru terenske determinacije pomoću pedološke karte list Mljet 1 (Martinović i sur., 1982) je slabo razvijeno tlo na vapnencu (VJ-1A) determinirano kao smeđe plitko tlo na vapnencu (Slika 5-1.), dok je tlo sprano s viših područja (VJ-1B) determinirano kao koluvij (Slika 5-1.) (Tablica 5-1.).

Tablica 5-1. Pregled terenskih istraživanja s dodijeljenim laboratorijskim brojevima

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Lokacija uzorkovanja	Koordinate uzorkovanja	Boja po Munsellu	Opis uzorkovanih uzorka
VJ-1A	5252	VJ-1	X= 5693276, Y= 4740049	2,5 YR 3/4 tamno crvena	Smeđe plitko tlo na vapnencu
VJ-1B	5244	VJ-1	X= 5693276, Y= 4740050	2,5 YR 3/4 tamno crvena	Koluvij u kontaktu s jezerom
VJ-1C	5245	VJ-1	X= 5693276, Y= 4740051	7,5 YR 5/1 smeđe siva	Sediment s dna jezera

Na lokaciji VJ-1 je uzeto slabo razvijeno tlo na vapnencima (VJ-1A) iznad ceste, zatim tlo sprano s viših područja na samu obalu Velikog jezera koji je s njime u kontaktu (VJ-1B) te sediment na dubini od oko 2,5 m s jezerskog dna (VJ-1C) u neposrednoj blizini mjesta s kojih su uzeta prethodna dva uzorka tla. Radi lakše vizualizacije priložena je shema mjesta uzorkovanja sva tri uzorka lokacije VJ-1 (Slika 5-1.).

Uzorci su zatim spremljeni u PVC vrećice i proslijeđeni na analize u Laboratorij za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Zavoda za mineralogiju, geologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta gdje su im dodijeljeni laboratorijski brojevi (Tablica 5-1.).



Slika 5-1. Topografska karta s lokacijom uzorkovanja VJ-1 (gornja slika),Digitalni ortofoto 2011.(preuzeto s https://geoportal.dgu.hr/) sa shemom uzorkovanja tala (1- smeđe plitko tlo na vapnencu, 2- koluvij) i sedimenta (3) Velikog jezera na otoku Mljetu (donja slika)

5.2. Laboratorijska istraživanja

U LaGEMA laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, uzorkovanim uzorcima VJ-1A, VJ-1B i VJ-1C su se prvo dodijelili laboratorijski brojevi 5252, 5244 i 5245 te se izvršila prvotna priprema uzoraka.

Prvotna priprema uzoraka za određene daljne skupine laboratorijskih metoda nisu jednake jer pojedine metode da bi se adekvatno primijenile, ali isto tako dale željene rezultate u ovisnosti o cilju samog istraživanja, zahtjevaju različite dimenzije čestica. Tako je za neke laboratorijske metode uzorak potrebno četvrtati te sijati na dimenziju čestica < 2 mm, za druge metode je potrebno uz četvrtanje i sijanje na frakciju < 2 mm izvršiti i mljevenje uzorka na dimenziju praha, dok je za treće laboratorijske metode uz četvrtanje i sijanje na dimenziju < 2 mm potrebno mokro sijanje za dobivanje frakcije < 32 μm.

Osim prvotne pripreme uzoraka, u LaGEMA laboratoriju su se vršile i sljedeće navedene laboratorijske metode: određivanje boje uzoraka pomoću Munsell tablice, određivanje pH tala i sedimenta pomoću KCl-a, određivanje masa uzoraka nakon sušenja pri 105°C, određivanje električne provodljivosti (EC), određivanje udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije, selektivno otapanje karbonata primjenom ph 4,5 NaAc/HAc pufera, selektivno otapanje organske materije pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2) te pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl), priprema i obrada uzoraka pomoću ditionit citrat bikarbonata (DCB-a) i oksalata, sekvencijska ekstrakcijska analiza, atomska apsorpcijska spektroskopija, izvlačenje frakcije < 2 μm te frakcije < 1 μm metodom temeljenom na principu Stokesovog zakona, sušenje uzoraka pomoću liofilizatora te rendgenska difrakcijska analiza (XRD).

U institutu Ruđer Bošković se od laboratorijskih metoda vršilo određivanje granulometrije pomoću laserske difrakcije. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) se vršilo u Službi laboratorijskih ispitivanja IPNP, Poslovna jedinica za geologiju i geokemiju, INA, dok je kemijska analiza uzoraka napravljena u ACME laboratoriju u Kanadi.

Radi bolje preglednosti samog tijeka provođenja pojedinih laboratorijskih metoda te njihove povezanosti priložena je shema laboratorijskih metoda (Prilog 1.).

Nakon prvotne pripreme uzoraka, shema postupaka laboratorijskih metoda na uzorcima se dijeli u pet skupina laboratorijskih metoda prema namjeni, odnosno cilju ovog diplomskog rada.

Prva skupina laboratorijskih metoda se odnosi na četvrtane te prosijane uzorke na veličinu čestice <2 mm te sadrži sljedeće laboratorijske metode: određivanje boje uzoraka pomoću Munsell tablice, određivanje pH pomoću KCl-a, određivanje mase uzoraka nakon sušenja, određivanje električne vodljivosti te određivanje udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije. Navedene metode se vrše sa zasebnom odvagom originalnih uzoraka te u konačnici radi uvida u fizikalno-kemijske parametre uzoraka.

Druga skupina laboratorijskih metoda se također odnosi na četvrtane i prosijane uzorke veličine 2 mm te sadrži laboratorijske metode koje se vrše na istom uzorku početne odvage. To su: selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera, zatim selektivno otapanje organske materije na dva načina radi njihove usporedbe: pomoću vodikovog peroksida i pomoću natrijevog hipoklorita, kako bi u konačnici pristupili metodi određivanja sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC).

Treća skupina laboratorijskih metoda se odnosi na laboratorijske metode koje se primjenjuju na veličini čestica praha tako da je za ovu skupinu laboratorijskih metoda potrebno usitniti uzorke prosijane na veličinu čestica <2 mm kako bi dobili veličinu čestica dimenzije praha. U ovu skupinu laboratorijskih metoda spadaju: metoda uklanjanja kristaliziranih Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a, metoda uklanjanja amorfnih Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću oksalata te sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR) kako bi u konačnici mogli pristupiti atomskoj apsorpcijskoj spektroskopiji (AAS) radi određivanja udjela Fe i Mn te udjela metala Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cr i Pb u različitim frakcijama pojedinog uzorka.

U četvrtu skupinu laboratorijskihh metoda spada kemijska analiza dobivena analitičkim spektroskopijskim metodoma induktivno spregnute plazme (*Inductively coupled plasma*; ICP): masenom spektrometrijom (*Inductively coupled plasma – mass spectrometry*; ICP-MS) i emisijskom spektroskopijom (*Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy*; ICP-AES). Za navedenu analizu su se koristili uzorci veličine čestica praha kako bi se u njima odredio udio elemenata rijetkih zemalja (REE) La, Ce, Nd, Sm, elemenata u tragovima koji su prethodno tretirani zlatotopkom (Cu, Zn, Cd, Ni i Pb),

stroncija, oksida (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, MnO, Cr_2O_3) te ukupnog sumpora (TOT(S)) i ugljika (TOT(C)).

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) se smatra petom skupinom. Snimanje se vrši na frakciji čestica praha, prvo originalnih uzoraka, zatim uzoraka nakon laboratorijskih metoda druge skupine: nakon uklanjanja karbonata pomoću pH 4,5 NaOAc/Hac pufera i nakon uklanjanja organske materije, te na frakcijama < 2 µm i < 1 µm. Da bi se dobile navedene frakcije, pristupilo se mokrom sijanju radi dobivanja frakcije < 32 µm, iz koje su se nadalje pipetnom metodom izvlačenja temeljenoj na Stokes-ovom zakonu izvlačile frakcije < 2 µm i < 1 µm. Dobivene frakcije su se pritom kontrolirale granulometrijskom analizom pomoću laserske difrakcije na prahu. Snimanje frakcije < 2 µm se vršilo prvo na originalnim uzorcima, zatim na uzorcima nakon tretmana klorovodičnom kiselinom omjera kiseline i destilirane vode 1:1, etilenglikolom (EG), glicerinom te žarenjem na 650°C, dok se snimanje frakcije < 1 µm vršilo nakon sušenja uzoraka pomoću liofilizatora. Rendgenska difrakcijska analiza se vrši radi uvida u kvantitativne i kvalitativne mineraloške značajke uzoraka.

Za sve skupine laboratorijskih metodi, osim četvrte i pete skupine, su se radile tri serije pojedinačnog uzorka radi točnijeg i preciznijeg rezultata.

5.2.1. Prvotna priprema uzoraka

Kako bi pripremili uzorke za daljnje provođenje laboratorijskih metoda prvo se pristupilo četvrtanju svakog uzetog uzorka s terena, odnosno postupku skraćivanja uzoraka. Četvrtanje se izvodi tako da masu prosječnog uzorka treba dobro izmiješati, prenjeti ga na karton (radi sprečavanja gubitka uzorka) položen na ravnoj površini, zatim od mase uzorka formirati krug ujednačene debljine i okomito ga podijeti na četiri dijela. Dva nasuprotna dijela se zatim odbace, a dva preostala se sjedine te tako čine prosječni uzorak smanjene mase. Čitav postupak se ponavlja dok se masa uzorka ne smanji do propisane veličine.

Sljedeći korak pripreme uzorka je ručno (suho) sijanje kroz sito otvora 2 mm kako bi se dobila frakcija čestica < 2 mm koja će se nadalje koristiti za određene laboratorijske metode. Kada se izvodi ručno sijanje, sito se treba tresti najmanje 2 minute, sve dok više nema prolaza materijala kroz sito.

Treći korak pripreme uzorka se radi onda kada je za određene laboratorijske metode potrebna veličina čestica dimenzija praha. Dakle, treći korak je usitnjavanje čestica veličina < 2 mm na veličinu čestica dimenzije praha pomoću mlina ili u slučaju manje količine uzorka pomoću ahatnog tarionika (Slika 5-2.). Priprema uzorka za usitnjavanje uzoraka pomoću mlina se radi tako da se prosijani uzorci < 2 mm stave u prazni prostor između unutrašnjih ahatnih stijenki čelične posude i ahatnog „prstena“ unutar, te između ahatnog „prstena“ i ahatnog valjka smještenog unutar „prstena“. Čelična se posuda zatim poklopi čeličnim poklopcem koji je s unutrašnje strane također ahatni, te se prije samog paljenja mlina stavi na pokretno postolje u kučište mlina. Mlin je podešen na 710 okretaja u minuti, te za svaki uzorak potrebno vrijeme za usitnjavanje na dimenziju praha je pet minuta.

Slika 5-2. A) Čelična posuda s ahatnim „prstenom“ i „valjkom“, B) Kučište mlina, C) Ahatni tarionik s ahatnim tučkom (foto: Lucija Mihaljević)

U slučaju manje količine uzorka za usitnjavanje čestica veličina < 2 mm na veličinu čestica dimenzije praha se upotrebljava ahatni tarionik s ahatnim tučkom. Princip rada je takav da se uzorak stavljen u ahatni tarionik melje pomoću ahatnog tučka malo jačim kružnim pokretima ruke.

Mokro (ručno) sijanje je sijanje koje se također izvodi pomoću sita, no ono što ga razlikuje od suhog sijanja jest to da je adekvatnije za sijanje uzorka na manje frakcije od 2 mm, odnosno za dobivanje uzoraka mikronskih dimenzija. Adekvatnije je iz toga razloga što pri mokrom sijanju ne dolazi do gubitka uzorka kao npr. uslijed raspršivanja čestica i

ljepljenja čestica za sama sita. Dio je pripreme uzorka zbog cilja dobivanja frakcije < 32 µm. Prije samog sijanja odvoji se 100 g originalnog uzorka frakcije < 2 mm, stavi u laboratorijske čaše od 1 L, nadopuni destiliranom vodom do oznake čaše od 500 ml te stavi na ultrazvučnu kupelj da se čestice dispergiraju. Upotrebljavala su se sita otvora 500 µm, 63 µm te 32 µm poredana jedna na drugu od sita otvora najmanje do najveće dimenzije. Dispergirani uzorak se zatim pojedinačno polagano nalijeva na sita te laganim pokretom ruke rade kružni pokreti kako bi čestice manjih dimenzija mogle proći na sita manjeg otvora.

Ostaci frakcija čestica > 500 µm, > 63 µm te > 32 µm se nadalje prenose na poveća laboratorijska stakalca te odnose na vodenu kupelj da se osuše. Kada su frakcije osušene spremaju se u vrećice s odgovarajućim oznakama. Frakcija > 32 µm se nadalje koristi za vađenje frakcije < 2 µm metodom temeljenom na Stokes-ovom zakonu.

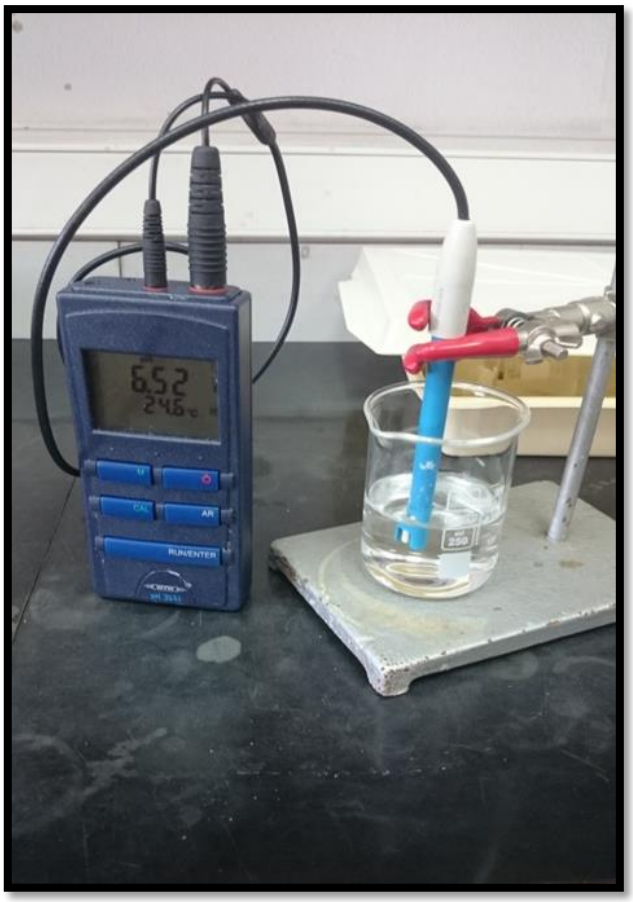
5.2.2. Određivanje boje pomoću Munsell tablice

Određivanje boje pomoću Munsell tablice je subjektivna metoda određivanja boje koja se temelji na usporedbi boje uzorka s HSV (*engl. kratica od hue, saturation, value*) prostorom boja. Prostor boja na karticama tablice je definiran: tonom (*engl. hue*), intenzitetom (*engl. saturation ili chroma*) i svjetlinom boje (*engl. value, intensity, brightness*) s time da „hue“ označava osnovnu boju te se odnosi na stranicu kartice u Munsell-ovoj tablici, „chroma“ se odnosi na kolonu na karticama, dok se „value“ odnosi na red na karticama tablice. Postupak određivanja boje pomoću Munsell tablica se izvodi tako da se prvo na prethodno očišćeno laboratorijsko stakalce ravnomjerno nanese mala količina svakog uzorka koja se zatim prekrije karticama sive ili crne boje s unutrašnjim pravokutnim izrezom. Siva kartica se koristi za tamnije uzorke, dok se crna kartica koristi za svijetlije uzorke kako bi se postigao veći kontrast među bojama te ujedno postiglo i lakše određivanje boja. Zatim se pomoću kartica iz Munsell-ove tablice traži najveća podudaranost boje uzorka i boje određene tonom, intenzitetom i svjetlinom s kartica iz Munsell-ovih tablica.

5.2.3. Određivanje pH pomoću KCl-a

Internacionalni standard instrumentalne metode za rutinsku determinaciju pH uporabom pehametra s elektrodom (Slika 5-4.) svih na zraku sušenih uzoraka tala ili sedimenata pomoću kalijevog klorida jest takav da volumni omjer uzorka i otopine 1 M

KCl, mora biti 1:5 (ISO 10390:2005). Dakle, postupak određivanja pH pomoću KCl-a se izvodi tako da se kivete od 50 ml do oznake od 5 ml nadopune suhim uzorkom te preliju s 25 ml 1M otopinom KCl-a. Zatim se pojedinačno u suspenziju iznad taloga u odstajalim kivetama uroni elektroda pehametra koja mjeri razliku u potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona. Nakon kratkog vremena na instrumentu se očita vrijednost pH pri određenoj temperaturi.



Slika 5-3. pH metar s elektrodom (foto: Tomislav Brenko)

5.2.4. Određivanje mase nakon sušenja pri 105°C

Određivanje gubitka mase nakon sušenja se izvodi radi mogućnosti korekcije na vlagu što nam koristi u stehiometrijskim izračunima radi preciznijeg i točnijeg rezultata. Postupak određivanja gubitka mase nakon sušenja se sastoji od toga da se prvo na analitičkoj vagi izvažu mase samih (praznih) porculanskih lončića u koje se nadalje stavlja otprilike oko dva-tri grama svakog uzorka. Analitička vaga se prije mjerenja mase uzoraka tarira kako bi dobili odvagu same mase uzorka bez mase porculanskih lončića. Nadalje se izvagane mase uzoraka na lončićima stavljaju u sušionik da se osuše na temperaturi od

105°C u vremenskom periodu od 24 sata, nakon čega su premješteni u eksikator te vagani na analitičkoj vagi. Zadaća eksikatora je sprečavanje vezivanja vlage na uzorak, a to se postiže time što se u donjem dijelu eksikatora nalazi plavi silika gel koji apsorbira vlagu. Dobivenim masama uzoraka prije sušenja i masama nakon sušenja, jednostavnim izračunom su dobiveni rezultati udjela vlage u uzorcima.

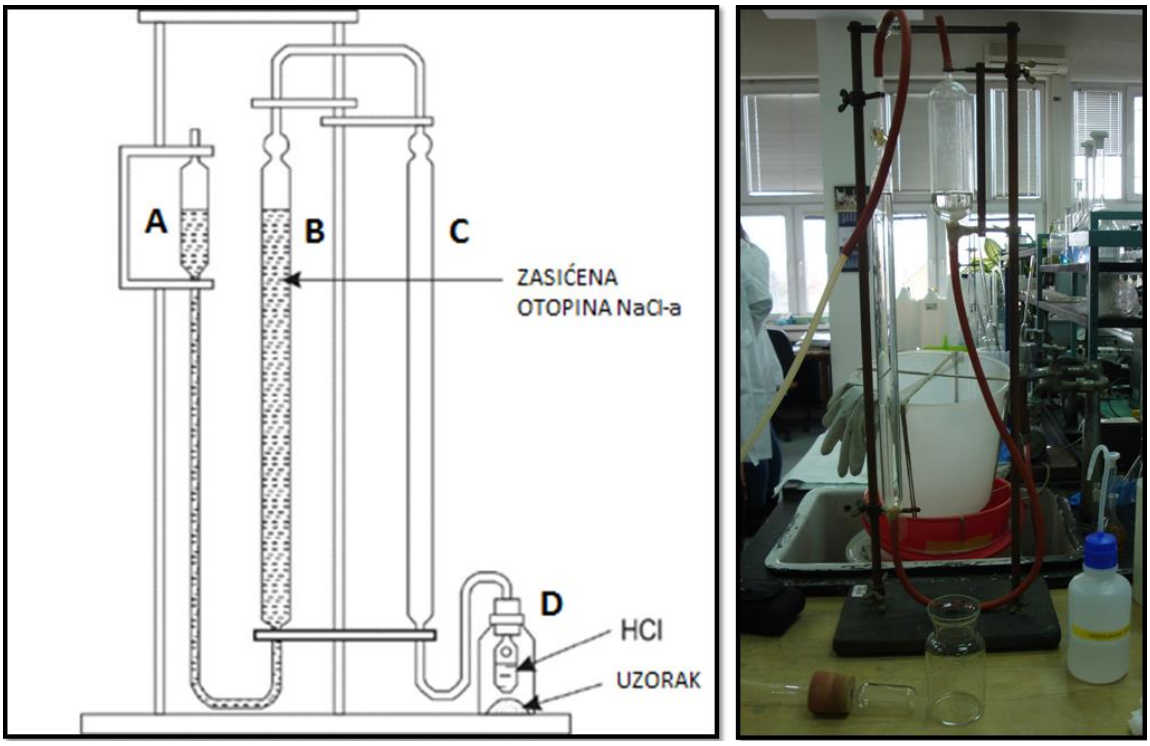
5.2.5. Određivanje električne provodljivosti (EC)

Za određivanje električne vodljivosti, odnosno ukupno otopljenih soli u vodenim otopinama koristi se uređaj s elektrodom pod nazivom konduktometar WTW cond 3110 CT (Slika 5-4.). Instrument je namjenjen mjerenju električne provodljivosti u tekućim uzorcima pa je za postupak potrebno u zasebne kivete od 50 ml dodati uzorak do oznake od 5 ml te nadopuniti s 25 ml destilirane vode. Princip rada je takav da se elektroda konduktometra uranja u pojedinačnu kivetu te da se na instrumentu nakon nekog vremena očita električna provodljivost u mjernim jedinicama mS/cm ili µS/cm.

Slika 5-4. Konduktometar WTW cond 3110 CT (foto: Lucija Mihaljević)

5.2.6. Određivanje udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije

Kvantitativno određivanje sadržaja $CaCO_3$ ostvaruje se pomoću kalcimetra, instrumenta koji omogućuje mjerenje volumena oslobođenoga CO_2 pri reakciji karbonatnog tla/sedimenta i 10% HCl-a pri određenom barometarskom tlaku i temperaturi zraka. Kalcimetar koji se koristio u ovom istraživanju se naziva Scheibler kalcimetar koji se sastoji od tri staklene cijevi (A, B, C) i bočice D, koje su međusobno povezane gumenim cijevima (Slika 5-5.).



Slika 5-5. Scheibler kalcimetar (modificirano prema Bąk, 1992, foto: Lucija Mihaljević)

Cijevi se nalaze na metalnom stalku. Cijev A je pomična i služi za izjednačavanje tlaka. Cijev B je graduirana, a na njoj se očitava volumen oslobođenog CO_2. Između cijevi B i C se nalazi ventil. U cijevi A i B se nalazi zasićena otopina NaCl-a. U staklenu bočicu D se stavlja odvaga uzoraka te mala epruveta s malim otvorom kroz koji se pipetom od 15 ml dodaje 10 % HCl. Zatim je potrebno izjednačiti razinu otopine NaCl-a u cijevima A i B (u cijevi B mora biti na nuli), zatvoriti ventil na cijevi B te zatvoriti staklenu bočicu. Kada se staklena bočica zatvori, ventil na cijevi B se otvori te se bočica naginje kako bi se HCl iz epruvete razlio u staklenu bočicu i miješanjem počeo reagirati s uzorkom te tako počeo stvarati CO_2. Oslobođeni CO_2 nadalje prolazi kroz staklenu cijev C, zatim kroz ventil u staklenu cijev B gdje potiskuje NaCl otopinu prema dolje.

Kada se reakcija završi, izjednačava se razina zasićene otopine NaCl u cijevima A i B pomičući cijev A po metalnom stalku. Nakon završetka reakcije na cijevi B se očitava volumen oslobođenog CO_2 (cm^3). Osim očitanja volumena oslobođenog CO_2, potrebno je i očitanje tlaka zraka na Griču te trenutna temperatura u laboratoriju kako bi se mogao iz tablice za korekciju temperature i pritiska kod kalcimetrije iščitati koeficijent koji nam je potreban za proračun količine oslobođenog CO_2 u masu $CaCO_3$ u uzorku. Dobivena vrijednost se izražava u postocima.

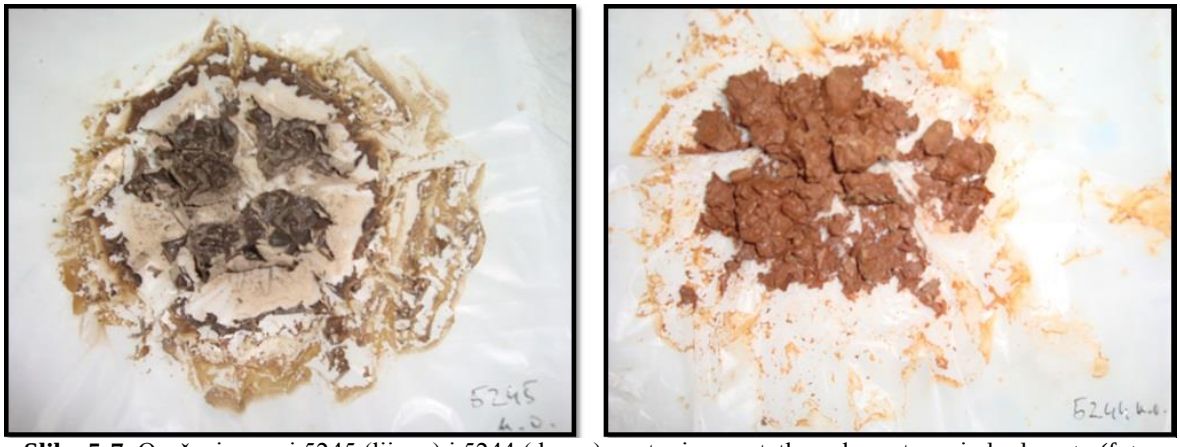
5.2.7. Selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera

Prisustvo karbonatnih minerala dodatno otežava uklanjanje organske materije jer oni zajedno s organskom tvari sudjeluju u stvaranju agregata. Određivanjem udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije te kasnije analizom rendgenograma globalnih uzoraka utvrđeno je prisustvo karbonata u svim uzorcima. Zbog malog udjela karbonata u uzorka 5252, karbonati su uklanjani u uzorcima 5244 i 5245.

Napravljena je otopina ledene octene kiseline i natrijevog acetata puferirana na pH 4,5. Uzorci neusitnjene frakcije čestica < 2 mm su prenešeni u velike laboratorijske posude od 5000 ml, zaliveni reagensom i stavljeni uz povremeno miješanje na vodenu kupelj (80°C). Kod dodavanja pufera, u uzorku dolazi do endotermne reakcije s karbonatima (hlađenje) i stvaranja mjehurića ugljičnog dioksida (CO_2) (Slika 5-6.). Dodavanje pufera uzorku 5245 je prouzročilo jaku endotermnu reakciju u obliku pjenjenja, dok je dodavanje uzorku 5244 prouzročilo manje izraženu reakciju. Nakon dodatka pufera, valja se kontrolirati pH suspenzije, pa se dodaje 1 M HAc kiselina. Otapanje karbonata je gotovo kada više ne dolazi do stvaranja mjehurića plina te se ne osjeti miris octene kiseline. Nakon 4 dana reagiranja pufera s karbonatima, karbonati još nisu bili u potpunosti uklonjeni pa su se radi ubrzavanja same reakcije, uzorci stavili na magnetnu mješalicu pri kojoj su se koristili magneti od teflona koji bi vrtnjom otopili ostatak karbonata u uzorcima.

Slika 5-6. A) Stvaranje mjehurića CO_2 prilikom otapanja karbonata primjenom pH 4.5 pufera NaAc/HAc, B) Nakupine željeza (kristalići magnetita) na teflonskom magnetu nakon micanja uzorka s magnetne mješalice gdje se do kraja vršilo otapanje karbonata primjenom pH 4.5 pufera NaAc/HAC (foto: Lucija Mihaljević)

Vađenjem magneta iz oba istaložena uzorka, pri završetku otapanja, na njima su se uočile nakupine željeza (kristalići magnetita) (Slika 5-6.). U daljnjem postupku slijedi ispiranje pomoću centrifuge i dekantiranja koje se ponavlja sve dok pH bistre otopine nakon centrifugiranja nije neutralan, odnosno iznosi sedam. Tada se uzorak kvantitativno prenese na foliju i stavlja se na kupelj da se osuši (Slika 5-7.). Osušeni uzorak se izvaže te se sprema za daljnje otapanje organske materije pomoću H_2O_2 te NaOCl-a.

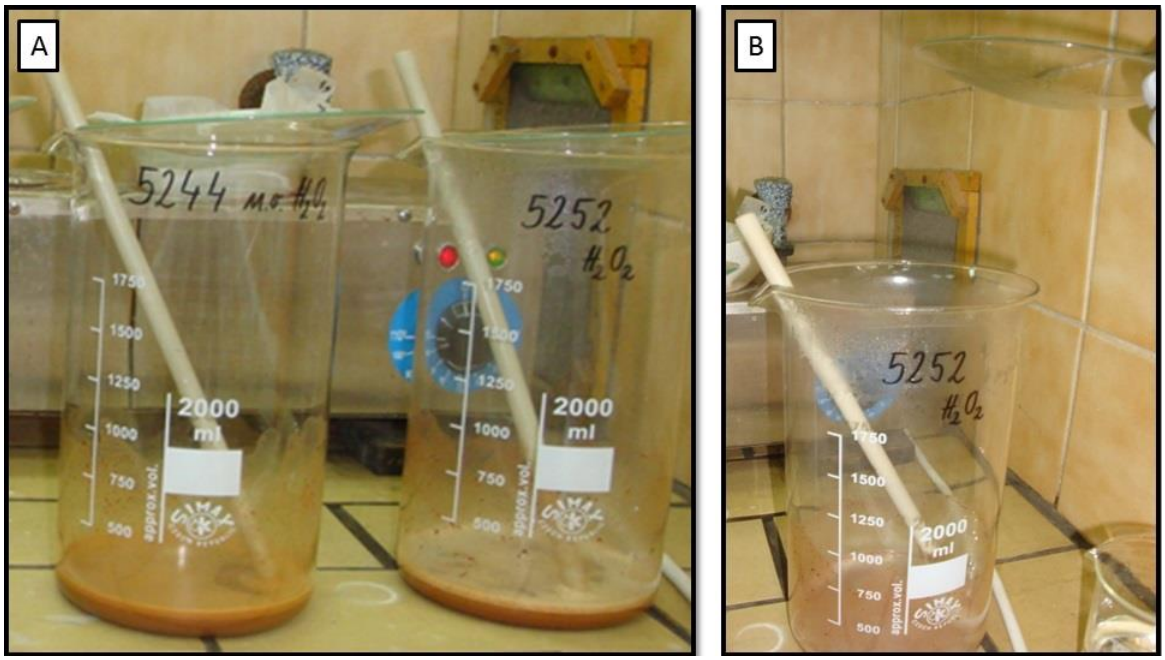


Slika 5-7. Osušeni uzorci 5245 (lijevo) i 5244 (desno) neotopivog ostatka nakon otapanja karbonata (foto: Lucija Mihaljević)

5.2.8. Selektivno otapanje organske materije pomoću H_2O_2 te pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl)

Selektivno otapanje organske materije pomoću H_2O_2 te pomoću NaOCl-a se vrši na uzorcima 5252 i 5244, dok se na uzorku 5245 vrši samo uklanjanje organske materije pomoću NaOCl-a zbog manje količine uzorka.

Za otapanje organske materije pomoću H_2O_2 se od originalnog uzorka frakcije < 2 mm (5252) te od neotopivog ostatka (5244) nakon uklanjanja karbonata odvojilo oko 20 grama koji su se izvagali te prenjeli u laboratorijske čaše od 2 L kojima se postupno dodavao 30 % vodikov peroksid. Dodavanjem 30 % vodikovog peroksida uzorku 5252, došlo je do burne egzotermne reakcije u vidu zagrijavanja uzorka, zatim stvaranja puno mjehurića te naposljetku dima, dok je dodavanjem uzorku 5244 došlo do jako slabo vidljive reakcije i to tek nakon mješanja laboratorijskim štapićem (Slika 5-8.). Dodavanje 30% vodikovog peroksida traje dok reakcije više ne bude, tako da je otapanje organske materije ovom metodom trajalo 7 dana.



Slika 5-8. A) Tretiranje uzoraka 5244 i 5252 30% vodikovim peroksidom radi uklanjanja organske materije, B) Vidljiva egzotermna reakcija uzorka 5252 u vidu dima uslijed uklanjanja organske materije 30% vodikovim peroksidom (foto: Lucija Mihaljević)

Za otapanje organske materije pomoću NaOCl se od originalnog uzorka frakcije < 2 mm (5252) te od uzoraka neotopivog ostatka (5244 i 5245) nakon uklanjanja karbonata odvoji 5 g koji se prenose u kivete. U svaku kivetu se zatim doda po 10 ml pH 9,5 NaOCl-a te ih se stavi na vodenu kupelj u vremenskom periodu od 15 min nakon čega slijedi centrifugiranje 20 minuta na 4000 okretaja u minuti, dekantiranje te filtriranje supernatanta. Prilikom filtriranja filtrirana suspenzija svakog uzorka je bila obojena različitom bojom. Filtrirana suspenzija uzorka 5252 je imala svijetlo rozo obojenje, uzorak 5244 tamnije rozo dok uzorak 5245 žućkasto obojenje (Slika 5-9.).

Slika 5-9. Različito obojenje supernatanta prilikom filtriranja suspenzija nakon uklanjanja organske materije pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl-a) (foto: Lucija Mihaljević)

Nakon uklanjanja organske materije oba dvjema metodama, uzorci se podvrgavaju metodi određivanja sadržaja ukupnog organskog ugljika kako bi se između ostalog utvrdilo koja je metoda bolja.

5.2.9. Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC)

Organski ugljik određen je na determinatoru ugljika LECO IR 212 i izražen kao maseni postotak. Kod određivanja organskog ugljika uzorci su prethodno tretirani 18% vrućom kloridnom kiselinom u svrhu odstranjenja karbonata.

5.2.10. Uklanjanje Fe/Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a i oksalata

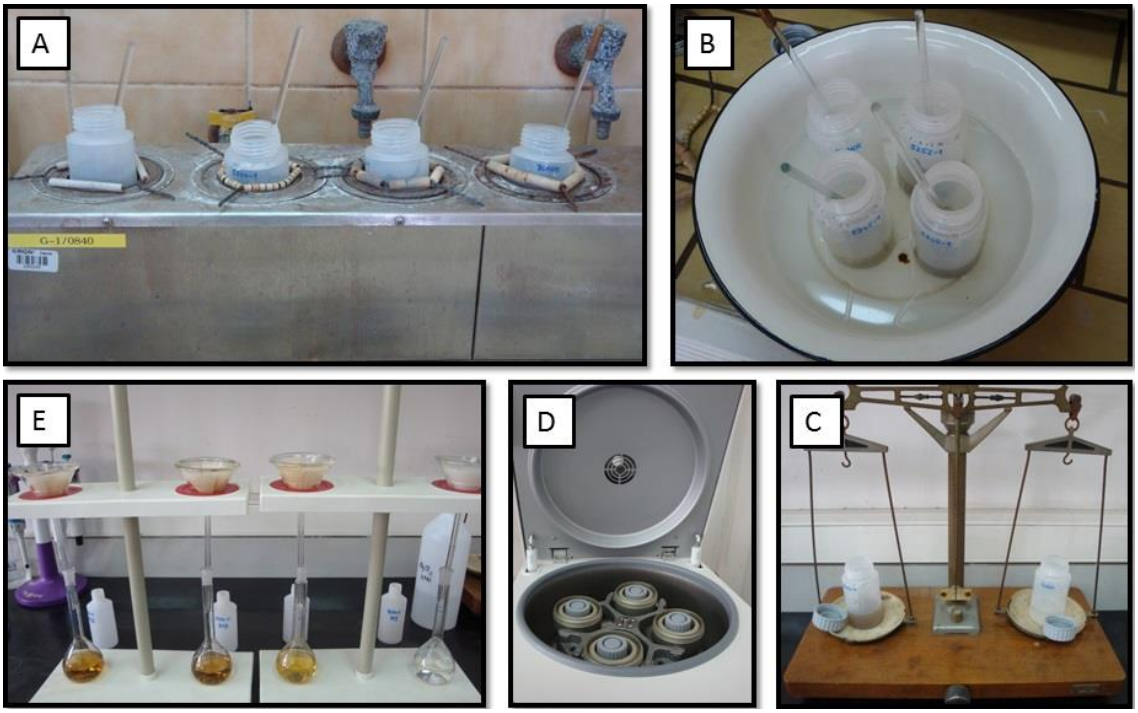
Tretmani ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) koji su predložili Mehra i Jackson (1960) ekstrahira iz uzorka sve mineralne vrste Fe-oksida i hidroksida. Željezo ekstrahirano iz uzorka na taj način označava se s Fe_d (d- ditionit-citrat-bikarbonat; ditionit topivo željezo). Schwertmann (1964) je pak utvrdio da se pomoću otopine amonijevog oksalata iz uzorka mogu ekstrahirati slabo kristalizirani Fe-oksidi i hidroksidi (dominantno ferihidrit) ako se postupak provodi u mraku da se spriječi fotoredukcija. Također je pokazao da ovaj postupak ne otapa značajnije hematit, goethit i dobro uređen lepidokrokit ukoliko u uzorku nije prisutan izvor Fe^{2+} iona (npr. siderit). Željezo ekstrahirano iz uzorka na taj način označava se s Fe_o (o-oksalat; oksalat topivo željezo).

Odnos između oksalat i ditionit topivog željeza predstavlja važan podatak koji može ukazati na procese koji se odvijaju u tlu (ili su se odvijali) te pomaže pri karakteriziranju geneze tla (McKeague i Day, 1971). Također se koristi kao relativna mjera za procjenu sazrijevanja Fe-oksida i hidroksida u tlu (Blume i Schwertmann, 1969) te kao kriterij za razlikovanje loše i dobro dreniranih tla (Stonehouse i Arnaud, 1970).

Podaci o udjelu Mn_o i Mn_d su važni jer se zbog prosječno male količine Mn oksida i hidroksida u tlu metodom rendgenske difrakcije ne može uspješno identificirati njihova prisutnost (Durn, 1996). Kada Fe/Mn okside i hidrokside navedenim tretmanima uklonimo, možemo pomoću AAS-a izmjeriti njihovu koncentraciju u uzorku.

Uzorci su za tretman DCB-a pripremljeni prema metodi Mehre i Jackson-a (1960) modificiranoj prema Schwertmannu (1964). Za te potrebe se jedan gram uzorka praha stavlja u kivetu od 100 ml, doda 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Dodatno se uzima još jedna kiveta od 100 ml za slijepu

probu reagensa, tzv. blank, koji će poslužiti kao standard pri mjerenju udjela Fe_d i Mn_d u uzorku pomoću AAS-a. Blank se sastoji od svih reagensa te je bez uzorka. Nadalje se, kivete stavljaju na vodenu kupelj na temperaturu od 80°C te se u tri navrata sa razmakom od 15 minuta dodaje 0,5 g natrijevog ditionita ($Na_2S_2O_4$). Natrijev ditionit ne smije dugo biti na zraku jer je jaki reducens pa se zbog toga sljedeći korak dodavanja 0,5 g natrijevog ditiona odnosno njegovo vaganje radi netom prije dodavanja u kivete. Nakon dodavanja natrijevog ditionita, potrebno je promiješati te ostaviti 15 minuta još na kupelji da natrijev ditionit reagira s uzorcima (Slika 5-10.).



Slika 5-10. (A-E) Laboratorijski slijed uklanjanja dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida pomoću DCB-a (foto: Lucija Mihaljević)

Natrijev ditionit je sredstvo koje nam služi da Fe^{3+} i Mn^{4+} prijeđu u Fe^{2+} i Mn^{2+} odnosno u mobilno željezo i mangan, odnosno da prijeđu iz uzorka u otopinu. Postupak dodavanja ditionita je gotov kada uzorci poprime sivkastu boju. Nakon toga kivete se stavljaju u uređaj za centrifugu (3 800 okretaja/10 min) kako bi se u kivetama odvojio talog od otopine (Slika 5-10.). Nakon centrifuge, slijedi dekantiranje, odnosno odvajanje taloga od suspenzije pomoću filter papira tako da se supernatant (sve iznad taloga) svake kivete pažljivo nalijeva na filter papir postavljen na stakleni lijevak te se, prolazeći kroz filter, skuplja u laboratorijsku tikvicu od 100 ml (Slika 5-10.). Zaostali talog u kivetama se ispire s 20 ml 0,1 magnezijevog klorida ($MgCl_2$), ponovo odlazi na centrifugu poslije koje

slijedi dekantiranje. Filtrati se procjeđuju u laboratorijske tikvice od 100 ml, nakon čega se nadopunjuju destiliranom vodom do oznake od 100 ml te prenose u polibočice.

Priprema uzoraka za uklanjanje amorfnih Fe/Mn oksida i hidroksida je odrađena prema Schwertmannu. Oko 2 grama praškovitog uzorka se stavlja u tamnu polibočicu te mu se dodaje 50 ml miješane otopine oksalatne kiseline (10,9 g $H_2C_2O_4$) i amonijevog oksalata (16,1 g $(NH_4)_2C_2O_4$) otopljene u 1000 ml destilirane vode. Dodatno se radi slijepa proba reagensa (blank) koja će nam služiti kao standard u metodi određivanja koncentracije Fe_o/Mn_o oksida i hidroksida pomoću AAS-a. Dodavanje 50 ml pripremljene otopine se obavezno odvija u mraku jer na svjetlu dolazi do brze oksidacije te reakcija otapa i dobro kristalizirane okside. Za vrijeme dodavanja može biti upaljeno slabo crveno svjetlo (kao prilikom razvijanja fotografija), ali ne više od 1 minute. Nakon dodavanja otopine, uzorak treba tresti 2 sata na tresilici, nakon čega se uzorak filtrira na filter papiru plave vrpce. Proces filtriranja se također izvodi u mraku s time da se također može koristiti slabo crveno svjetlo. Filtrat se skuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml koja se nakon završenog filtriranja nadopuni destiliranom vodom do oznake od 100 ml. Sadržaj tikvice se zatim prelije u polibočice od 100 ml te je spremno za daljnje analiziranje pomoću AAS-a.

5.2.11. Sekvencijska ekstrakcijska analiza (BCR)

Sekvencijska ekstrakcijska analiza upotrebljava se za određivanje udjela metala u tragovima u različitim frakcijama uzorka (Rose i Suhr, 1971). Određivanje glavnih mjesta vezanja metala u tragovima pomaže u razumijevanju geokemijskih procesa, ukazuje na mogućnost remobilizacije te biodostupnosti elemenata biljkama (Pandžić, 2012).

Osnovna pretpostavka sekvencijske ekstrakcije je da reagensi koji se upotrebljavaju otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge. Cilj je simulirati prirodne uvjete što predstavlja problem jer su u prirodi reagensi slabi, a reakcije spore dok se tijekom analize koriste jači reagensi pri čemu je odvijanje reakcija brže (Fletcher, 1981). Kemijski reagens ili smjesa reagensa primjenjuje se u seriji, tako da su u mogućnosti otopiti selektivnim putem određenu mineraloško fazu, koja je potencijalni nosioc metala u tragovima u uzorku (svaki korak sekvencije kemijski je drastičniji od prethodnog). Uobičajeno je da se najprije otopi najnestabilnija, karbonatna frakcija. Nakon nje slijede oksidirajuća, pa reducirajuća, te na kraju rezidualna frakcija.

Svi koraci analize se temelje na tome da se mala količina (oko 1 g) pripremljenog uzorka stavi u kivetu za centrifugu, zatim se prelije s reagensom ovisno o koraku analize. Nakon toga se odvija kemijska reakcija. Nakon definiranog vremena neotopljeni ostatak se odvaja centrifugiranjem ili filtriranjem. Otopina se odvaja za analizu pomoću AAS-a, a neotopljeni ostatak se koristi u sljedećem koraku sekvencijske ekstrakcijske analize.

U ovom radu kemijska ekstrakcijska analiza koristila se za određivanje udjela odabranih elemenata (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) u četiri frakcije: (1) karbonatnoj, (2) frakciji željeznih i manganskih oksida (oksidativna frakcija), (3) organsko-sulfidnoj (reduktivna frakcija), te (4) rezidualnoj, pri čemu se koristila procedura skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize predložena od strane „*European Community Bureau of Reference*“ (BCR) (Tablica 5-2.).

Tablica 5-2. Prikaz skraćene sekvencijske ekstrakcijske analize

KORAK	FRAKCIJA	EKSTRAKCIJSKO SREDSTVO	OZNAKA
1	Karbonatna	Octena kiselina CH_3COOH (0,11 mol/l)	CC
2	Oksidativna	Hidroksilamonij klorid NH_2OH x HCl (0,5 mol/L) pH 2	FEMN
3	Reduktivna	Vodik – peroksid H_2O_2 (8,8 mol/l) Amonij – acetat NH_4OOCCH_3 (1 mol/l) pH 2	OR
4	Rezidualna	Zlatotopka 3HCl: $1HNO_3$	RES

Za otapanje karbonatne frakcije (CC) koristila se octena kiselina. Karbonatna frakcija je vrlo osjetljiva na promjenu pH vrijednosti te pH vrijednost mora biti dovoljno visoka da ne djeluje na manganske i željezne okside, ali i dovoljno niska da se karbonati otope. Kalcij i magnezij se u znatnim koncentracijama pojavljuju i u sljedećim frakcijama, što je dokaz da se dolomit sporije i teže otapa od kalcita. Osim karbonatne frakcije, u ovom koraku se zbog sniženja pH otapaju i drugi spojevi koji jako ovise o pH. Radi se o nestabilnim metalno-organskim kompleksima.Vrijeme tretiranja reagensom ovisi o veličini čestica, postotku i tipu karbonata, te veličini uzorka (Tomašek i Pongrac, 2013).

Željezni i manganski oksidi nalaze se u obliku nodula, konkrecija, veziva ili prevlaka na mineralnim česticama, te su termodinamički nestabilni u reduktivnim uvjetima. Uobičajeno je frakciju željeznih i manganskih oksida dijeliti na dvije do tri frakcije, pri čemu razlikujemo manganske okside, amorfne željezne okside i kristalizirane željezne

okside. Kako su oksidi nestabilni u reduktivnim uvjetima, otapaju se u reagensima koji reduciraju (Tomašek i Pongrac, 2013). U ovom radu frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida otapala se pomoću hidroksil-amonij-klorida.

U trećem koraku se mobiliziraju elementi u tragovima vezani za organske i sulfidne spojeve. Metali u tragovima mogu biti vezani za različite forme organske tvari (živuće organizme, detritus, prevlake na mineralnim česticama i dr.). U uvjetima oksidacije organska tvar se raspada, a elementi u tragovima se mobiliziraju (Tessier, 1979). Najčešće upotrebljavano sredstvo je vodikov peroksid, iako je opće prihvaćeno da ono ne otapa sve organske spojeve.

Kada se mobiliziraju prethodne tri frakcije čvrsti ostatak trebao bi sadržavati primarne i sekundarne minerale koji metale u tragovima uklapaju u svoje kristalne rešetke. Nije za očekivati da će se ti metali otopiti u uvjetima koji postoje u prirodi. Za otapanje rezidualne frakcije postoji cijeli niz standardnih metoda za određivanje elemenata u tragovima, kao što su kombinacije jakih kiselina (nitratna, kloridna, perkloratna i fluorovodična) pri višim temperaturama i eventualno povišenom pritisku (Tomašek i Pongrac, 2013). U ovom radu se koristila zlatotopka, omjer dušične i klorovodične kiseline (HNO_3:HCl = 3:1).

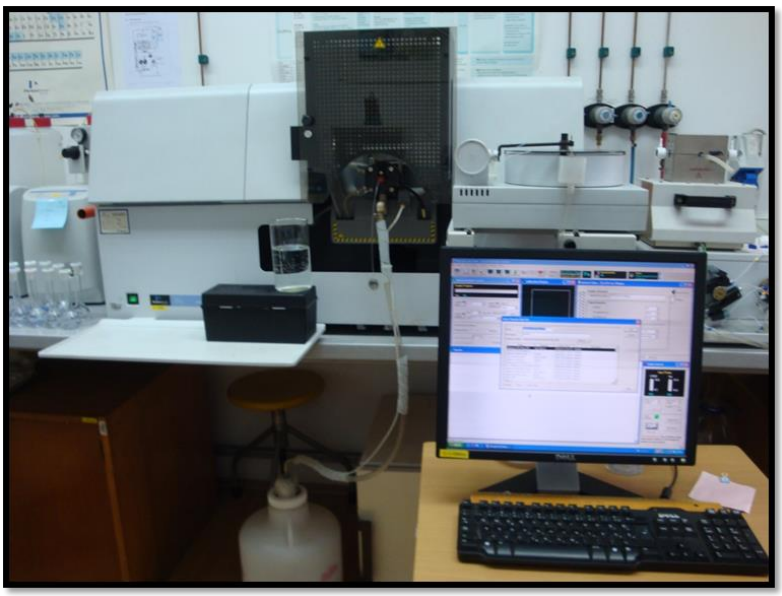
5.2.12. Atomska apsorpcijska spektroskopija

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) je analitička metoda koja se koristi za određivanje koncentracije elemenata u tragovima. Njome se može odrediti 70-ak različitih elemenata u području valnih duljina koje se koriste prilikom mjerenja (~ 180 – 850 nm), no ne mogu se određivati halogeni elementi i plemeniti plinovi jer apsorbiraju elektromagnetno zračenje nižih valnih duljina, zatim elementi od kojih se ne može izgraditi katoda te elementi koji lagano oksidiraju ili stvaraju hidrokside (Levenson, 2002). Gledajući dijelove elektromagnetskog spektra, navedeno područje valnih duljina spada najvećim dijelom u vidljivi dio spektra te manjim dijelom zahvaća infracrveni i ultraljubičasti dio spektra. Instrument kojim se ispituju karakteristični spektri se naziva *spektrometar*.

Mjerenja koncentracije pojedinih elemenata uzoraka su obavljena na atomskom apsorpcijskom spektrometru PerkinElmer Aanalyst 700 (Slika 5-11.). Izmjerene su koncentracije Fe i Mn u otopinama nakon tretiranja uzoraka DCB-om i oksalatom te

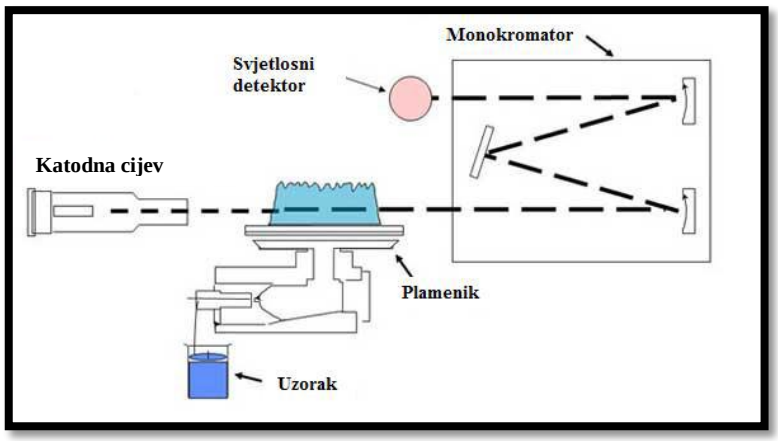
koncentracije Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cr i Pb u otopinama dobivenim sekvencijskom analizom.

Temelj ove metode je sposobnost slobodnih atoma da u plinovitom stanju apsorbiraju svjetlost određene valne duljine iz vanjskog izvora. Za atomizaciju uzorka najčešće se koristi plamen. Osim plamene tehnike u upotrebi su i neke druge tehnike kao što su grafitna i hidridna. U ovom diplomskom radu je korištena plamena metoda koja zahtijeva da se tekući uzorak usiše, rasprši, te pomiješa sa zapaljivim plinovima, kao što su zrak i acetilen.



Slika 5-11. Atomski apsorpcijski spektrometar PerkinElmer Aanalyst 700 (foto: Lucija Mihaljević)

Atomski apsorpcijski spektrometar se sastoji od izvora zračenja (šuplje katodne cijevi), plamene ćelije za atomizaciju uzorka, monokromatora, detektora te računala odnosno uređaja za registraciju (Slika 5-12.).



Slika 5-12. Pojednostavljena shema atomsko-apsorpcijske spektrometrije (modificirano prema Agilent's Chemical Analysis Group, 2011)

Šuplja katodna cijev je izvor referentnog monokromatskog zračenja. Sastoji se od katode, anode te staklene cijevi koja sa svoje vanjske strane ima kvarcni prozor, a sa svoje unutarnje strane (ona koja ide u instrument) ima izlaz za uključenje u izvor električne struje koja mora biti određenog intenziteta (5-100 mA) i napona (100-300 V).

Katoda je načinjena od elementa koji određujemo ili je presvučena tim elementom, a anoda je izrađena od materijala koji je otporan na visoke temperature (npr. volframa, titana). Cijeli unutrašnji prostor lampe je ispunjen inertnim plinom (najčešće je to argon, ali može biti i neon), te u trenutku kada se cijev uključi u struju, tj. kada se cijev zagrijava (20-ak minuta je potrebno zagrijavanje do potpune operativnosti), stvara se masa elektrona, odnosno ionizira se inertni plin koji zatim udara u materijal katode. Pošto je ona izgrađena od elementa kojeg želimo analizirat, u tom elementu dolazi do apsorpcije referentnog zračenja. U trenutku kada se atom elementa katode spusti u svoje osnovno stanje, ono emitira određenu valnu duljinu. Ta valna duljina je ustvari zračenje koje katodna cijev emitira, odnosno snop monokromatske svjetlosti točno određene valne duljine koja nadalje prolazi kroz uzorak koji se nalazi u plamenu. Temperatura plamena varira od 2 050-2 700°C.

Tekući uzorak se uvodi strujom plinova u plamen, termičkim putem se izvrši disocijacija spojeva uzorka, odnosno uzorak se atomizira. Prolaskom monokromatskog referentnog zračenja (koje je određenog intenziteta) kroz uzorak u plamenu, dolazi do apsorbiranja tog zračenja čime se intenzitet zračenja smanjuje. Do apsorbiranja zračenja dolazi iz razloga što određena valna duljina monokromatskog referentnog zračenja odgovara rezonantnoj liniji određenog elementa u uzorku kojeg želimo analizirati.

Zračenje se dalje kreće do monokromatora koji izolira referentnu liniju elementa od ostalih bliskih linija koje emitira lampa, a koje uzorak ne apsorbira te dalje prosljeđuje zračenje u detektor. Detektor pretvara svjetlosnu energiju u električni signal te ga pojačava; fotomultiplicira. Električni signal nadalje dolazi do uređaja za registraciju.

Smanjenje intenziteta upadnog monokromatskog zračenja prolaskom kroz atomsku paru uzorka u plamenu proporcionalno je koncentraciji ispitivanog (uzorka) elementa, no to nije stvarna koncentracija uzorka, nego koncentracija otopine koja se koristi. Da bi dobili pravu koncentraciju u uzorku, mora se nakon iščitavanja koncentracije elemenata otopine iz kalibracijske krivulje pristupiti stehiometriji.

5.2.13. Kemijska analiza primjenom spektroskopije induktivne spregnute plazme (ICP)

Od svakog uzorka je izvagano 10 g prahovitog uzorka te poslano u Kanadu u ACME laboratorij na detaljnu kemijsku analizu. U ACME laboratoriju napravljena je analiza uzoraka pod šifrom LF202 naziva Total Whole Rock Characterization. Analiza je napravljena kombinacijom otapanja, taljenja i određivanja sadržaja analita pomoću ICP-ES (*Inductively coupled plasma - emission spectroscopy*) te ICP-MS (*Inductively coupled plasma - mass spectrometry*). Navedene metode spadaju u spektroskopiju induktivne spregnute plazme (ICP) koja se od AAS metode razlikuje prvenstveno po temelju same metode. Dok se AAS metoda temelji na apsorpciji, ICP metoda se temelji na emisiji.

Uzorak se provodi u tekućinu te se uvodi u plazmu u stanju vodenog aerosola. Plazma je na vrlo visokim temperaturama, dobro provodi električnu struju te je pod utjecajem magnetnog polja. Plin nosilac je argon koji se uvodi u plazmu gdje atomizira, ionizira i eksiticira elektrone iz vanjske ljuske slobodnih atoma i iona. Eksiticirani elektron emitira emisiju fotona svjetlosti čija je energija karakteristična za određeni element. Rešetka spektrometra raspršuje fotone prema njihovoj energiji ili valnoj duljini. Emitirana svjetlost prelazi u električni signal preko fotomultiplikatora koji se nalazi iza izlazne pukotine gdje se uspoređuje intenzitet mjerenog signala sa prethodno izmjerenim intenzitetom standarda čija je koncentracija elemenata poznata. Istovremeno se može odrediti četrdesetak elemenata, no to ovisi o samom instrumentu i kompatibilnosti elemenata za zajedničko određivanje (Vrkljan, 2000).

5.2.14. Izvlačenje frakcije < 2 μm i < 1 μm

Za izvlačenje frakcije <2 μm se koristi dobivena frakcija < 32 μm mokrim sijanjem. Frakcije se <32 μm sva tri uzorka prije stavljanja u zasebne staklene cilindre od 1000 ml, dispergiraju u 500 ml destilirane vode te odnose na ultrazvučnu kupelj kako bi se postigla što bolja disperzija uzoraka. Nadalje se cilindri sa suspenzijama nadopune destiliranom vodom do oznake od 1000 ml te se u svaki od njih još doda po 20 kapi amonijaka (NH_4OH) koji služi kao dekoagulans. Zadaća dekoagulansa je ubrzanje deaglomeracije čestica. Nakon gotove pripreme suspenzije za izvlačenje frakcije, suspenzija se dobro

promiješa staklenim štapom s gumenim nastavkom te se počne mjeriti vrijeme potrebno za izvlačenje frakcije <2 μm pipetnom metodom.

Izdvajanje frakcije < 2 μm se vrši metodom koja se bazira na principu Stokes-ovog zakona. Stokes-ov zakon kaže da čestica (gustoće d_p i promjera D) tone pod utjecajem gravitacije (g), a otpor joj svojom viskoznošću (η) pruža tekućina (gustoće d_t) u kojoj dolazi do sedimentacije, odnosno zbog toga što su sile u ravnoteži, nema akceleracije nego čestica tone stalnom brzinom V_t. Stokes-ov zakon iskazan formulom (1) glasi ovako:

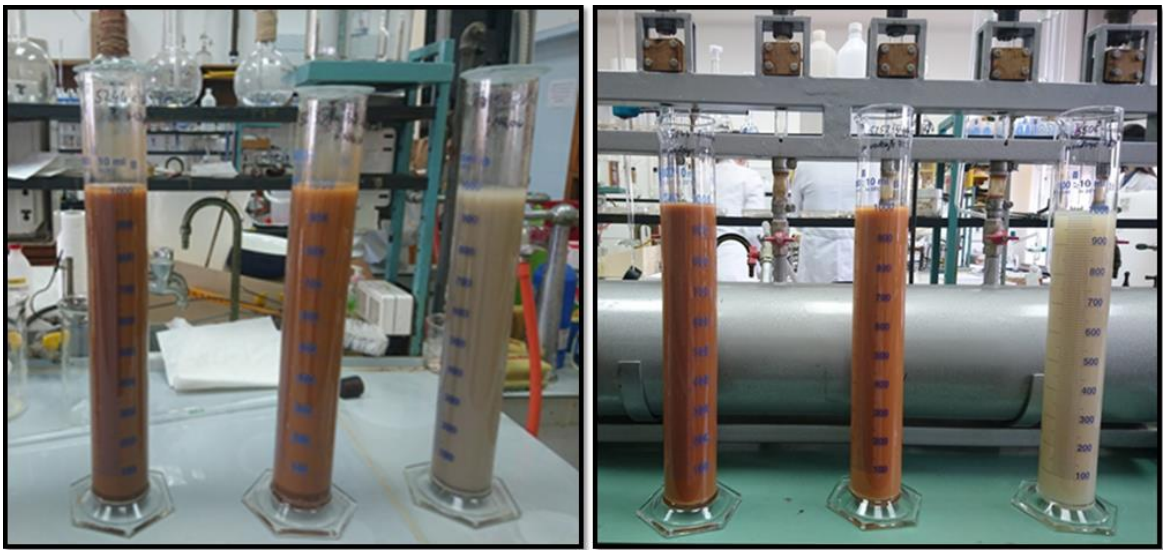
$$V_t = \frac{g*(d_p - d_t)*D^2}{18\eta} \tag{5-1.}$$

Drugim riječima, Stokes-ov zakon kaže da u vodenom stupcu dimenzija čestica uvjetuje brzinu sedimentacije, odnosno da će prije doći do sedimentacije čestica većih dimenzija nego čestica manjih dimenzija koje će dulje ostati u suspenziji. Stoga je nama interesantniji oblik formule (2) prema kojemu se izračunava vrijeme t potrebno da čestica promjera D potone kroz stupac tekućine h:

$$t = \frac{18\eta*h}{g*(d_p - d_t)*D^2} \tag{5-2.}$$

Za gustoću čestica glina uzima se vrijednost od 2,6 g/cm^3, a gustoća vode je 1 g/cm^3. Dinamički viskozitet vode je približno 1x10^{-3} Pas (kg/ms). Prema tome, izračunato vrijeme za vađenje frakcije < 2 μm u prvih 10 cm stupca vode je 8 sati. No, kako bi dobili uvid u stvarni rezultat izvlačenja frakcije sva tri uzorka nakon 8 sati mirovanja u cilindrima, na izvađene frakcije primjenjena je metoda određivanja granulometrije pomoću laserske difrakcije. Ispostavilo se da se u uzorcima nalazi veća količina frakcije čestica > 2 μm, nakon čega se odlučilo provjeriti granulometrijskom analizom izvađene frakcije sva tri uzorka nakon 24 sata mirovanja u cilindrima. Ispostavilo se da je vrijeme od 24 sata dosta točnije vrijeme potrebno za izvlačenje frakcije < 2 μm. Temeljem navedenog vremena za izvlačenje frakcije < 2 μm, vrijeme potrebno za izvlačenje frakcije < 1 μm je 72 sata što se također provjerilo metodom granulometrijeske analize pomoću laserske difrakcije.

Jedan dio izvađene suspenzije sva tri uzorka frakcije < 2 μm se odvojio kako bi se nakon sušenja na vodenoj kupelji mogao snimiti pomoću rendgenske difrakcijske analize, dok se drugi dio stavljao u nova tri cilindra iz kojih se izvlačila frakcija < 1 μm (Slika 5-13.).



Slika 5-13. Gravitacijsko taloženje čestica u suspenziji primjenom Stokes-ovog zakona radi izvlačenja frakcije <2 μm (lijevo) te frakcije < 1 μm (desno) (foto: Lucija Mihaljević)

5.2.15. Određivanje granulometrije pomoću laserske difrakcije

Granulometrijski sastav tala i sedimenta nakon vađenja frakcije < 2 μm te frakcije < 1 μm određen je metodom laserske difrakcije na instrumentu LS 13 320 (Beckman Coulter, USA) kako bi uvidjeli preciznost i točnost metode izvlačenja temeljenu na principu Stokes-ovog zakona. Prije samog mjerenja potrebno je pripremiti uzorke tako da su prvo namočeni u destiliranoj vodi, ostavljeni sat vremena, a zatim protresani na ultrazvučnoj kupelji na par minuta.

Analiza veličine čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz izvor svjetlosti (lasersku zraku) raspršuju svjetlost pod određenim kutevima koji izravno ovise o veličini čestica. Kut pod kojim čestica raspršuje svjetlost logaritamski raste sa smanjenjem veličine čestica. Intenzitet raspršene svjetlosti također ovisi o veličini čestica. Čestice velikih dimenzija raspršuju svjetlost pod malim kutevima, ali s visokim intenzitetom, dok čestice malih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutevima, ali s manjim intenzitetom. Rezultat je distribucija veličine čestica prikazan kao volumni udio u pojedinim klasama veličine.

5.2.16. Sušenje uzoraka pomoću liofilizatora

Pripravak, koji se suši liofilizacijom, tijekom sušenja prolazi kroz dvije faze: fazu primarnog sušenja i fazu sekundarnog sušenja. Primarno je sušenje iz zamrznutog stanja (od -15°C do - 70°C), tijekom kojeg se u pripravak dovodi toplina. Smatra se da je primarno sušenje završeno kad je u pripravku preostalo još 6 – 8 % vode, jer tada u njemu više nema leda pa je i sublimacija okončana. Primarnim se sušenjem iz pripravka izdvaja tzv. slobodna voda. Sekundarno sušenje je sušenje iz ″tekućeg″ stanja i njime se nastoji ukloniti tzv. vezana voda, jer je ona čimbenik koji može spriječiti uspješno čuvanje liofiliziranog pripravka, osobito kod sobne temperature.

Izvađena frakcija < 1 μm sva tri uzorka nakon 72 h mirovanja u cilindrima su podvrgnuti sušenju pomoću liofilizatora.

Pipetnom metodom izvađena frakcija < 1 μm se iz cilindra prenosi u čaše od 500 ml te se iz čaša suspenzija prenosi u laboratorijske tikvice s okruglim dnom koje se nadalje stavljaju na zamrzavanje. Kada se suspenzija u tikvicama zaledila, tikvice se priključuju na liofilizator (Slika 5-14.).

Slika 5-14. Liofilizator (foto: Lucija Mihaljević)

Vrijeme sušenje pojedinih suspenzija u tikvicama iznosi oko 140 sati. Nakon sušenja uzorci su spremni za daljnu rendgensku difrakcijsku analizu.

5.2.17. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mineralni sastav uzoraka tla i sedimenta s područja Velikog jezera na Mljetu je određen primjenom metode rendgenske difrakcije na prahu pomoću rendgenskog difraktometra „Phillips PW 1830“ s Bragg Brentano geometrijom, Cu$K\alpha$ zračenjem (U=40 kV, I=30 mA) (Slika 5-15.).

Slika 5-15. Rendgenski difraktometar s brojačem „Phillips PW 1830“ (foto: Lucija Mihaljević)

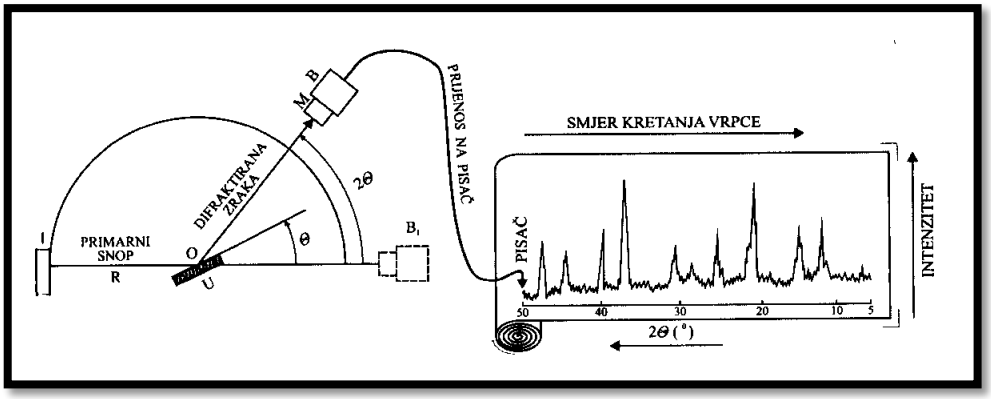
Rendgenska difrakcija na prahu je nedestruktivna metoda koja pruža precizne i točne rezultate. Predstavlja najznačajniju fizikalnu metodu određivanja mineralne vrste te kristalne strukture krute tvari, a temelji se na upotrebi rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji.

Rendgenske zrake se dobivaju pomoću rendgenske cijevi. Elektroni izlaze iz užarene katode ubrzani velikom razlikom potencijala (naponom) i velikom brzinom udaraju u anodu. Elektroni najčešće ne gube svoju energiju odjednom, nego se uzastopno sudaraju s nekoliko atoma prilikom čega dolazi do stupnjevitog gubitka energija. Na taj način nastaje „bijelo zračenje“, odnosno kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području. U slučaju kad upadni elektron ima dovoljnu veliku energiju da izbije jedan od unutarnjih elektrona u atomu anode u viši energijski nivo ili potpuno iz atoma, nastaje linijski spektar koji je karakterističan za materijal anode.

U većini metoda rendgenske difrakcijske analize koristi se Cu$K\alpha$ zračenje ($\lambda K\alpha$ = 1,5418 Å), koje se dobiva pomoću odgovarajućeg filtra. Za zračenje Cu-anode najpogodniji je Ni-filtar, koji znatno apsorbira „bijelo zračenje“ i gotovo potpuno apsorbira $K\beta$ zračenje. Na taj način se dobije znatno monokromatizirano Cu$K\alpha$ zračenje koje se koristi kod rendgenske difrakcijske analize. Valna duljina rendgenskih zraka je reda veličine 10^{-10} m (= 0,1 nm = 1 Å) što omogućuje uvid u strukturu kristala (mineralne faze) reda veličine osnovne jedinične ćelije, odnosno valna duljina rendgenskih zraka odgovara osnovnoj periodičnosti kristalne rešetke te zato mogu stupiti s jediničnom ćelijom u interakciju. To omogućuje pojavu difrakcije, tj. da se u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta da se mogu detektirati.

W.L. Bragg je 1913. godine došao do zaključka da se pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može jednostavno objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Bragg-ov zakon govori da će do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} doći samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, odnosno do difrakcije zračenja će doći samo ako je zadovoljen sljedeći izraz: $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$ (n = 1,2,3,...).

Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, se zove *difrakcijska slika*. Difrakcijska slika se snima pomoću difraktometra za prah, kod kojeg se intenziteti difrakcijskih maksimuma registriraju pomoću proporcionalnog ili scintilacijskog brojača (Slika 5-16.). Uzorak praha se oblikuje u tanku pločicu površine oko 2 cm^3 te se postavlja u nosač tako da tangira os goniometra i da je orijentiran simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu. Goniometar osigurava da se u ravnini okomitoj na os goniometra pokreće brojač i uzorak, pri čemu je kutna brzina goniometra dva puta veća od kutne brzine pločastog uzorka. Ispred pukotine brojača nalazi se grafitni monokromator koji osigurava da u brojač ulazi samo monokromatsko difraktirano $K\alpha$ zračenje, čime se smanjuje šum. Brojač nailazi na pojedine reflekse koji se digitalno registriraju računalom (Slovenec, 2011).



Slika 5-16. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B1 – brojač u položaju 2θ = 0° (Slovenec, 2011)

Pomoću rendgenske difrakcije na prahu snimljen je originalni uzorak veličine čestica < 2 mm (uzoraka 5252, 5244 i 5245), njegov neotopljeni ostatak nakon selektivnog otapanja karbonata primjenom pH 4,5 NaAc/Hac pufera (uzoraka 5244 i 5252) te nakon uklanjanja organske materije vodikovim peroksidom (uzoraka 5252 i 5244) i otapanja u klorovodičnoj kiselini sva tri uzorka. Snimljeni su i uzorci frakcije < 2 μm i < 1 μm koji su dobiveni pipetnom metodom izvlačenja posebne odvage orginalnog uzorka < 2 mm. Uzorak frakcije < 2 μm se tretirao etilen glikolom (EG), glicerinom, žarenjem na 650°C i HCl-om nakon čega je ponovo snimljen (uzoraka 5252 i 5244). Frakcija uzoraka < 1 μm je snimana nakon sušenja pomoću liofilizatora kako bi se na temelju usporedbe dobio uvid u razlike/sličnosti mineralnog sastava pojedine frakcije uzoraka (uzoraka 5252, 5244 i 5245).

6. REZULTATI

6.1. Rezultati određivanja boje po Munssell-u

Rezultati laboratorijskog određivanja boje uzoraka pomoću Munsell tablice su prikazani Tablicom te Slikom 6-1.

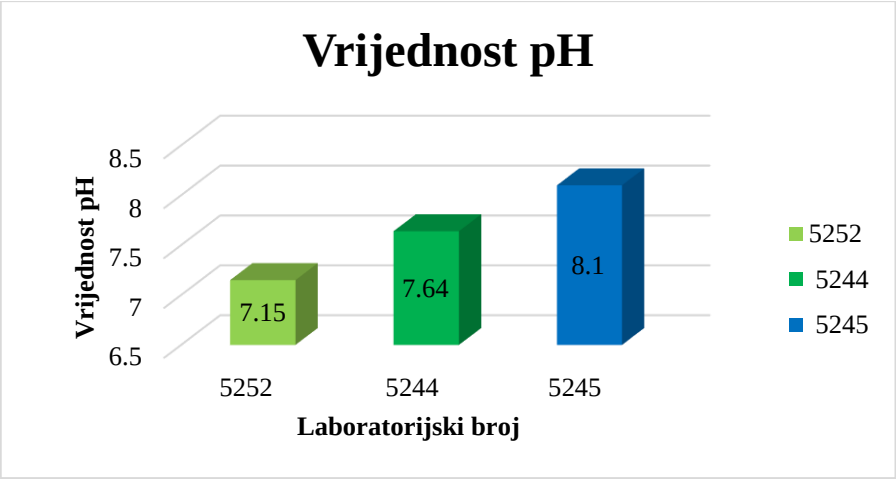
Tablica 6-1. Rezultati određivanja boje pomoću Munsell tablica

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Boja po Munsellu
VJ-1A	5252	2,5 YR 4/4 crveno smeđa
VJ-1B	5244	10 YR 4/4 smeđa
VJ-1C	5245	2,5 Y 6/2 svijetlo smeđe siva

Slika 6-1. Laboratorijsko određivanje boje uzoraka 5252, 5244 i 5245 pomoću Munsell tablice

6.2. Rezultati određivanja vrijednosti pH pomoću KCl-a

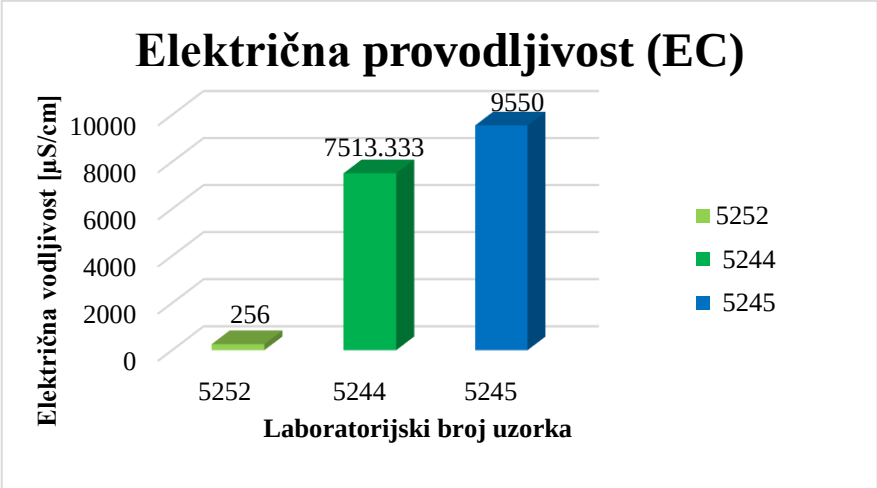
Mjerenja pH pokazuju trend povećanja pH vrijednosti uzoraka u pravcu JZ (prema jezeru) s lokacija kojih su uzorkovani. Reakcija smeđeg tla na vapnencu sakupljenog s najviše točke (iznad ceste) je neutralna do blago bazična te srednja vrijednost tri serije uzoraka iznosi 7,15. Reakcija tla spranog s viših područja na samu obalu Velikog jezera, determinirano kao koluvij je blago bazična te iznosi 7,64, dok je reakcija sedimenta s dna jezera prikupljenog u neposrednoj blizini mjesta s kojih su uzorkovana dva prethodna uzorka bazična te iznosi 8,1 (Slika 6-2.).



Slika 6-2. Dijagram laboratorijskih rezultata mjerenja pH vrijednosti pomoću KCl-a

6.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti (EC)

Rezultati mjerenja električne provodljivosti su prikazani na Slici 6-3. te prikazuju istu tedenciju povećanja električne vodljivosti kao i kod rezultata dobivenih određivanjem vrijednosti pH.

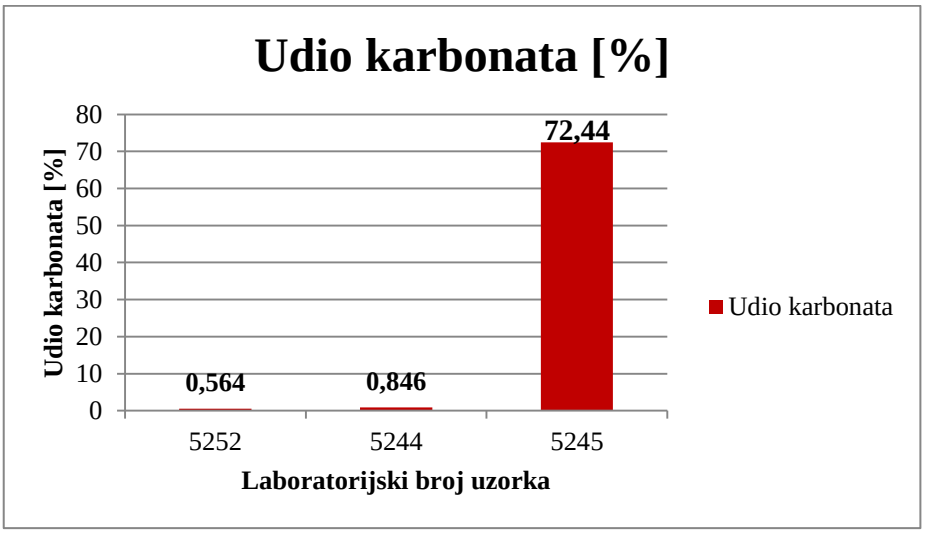


Slika 6-3. Dijagram laboratorijskih rezultata električne provodljivosti po uzorcima

Električna provodljivost izmjerena u uzorku 5252 je najmanja te iznosi 256 µS/cm, u uzorku 5244 iznosi 7 513 µS/cm, dok je najveća u uzorku 5245 te iznosi 9 550 µS/cm. Za uzorke tla se dodatno odredio salinitet tla koji se izražava u mjernim jedinicama dS/m. Pretvorbom rezultata mjernih jedinica µS/cm u dS/m uzorak smeđeg tla na vapnencu pada u polje vrijednosti 0 > 2 što svrstava tlo u neslana tla, dok uzorak koluvija pada u polje vrijednosti 4-8 što svrstava tlo u umjereno zaslanjena tla.

6.4. Rezultati određivanja udjela $CaCO_3$ metodom kalcimetrije

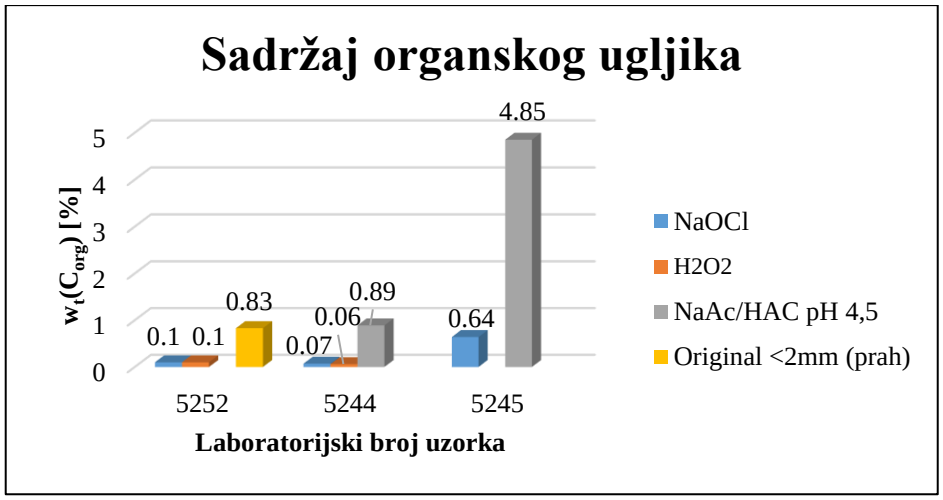
Metoda kalcimetrije je dala pozitivne rezultate udjela $CaCO_3$ u sva tri uzorka, no s drastičnom varijacijom. U uzorku 5252 udio karbonata je vrlo nizak te iznosi 0,564 %. Udio karbonata uzorka 5244 je ponešto viši u odnosu na prethodni uzorak, no također vrlo niske vrijednosti, dok je udio karbonata uzorka 5245 iznimno visok te iznosi 72,44 % (Slika 6-4.).



Slika 6-4. Dijagram laboratorijskih rezultata udjela karbonata metodom kalcimetrije po uzorcima

6.5. Rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC)

Rezultati sadržaja organskog ugljika su prikazani na Slici 6-5. Usporedba uklanjanja organske materije vodikovim peroksidom te natrijevim hipokloritom je moguća kod uzoraka 5252 i 5244. Iako organska tvar nije u potpunosti uklonjena niti jednim tretmanom, uklonjena je većim dijelom.



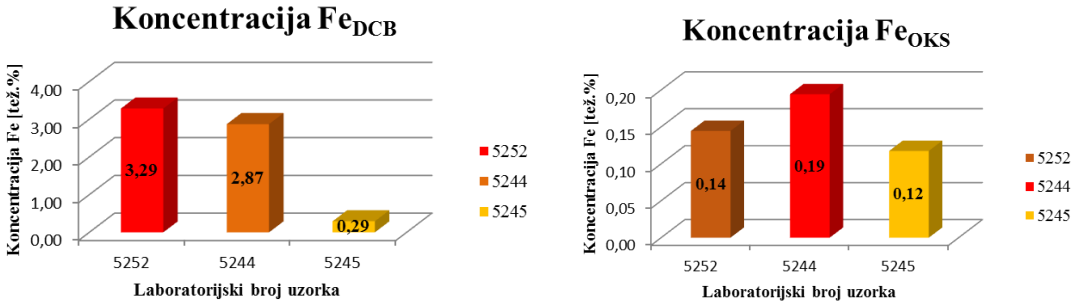
Slika 6-5. Dijagram sadržaja organskog ugljika uzoraka tretiranih određenim tretmanima

Kod uzorka 5252 uklanjanje s obje metode je jednako, odnosno sadržaj organskog ugljika uzorka 5252 nakon obje metode iznosi 0,1 %, dok u uzorku 5244 uklanjanje vodikovim peroksidom je za 0,01% sadržaja organskog ugljika bolje od uklanjanja natrijevim hipokloritom. Najveći sadržaj organskog ugljika svih uzoraka nakon tretiranja natrijevim hipokloritom je zabilježen kod uzorka sedimenta; 5245 te iznosi 0,64 %.

Sadržaj organskog ugljika koji se određivao na uzorcima bez prethodnih uklanjanja organske materije je najviši kod uzorka 5245 te iznosi 4,85 %, dok je kod uzoraka 5252 najmanji te iznosi 0,83 %. Uzorak 5244 sadrži nešto više organskog ugljika od uzorka 5252 te iznosi 0,89 %.

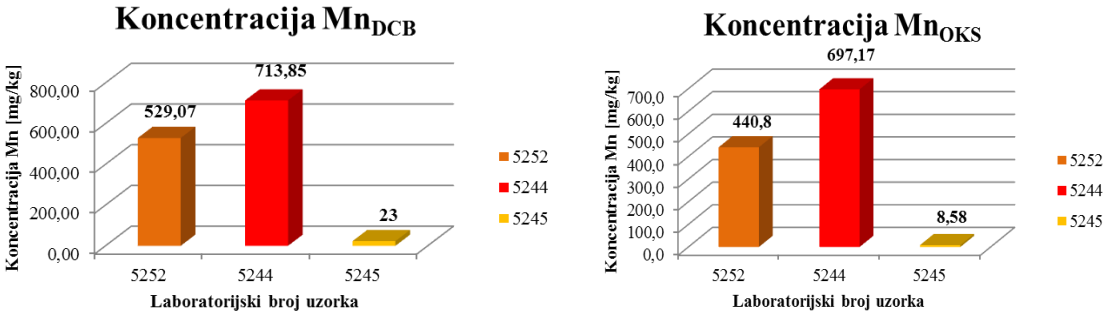
6.6. Rezultati željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije

Rezultati dobiveni mjerenjem koncentracija željeza i mangana pomoću AAS-a prikazani su Slikama 6-6. i 6-7., a rezultati njihovih omjera na Slici 6-8. Slika 6-9. prikazuje omjer dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida i ukupnog željeza dobivenog kemijskom analizom (Fe_d/Fe_t).



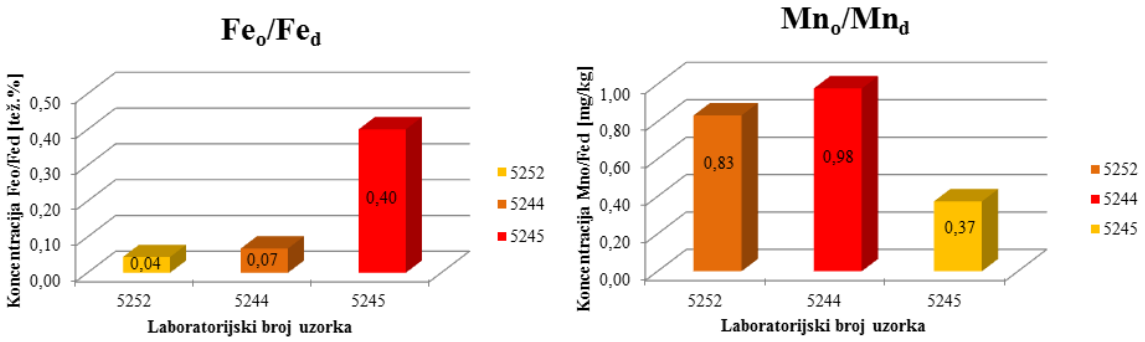
Slika 6-6. Dijagram udjela željeza otopljenog DCB i OKS metodom

Temeljem usporedbe koncentracija željeza dobivenih nakon tretiranja uzoraka DCB i OKS metodom uočava se da su dobrokristalizirani oksidi dominantni oksidi u sva tri uzorka. Smeđe plitko tlo na vapnencu (5252) sadrži najviši udio dobrokristaliziranih željeznih oksida i hidroksida, dok najmanji udio ima uzorak sedimenta 5245.



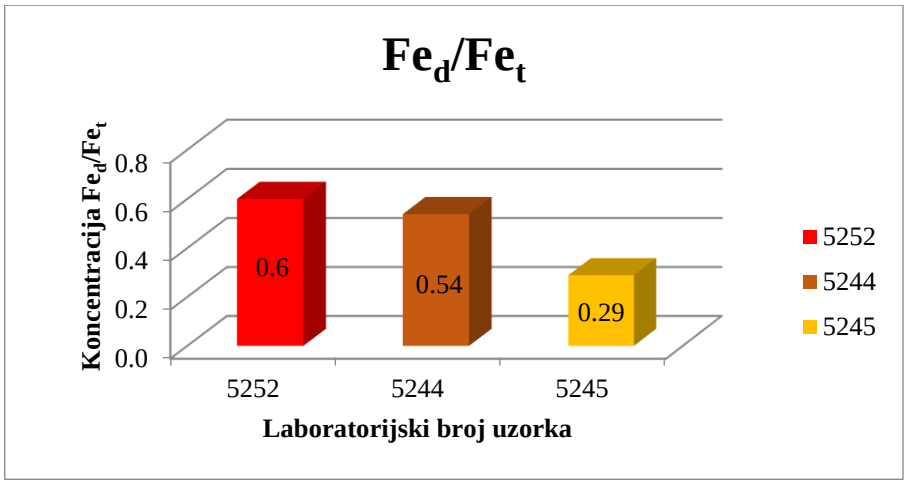
Slika 6-7. Dijagram udjela mangana otopljenog DCB i OKS metodom

Kod koncentracija mangana dobivenih nakon DCB i OKS metoda uočava se ista tendencija povećanja/smanjenja te da u uzorcima tla prevladavaju slabokristalizirani Mn oksidi i hidroksidi , dok u uzorku sedimenta većinski udio Mn oksida pripada dobrokristaliziranim Mn oksidima i hidroksidima.



Slika 6-8. Dijagram udjela omjera slabokristaliziranih i dobrokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorcima

Kod omjera Fe_o/Fe_d se uočava tedencija povećanja udjela od uzorka smeđeg tla na vapnencu prema uzorku sedimenta što upućuje na dominantni udio dobrokristalizirani Fe oksida i hidroksida u uzorku smeđeg tla na vapnencu. Kod omjera Mn_o/Mn_d najveća koncentracija slabokristalizirannih Mn oksida i hidroksida je zabilježena u uzorku koluvija, dok u uzorku sedimenta dominiraju dobrokristalizirani Mn oksidi i hidroksidi.

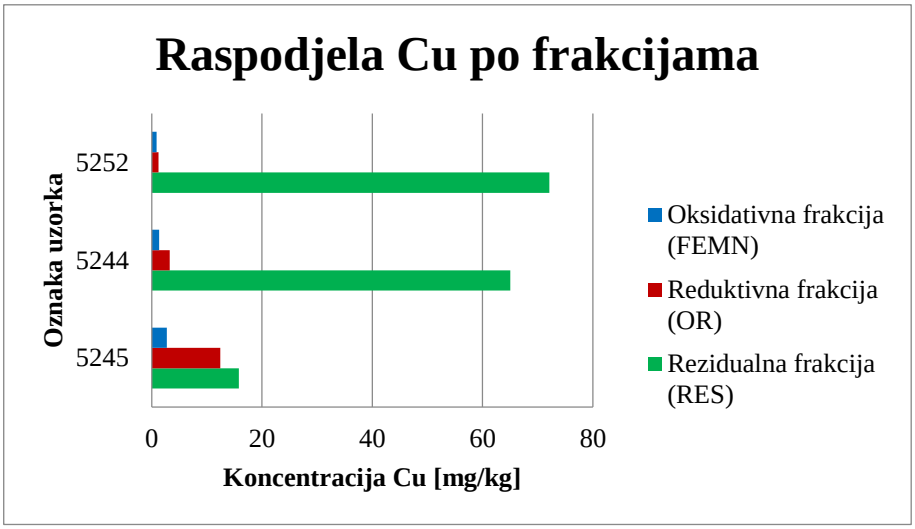


Slika 6-9. Dijagram udjela omjera dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida i ukupnog željeza

Dobiveni omjeri Fe_d/Fe_t u uzorcima prate trend smanjivanja prema sedimentu kao i dobrokristalizirani Fe oksidi i hidroksidi. Najveći omjer pripada smeđem tlu na vapnencu što ukazuje na veće trošenje u odnosu na koluvij. Također na temelju omjera, može se zaključiti da se dobar udio Fe u uzorcima smeđeg tla na vapnencu i koluvija nalazi u formi Fe oksida i hidroksida, dok je u uzorku sedimenta taj udio manji, odnosno, viši udio Fe u uzorku sedimenta se nalazi u drugim mineralnim fazama koje mogu sadržavati željezo.

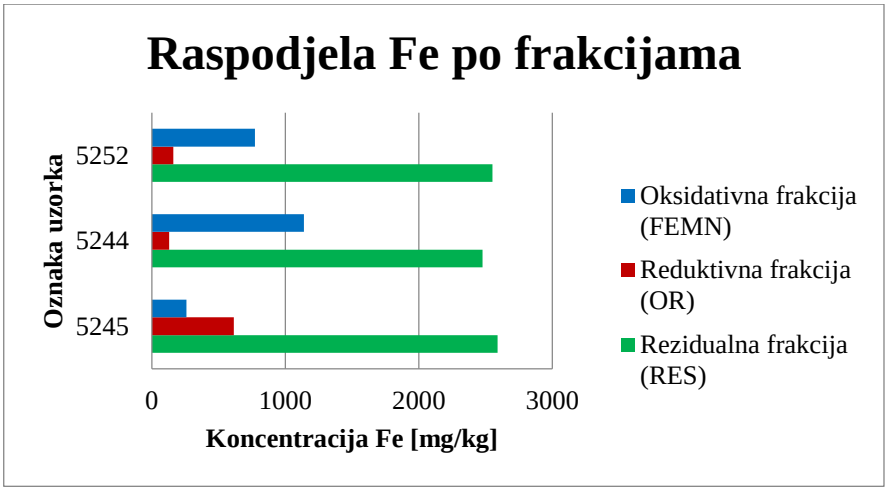
6.7. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije

Rezultati sekvencijske analize su prikazani na Slikama od 6-9. do 6-16. Prikazani su dijagramima raspodjele određenih ispitivanih elemenata po frakcijama. Ukupna koncentracija određenog ispitivanog elementa se dobije zbrajanjem koncentracija svih četiri frakcija.



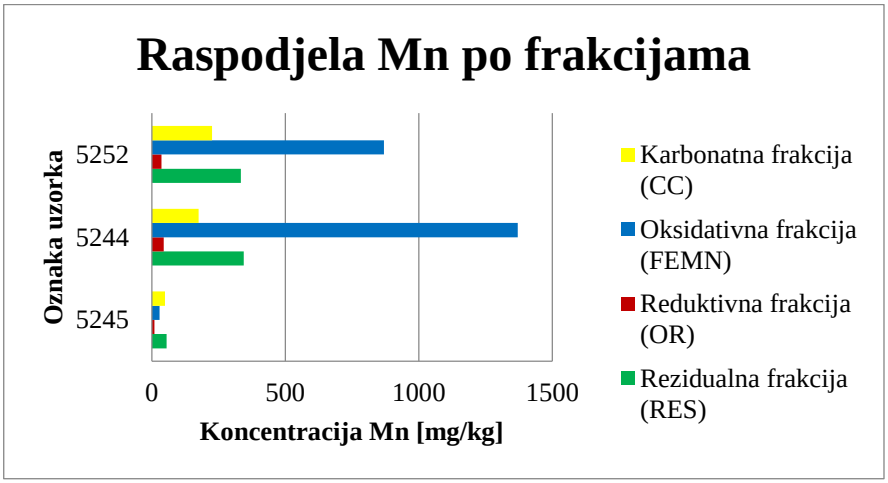
Slika 6-9. Dijagram raspodjele bakra po frakcijama

Ukupne koncentracije Cu dobivene sekvencijskom ekstrakcijskom analizom variraju između 30,95-74,16 mg/kg. Najveće koncentracije Cu su zabilježene kod uzorka 5252, dok su najmanje zabilježene koncentracije kod uzorka sedimenta. Kod svih uzoraka distribucija Cu slijedi ovim redom: RES > OR > FEMN, odnosno većina Cu vezana za rezidualnu frakciju, zatim za reduktivnu te naposljetku oksidativnu frakciju dok se vrijednosti koncentracije Cu u karbonatnoj frakciji nalaze ispod granice detekcije. U sedimentu (5245) koncentracija Cu vezana za rezidualnu frakciju je 15,8 mg/kg te je manja u odnosu na koncentracije Cu vezanih za rezidualnu frakciju tala (5252 i 5244) čije su vrijednosti iznad 60 mg/kg. Što se tiče koncentracija Cu vezanih za reduktivnu te oksidativnu frakciju, sediment sadrži veće vrijednosti koncentracije nego uzorci tla.



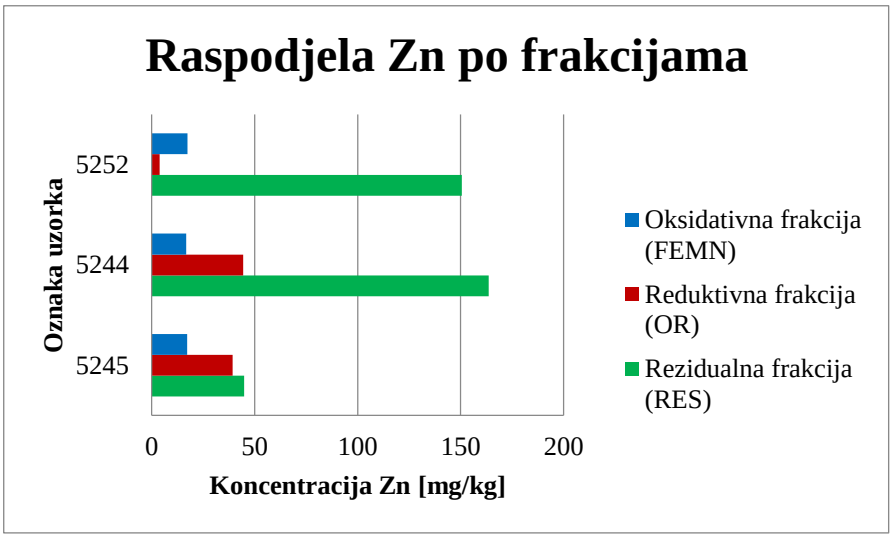
Slika 6-10. Dijagram raspodjele željeza po fracijama

Ukupne vrijednosti koncentracije Fe u svim uzorcima variraju između 3 465,1-3 747,4 mg/kg. Najviše zabilježene koncentracije su prisutne u uzorku koluvija, dok su najmanje u uzorku sedimenta. Kod uzoraka tla distribucija Fe slijedi ovim redom: RES > FEMN > OR, dok je kod sedimenta distribucija ponešto drukčija te izgleda ovako: RES > OR > FEMN. Dakle, kod sva tri uzorka je većina Fe vezana za rezidualnu frakciju u koncentracijama oko 2 500 mg/kg. Navedeni rezultati se poklapaju s rezultatima omjera Fe_d/Fe_t koji između ostalog također ukazuje da je većina željeza u uzorcima prisutna u drugim mineralima, a ne u formi oksida i hidroksida. Koncentracija vezana za reduktivnu frakciju sedimenta je dominantnija u odnosu na koncentraciju Fe vezanih za oksidativnu frakciju dok je kod uzoraka tala situacija obrnuta. Vrijednosti Fe u karbonatnoj frakciji nalaze se ispod granice detekcije.



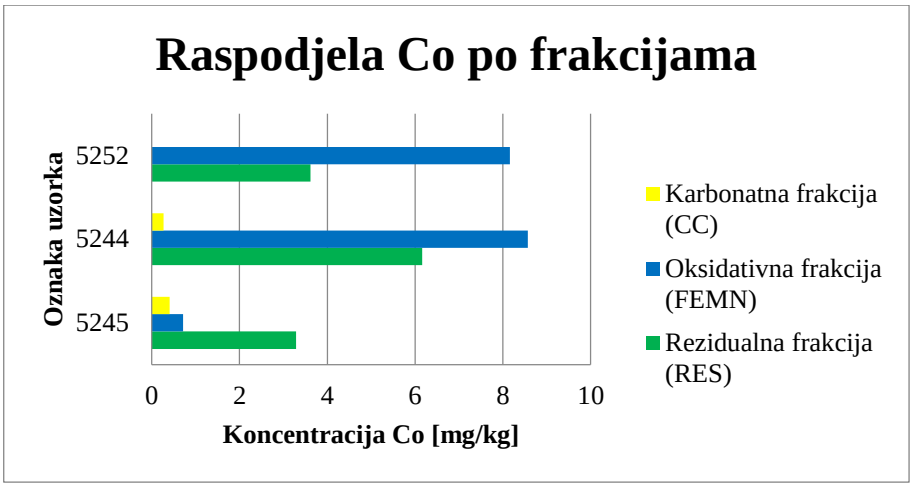
Slika 6-11. Dijagram raspodjele mangana po frakcijama

Ukupne koncentracije Mn sva tri uzorka variraju između 143,3 - 1934,1 mg/kg, a prisutan je u sve četiri frakcije. Najmanja ukupna koncentracija Mn je zabilježena u sedimentu, dok je najveća koncentracija prisutna u uzorku smeđeg tla na vapnencu. Distribucija Mn po frakcijama unutar uzoraka tla slijedi ovim redom: FEMN > RES > CC > OR, dok je distribucija Mn u uzorku sedimenta daleko manja te slijedi ovim redom: RES > CC > FEMN > OR. Dakle, u uzorcima tla Mn je najviše zastupljeno u oksidativnoj frakciji, dok je u sedimentu najviša koncentracija zastupljena u rezidualnoj frakciji. Druga po zastupljenosti u uzorcima tala je rezidualna frakcija, dok je u sedimentu karbonatna frakcija. Najmanje koncentracije su zabilježene u reduktivnoj frakciji sva tri uzorka.



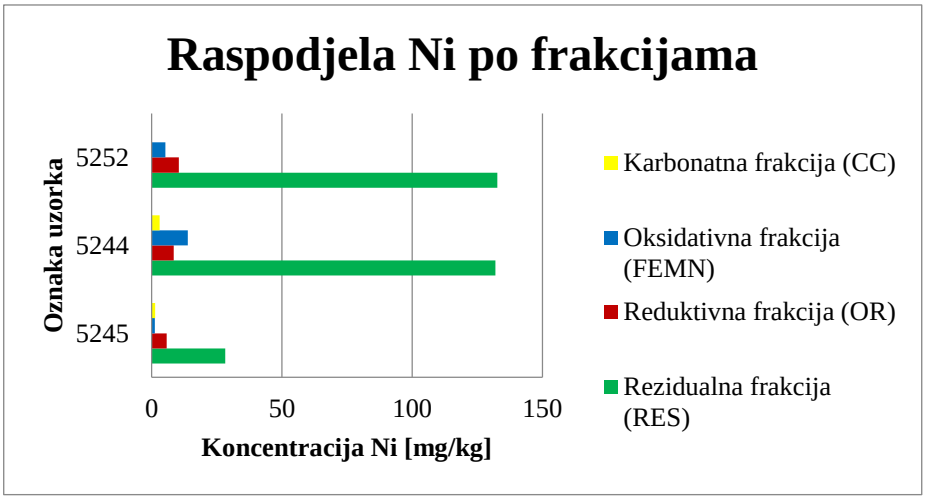
Slika 6-12. Dijagram raspodjele cinka po frakcijama

Ukupne koncentracije Zn variraju od 101,2-224,7 mg/kg, s time da su vrijednosti koncentracije Zn u karbonatnoj frakciji ispod granice detekcije. Najveća ukupna koncentracija Zn je zabilježena u uzorku koluvija, dok je najmanja u uzorku sedimenta. Distribucija Zn smeđeg tla na vapnencu (RES > FEMN > OR) se ponešto razlikuje od distribucije Zn zabilježene u koluviju i sedimentu (RES >OR > FEMN). Dakle, najviše Zn sva tri uzorka je vezano za rezidualnu frakciju gdje se vrijednosti koncentracije kreću od 44,89-163,64 mg/kg. Što se tiče reduktivne frakcije, u sedimentu i koluviju je druga po zastupljenosti dok je kod smeđeg plitkog tla na vapnencu treća po zastupljenosti.



Slika 6-13. Dijagram raspodjele kobalta po frakcijama

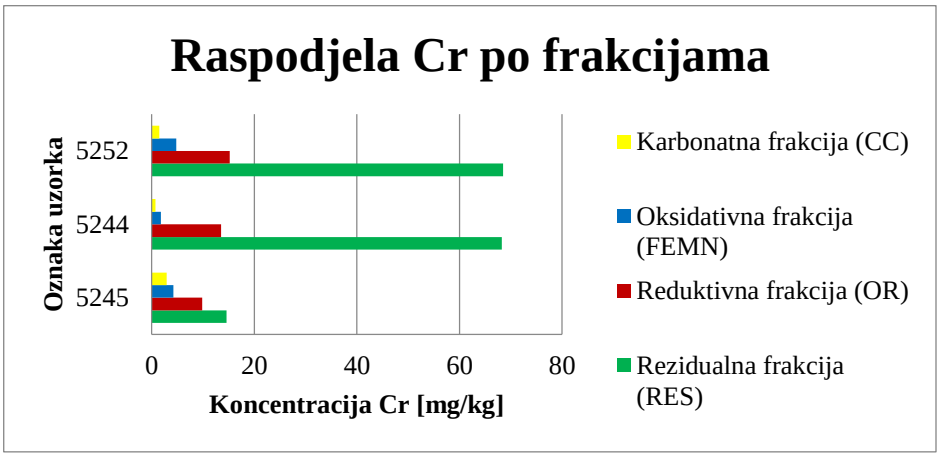
Ukupna koncentracija Co sva tri uzorka po frakcijama varira između 4,4-15 mg/kg, s time da ga nema zastupljenog u reduktivnoj frakciji. Najviše vrijednosti koncentracije (nešto više od 8 mg/kg) uzoraka tla su zabilježene u oksidativnoj frakciji, dok je najviša vrijednost koncentracije Co u sedimentu zabilježena u rezidualnoj frakciji te iznosi 3,29 mg/kg. U uzorku smeđeg tla na vapnencu nema zabilježene koncentracije Co vezane za karbonatnu frakciju, dok su ostala dva uzorka vrijednosti koncentracija vrlo niske te iznose oko 0,3 mg/kg. Dakle, distribucija Co uzoraka tla je FEMN > RES (> CC), dok je kod sedimenta zabilježena ovakva distribucija Co: RES > FEMN > CC.



Slika 6-14. Dijagram raspodjele nikla po frakcijama

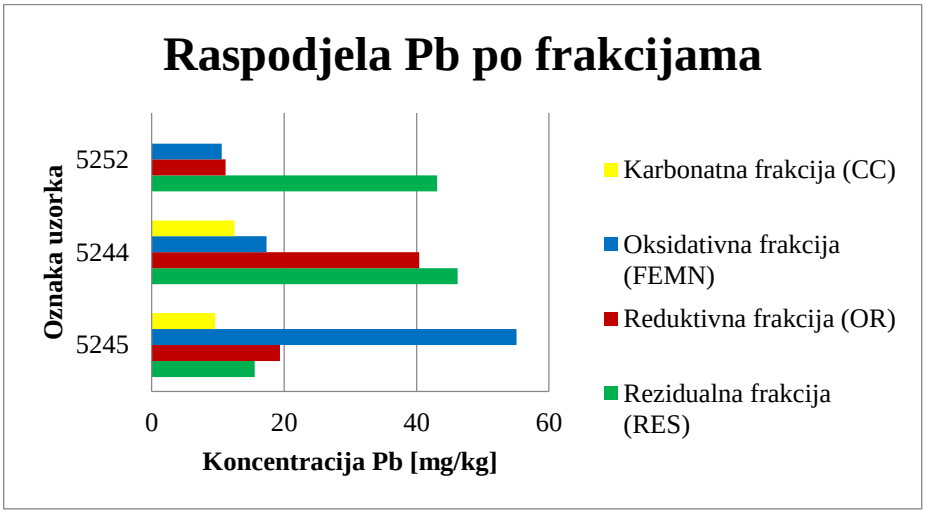
Ukupna koncentracija Ni u uzorcima varira između 36,34-157,41 mg/kg, s time da zabilježene koncentracije iznad granice detekcije vezane za karbonatnu frakciju uzorka tla (5252) nema. Najveća ukupna koncentracija Ni je zabilježena u uzorku koluvija, dok je

najmanja u uzorku sedimenta. Najviše zastupljena frakcija sva tri uzorka jest rezidualna. Druga po zastupljenosti za sediment te za smeđe plitko tlo na vapnencu je reduktivna frakcija dok je za koluvij druga frakcija po zastupljenosti oksidativna. Dakle, generalno distribucija za sva tri uzorka slijedi ovim redom: RES > OR > FEMN (> CC).



Slika 6-15. Dijagram raspodjele kroma po frakcijama

Ukupna koncentracija Cr u uzorcima varira između 31,54 - 89,97 mg/kg te je Cr zastupljen u sve četiri frakcije. U uzorku smeđeg tla na vapnencu je zabilježena najviša koncentracija, dok je u sedimentu ona najniža. U sva tri uzorka je zabilježen isti trend distribucije Cr (RES > OR > FEMN > CC). Najviša zabilježena koncentracija Cr je vezana za rezidualnu frakciju, zatim reduktivna, oksidativna te na kraju karbonatna frakcija. Nešto poveća razlika se javlja u usporedbi koncentracija Cr vezanih za rezidualnu frakciju između uzorka tala i sedimenta, dok su ostale vrijednosti vezane za druge frakcije sva tri uzorka približno podjednake.



Slika 6-16. Dijagram raspodjele olova po frakcijama

Ukupna koncentracija Pb u uzorcima varira između 64,79 - 116,44 mg/kg, te je Pb zastupljeno u sve četiri frakcije. Najmanja koncentracija je zabilježena u uzorku smeđeg tla na vapnencu, dok je najviša u uzorku koluvija. U uzorcima tla najviša koncentracija olova je vezana za rezidualnu frakciju, dok je u sedimentu najviša koncentracija vezana za oksidativnu frakciju. Druga po zastupljenosti u sva tri uzorka je reduktivna frakcija, dok je najmanje zastupljena karbonatna frakcija. Dakle distribucija Pb oba uzorka tla po frakcijama je RES > OR > FEMN > CC, dok je sedimenta FEMN > OR > RES > CC.

6.8. Rezultati kemijske analize primjenom induktivne spregnute plazme

U Tablicama 6-2., 6-3. i 6-4. prikazani su podaci kemijske analize dobiveni u ACME laboratoriju u Ontariu, Kanada. U Tablici 6-2. su glavni elementi izraženi u masenim postocima oksida, a u Tablici 6-3. i 6-4. su elementi u tragovima i lantanidi izraženi u ppm-ima. Elementi Cu, Zn, Ni, Pb i Cd sva tri uzorka Tablice 6-4. su dobiveni kemijskom analizom tako da su tretirani zlatotopkom. Iz toga razloga će se moći usporediti s dobivenim koncentracijama četvrtog koraka BCR metode primjenom AAS-a (izuzev Cd). Pomoću ostalih navedenih podataka kao što su pojedini podaci za uzorke tla Tablica 6-2. i 6-3. moguće je kvantitativno pomoću geokemijskih omjera opisati pedogenetske procese i okolišne uvjete koji jesu ili su bili prisutni tijekom formiranja tla. Prije no što se kvantificiraju pedogenetski procesi, potrebno je pretvoriti udio elemenata u molove tako da se maseni postotak (ili ppm) podijeli s molarnom masom. U ovom diplomskom radu su rezultati prikazani u tež. % tako da su rezultati pomnoženi s faktorom pretvorbe koji je ustvari omjer molarne mase elementa koji se želi koristiti u geokemijskim omjerima i molarne mase cjelokupnog oksida dobivenog kemijskom analizom tako da su dobiveni rezultati što se tiče odnosa isti s rezultatima u molovima. Razlog ovom pristupu je usporedba rezultata s radom Sedak (2014). Rezultati geokemijskih omjera dani od Sheldon i Tabor (2009) prikazani su Tablicom 6-5. i Slikama 6-17., 6-18., 6-19., 6-20. te 6-21.

Tablica 6-2. Prikaz težinskih postotaka oksida, ukupnog ugljika i sumpora dobivenih kemijskom analizom

Uzorak/[%]	5252	5244	5245
SiO_2	51,28	49,95	11,53
Al_2O_3	20,53	20,01	3,96
Fe_2O_3	7,83	7,63	1,45
MgO	1,63	2,10	1,57
CaO	1,19	1,06	39,35
Na_2O	0,49	1,54	1,48
K_2O	2,76	3,02	0,62
TiO_2	1,01	0,97	0,21
P_2O_5	0,07	0,1	0,06
MnO	0,11	0,13	0,01
Cr_2O_3	0,028	0,027	0,01
TOT/C	1,76	1,79	11,03
TOT/S	0,03	0,09	0,38

Tablica 6-3. Prikaz elemenata u tragovima i REE dobivenih kemijskom analizom

Uzorak/[ppm]	5252	5244	5245
Ba	378,0	326,0	77
Sr	71,7	105,7	1235,9
La	63,9	64,1	14,5
Ce	137,6	126,7	27,6
Sm	10,79	10,10	2,17
Th	24,5	23,3	4,8
U	4,4	4,7	3,1
Nd	58,9	55,1	12,4

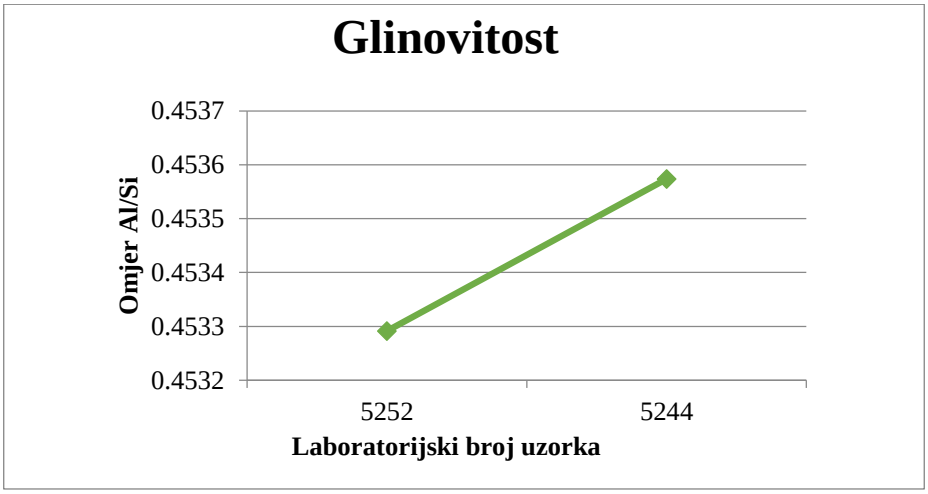
Tablica 6-4. Prikaz elemenata u tragovima dobivenih kemijskom analizom otapanjem u zlatotopki

Uzorak/[ppm]	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
5252	35,8	89	93,6	42,9	0,7
5244	31,1	92	80,4	44,6	0,5
5245	10,9	28	15,8	12,4	0,2

Tablica 6-5. Prikaz rezultata geokemijskih omjera za kvantifikaciju pedogenetskih procesa (ΣBaza=Σ(Ca, Mg, Na, K))

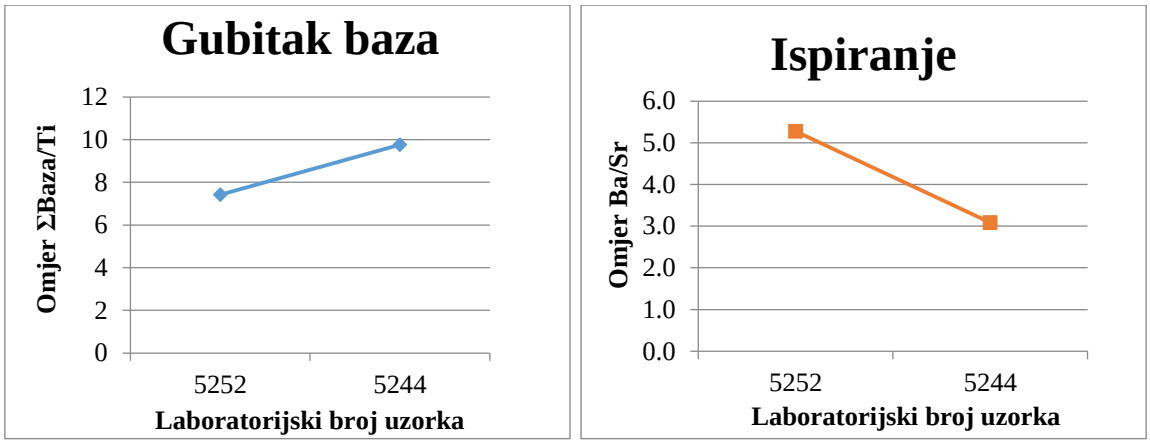
Uzorak/Omjer	ΣBaza/Al	ΣBaza/Ti	Al/Si	Ti/Al	(K+Na)/Al	CIA	CIW
5252	0,4131	7,4123	0,4533	0,0557	0,2443	75,6087	89,95
5244	0,5357	9,7562	0,4536	0,0549	0,3446	70,6143	84,788

Uzorak/Omjer	Ba/Sr	La/Ce	Sm/Nd	U/Th
5252	5,272	0,4644	0,1832	0,1796
5244	3,0842	0,5059	0,1833	0,2017



Slika 6-17. Prikaz geokemijskog omjera Al/Si koji ukazuju prvenstveno na hidrolizu

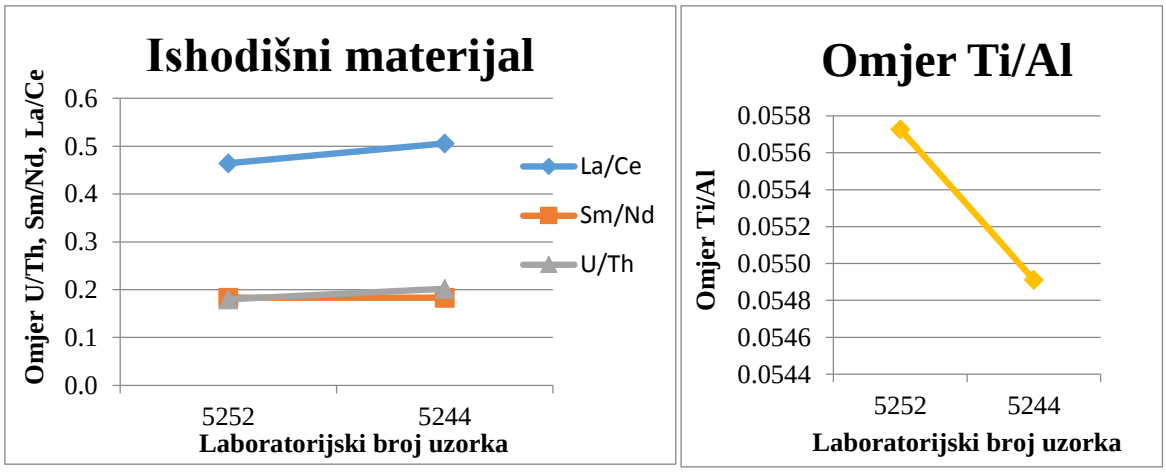
Al/Si omjer se smatra mjerom „glinovitosti“ zbog akumulacije aluminija u glinovitim materijalima, dok silicij ostaje u matičnom supstratu. Ovaj omjer je indikator kemijskog trošenja i to prije svega hidrolize (Sheldon i Tabor, 2009). Na Slici 6-17. se vidi da se rezultati uzoraka razlikuju po četvrtoj decimali što upućuje na podjednako izražene procese hidrolize te podjednake sadržaje minerala glina.



Slika 6-18. Prikaz geokemijskih omjera ΣBaza/Ti i Ba/Sr koji ukazuju na ispiranje

Ispiranje se može kvantificirati u tlima pomoću omjera Σ(Ca, Mg, Na, K)/Ti. Kationi Ca, Mg, Na i K bi se trebali izlučiti tijekom trošenja kod normalnih pH uvjeta, a Ti bi se trebao akumulirati. U odnosu na koluvij, smeđe tlo na vapnencu ima manji omjer što ukazuje na jače ispiranje baza (Slika 6-18.).

Najčešća primjena omjera Ba/Sr je u svrhe određivanja procjene ispiranja tijekom trošenja pri čemu više vrijednosti ukazuju na veće ispiranje (Sheldon i Tabor, 2009). Na Slici 6-18. se uočava viši omjer u uzorku smeđeg tla na vapnencu što indincira na jače ispiranje tijekom trošenja u odnosu na uzorak koluvija što se poklapa s prijašnje navedenim rezultatom omjera gubitka baza.



Slika 6-19. Prikaz geokemijskih omjera La/Ce, Sm/Nd, U/Th i Ti/Al koji ukazuju na acidifikaciju

Omjeri La/Ce, Sm/Nd i U/Th se često koriste za kvantificiranje provinijencije jer su relativno stabilni u uvjetima pedogeneze. Upotrebljavaju se i kao mjera intenziteta trošenja te ispiranja. Omjer im je konstantan jer se kemijski slično ponašaju.

Elementi rijetkih zemalja kao što su lantan i cerij imaju sličan atomski radijus, isti oksidacijski broj (trovalentni) te su relativno netopljivi pri neutralnim uvjetima pH (Li, 2000). Pošto im se topljivost povećava pri snižavanju pH vrijednosti (Tyler, 2004) manji omjer La/Ce u smeđem tlu na vapnencu možemo pripisati manjoj vrijednosti pH tla u odnosu na koluvij te tako i na nešto veću acidifikaciju. Omjer je dobar indikator provinijencije za tla nastala na lesu, kao što su prikazali Rubinić i sur. (2014).

Što se tiče upotrebe omjera Sm/Nd, neodimij je prijelazni metal koji je relativno imobilan tijekom trošenja. Iz toga razloga također može ukazivati na intenzitet trošenja. U dobivenim omjerima uočava se manja razlika među uzorcima gdje je nešto manji omjer zastupljen kod smeđeg tla na vapnencu što navodi na veći intenzitet trošenja toga tla (Slika 6-19.).

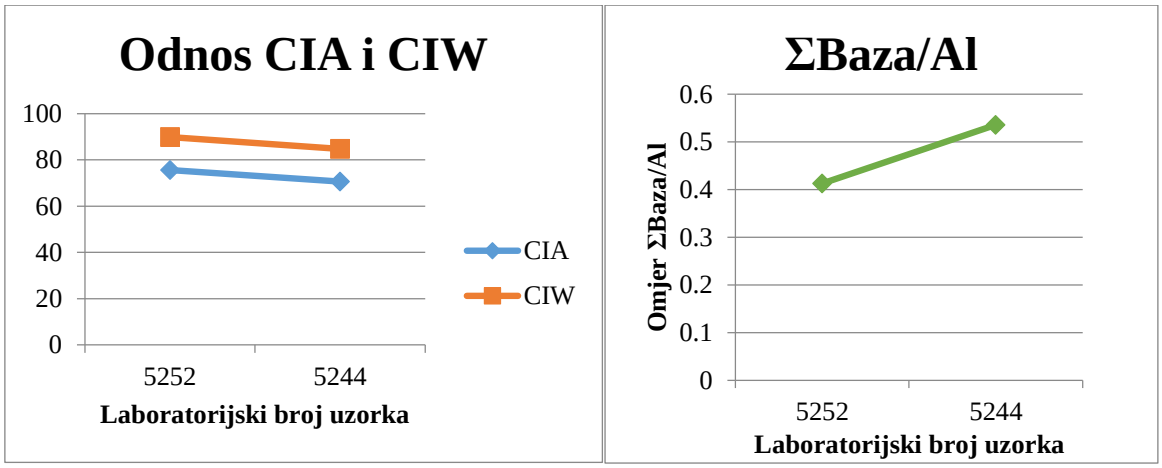
Omjer U/Th predstavlja potencijalni indikator ishodišta materijala. Uran i torij su pretežito obilni u većini matičnih stijena osim u vapnencima (Li, 2000). Relativno su imobilni tijekom trošenja, osim što je u oksidativnim uvjetima U^{4+} netopljiv, a U^{6+} topljiv. Prema tome, manji udio omjera u uzorku smeđeg tla na vapnencu ukazuje na intenzivnije trošenje u odnosu na koluvij no (Slika 6-19.).

Omjer Ti/Al reflektira ishodište materijala te ukazuje na proces acidifikacije tijekom pedogeneze. Udio titana može jako varirati između različitih tipova stijena, čak ako je i udio aluminija relativno konstantan (Li, 2000). Titan je češće uklonjen fizičkim trošenjem s obzirom da se nalazi u krupnijoj frakciji, dok se Al nalazi u sitnijoj frakciji te je češće uklonjen kemijskim trošenjem. Prema navedenom, dobiveni omjeri Ti/Al koji je kod smeđeg tla na vapnencu i koluvija < 0,1, ukazuju na manje bazični ishodišni materijal, kao npr. sedimentnog podrijetla, dok relativno konstantni omjer (rezultati se razlikuju po četvrtoj decimali) oba uzorka ukazuje na njihov isti matični supstrat (Slika 6-19.).

Slika 6-20. Prikaz geokemijskog omjera (K+Na)/Al koji ukazuje na salinizaciju

Salinizacija je proces kod kojeg se inače mobilni elementi (kalij i natrij) akumuliraju kao soli u tlu ili paleotlu. Omjer (K+Na)/Al može ukazati na (1) stupanj salinizacije i (2) stupanj formiranja 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina (sadrže kalij i natrij). Mjerenje stupnja salinizacije nije najpouzdanije zbog različitosti u ponašanju između K i Na tijekom pedogeneze pa je preporučljivo pogledati i druge indikatore za proces isušivanja, kao što su pedogenetske karbonatne nodule ili prisutnost evaporitnih minerala. Ovaj omjer se u ovom radu može koristiti u kontekstu pod (1) jer je u uzorku koluvija rendgendskom difrakcijskom analizom utvrđena prisutnost halita što bi indiciralo na veći stupanj salinizacije kod uzorka koluvija, te u kontekstu pod (2) jer bi trend povećanja omjera od smeđeg tla na vapnencu prema uzorku koluvija bio indikativnan za povećanje udjela 2:1 minerala glina u odnosu na 1:1 minerale glina.

Značajna primjena glavnih elemenata u tlu je i kod kvantifikacije indeksa trošenja kao što su CIA, CIW i ΣBaza/Al. CIA (*engl. Chemical index of alteration*)i CIW (*engl. Chemical index of weathering*) vrijednosti se koriste kao indikator intenziteta trošenja feldspata, dok omjer ΣBaza/Al kao indikator intenziteta trošenja prvenstveno Mg minerala (Sheldon i Tabor, 2009).



Slika 6-21. Prikaz odnosa geokemijskih omjera koji ukazuju na intenzitet trošenja

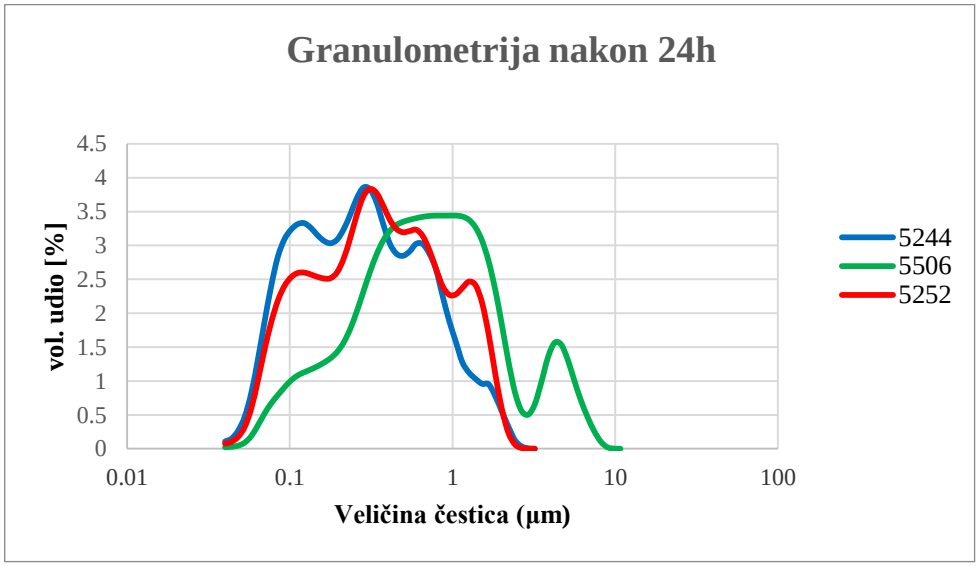
CIA kvantitativno pokazuje trošenje feldspata i njihovu hidrataciju te tako formiranje minerala glina. Kako se povećava udio gline, povećava se i udio Al, dok udio Ca, K, Na pada i dolazi do povećanih CIA vrijednosti. Na primjer, mikroklin ($KAlSi_3O_8$) bi imao vrijednost CIA omjera 50. Ako bi došlo do njegovog trošenja i prelaska u ilit (čija je kemijska formula slična formuli muskovita [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$]), vrijednosti CIA omjera bi se povećala na 75. Slično, ako bi ilit uslijed trošenja gubio kalij i tako se formirao kaolinit, vrijednost CIA omjera bi se povećao do 100. Ishodišna stijena koja je već utvrđena kao sedimentna ili koja je kao takva obogaćena mineralima glina, može imati vrijednosti CIA omjera od 60 do 70, dok uslijed trošenja taj omjer sadrži još više vrijednosti (Sheldon i Tabor, 2009).

Iz CIA omjera proizašao je CIW omjer, odnosno kemijski indeks trošenja koji se od CIA omjera razlikuje samo po izuzetku kalija. Kalij je isključen iz jednadžbe iz razloga mogućeg povećanja udjela kalija uslijed dijageneze putem metosomatoze te ilitizacije smektita.

Generalno geokemijski omjeri CIA i CIW ukazuju na prisutnost trošenja feldspata u oba uzorka s time da je nešto veći intezitet zabilježen, u odnosu na koluvij, kod smeđeg tla na vapnencu. Prema tome, u uzorku smeđeg tla na vapnencu je prisutna i nešto veća hidratacija feldspata te tako i veći udio minerala glina nastalih trošenjem feldspata. Kako se omjeri CIA i CIW uglavnom koriste za prikaz trošenja feldspata, omjer ΣBaza/Al se koristi da bi se kvantificiralo trošenje prvenstveno Mg minerala. Viši omjer smeđeg tla na vapnencu također indicira na nešto veće trošenje Mg minerala u uzorku smeđeg tla na vapnencu (Slika 6-21.).

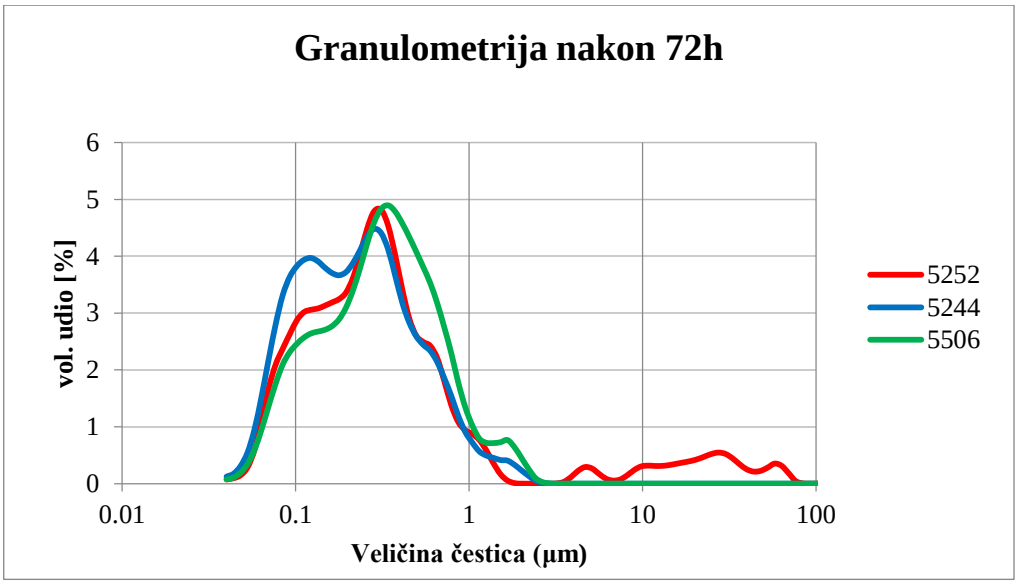
6.9. Rezultati granulometrijske analize

Rezultati granulometrijske analize uzoraka nakon 24 i nakon 72 sata mirovanja u cilindrima su prikazani na slikama 6-22. te 6-23. Uzorak 5506 predstavlja uzorak sedimenta; 5245. Razlog ponovnog uzorkovanja sedimenta jest mala količina prijašnje uzorkovanog uzorka.



Slika 6-22. Distribucija krivulja raspodjele veličina čestica sva tri uzorka nakon 24 sata mirovanja u cilindrima

Granulometrijska analiza uzoraka nakon 24 sata mirovanja u cilindrima dala je jako dobre rezultate za uzorke tla; 5252 i 5244, gdje prevladavaju čestice veličine < 2 µm (99%), dok je kod uzorka sedimenta 85,1% čestica veličine < 2 µm. Mogući razlozi frakcije > 2µm su vremenski dugo odstajanje suspenzije ili povećana koncentracija otopljenih soli pa je došlo do koagulacije te stvaranja agregata, prisutnost organske materije pa je došlo do flokulacije ili dodavanje disperzanta (u našem slučaju NH_4OH). Prosječna veličina čestica uzorka 5252 je 0,535 µm, uzorka 5244 je 0,438 µm dok je srednja veličina sedimenta 1,232 µm.



Slika 6-23. Distribucija krivulja raspodjele veličina čestica sva tri uzorka nakon 72 sata mirovanja u cilindrima

Granulometrijskom analizom uzoraka nakon 72 sata mirovanja u cilindrima ustanovljeno je da u uzorcima prevladavaju čestice veličine < 1 µm. Uzorak smeđeg tla na vapnencu (5252) sadrži 87,64 % , uzorak koluvija (5244) 96,18 % te uzorak sedimenta (5506) 93,79 % frakcije < 1 µm. Prosječna veličina čestica smeđeg tla na vapnencu je 2,83 µm, koluvija 0,33 µm te sedimenta 0,43 µm.

6.10. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

Neorjentirani preparati se koriste u slučaju kada nam je potrebna prva informacija o uzorku, odnosno semikvantitativna informacija te informacija o prisutnosti minerala čije su difrakcijske linije uočljive. To su preparati koji nemaju preferiranu orjentaciju te prvenstveno služe za kvantitativnu odredbu prisutnih minerala u uzorku, dok za interpretaciju minerala glina, kada se radi o polimineralnom uzorku, nisu povolji iz razloga jer su njihove difrakcijske linije slabije, odnosno prekrivene difrakcijskim linijama drugih prisutnih minerala u uzorku. U uzorcima u kojima nema prisutnosti nekih drugih minerala čije se difrakcijske linije poklapaju, moguće je uočiti i prisutnost minerala glina.

Nakon snimanja neorjentiranih originalnih uzoraka < 2 mm ovog diplomskog rada slijedilo je snimanje neorjentiranih uzoraka < 2 mm nakon: uklanjanja karbonata primjenom pH 4,5 NaAc/Hac pufera, uklanjanja organske materije 30%-tnim vodikovim peroksidom, uklanjanja halita otapanjem u destiliranoj vodi te otapanja u 1:1 klorovodičnoj kiselini. Također, snimljeni su i neorjentirani uzorci frakcija < 2 μm i < 1 μm koje nisu izvađene iz uzoraka na kojima su se radile navedene metode tretiranja, nego iz posebne odvage originalnih uzoraka < 2 mm, što uvelike smanjuje mogućnost detaljnije odredbe prisutnih minerala glina u uzorcima. Navedeni uzorci su snimljeni primjenom rendgenske difrakcije na prahu radi boljeg uvida u mineraloški sastav uzoraka te radi semikvantitativne analize.

Kvalitativna rendgenska analiza, kada se radi o mineralima glina, se prvenstveno temelji na 00l refleksima. Iz toga razloga se rade orjentirani preparati odnosno preparati kod kojeg su čestice posložene na isti način. Kod takvog preparata će bazalni refleksi, koji su karakteristični za pojedine grupe minerala glina, jer je debljina paketa različita, biti zbog preferirane orjentacije pojačani. U našem slučaju su se radile kuglice uzoraka < 2 μm natopljenih glicerinom i etilenglikolom nakon čega je slijedilo žarenje na 650°C pri čemu se također stvara preferirana orjentacija mineralnih čestica. Također, napravljeno je i tretiranje uzoraka klorovodičnom kiselinom omjera kiseline i destilirane vode 1:1. Razlozi navedenih tretiranja će biti opisani u daljnjem tekstu kod dobivenih rezultata.

Rezultati rendgenske difrakcijske analize su prikazani u Tablicama 6-6., 6-7., 6-8. i 6-9. Prva tablica prikazuje semikvantitativnu analizu mineralnog sastava uzorka < 2mm (sva tri uzorka), druga analizu neotopljenog ostatka (< 2mm) nakon otapanja karbonata (uzoraka 5244 i 5245), treća analizu frakcije < 2 μm (uzoraka 5252 i 5244), a četvrta analizu frakcije < 1 μm (sva tri uzorka). Na Slikama 6-24., 6-26. i 6-28. su prikazane za svaki uzorak pojedinačno usporedne difrakcijske slike ispod kojih su navedene metode tretiranja kojima se došlo do boljeg uvida u mineraloški sastav uzoraka. Također na navedenim slikama su prikazane frakcije < 2 μm te < 1 μm. Na slikama 6-25. i 6-27. su prikazane također za svaki uzorak (5252 i 5244) pojedinačno usporedne difrakcijske slike, ali uzoraka < 2 μm, < 1 μm te njihovih pripadajućih difrakcijskih slika nakon tretiranja uzorka frakcije < 2 μm HCl-om, glicerinom, etilenglikolom te žarenjem na dva sata pri 650°C.

Tablica 6-6. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava uzorka < 2 mm u težinskim postocima, pri čemu + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - da mineral nije utvrđen u uzorku, ? – prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, x – neidentificirani mineral, MM - mješanoslojne minerale glina, a 14 Å - filosilikate

Uzorak	Halit	Kalcit	Mg kalcit	Aragonit	Dolomit	Kvarc	Plagioklas	Kalijski Feldspati	Amfibol	Goethit	Hematit	Pirit	X	Tinjčasti minerali	Kaolinski minerali	14 Å	MM	Organska materija
5252	-	?	-	-	-	13	2	+	+	+	+	-	-	+++	++	?	++	+
5244	-	1	-	-	1	14	3	+	-	+	+	-	-	+++	++	?	+++	+
5245	3	44	6	22	-	6	2	+	+	?	?	+	+	+	+	?	+	+

Tablica 6-7. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava neotopljenog ostatka (nakon otapanja karbonata) u težinskim postocima, pri čemu + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, x – neidentificirani mineral, MM - mješanoslojne minerale glina, a 14 Å – filosilikate

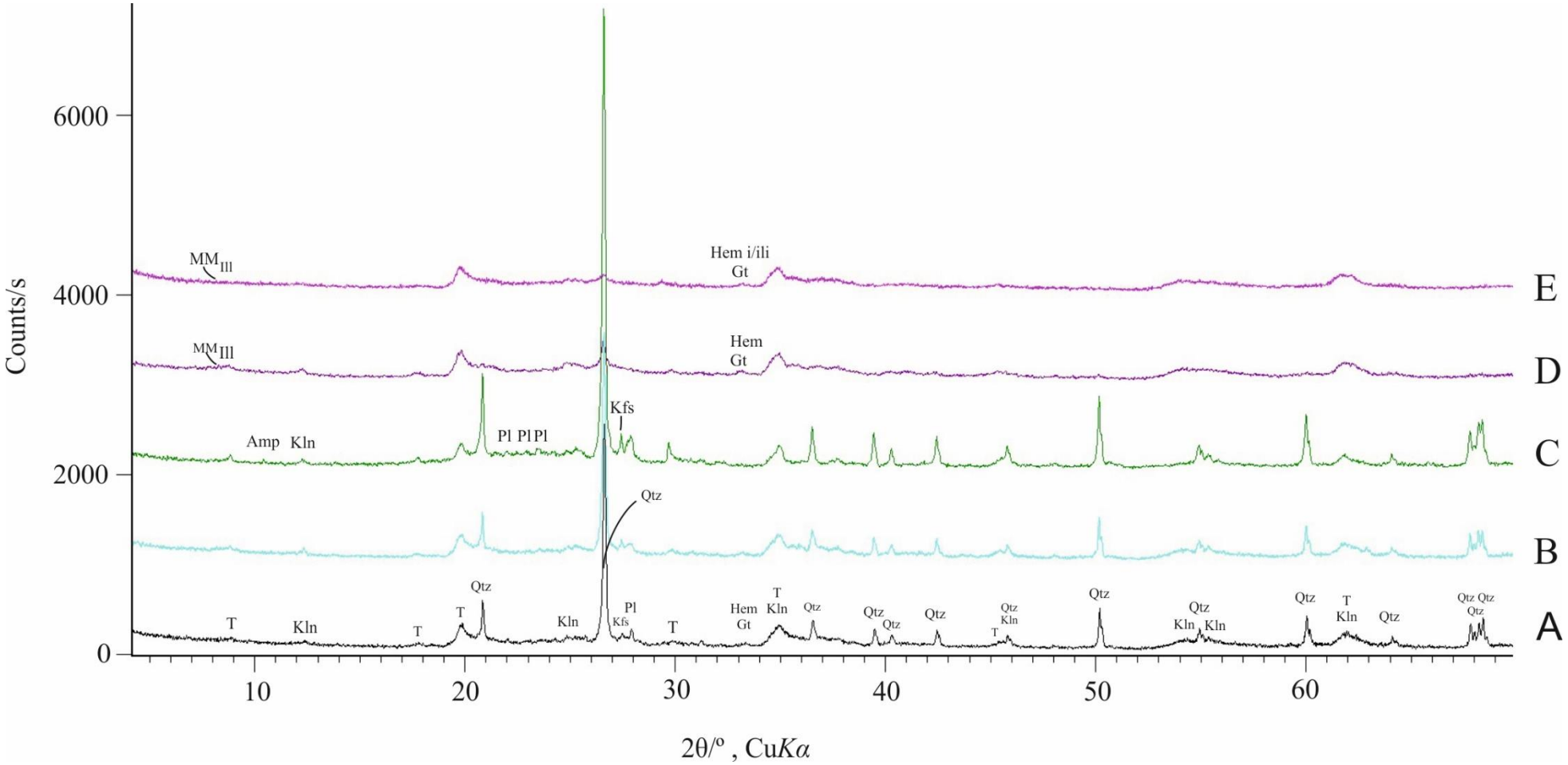
Uzorak	Kvarc	Plagioklas	Kalijski Feldspati	Amfibol	Goethit	Hematit	Pirit	x	Tinjčasti minerali	Kaolinski minerali	14 Å	MM	Organska materija
5244	15	3	+	-	+	+	-	-	+++	++	?	+++	+
5245	25	8	+	+	?	?	+	+	+/++	++	?	+/++	++

Tablica 6-8. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava frakcije <2 μm pri čemu + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - da mineral nije utvrđen u uzorku, ? – prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, x – neidentificirani mineral, MM - mješanoslojne minerale glina, a 14 Å - filosilikate

Uzorak	Kvarc	Plagioklas	Goethit	Hematit	x	Ilitični materijal	Kaolinski minerali	14 Å	MM	Organska materija
5252	+	-	+	+	-	+++	++	?	++	+/++
5244	+	?	+	+	-	+++	++	?	+++	+/++

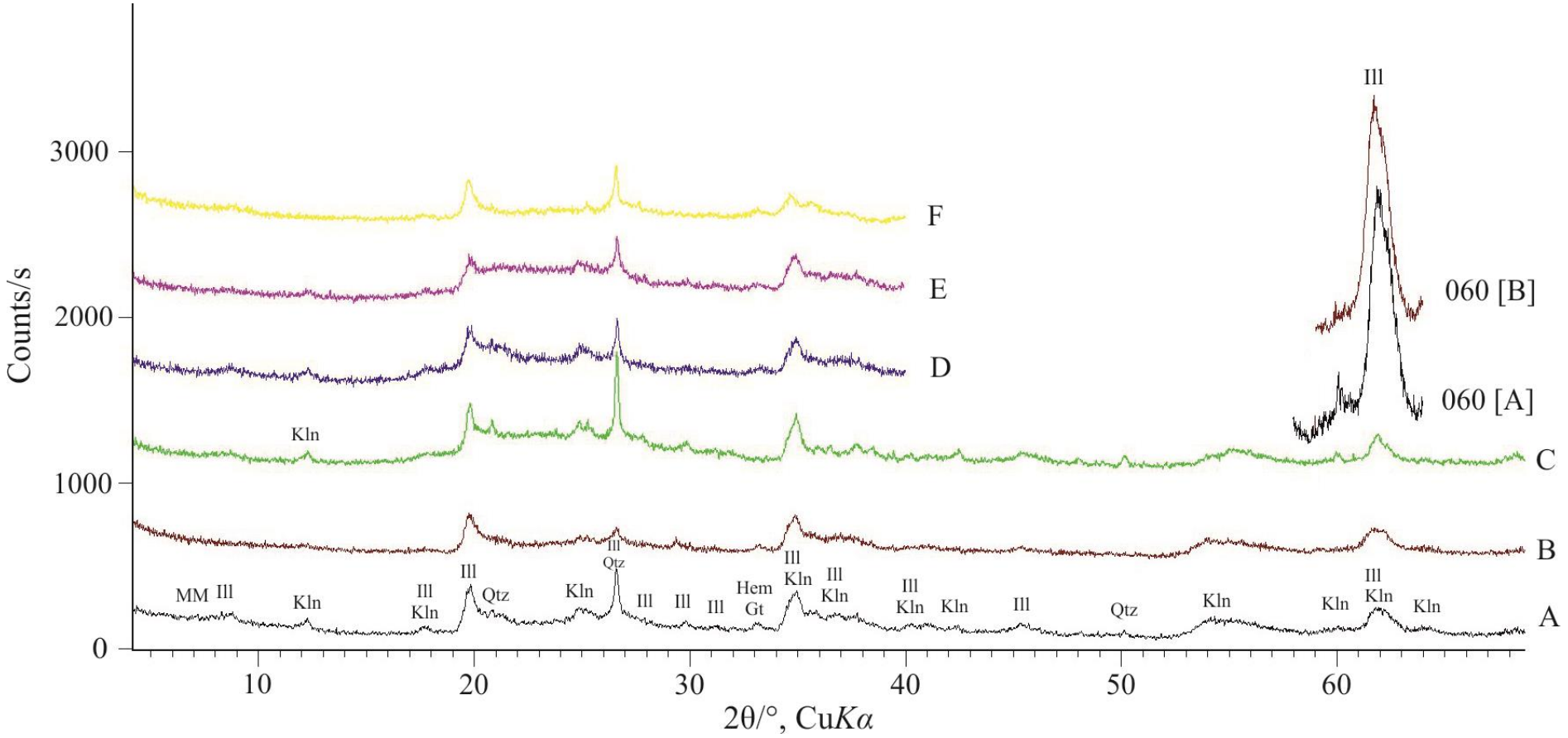
Tablica 6-9. Rezultati semikvantitativne analize mineralnog sastava frakcije < 1 μm u težinskim postocima, pri čemu + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - da mineral nije utvrđen u uzorku, ? – prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, x – neidentificirani mineral, MM - mješanoslojni minerali, a 14 Å - filosilikate

Uzorak	Halit	Kalcit	Mg kalcit	Aragonit	Kvarc	Plagioklas	Goethit	Hematit	X	Ilitični materijal	Kaolinski minerali	14 Å	MM	Organska materija
5252	-	-	-	-	-	-	+ Hem i/ili Gt		-	+++	++	?	++	+
5244	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+++	++	?	+++	+/++
5245	-	25	10	30	?	-	-	-	-	+/++	?	-	-	+



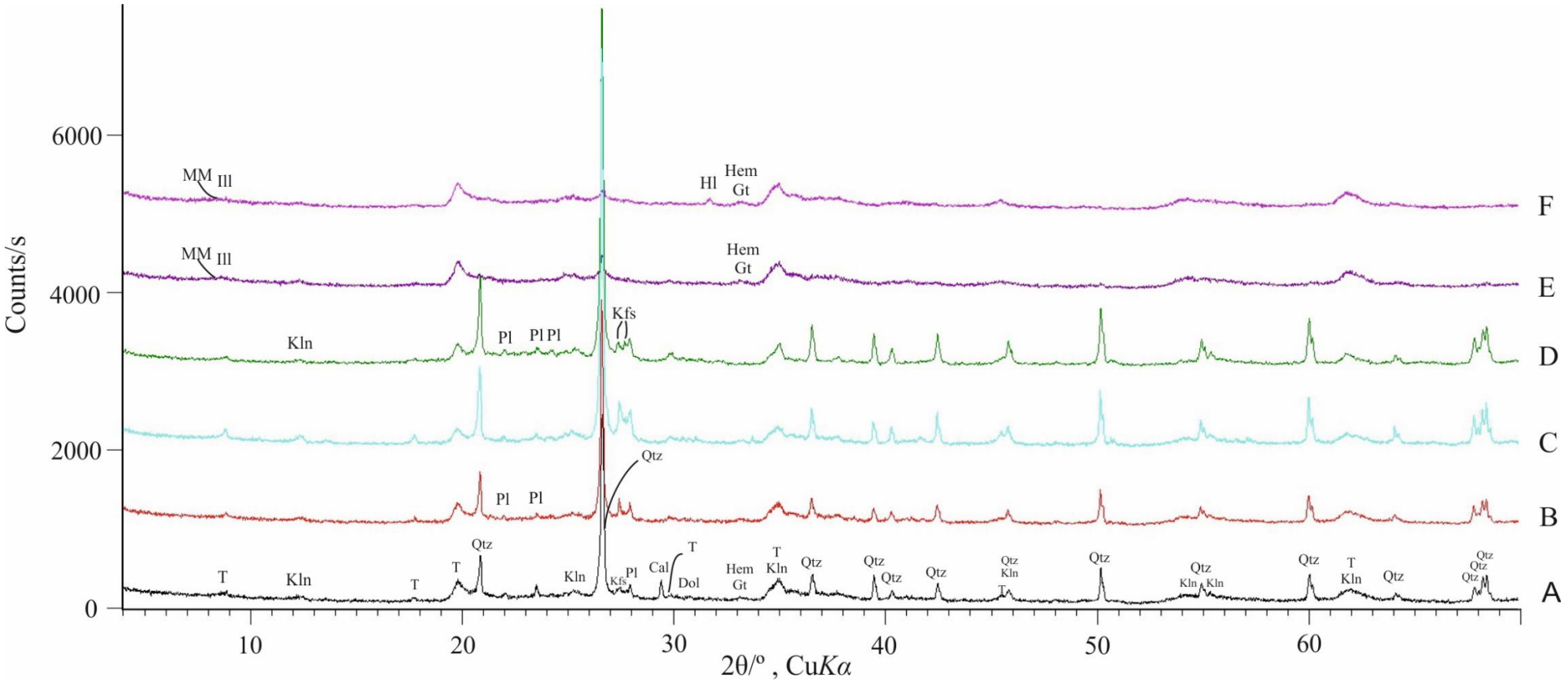
Slika 6-24. Prikaz difrakcijskih slika uzorka smeđeg tla na vapnencu (5252)

A – difrakcijska slika originalnog uzorka
B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon uklanjanja organske materije 30 % -tnim vodikovim peroksidom
C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 18 %-tnoj 1:1 klorovodičnoj kiselini
D – difrakcijska slika uzorka frakcije < 2 µm
E – difrakcijska slika uzorka frakcije < 1 µm
Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Kfs – kalijski feldspati, Pl – plagioklasi, Gt – getit, Hem – hematit, Amp – amfiboli, MM – mješanoslojni minerali, Ill – illitični materijal



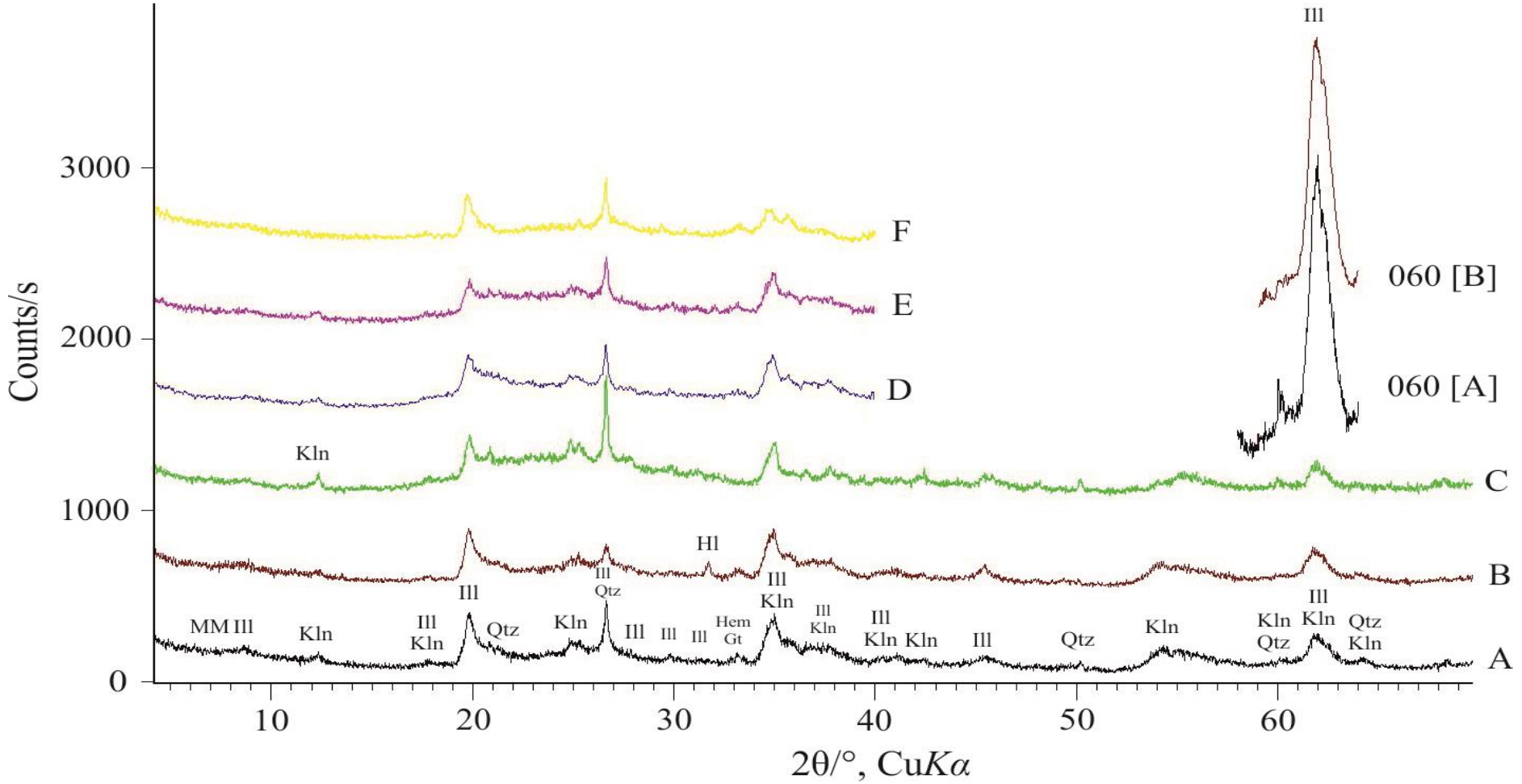
Slika 6-25. Prikaz difrakcijskih slika uzorka smeđeg tla na vapnencu (5252)

A – difrakcijska slika uzorka frakcije < 2 µm te pripadajuća difrakcijska linija refleksa 060 [A]
B – difrakcijska slika uzorka frakcije < 1 µm te pripadajuća difrakcijska linija refleksa 060 [B]
C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon otapanja u HCl-u (1:1)
D – difrakcijska slika tretiranog uzorka glicerinom
E – difrakcijska slika tretiranog uzorka etilenglikolom
F – difrakcijska slika tretiranog uzorka žarenjem na dva sata na 650°C
Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – getit, Hem – hematit, MM – mješanoslojni minerali, Ill – illitični materijal



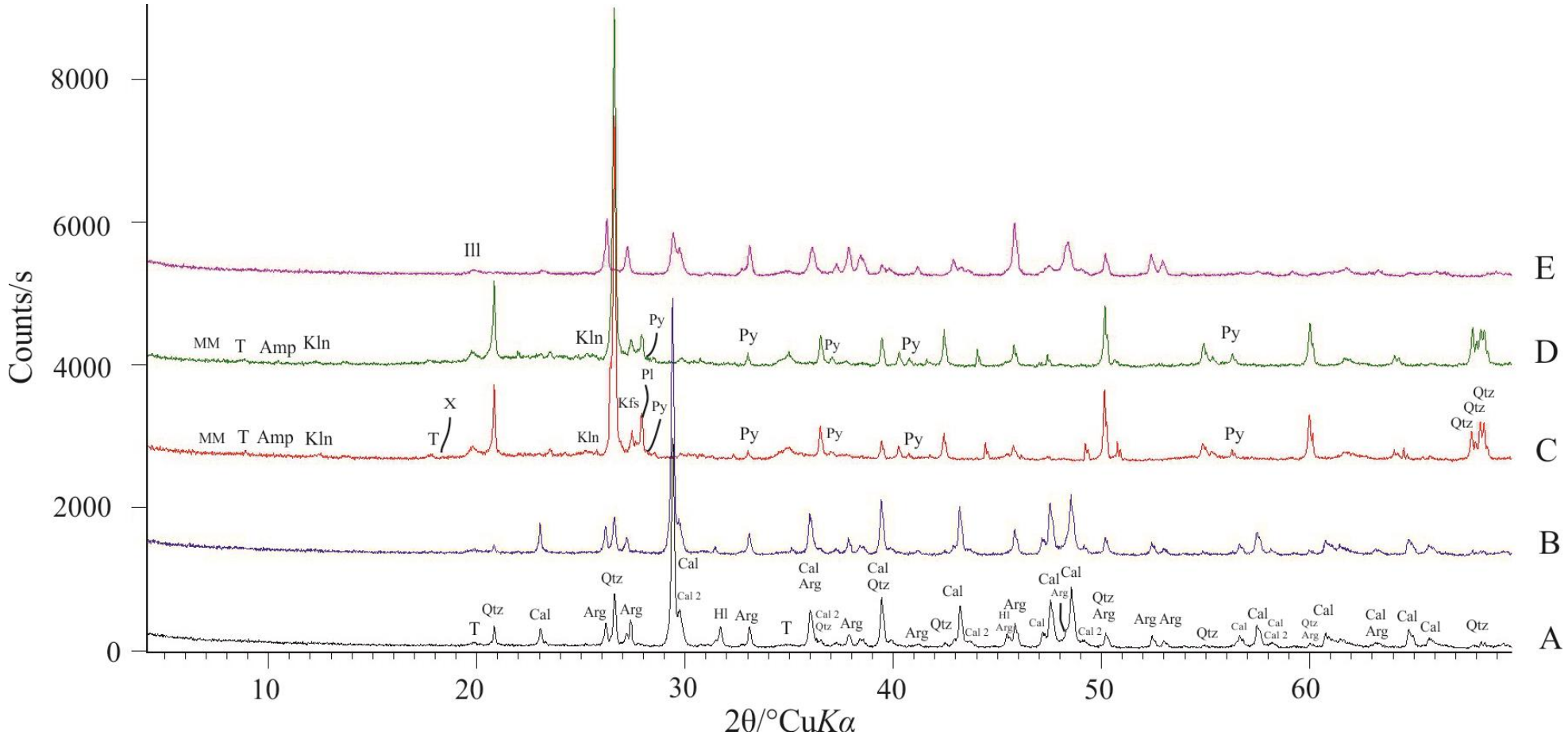
Slika 6-26. Prikaz difrakcijskih slika uzorka koluvija (5244)

A – difrakcijska slika originalnog uzorka
B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon uklanjanja karbonata pH 4.5 NaHAc/Ac pufera
C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon uklanjanja organske materije 30% -tnim vodikovim peroksidom
D – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u HCl-u (1:1)
E – difrakcijska slika uzorka frakcije < 2 μm
F – difrakcijska slika uzorka frakcije < 1 μm
Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Cal – kalcit, Dol – dolomit, Kfs – kalijski feldspati, Pl – plagioklasi, Gt – getit, Hem – hematit, MM – mješanoslojni minerali, Ill – illitični materijal, Hl - halit



Slika 6-27. Prikaz difrakcijskih slika uzorka koluvija (5244)

A – difrakcijska slika uzorka frakcije < 2 μm te pripadajuća difrakcijska linija refleksa 060 [A]
B – difrakcijska slika uzorka frakcije < 1 μm te pripadajuća difrakcijska linija refleksa 060 [B]
C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon otapanja u HCl-u (1:1)
D – difrakcijska slika tretiranog uzorka glicerinom
E – difrakcijska slika tretiranog uzorka etilenglikolom
F – difrakcijska slika tretiranog uzorka žarenjem na dva sata na 650°C
Tumač kratica: Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Gt – getit, Hem – hematit, MM – mješanoslojni minerali glina (nepravilno interstratificirani), Ill – illitični materijal, Hl – halit



Slika 6-28. Prikaz difrakcijskih slika uzorka sedimenta (5245)

A – difrakcijska slika originalnog uzorka
B – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon otapanja u destiliranoj vodi
C – difrakcijska slika neotopljenog ostatka nakon uklanjanja karbonata pH 4.5 NaHAc/Ac pufera
D – difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u HCl-u (1:1)
E – difrakcijska slika uzorka frakcije < 1 μm
Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Qtz - kvarc, Cal – kalcit, Kfs – kalijski feldspati, Pl – plagioklasi, Gt – getit, Hem – hematit, MM – mješanoslojni minerali, Ill – illitični materijal, Hl - halit

Na temelju difrakcijskih slika uzoraka (< 2mm) smeđeg tla na vapnencu i koluvija, semikvantitativnom odredbom je utvrđen dominantan udio tinjčastih minerala te znatan udio mješanoslojnih minerala, kaolinskih minerala te kvarca u oba uzorka. Pod tinjčastim mineralima se smatraju illitični materijali (illit, mješanoslojni illit-smektit) s prisustvom ili nedostatkom muskovita, a pod mješanoslojnim mineralima, nepravilno interstratificirani minerali glina s nepoznatnom odredbom minerala. U uzorku sedimenta je također utvrđena prisutnost tinjčastih i kaolinskih minerala, te nepravilno interstratificiranih minerala glina i kvarca, s malim udjelom. Od željeznih oksida u tlima su uočene difrakcijske linije hematita i goethita, dok se u uzorku sedimenta sa sigurnošću ne mogu utvrditi. U sva tri uzorka je utvrđen mali udio plagioklasa, kalijskih feldspata te organske materije. Prisustvo malog udjela amfibola je utvrđen samo u uzorcima smeđeg tla na vapnencu te u uzorku sedimenta, dok je mali udio halita utvrđen samo u uzorku sedimenta. Od karbonatnih minerala utvrđeni su kalcit, Mg kalcit (kalcit 2), aragonit te dolomit. U uzorku smeđeg tla na vapnencu Mg kalcit, aragonit te dolomit nisu prisutni, dok se prisutnost kalcita sa sigurnošću nije mogao utvrditi. U uzorku koluvija se utvrdila prisutnost malog udjela kalcita i dolomita, dok su u uzorku sedimenta utvrđeni svi navedeni karbonatni minerali izuzev dolomita. Kalcit je u sedimentu dominantna mineralna faza, nakon koje slijedi aragonit te magnezijski kalcit. Ono po čemu se još sediment uvelike razlikuje od uzoraka tla je prisutnost pirita te neidentificiranog minerala koji se zbog preniskih i neizraženih linija nije mogao sa sigurnošću indentificirati. Prema poziciji difrakcijskih linija neidentificiranog minerala može se pretpostaviti da se radi o mineralima iz niza spinela kao npr. magnetit, gibbsit.

Otapanje originalnog uzorka sedimenta veličina čestice < 2 mm u destiliranoj vodi se provodilo zbog sumnje u prisutnost difrakcijskih linija halita na njegovim difrakcijskim slikama. Ispostavilo se da je sumnja itekako bila korektna, što se može uočiti usporedbom difrakcijskih slika originalnog uzorka te uzorka nakon otapanja u destiliranoj vodi gdje difrakcijskih linija halita nema. Uzorak sedimenta veličine čestice < 1 μm se također otapao u destiliranoj pri čemu je zabilježen udio halita bio oko 30 %, što je daleko veći udio nasprem udjela halita prisutnog u većoj dimenziji veličine čestice.

Kako se u uzorcima 5244 i 5245 uočila prisutnost karbonata, odlučilo se ukloniti karbonate kako bi uklonili njihove difrakcijske linije koje se poklapaju s ostalim mineralima u uzorcima te tako dobili bolji uvid u sam mineralni sastav polimineralnog uzorka.

Nakon otapanja karbonata, na difrakcijskoj su slici uzorka koluvija i sedimenta uklonjene difrakcijske linije karbonata pri čemu su oni ustvari i potvrđeni na originalnom uzorku. Ono po čemu se difrakcijska slika uzorka koluvija nakon otapanja karbonata razlikuje od originalnog uzorka prije tretiranja, osim što su uklonjene difrakcijske linije kalcita i dolomita, jest povećanje intenziteta i oštrine difrakcijskih linija tinjčastih minerala te kalijskih feldspata i plagioklasa. U uzorku sedimenta se analizom difrakcijskih slika osim povećanja intenziteta pojedinih difrakcijskih maksimuma tinjčastih minerala, kalijskih feldspata, plagioklasa, kaolinskih minerala te kvarca, uočava prisutnost novih difrakcijskih linija koje odgovaraju amfibolima, mješanoslojnim mineralima te piritu. Također, uočena je i difrakcijska linija neidentificiranog minerala koja po poziciji može pripadati mineralima iz niza spinela (kao npr. magnetit, gibbsit), no to se sa sigurnošću nije moglo utvrditi.

Kako se u svim uzorcima uočila prisutnost organske materije u vidu povišene osnovne linije te širokih difrakcijskih linija, neophodno ju je bilo ukloniti iz uzoraka. Treba napomenuti da se temelju rezultata određivanja udjela organskog ugljika (TOC) nakon tretiranja uzoraka 5252 i 5244 NaOCl-om te vodikovim peroksidom, može zaključiti da se tretman vodikovim peroksidom ispostavio nešto boljim, zbog čega se nadalje vršilo snimanje rendgnenske difkracije na prahu nakon tretiranja vodikovim peroksidom. Tako se nakon uklanjanja organske materije 30%-tnim vodikovim peroksidom te ponovnim snimanjem uzoraka uočilo da su difrakcijski maksimumi oštriji te većeg intenziteta.

Tretiranje uzoraka HCl-om omjera 1:1 kiseline i destilirane vode se vršilo na svim uzorcima veličine čestice <2 mm te na uzorcima 5252 i 5244 na frakciji < 2 μm.

Otapanje u klorovodičnoj kiselini (1:1 HCl) se radi iz razloga kako bi mogli uočiti prisutnost klorita i/ili kaolinita u uzorcima te kako bi uklonili Fe okside. Klorit i kaolinit su mineralne faze koje imaju različite strukture i uvjete postanka, ali često dolaze zajedno u uzorcima te zadaju poteškoće pri njihovom utvrđivanju. Teško razlikovanje njihovih difrakcijskih linija je posljedica njihovog preklapanja, odnosno druga difrakcijska linija klorita je na istoj poziciji kao prva difrakcijska linija kaolinita. Iz toga razloga se upotrebljava HCl kiselina koja u potpunosti uklanja Fe klorit (ne i Mg klorit), te na temelju toga, u slučaju da je prisutan u uzorku, doći će do smanjenja difrakcijske linije na poziciji 7 Å. Povećanje intenziteta linije na 7 Å znači da dominantno imamo kaolinit, što je slučaj kod sva tri uzorka < 2 mm, te kod uzoraka (5252 i 5244) frakcije < 2 μm. Kako je boja

uzoraka tla veličina čestica < 2 mm i < 2 μm indicirala na Fe okside i hidrokside hematit i goethit, pretpostavka njihovog prisustva se ispostavila točnom jer su njihove difrakcijske linije na difrakcijskim slikama uzoraka tla nakon tretiranja 1:1 HCl, nestale. Također, pošto se frakcija < 1 μm izvlačila pipetnom metodom iz uzoraka frakcije < 2 μm, difrakcijske linije hematita i goethita u uzorcima tla su prihvaćene bez dokazivanja tretiranjem HCl-om.

Nakon izvlačenja frakcije < 2 μm iz zasebne odvage originalnog uzorka < 2 mm, na difrakcijskim se slikama uzoraka 5252 i 5244 uočilo se par promjena u odnosu na originalni uzorak < 2 mm. U oba uzorka tla u frakciji < 2 μm nisu utvrđeni amfiboli, kalijski feldspati te karbonati. U uzorku smeđeg tla na vapnencu se još nisu utvrdile difrakcijske linije plagioklasa, dok u uzorku koluvija njihova prisutnost nije sa sigurnošću utvrđena.

Već u uvodnom dijelu napomenute metode tretiranja glicerinom, etilenglikolom i žarenjem su se provodile na uzorcima frakcije < 2 μm.

Tretiranjem uzoraka glicerinom 14 Å minerali grupe smektita ekspandiraju pri čemu dolazi do pomicanja njihovog difrakcijskog maksimuma na manje kuteve theta (2θ/°, Cu$K\alpha$). 14 Å vermikuliti ne reagiraju s glicerinom te njihova prva difrakcijska linija ostaje na 14 Å. Kloriti i kaoliniti također ne reagiraju te prva difrakcijska linija klorita ostaje na 14 Å,a druga na 7 Å, dok prva difrakcijska linija kaolinita ostaje na 7 Å.

Tretiranjem etilenglikolom svi smektiti i vermikuliti ekspandiraju, dok to kod klorita i kaolinita nije slučaj. Na temelju usporedbe difrakcijskih slika nakon tretiranja glicerinom i etilenglikolom moguće je razlikovat vermikulite od smektita.

Kako se u uzorcima svih snimljenih frakcija tla sa sigurnošću nije moglo utvrditi postoje li 14 Å minerali glina, mogla se utvrditi prisutnost mješanoslojnih minerala. Mješanoslojni ili interstatificirani minerali glina su minerali u kojima dolazi do izmjenjivanja paketa raznih minerala glina u smjeru okomice na (001) zbog vrlo sličnih dimenzija duž a i b osi. To izmjenjivanje može biti pravilno ili nepravilno, te je u većini slučajeva posljedica transformacije minerala, a može nastati u različitim uvjetima (površinsko trošenje, dijageneza, hidrotermalno trošenje). Kod pravilnog izmjenjivanja se zapravo radi o novim mineralima npr. corrensit (interstratifikacija trioktaedarskog klorita i trioktaedarskog smektita) gdje je tip nizanja paketa (slojeva) takav da postoji pravilnost odnosno da je

njihova periodičnost potpuno jasna. Kod nepravilnog izmjenjivanja takav tip nizanja paketa (slojeva) će biti nepravilan, odnosno imat ćemo neuređene strukture mješanoslojnih minerala glina kao npr. neuređene strukture ilit-smektita, klorit-smektita, kaolinit-smektita.

Na difrakcijskim slikama se pravilno interstatificirane stukture određuju temeljem 001 baznih refleksa koji odgovaraju sumi njihovih međumrežnih razmaka, dok se kod nepravilno interstatificiranih struktura 001 bazni refleks nalazi na pozicijama između 001 baznih refleksa individualnih mineralnih komponenta.

U uzorcima tla svih frakcija je utvđena prisutnost interstratificiranih minerala glina, dok je njihova prisutnost kod sedimenta prisutna samo u uzorcima < 2 mm. Ono što se sa sigurnošću moglo utvrditi jest da su mješanoslojni minerali glina nepravilno interstratificirani i to na temelju pozicija njihovih difrakcijskih linija koje ne odgovaraju sumi njihovih međumrežnih razmaka.

Osim tretiranja uzoraka 1:1 HCl-om, temeljem analize difkracijskih slika tretiranja uzoraka smeđeg tla na vapnencu i koluvija frakcije < 2 µm, žarenjem uzoraka na 650°C se također potvrdila prisutnost kaolinskih minerala, najvjerojatnije kaolinita jer je nakon žarenja prva difrakcijska linija kaolinita na difrakcijskim slikama nestala.

Usporedbom difrakcijskih slika frakcija < 2 µm i < 1 µm smeđeg tla na vapnencu uočava se jedina razlika, a to je nedostatak kvarca u frakciji < 1 µm, dok se kod uzorka koluvija, osim neutvrđenog kvarca uočava pojava halita. Što se tiče sedimenta, usporedbom njegovih difrakcijskih slika uzorka < 2 mm i < 1 µm, u frakciji < 1 µm se može zapaziti nedostatak difrakcijskih linija halita, kalijskih feldspata, amfibola, plagioklasa, dok se kaolinit i kvarc ne mogu sa sigurnošću utvrditi. Ono što se još razlikuje od originalnog uzorka < 2 mm u frakciji < 1 µm jest veći udio aragonita u odnosu na kalcit.

Na temelju difrakcijskih linija refleksa 060 frakcija < 2 µm i < 1 µm može se zaključiti da u uzorcima 5252 i 5244 prevladavaju dioktaedrijski minerali glina, što bi značilo da je u središtu oktaedra minerala glina dominantno trovalentni kation.

7. DISKUSIJA

Prirodna boja tala i sedimenata karakterističan je morfološki znak i indikator mnogih kemijskih i mineraloških sastava. Uvijek je služila kao jedan od kriterija za klasifikaciju tla. Tako se u sistematici tla mogu naći razni tipovi crnica, crvenica, smeđih, sivih i drugih tala. Boja često ukazuje kakvi minerali prevladavaju u uzorku ili što općenito može sadržavati tlo s obzirom na svoju lokaciju, genezu uzoraka i na procese alteracije ili izmjene. U pedosferi se rijetko pojavljuju čiste boje, većinom su pomiješane i tvore razne nijanse. Osnovne boje su crna, siva, smeđa, crvena i žuta. Organska tvar daje uzorku tamnosivo i tamnosmeđe do crno obojenje, ovisno o stupnju njihove humifikacije. Oksidi i hidroksidi željeza upućuju na crvenu, smeđu i žutu boju, ovisno o stupnju njihove hidratizacije. Tako crvena boja može ukazivati na hematit, ferihidrit, švertmanit, smeđa na goethit, dok žuta boja može ukazivati na lepidokrokit. Manganski oksidi i hidroksidi, imaju jače izraženi pigmentirajući efekt od Fe oksida i hidroksida, pa kada su u tlu/stijeni prisutna oba konstituenta, crna boja Mn oksida i hidroksida ima tendenciju prekrivanja boje Fe oksida i hidroksida (Sumner, 2000). Bijela do svijetlosiva boja uzoraka može upućivati na kvarc, aluminijev hidroksid, kaolinit i druge minerale glina te na kalcijev karbonat.

Boja prikupljenih uzoraka tala u ovom radu je upućivala na Fe okside i hidrokside, a svijetlo smeđe siva boja uzorkovanog sedimenta s dna Velikog jezera na dominantno karbonatni sastav, što je kasnije i potvrđeno drugim laboratorijskim metodama.

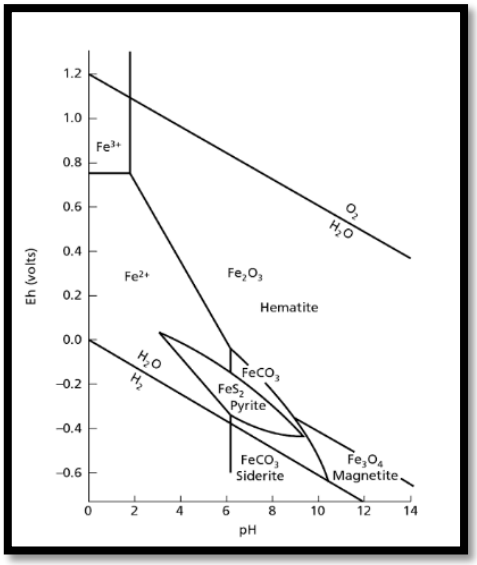
Pored sadržaja obojenih tvari boja zavisi i od drugih čimbenika kao npr. vlažnost. Vlažni uzorci imaju redovito tamniju boju od suhih što je vjerojatno razlog razlike boje određene terenskom i laboratorijskom subjektivnom medotom određivanja boje pomoću Munsell tablica (Tablica 7-1.).

Tablica 7-1. Usporedba terenski i laboratorijski određenih boja prema Munsell-u

Oznaka uzorka	Laboratorijski broj	Boja po Munsellu (terensko)	Boja po Munsellu (laboratorijsko)
VJ-1A	5252	2,5 YR 3/4 tamno crvena	2,5 YR 4/4 crveno smeđa
VJ-1B	5244	2,5 YR 3/4 tamno crvena	10 YR 4/4 smeđa
VJ-1C	5245	7,5 YR 5/1 smeđe siva	2,5 Y 6/2 svijetlo smeđe siva

Nadalje, na temelju boje moguće je uočiti prisutnost ili odsutnost obojenih iona u otopini. Nakon uklanjanja organske materije pomoću natrijevog hipoklorita (NaOCl-a), filtrati uzoraka su uslijed ispiranja poprimili različita obojenja (Slika 5-9., Poglavlje 5.2.8.). Filtrati uzoraka tala su poprimili rozu boju, dok je filtrat sedimenta poprimio žućkasto obojenje. Prema Rudolphu i Irmeru (2013) rozo obojenje otopine ukazuje na prisutnost Mn^{2+} iona, a istraživanja Siregar i sur. (2005) navode da je od primjene natrijevog hipoklorita zabilježeno i otapanje Mn oksida i oksihidroksida te sulfidnih minerala. Temeljem navedenog, rozo obojenje filtrata oba uzorka tla je vjerojatno posljedica otapanja Mn oksida i oksihidroksida u uzorcima što se dodatno može potkrijepiti rezultatom sekvencijske ekstrakcijske analize gdje je najveća koncentracija Mn vezana za oksidativnu frakciju (Slika 7-11., Poglavlje 6.7.).

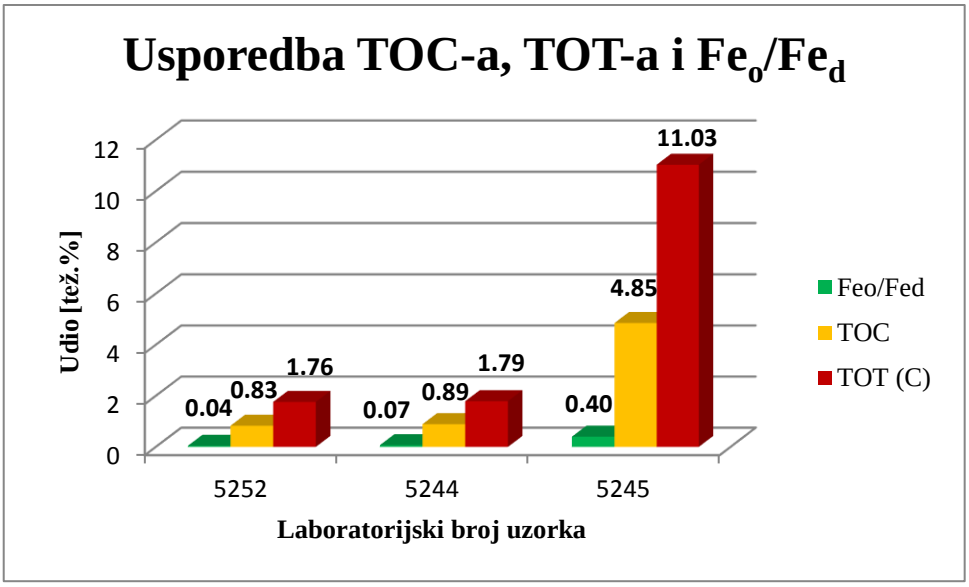
Željezni oksidi su spojevi Fe i O i/ili OH. U većini spojeva (kao npr. u hematitu, goethitu, ferihidritu, lepidokrokitu, švertmanitu) željezo je u trovalentnom stanju (Fe^{3+}), dok tri spoja FeO, $Fe(OH)_2$ i $(Fe^{2+}Fe^{3+})_3O_4$ sadrže dvovalentno željezo (Fe^{2+}) (Žic, 2011). Fe^{3+} ioni otopinama daju žućkasto obojenje. Izlaganjem željeza oksidativnim uvjetima, Fe^{2+} koji se najčešće pojavljuje, oksidira u Fe^{3+} koji odmah hidrolizira i formira teško topive Fe (III) okside. Željezo (III) oksid dobro tvori koloidne suspenzije stabilne u prisutnosti organske tvari. Ono može biti transportirano procesima adsorpcije na organskoj tvari, a na sličan način može biti nošeno mineralima glina, bilo kao dio njihove strukture, ili što je od veće važnosti, kao tanka oksidna ovojnica na njihovoj površini. Pod određenim Eh-pH uvjetima željezo može biti oslobođeno iz glina i organske tvari te se iznova izlučiti tvoreći nove minerale. Promjene oksidacijskog stanja željeza ovise o promjenama Eh i pH uvjeta u okolišu (Tucker, 2001) (Slika 7-1.).



Slika 7-1. Eh-pH dijagram s poljima stabilnosti dvovalentnog i trovalentnog željeza, hematita, siderita, pirita i magnetita (Tucker, 2001)

Vrijednost pH uzorkovanog sedimenta mjerenog u laboratorijskim uvjetima iznosi 8,1 što predstavlja blago bazični (alkalni) okoliš. Natrijev hipoklorit (NaOCl) stvara prilično alkalno okruženje za mineralnu fazu, s pH ~9,5. Fe^{3+} ion je stabilniji u oksidativnijim i bazičnijim uvjetima, a Fe^{2+} u reduktivnijim i kiselijim uvjetima. Na temelju navedenog može se pretpostaviti da je željezo vezano za organsku materiju u vidu prevlaka željeznih oksida te da je nakon tretiranja uzorka NaOCl-om radi uklanjanja organske materije oslobođeno rezultirajući tako žućkasto obojenje filtrata uzorka sedimenta. Nadalje, s obzirom da je kod primjene natrijevog hipoklorita zabilježeno otapanje Mn oksida i hidroksida kako i sulfidnih minerala (Siregar i sur., 2005) te kako se natrijev hipoklorit pokazao najmanje agresivnim za filosilikate i karbonate (Ivanić, 2015) postoji mogućnost da je došlo do oksidacijskog otapanja pirita (FeS_2) koji je rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđen u sedimentu. Prema tome, uzimajući u obzir neagresivno djelovanje na filosilikate natrijevog hipoklorita, sekvencijska ekstrakcijska analiza odnosno druga frakcija po zastupljenosti željeza ide u prilog pretpostavci da je Fe^{3+} iz filtrata sedimenta vezano za organsku materiju i sulfide (Slika 6-10., Poglavlje 6-7.).

Atomskom apsorpcijskom analizom su nakon tretmana uzoraka DCB i OKS metodom određeni udjeli dobrokristaliziranih i slabokristaliziranih Fe i Mn oksida i hidroksida. Rezultati su pokazali da su svi uzorci obilniji dobrokristaliziranim Fe oksidima i hidroksidima, dok su uzorci tla obilniji slabokristaliziranim, a uzorak sedimenta dobrokristaliziranim Mn oksidima i hidroksidima. Dobivenim omjerima Fe_o/Fe_d uočena je tedencija povećanja udjela kroz uzorke, od uzorka smeđeg tla na vapnencu prikupljenog s najvišeg predjela, preko koluvija do uzorka sedimenta Velikog jezera. Kako je poznato da organska materija u tlu usporava kristalizaciju Fe oksida (Schwertmann i Fanning, 1976) tako se povećanje omjera Fe_o/Fe_d kroz uzorke može pripisati povećanju udjela organskog ugljika (TOC) pa tako i udjela ukupnog ugljika (TOT) (Slika 7-2.).



Slika 7-2. Prikaz usporedbe omjera Fe_o/Fe_d, udjela organskog ugljika i udjela ukupnog anorganskog i organskog ugljika kroz uzorke

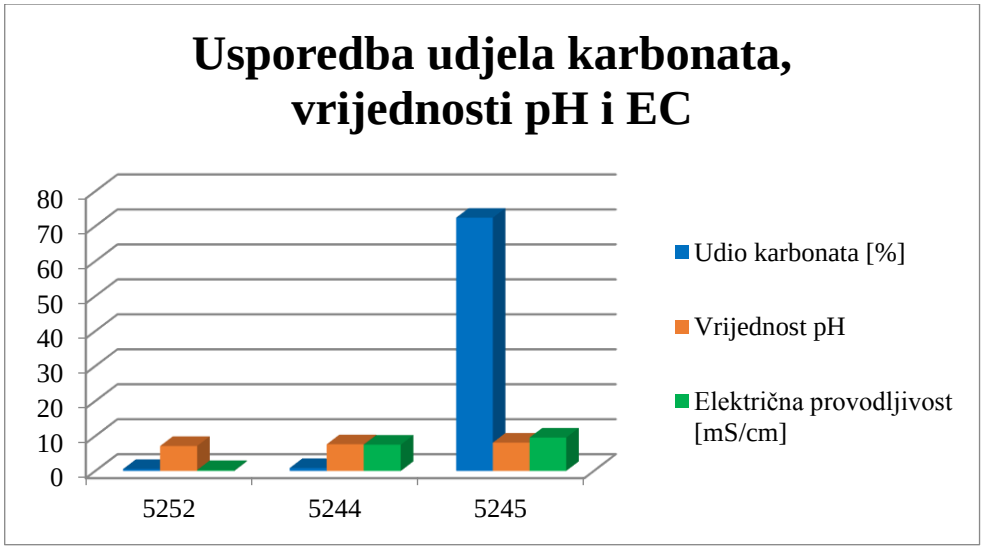
Stonehouse i Arnaud (1970) predložili su omjer željeza otopljenog u oksalatu i u ditionit-citrat-bikarbonatu (Fe_o/Fe_d) kao kriterij za razlikovanje loše i dobro dreniranih tla. Tako se tla sa omjerom $Fe_o/Fe_d < 0,35$ smatraju dobro dreniranim što je i jedna od glavnih karakteristika reda terestičkih tala u koji spadaju oba uzorkovana tla (Slika 7-2.).

U mnogim mediteranskim tlima, pa tako i u uzorkovanim tlima na području Velikog jezera, omjer Fe_o/Fe_d je < 0,2 (Singer, 1978; Torrent i sur., 1980; Ryan i sur., 1985), najvjerojatnije zbog toga što u suhim tlima ferihidrit (slabokristalizni Fe oksihidroksid) u uvjetima trošenja brzo prelazi u dobrokristalizirane Fe okside (Schwertmann, 1985). Navedeno odgovara dobivenim udjelima dobrokristaliziranih Fe oksida i hidroksida nakon

tretiranja uzoraka DCB-om (Slika 6-6., Poglavlje 6-6.) gdje je najviši njihov udio zabilježen u smeđem tlu na vapnencu, te rezultatima omjera Fe_d/Fe_t koji ukazuju da je u istom navedenom uzorku prisutno najintenzivnije trošenje (Slika 6-9., Poglavlje 6-6.).

Također, uslijed omjera dobrokristaliziranih Fe oksida (Fe_d) i ukupnog Fe (Fe_t), gdje najveći omjer (0,6 tež. %) pripada smeđem tlu na vapnencu, dok je nešto manji omjer zabilježen u uzorku koluvija (0,54 tež. %), a najmanji u uzorku sedimenta (0,29 tež. %) se može zaključiti da se dobar udio Fe u uzorcima smeđeg tla na vapnencu i koluviju nalazi u formi Fe oksida i hidroksida, dok se viši udio Fe u uzorku sedimenta nalazi u drugim mineralnim fazama koje mogu sadržavati željezo. Navedeno potvrđuje i rendgenska difrakcijska analiza kojom se u uzorcima tla utvrdila prisutnost hematita i goethita, dok se u uzorku sedimenta utvrdila prisutnost pirita (FeS_2), a prisutnost navedenih oksida se nije mogla sa sigurnošću utvrditi. Ukoliko se navedeno usporedi sa sekvencijskom ekstrakcijskom analizom uočava se da je u uzorcima tla dobar udio Fe vezan za oksidativnu frakciju, dok je u uzorku sedimenta taj udio manji (Slika 6-10., Poglavlje 6.7.).

Tendencija povećanja sadržaja karbonata, pa tako i vrijednosti pH i električne provodljivosti uzorka smeđeg tla preko koluvija do sedimenta prikupljenog s dna Velikog jezera u neposrednoj blizini (5252 < 5244 < 5245) također prate tendenciju povećanja omjera Fe_o/Fe_d te udjela organskog ugljika i ukupnog ugljika (Slika7-3.).



Slika 7-3. Usporedba udjela karbonata, vrijednosti pH te električne provodljivosti kroz uzorke

Smeđe plitko tlo na vapnencu prikupljeno s lokacije iznad ceste odnosno iznad matičnog supstrata kojeg čini kredni vapnenac sadrži 0,564 % karbonata određeno metodom kalcimetrije, a metodom rendgenske difrakcije na prahu odnosno analizom difrakcijske slike se nije sa sigurnošću mogao utvrditi (Tablica 6-6., Slika 6-24., Poglavlje 6-10.). Ovaj rezultat se može pripisati kemijskom trošenju matičnog supstrata odnosno otapanju karbonata prilikom čega se stvara rezidualni kambični horizont s nakupinom neotopljivog ostatka zaostalim nakon njihova otapanja što znači da mineralna komponenta tla koja ulazi u pedogenezu ne sadrži karbonate, već se oni oborinskom vodom ispiru u niže predjele (Husnjak, 2014). Što se tiče vrijednosti pH i električne provodljivosti pa tako i saliniteta, smeđe plitko tlo na vapnencu je blago bazično neslano tlo pH vrijednosti 7,15, električne provodljivosti od 256 µS/cm što su ujedno i najniže vrijednosti od sva tri uzorkovana uzorka.

Uzorak koluvija koji je prikupljen s područja ispod uzorka smeđeg tla pokazuje nešto viši sadržaj karbonata. Razlog tome je postanak koluvija vezan za spiranje materijala, u ovom slučaju s viših predjela odakle je uzorkovan prethodni uzorak, na padinama i njihovim nakupljanjem na zaravnjenijim dijelovima terena. Određen sadržaj karbonata koluvija iznosi 0,846%, dok metodom rendgenske difrakcijske analize uzorka < 2 mm iznosi 2 tež. % što se odnosi na kalcit i dolomit, dok u frakcijama < 2 i < 1 µm nisu utvrđeni (Tablica 6.6., Slika 6-26., Poglavlje 6-10.). Vrijednosti pH i električne provodljivosti, pa tako i saliniteta su više u odnosu na prethodni uzorak. Koluvij je blago bazično tlo pH vrijednosti 7,64, električne provodljivosti od 7 513 µS/cm, odnosno na temelju saliniteta umjereno zaslanjeno tlo.

Budući da se koluvij nalazi u doticaju sa samim jezerom gdje se uz dominantni proces akumulacije erozijskog materijala i formiranje koluvijalnog nanosa, javlja i povremeno plavljenje morskom vodom Velikog jezera te formiranje fluvijalnoga nanosa, uzorak koluvija se može determinirati prema Husnjaku (2014) uz podtip karbonatni koluvij i kao podtip: koluvij u kontaktnoj zoni koluvijalnih i fluvijalnih procesa. Upravo zbog navedenog razloga, natapanje koluvija zaslanjenom vodom Velikog jezera je vjerojatno jedan od glavnih izvora soli u tlu, odnosno jedan od razloga drastično veće električne provodljivosti u odnosu na prethodni uzorak smeđeg tla na vapnencu. Drugi razlog povećane koncentracije soli koluvija je vjerojatno donos otopljenih soli protjecanjem oborinskih voda iz višeg područja, gdje je prikupljen uzorak smeđeg tla na vapnencu. Navedeno se može potkrijepiti utvrđivanjem halita u uzorku frakcije < 1 µm rendgenskom

difrakcijskom analizom (Tablica 6-8., Slika 6-26., Poglavlje 6-10.) te geokemijskim omjerima salinizacije (K+Na)/Al i ispiranja odnosno gubitka baza (ΣBaza/Ti) na temelju kojih je zabilježen veći stupanj salinizacije u uzorku koluvija te veće trošenje i ispiranje baza (Ca, Mg, Na, K) u smeđem tlu na vapnencu prikupljenog iznad ovog tla (Slika 6-18. i 6-20., Poglavlje 6-8.).

Uzorak sedimenta s dna Velikog jezera uzorkovan u neposrednoj blizini prethodnog uzorka koluvija sadrži najveći udio karbonata u odnosu na prethodna dva uzorka tla. Određen sadržaj karbonata iznosi 71,44 %. Semikvantitativni težinski udio uzorka < 2 mm dobiven metodom rendgenske difrakcije na prahu iznosi 72 tež.% pri čemu na mineral kalcit otpada 44 tež.%, na Mg kalcit 6 tež.%, a na aragonit 22 tež.% (Tablica 6-6., Slika 6-26., Poglavlje 6-10.), dok je u frakciji < 1 μm utvrđen dominantan udio aragonita u odnosu na kalcite (Tablica 6-9., Slika 6-26., Poglavlje 6-10.). Osim mineraloške odredbe karbonata, rendgenskom difrakcijskom analizom je u uzorku sedimenta < 2 mm uočena i manja prisutnost halita (3 %) dok je u frakciji < 1 μm taj udio bio znatniji (oko 30 tež.%) što zajedno ide u prilog veće vrijednosti električne provodljivosti koja u sedimentu iznosi 9 550 μS/cm. Veća električna provodljivost sedimenta je posljedica prisutnosti morske vode, ali i utjecaja oborinskih voda prilikom kojih soli prelaze u otopinu koja se s viših područja, odakle su uzeti uzorci tla, procjeđuje prema jezeru. Procjeđivanje odnosno ispiranje soli (baza) se može potkrijepiti geokemijskim omjerima namjenjenim za tla koji ukazuju na ispiranje, odnosno na povećanje baza uslijed njihovog ispiranja u smjeru Velikog jezera, kao i geokemijskim omjerom salinizacije (6-18., 6-20. i 6-21., Poglavlje 6-8.).

S obzirom na vrijednosti pH, uzorak prikupljen s dna dubine oko 2-3 m Velikog jezera je bazičniji (vrijednosti pH 8,1) u odnosu na oba uzorka tla što je posljedica vjerojatno prisutnosti karbonata i bikarbonata, koji su izvor OH^- iona.

Pretežiti karbonatni sadržaj te pojedini težinski udjeli karbonatnih minerala sedimenta Velikog jezera odgovaraju prijašnje navedenim istraživanjima Mljetskih jezera (Juračić i sur., 1995; Sondi i Juračić, 2010). Navedena istraživanja su otkrila da zastupljenost recentnog sedimenta aragonitom potječe od biološki potaknute kemijske precipitacije aragonita tijekom ljetnih mjeseci uslijed pojave koloidnog bijeljenja Mljetskih jezera (naročito Malog jezera), dok zastupljenost kalcita, Mg kalcita i dolomita potječe od trošenja okolnih mezozojskih karbonatnih stijena, vapnenaca i dolomita. Također, Sondi i sur. (2017) navode da je stroncij indikator autigenog formiranja aragonita u sedimentima

Mljetskih jezera. Pri tome se ugrađuje u kristalnu rešetku aragonita te u prisutnosti organske materije i pod određenim fizikalno-kemijskim uvjetima uvjetuje nukleaciju kalcijevog karbonata, rast i stabilnost aragonitne strukture u morskom sustavu (Morse i sur., 2007). Dobiveni rezultati distribucije koncentracije stroncija s dubinom u sedimentima, ukazuju da je formiranje aragonita u Mljetskim jezerima kontinuirani proces posljednjih 200 godina (Sondi i sur., 2017). Zabilježene koncentracije stroncija u sedimentu Velikog jezera, dobivene navedenim istraživanjem, variraju oko 1500 mg/kg, što je u relativnoj korelaciji s rezultatima ovog diplomskog rada (1236 mg/kg). Temeljem navedenog može se objasniti ekstremno povećana koncentracija stroncija u uzorku sedimenta Velikog jezera dobivena kemijskom analizom u odnosu na oba uzorka tla (71,7 ppm-a i 105,7 ppm-a).

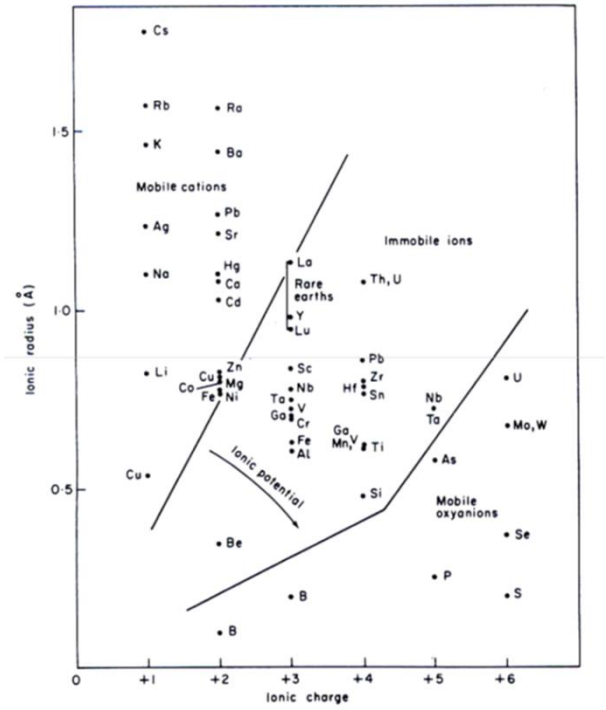
U tlima također ulogu kalcija, kod njegovog deficita, može djelomice preuzeti stroncij koji mu je kemijski vrlo sličan (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Kako je u uzorkovanim tlima ovog diplomskog rada zabilježen manji, možemo reći neznatan udio CaO (Tablica 6-2., Poglavlje 6.8) (i ostalih karbonatnih minerala) u odnosu na sediment, razlog manje koncentracije stroncija u tlima je najvjerojatnije zamjena navedenih elemenata. Na temelju toga može se zaključiti da se ispiranjem karbonatnih minerala, ispire i stroncij u smjeru Velikog jezera gdje se akumulira, čime se kao dodatni unos Sr u Mljetska jezera može smatrati ispiranje odnosno trošenje materijala, u ovom slučaju tala iz okolnog područja.

Prema navedenom, te uz dobivene rezultate o sadržaju karbonata za sva tri uzorka se može potvrditi da tendencija povećanja sadržaja karbonata ukazuje na ispiranje karbonata odnosno njihovih minerala kalcita, Mg kalcita i dolomita oborinskim vodama u niže predjele.

Sekvencijska ekstrakcijska analiza je rađena s ciljem određivanja glavnih mjesta vezanja elemenata u tragovima u tlu i sedimentu, odnosno kako bi se odredila njihova sposobnost remobilizacije te biodostupnost, ali i kako bi se doprinjelo boljem razumijevanju procesa trošenja stijena te potencijalne migracije elemenata u tragovima uzevši u obzir lokacije uzorkovanja ovog diplomskog rada.

Biodostupnost i mobilnost teških metala u tlu ovisi o prirodi elemenata u tragovima, tipu tla, vrijednosti pH, kapacitetu kationske izmjene (CEC), tipu minerala glina i njihovom sadržaju u tlu, sadržaju organske materije, sadržaju Fe, Mn i Al oksida kao i o redoks potencijalu (Eh) tla (Basta i sur., 2001). Rose i sur. (1979) navode da je ionski potencijal

elemenata (omjer oksidacijskog broja i radijusa iona elementa) povezan s njihovom mobilnošću u okolišu gdje su elementi s niskim ionskim potencijalom (0-3) generalno mobilni kationi, elementi sa srednjim ionskim potencijalom (3-10) pretežito nemobilni ioni, dok su elementi s visokim ionskim potencijalom (>10) mobilni oksihidroksidi. Na Slici 7-6. je prikazana mobilnost tri grupe elemenata u površinskim okolišima kao funkcija ionskog potencijala.



Slika 7-4. Mobilnost tri grupe elemenata u površinskim okolišima kao funkcija ionskog potencijala
(Rose i sur., 1979)

Eh-pH uvjeti okoliša utječu na to iz kojih frakcija će doći do prelaska elemenata u tragovima u otopinu, odnosno vodenu fazu, a o udjelima elemenata u tragovima u frakcijama BCR metode ovisi koliko će se elemenata u tragovima remobilizirati. Iz tog razloga je potrebno poznavati razvrstavanje elemenata u tragovima u raznim mineralnim fazama prisutnim u tlu odnosno sedimentima kako bi se mogla ocijeniti njegova ekotoksikološka opasnost.

Kapacitet kationske izmjene (CEC) je mjera za kapacitet izmjene odnosno mjera za „negativne naboje“ konstituenata tla; minerala glina, alofana, oksida i humusa. Od navedenih konstituenata tla, najviši CEC ima humus; krajnji produkt raspada organske materije. Kod minerala glina, CEC ovisi o tipu gline. Najviši je kod vermikulita i smektita,

niži kod illita te najniži kod kaolinita. CEC uz površinski naboj i specifičnu površinu mineralne čestice spada u površinsko-fizikalno-kemijska svojstva minerala. Konstituenti tla koji imaju CEC su važni zbog mogućnosti adsorpcije potencijalno toksičnih elemenata u tragovima.

Biljke iz tla apsorbiraju brojne elemente u odnosu na koncentracijske gradijente indicirane selektivnim unosom iona putem korijenja ili difuzijom elemenata u tlu. Nivo akumulacije elemenata je različit kako među vrstama tako i unutar vrste. Neki od apsorbiranih elemenata se označavaju kao esencijalni, zbog toga što ih biljke trebaju kako bi kompletirale životni ciklus. S druge strane, neki prelazni elementi (npr. Fe, Mn, Mo, Cu, Zn i Ni) su poznati kao mikroelementi, pošto su biljkama za život neophodni u veoma malim količinama. Stimulativan efekt na rast biljaka, ali ne i esencijalan, imaju drugi prijelazni elementi (Ag, Au i Co), ali i neki neprijelazni elementi (npr. Al). Biljke, također, apsorbiraju elemente za koje se ne zna njihova biološka funkcija, iako čak mogu biti i toksični u malim koncentracijama (As, Cd, Cr, Hg i Pb). Mikroelementi postaju toksični za biljke kada se apsorbiraju u količinama većim od graničnih (Peralta-Videa i sur., 2009; Taiz i Zeiger, 1998).

Dobiveni rezultati uzoraka tla uspoređeni su s graničnim vrijednostima za onečišćena tla propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14). Prema navedem pravilniku, poljoprivredno tlo se smatra onečišćenim ako sadrži koncentracije elemenata veće od propisanih graničnim vrijednostima, odnosno maksimalno dopuštenim količinama (MDK). U Tablici 7-2. nalaze se propisane MDK vrijednosti (mg/kg) za analizirane elemente za pojedina poljoprivredna zemljišta s obzirom na teksturu tla.

Tablica 7-2. MDK vrijednosti (mg/kg) za poljoprivredna zemljišta (NN 09/14)

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

U ovom se diplomskom radu nije radila granulometrijska analiza uzoraka radi određivanja veličine i količine određenih čestica koje uzorak sadrži pa tako i same teksture uzoraka. S obzirom da je Jurković (2016) istraživao smeđe tlo na vapnencu te koluvij i sediment s JZ strane obale Velikog jezera te klasificirao kao pjeskovito-glinoviti prah, njegovi rezultati će poslužiti za usporedbu s ovim radom. Temeljem navedenog u usporedbi će se koristiti vrijednosti propisane za praškasto-ilovasta tla te za glinasta tla.

Što se tiče granulometrijskog sastava sedimenta Velikog jezera, klasificiran je kao šljunkovito-glinoviti pijesak (Jurković, 2016). Granulometrijski sastav tala i sedimenta će nam poslužiti za diskusiju o vezivanju elemenata u tragovima za pojedine frakcije BCR metode jer između ostalog veličina čestica utječe na njihovo vezivanje.

Najveće koncentracije elemenata (Cu, Fe, Zn, Ni i Cr) u svim uzorcima zabilježene su u rezidualnoj frakciji. Svi navedeni elementi su indikatori antropogenog onečišćenja, izuzev Fe koji je indikator donosa materijala iz okolnog slivnog područja u odnosu na uzorak sedimenta. Rezidualna frakcija podrazumijeva primarne i sekundarne minerale koji elemente u tragovima uklapaju u svoje kristalne rešetke. To znači da su ti elementi čvrsto vezani u rešetci minerala i kao takvi nisu biodostupni te ne predstavljaju opasnost za okoliš jer se nalaze u frakciji čije je otapanje u prirodnim uvjetima slabo moguće. Također izmjerene koncentracije Cu i Cr u tlima se nalaze unutar navedenog raspona, odnosno ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih navedenim pravilnikom tako da uzorkovani uzorci na temelju navedenih elemenata ne predstavljaju onečišćene sustave.

Koncentracije Cu se u svim uzorcima najvećim dijelom nalaze u rezidualnoj frakciji. Znantno manje Cu je vezano za reduktivnu i oksidativnu frakciju. Mobilnost bakra uvjetovana je prisutnošću minerala glina, organske materije, te Fe i Mn oksida i hidroksida. Također, njegova mobilnost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i vrijednosti pH. Mobilnost bakra visoka je kod niskih pH, a slaba je u alkalnoj i neutralnoj sredini. Pošto je najviše ukupne koncentracije bakra vezano za rezidualnu frakciju te pošto su vrijednosti pH svih uzoraka veće od 7, potencijalne opasnosti od njegove mobilnosti i biodostupnosti u okolišu nema. Također, ukupno izmjerene koncentracije Cu u tlima su ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14) (Tablica 7-2).

Cink je najvećim dijelom vezan za rezidualnu frakciju, a znantno manje za reduktivnu te oksidativnu frakciju. Cink se u okolišu najčešće pojavljuje u dvovalentnom oksidacijskom

stanju, primarno kao sfalerit, smithsonit, cinkov oksid i hemimorfit (Lindsay, 1979; Van Damme, 2010; Jacquat, 2011). Sorpcija je dominantni mehanizam koji uvjetuje transport Zn u tlima i sedimentima ispod vrijednosti pH 7. Velik broj istraživanja prikazuje povećanje adsorpcije Zn sa samo malim povećanjem pH sustava tla iznad neutralnog (Brown i sur., 1987). U okolišima višeg pH, Zn se javlja kao samostalna kruta faza ili se precipitira na površinama minerala te je manje topljiva nego sorpcijski kompleks. Cink se adsorbira na Fe i Mn okside i hidrokside, minerale glina i organsku tvar. Ukupno izmjerene koncentracije Zn (oko 220 mg/kg) u uzorcima tla, usporedno s maksimalno dopuštenim vrijednostima (Tablica 7-2.) predstavljaju onečišćen sustav, no s obzirom da je većina koncentracije Zn (oko 150 mg/kg) sva tri uzorka vezana za rezidualnu frakciju, te kako su u uzorcima prisutne više vrijednosti pH (iznad 7), opasnost od biodostupnosti te mobilnosti Zn u okolišu su drastično smanjene.

Ukupno izmjerene koncentracije Ni (oko 150 mg/kg) u uzorcima tla su znatno veće od ukupno izmjerene koncentracije u uzorku sedimenta (oko 35 mg/kg). Najveće zabilježene koncentracije sva tri uzorka su vezane za rezidualnu frakciju, dok se vrlo male koncentracije nikla nalaze u ostalim fracijama. Nikal je neophodni mikronutrijent za biljne vrste. Utječe na rast biljaka, njihov metabolizam te povećava otpornost biljaka na neke bolesti (Brown i sur., 1987; Marschner, 2002), dok je pri visokim koncentracijama taj utjecaj negativan (Yong i sur., 1996).

Srednje vrijednosti Ni u tlu iznose 50 mg/kg, ali općenito variraju od 5 do 500 mg/kg (Barceloux, 1999). Međutim, ukupni sadržaj nikla nije dobar pokazatelj njegove biodostupnosti, pošto mu se mobilnost povećava u kiselijim tlima (Brown i sur., 1989). Sadržaj nikla u biljkama ovisi od njegove biodostupnosti u tlu te o vrsti biljke. Biljke koje rastu na kontaminiranim tlima sa niklom, mogu ga akumulirati u značajnijim dozama. S povećanjem pH vrijednosti tla otpada količina izmjenjivog nikla (Ni^{2+}), koji se tada taloži te postaje nepristupačan za biljke (Chiarucci i sur., 2001, 2004).

Bruemmer i sur. (1988) navode da je nikal (Ni^{2+}) visokog potencijala da bude obogaćen u mineralima glina. Zbog sličnog ionskog potencijala magneziju, postoji mogućnost njihove zamjene u feromagnezijskim mineralima.

Temeljem navedenog, povećane koncentracije Ni u rezidualnoj frakciji oba uzorka tla te sedimenta je vjerojatno posljedica njegovog visokog potencijala da bude obogaćen u mineralima glina koji su rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeni sa znantnim do

dominantnim udjelom u oba uzorka tla te s manjim udjelom u uzorku sedimenta. S obzirom na više vrijednosti pH od 7 uzoraka tla i sedimenta te s oko 130 mg/kg od ukupno 150 mg/kg zabilježenih vrijednosti koncentracija u rezidualnoj frakciji može se pretpostaviti da je biodostupnost i mobilnost nikla u sva tri uzorka u velikoj mjeri uskraćena.

Koncentracije Cr su zastupljene u sve četiri frakcije. U sva tri uzorka je zabilježen isti trend distribucije Cr koji slijedi ovim redom RES > OR > FEMN > CC, s time da su koncentracije u uzorcima tla po pojedinim frakcijama podjednake. Krom pripada grupi teških i izuzetno toksičnih metala. Javlja se u nekoliko oksidacijskih stanja od čega su najstabilnija Cr (III) i Cr (VI) gdje je Cr (VI) toksičniji za biološki sustave. S obzirom da je najveća koncentracija Cr vezana za rezidualnu frakciju te pošto su ukupne koncentracije oba uzorka tla ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti propisanih navedenim pravilnikom, Cr ne predstavlja potencijalno onečišćenje okolišnog sustava.

Sadržaj elemenata u reduktivnoj, oksidativnoj i karbonatnoj frakciji, odnosno u frakcijama koje se lako mobiliziraju u okoliš se uzimaju kao mjera onečišćenja sustava, jer su elementi vezani za navedene frakcije u konstantnoj izmjeni s vodom u tlu/sedimentu (La Grega i sur., 1994).

Najviše koncentracije zabilježene u oksidativnoj (FEMN) frakciji su koncentracije Mn i Co (u tlima) te Pb (u sedimentu). Kako je utvrđeno da se oksidi Fe i Mn u okolišu javljaju kao nodule, konkrecije, cement između mineralnih čestica ili kao prevlake na različitim česticama te da su odlični nosioci teških metala, desorpcija teških metala vezanih za ovu frakciju je posljedica njihove nestabilnosti u anoksičnim uvjetima (niski Eh) te kod niskih pH vrijednosti (Tessier i sur., 1979).

Mangan i kobalt su teški metali koji se u prikladnim koncentracijama svrstavaju u skupinu elemenata esencijalnih za biljke (Vukadinović i Lončarić, 1998). Koncentracije Mn su u sva tri uzorka prisutne u sve četiri frakcije, dok je koncentracija Co bila ispod detekcije za karbonatnu frakciju. Distribucija koncentracija oba navedena elementa relativno prate distibuciju elemenata Fe, Zn i Ni kroz uzorke, odnosno najveća koncentracija je prisutna u uzorku koluvija gdje je na temelju određivanja udjela Mn oksida i hidroksida nakon tretiranja uzoraka DCB i OKS metodom zabilježeno da je upravo koluvij njima najobilniji uzorak, dok je u uzorku sedimenta ona najmanja.

Manjak Mn i Co u sedimentu Mljetskih jezera u odnosu na okolna tla Sondi i sur. (2017) smatraju razlogom „razrjeđenja“ njihove koncentracije uslijed masivnog recentnog formiranja autigenog aragonita koji ne sadrži navedene metale. Navedeno odgovara rezultatima ovog diplomskog rada gdje je aragonit dominantna karbonatna faza u sedimentu frakcije < 1 μm, prilikom čega je najmanje izmjerena koncentracija Mn i Co u sedimentu.

Koncentracije Pb sva tri uzorka se nalaze u sve četiri frakcije, s time da je u uzorcima tla ona dominantna u rezidualnoj frakciji, dok je u uzorku sedimenta izraženija oksidativna frakcija. Najveća ukupna koncentracija Pb je zabilježena u uzorku koluvija kao i ukupne koncentracije Fe, Mn, Zn, Co i Ni, dok je drugi uzorak po zastupljenosti Pb-a uzorak sedimenta. Navedeno se može interpretirati time da su minerali glina, odnosno njihove površine pogodne za stvaranje ovojnice; za precipitaciju Fe i Mn oksida i oksihidroksida koji imaju tendenciju vezivanja na sebe Pb, Co, Ni i Zn te da Pb, osim što se kompleksira s Fe oksidima i oksihidroksidima, ima tendenciju vezanja za organske materijale koji su obilniji u uzorku koluvija te u uzorku sedimenta. Olovo se u tlu nalazi u obliku Pb^{2+} te kao olovo tetraetil, olovo trietil, olovo dietil, itd. Organski oblici olova predstavljaju veći problem od ionskog olova jer su mobilniji. Olovo je snažan okolišni zagađivač i toksičan je u vrlo niskim koncentracijama. Sastavni je dio goriva pri čemu se njegov veći dio oslobođen ispušnim plinovima deponira do 100 m od prometnice, što uzrokuje koncentraciju Pb u biljkama i do 150 mg/kg, dok se u površinskim slojevima tla te vrijednosti kreću od 2 do 100 mg/kg, iako postoje i ekstremne vrijednosti od 1000 mg/kg (Jug, 2016). Temeljem navedenog, pošto su uzorci tla prikupljeni u blizini same ceste unutar NP Mljeta, može se zaključiti da je izvor Pb-a u tlima posljedica antropogenog porijekla, odnosno njegovog sastojka u gorivu. Usporedbom ukupnih koncentracija Pb s propisanim Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja tla (NN 09/14), tla ne predstavljaju onečišćene sustave.

Na temelju promjena oksidacijsko-redukcijskih uvjeta i distribucije Fe i Mn oksida i oksihidroksida pornih voda ekstrahiranih iz jezgara sedimenata Mljetskih jezera, Sondi i sur. (2017) zaključuju da je granica oksidacijskih i reduktivnih uvjeta u sedimentima smještena neposredno ispod površine sedimenata. Iz tog se razloga Fe i Mn oksidi i oksihidroksidi otapaju pri čemu dolazi do njihovog otpuštanja u okoliš zajedno s elementima u tragovima, u ovom slučaju olova. Povećane koncentracije Pb u površinskom sedimentu Velikog jezera, odnosno smanjenje koncentracije Pb s dubinom sedimenta,

Sondi i sur. (2017) smatraju razlogom antropogene aktivnosti zbog povezanosti utvrđene brzine sedimentacije u Velikom jezeru od 2,6 mm/god (Sondi i Juračić, 2010) te povećanog broja turista od osnutka NP Mljeta, 1960. godine. Isti autori navode da su mogući izvori olova upravo goriva na bazi olova koja se između ostalog koriste za brodove. Temeljem navedenog može se zaključiti da je izvor Pb posljedica antropogene aktivnosti.

S obzirom na lokacije uzorkovanih uzoraka te rezultata ukupne koncentracije ispitivanih elemenata dobivenih zbrajanjem koncentracija svih četiri frakcija BCR metode, najviše koncentracije Fe, Mn, Zn, Co i Ni su zastupljene u uzorku koluvija, dok su najmanje u uzorku sedimenta. Što se tiče Cu i Cr, njihova najviša zastupljenost je zabilježena u uzorku smeđeg tla na vapnencu, dok je najmanja također prisutna u uzorku sedimenta. Razlog povećanih koncentracija svih navedenih elemenata u uzorku koluvija u odnosu na smeđe tlo na vapnencu može se interpretirati razlogom nešto većeg udjela filosilikata (nepravilno interstratificiranih minerala glina), organske tvari, karbonata, Mn oksida i hidroksida, te nešto viših vrijednosti pH. Isto tako ispiranjem te transportom oborinskim vodama elementi mogu biti akumulirani u niže predjele što se može povezati s geokemijskim omjerima koji upućuju da je najviše ispiranje prisutno u smeđem tlu na vapnencu. Smanjivanje koncentracija navedenih elemenata prema uzorku sedimenta može biti razlog nižeg intenziteta ispiranja, zaravnjenog terena koluvija, niskoenergijskog okoliša Velikog jezera te daleko manjeg udjela filosilikata (Tablica 6-6., 6-8., 6-9., Poglavlje 6-10.), Fe i Mn oksida i hidroksida uzorka sedimenta Velikog jezera. Također, rezultati koji pokazuju da su se navedeni elementi zadržali u uzorcima tla može se povezati s dimenzijama čestica smeđeg tla na vapnencu i koluvija koji imaju manju dimenziju čestica, a time i veću mogućnost njihova vezanja za te čestice za razliku od dominantno pjeskovitog sedimenta (prema Jurković, 2016).

Rezultati koncentracija elemenata u tragovima dobivenih ICP metodom nakon otapanja u zlatotopci relativno prate rezultate koncentracija dobivenih četvrtim korakom BCR metode.

Razlogu takve distribucije elemenata u tragovima također mogu pridonijeti geokemijski omjeri koji osim što ukazuju na ishodišni materijal (provenijenciju) i acidifikaciju, ukazuju i na ispiranje te trošenje materijala.

Omjer Ti/Al reflektira ishodište materijala te ukazuje na proces acidifikacije. Generalno, ukoliko je matični supstrat bazičniji s time je veći omjer Ti/Al (npr. odnos granit-bazalt) (Maynard, 1992). Usporedbom paleotala kojima je sedimentna stijena ishodišna s paleotlima kojima je ishodišna stijena bazalt, Stiles i Stensvold (2008) su na temelju rezultata gdje je omjer Ti/Al tala sa sedimentnom ishodišnom stijenom bio < 0,1, a tala s bazaltom > 0,2 potvrdili da je omjer Ti/Al pouzdan indikator provenijencije. Zbog relativne imobilnosti oba elementa, omjer bi trebao ostati konstantan tijekom cijele pedogeneze prilikom neutralnog pH (5,5-8) (Sheldon, 2006a). Rezultati omjera Ti/Al (Slika 6-19., Tablica 6-5., Poglavlje 6.8.) ukazuju na manje bazični ishodišni materijal, kao npr. sedimentnog podrijetla, dok relativno konstantni omjer oba uzorka ukazuje na njihov isti matični supstrat čime se potvrđuje nastanak koluvija trošenjem smeđeg tla na vapnencu iz viših predjela te akumuliranjem materijala na zaravnjeno područje u blizini Velikog jezera.

Omjeri Sm/Nd, U/Th i La/Ce se koriste iz razloga što su relativno stabilni u uvjetima pedogeneze pri čemu mogu ukazivati na potencijalno ishodište materijala, ali i na proces acidifikacije, ispiranja te na intenzitet trošenja. Generalno, relativno konstantni svi navedeni omjeri oba uzorka tla ukazuju na isti ishodišni materijal.

Neodimij je prijelazni metal koje je relativno imobilan tijekom trošenja. Iz toga razloga omjer Sm/Nd može ukazivati i na intenzitet trošenja. Na temelju rezultata navedenog omjera, može se zaključiti da nešto manji omjer smeđeg tla na vapnencu navodi na veći intenzitet trošenja (Slika 6-19., Tablica 6-5., Poglavlje 6.8.).

Kod omjera U/Th, U^{6+} je topljiv u oksidativnim uvjetima. Prema navedenom, manji omjer smeđeg tla na vapnencu ukazuje na intenzivnije ispiranje materijala.

Relativno stabilni elementi rijetkih zemalja kao što su lantan i cerij u uvjetima pedogeze, imaju sličan atomski radijus, isti oksidacijski broj (trovalentni) te su relativno netopljivi pri neutralnim uvjetima pH (Li, 2000). Pošto im se topljivost povećava pri snižavanju pH vrijednosti (Tyler, 2004) manji omjer La/Ce u smeđem tlu na vapnencu može se pripisati manjoj vrijednosti pH tla u odnosu na koluvij te tako i na nešto veću acidifikaciju. Omjer je dobar indikator provenijencije za tla nastala na lesu, kao što su prikazali Rubinić i sur. (2014) i Sedak (2015).

Dobivene vrijednosti geokemijskog omjera La/Ce (Slika 6-19., Tablica 6-5., Poglavlje 6.8.), se mogu usporediti s rezultatima Sedak (2015) gdje uzorak lesa (4824) te podinski uzorci paleotla (4820 - 4822) na gornjokrednom vapnencu otoka Suska međusobno imaju vrlo bliske vrijednosti omjera La/Ce koji se podudaraju s rezultatima ovog diplomskom rada. To bi moglo ukazivati da je provenijencija poligenetskog tla na otoku Mljetu ista provenijenciji paleotala i lesa na području otoka Suska, u sjevernom dijelu Jadranskog mora.

Navedeno se može interpretirati time da su izvorišni materijali za les glacijalni i fluvijalno glacijalni nanosi, koji su prvo transportirani rijekom Po iz Alpa i istaloženi na naplavnoj ravnici te potom transportirani vjetrom tijekom pleistocena na šire područje uključujući otoke Susak i Mljet. Husnjak (2014) navodi da rezidualna kambična tla u koje spada uzorkovano smeđe tlo na vapnencu ustvari poligenentskog podrijetla iz razloga što se tijekom dugog razdoblja nakupljanja netopljivog ostatka u rezidualnom kambičnom horizontu (B)r u doba pleistocena odvijalo taloženje prije svega alohtonog lesnog materijala eolskim putem pri čemu se alohtoni materijal miješao s netopljivim ostatkom.

Mikulčić Pavlaković i sur. (2011) su zaključili da je izvorišni materijal za paleotlo koje se nalazi na gornjokrednom vapnencu na području Suska dominantno eolskog podrijetla (les), a manjim dijelom i netopivi ostatak nakon okršavanja vapnenca. Prema Bognar i sur. (2003) formiranje pjeskovitog lesa na crvenom paleotlu u srednjem i gornjem pleistocenu se povezuje s poplavnom ravnicom rijeke Po. Detaljnim geokronološkim istraživanjima primjenom infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL) (Wacha i sur., 2011) datirana je gornjopleistocenska starost navedenog lesa na crvenom paleotlu. Cremaschi (1990) navodi da je njegov sastav identičan sastavu sedimenata na morskom dnu sjevernog Jadrana u blizini Istarskog poluotoka koje je tijekom zadnjeg glacijala bilo dio ravnice rijeke Po. Također, lesne naslage su utvrđene na području Istre, na otoku Unije, Velike i Male Srakane, na Lošinju, Krku, području Kvarnera, kao i na jugu Dalmacije, na Hvaru i Mljetu s debljinama i do 20 metara (Bognar, 1979). Gušić i sur. (1995) navode da je analizama kvarcnog pijeska najvećeg ležišta u maslinicima Pinjevca na JI dijelu otoka Mljeta utvrđeno podrijetlo iz eruptivnih i magmatskih stijena te da ga se smatra eolskim kao i druge jadranske pijeske (na otoku Lastovu, otoku Susku i u Istri) pleistocenske starosti. Također se smatra da je taložen u marinskoj sredini, na što je ukazala Šćavničar (1959) na temelju prisutnosti fosilnih ostataka foraminifera u pijesku te minerala glaukonita. Na temelju navedenog postoji mogućnost da je ishodišni materijal smeđeg tla na vapnencu pa

tako i koluvija dijelom karbonatni supstrat donje krede, a dijelom lesni supstrat nanesen tijekom gornjeg pleistocena s područja poplavne ravnice rijeke Po na područje otoka Mljeta.

Al/Si omjer se smatra mjerom „glinovitosti“ zbog akumulacije aluminija u glinovitim materijalima, dok silicij ostaje u matičnom supstratu. Manji omjer znači manji udio minerala glina. Povećanje omjera Al/Si (Slika 6-17., Tablica 6-5., Poglavlje 6.8.) prema koluviju (razlikuju se po četvrtoj decimali) ukazuje na veći udio minerala glina u koluviju. Navedeno je u skladu s rezultatima rendgenske difrakcijske analize (Tablica 6-6., 6-8., 6-9., Poglavlje 6-10.).

Indeks trošenja kao što je CIA (*engl. Chemical Index of alteration*) kvantitativno pokazuje trošenje feldspata i njihovu hidrataciju te tako formiranje minerala glina kao i indeks trošenja CIW (*engl. Chemical index of weathering*), koji se od CIA omjera razlikuje samo po izuzetku kalija. Kako se povećava udio gline, povećava se i udio Al, dok udio Ca, K, Na pada i dolazi do povećanih CIA vrijednosti. Na primjer, mikroklin ($KAlSi_3O_8$) bi imao vrijednost CIA omjera 50, ako bi došlo do njegovog trošenja i prelaska u ilit (čija je kemijska formula slična formuli muskovita [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$], vrijednosti CIA omjera bi se povećala na 75. Slično, ako bi illit uslijed trošenja gubio kalij i tako se formirao kaolinit, vrijednost CIA omjera bi se povećao do 100. Ishodišna stijena koja je već utvrđena kao sedimentna ili koja je kao takva obogaćena mineralima glina, može imati vrijednosti CIA omjera od 60 do 70, dok uslijed trošenja taj omjer sadrži još više vrijednosti (Sheldon i Tabor, 2009).

Nešto veća vrijednost dobivenog omjera smeđeg tla na vapnencu od 75,61 navodi na veće trošenje i hidrataciju feldspata te tako i na veći udio minerala glina od uzorka koluvija čije su vrijednosti omjera 70,61. Rendgenskom difrakcijskom analizom feldspati su utvrđeni s malim udjelom, tinjčasti minerali (illitični materijali s prisustvom ili nedostatkom muskovita) s dominatnim udjelom, kaolinski minerali sa znatnim udjelom u oba uzorka, dok je kod nepravilno interstratificiranih minerala glina, nešto veći udio prisutan u uzorku koluvija. Na temelju navedenog te na temelju dobivene vrijednosti CIA omjera (70,61-75,61) može se zaključiti da je u oba uzorka prisutno trošenje, s time da u uzorku smeđeg tla sa više sigurnosti se može tvrditi da je prisutno trošenje muskovita u illit.

Omjeri Ba/Sr i ΣBaza/Ti ukazuju na ispiranje tijekom trošenja. Dobiveni rezultati oba omjera navode na zaključak većeg intenziteta ispiranja kod uzorka smeđeg tla na vapnencu.

Omjer (K+Na/Al) osim što ukazuje da je stupanj salinizacije veći kod uzorka koluvija (halit utvrđen rendgenskom difrakcijom na prahu frakcije < 1 μm), povećanjem omjera od smeđeg tla na vapnencu prema uzorku koluvija ukazuje i na povećanje udjela 2:1 minerala glina u odnosu na 1:1 minerale glina. Treba još napomenuti da je rendgenskom difrakcijskom analizom frakcija < 2 i < 1 μm na temelju difrakcijske linije refleksa 060 utvrđeno da dominantno prevladavaju dioktaedrijski minerali glina što znači da je dominantni kation prisutan u oktaedrima minerala glina trovaletnog oksidacijskog stanja.

Kako se omjeri CIA i CIW uglavnom koriste za prikaz trošenja feldspata, omjer ΣBaza/Al se koristi da bi se kvantificiralo trošenje prvenstveno Mg minerala. Viši omjer smeđeg tla na vapnencu također indicira na nešto veće trošenje Mg minerala u uzorku smeđeg tla na vapnencu (Slika 6-21.).

Navedeni omjer ΣBaza/Al su Perez - Huerta i Sheldon (2006) koristili kao reprezentativni za promjenjive kontinentalne unose nutrijenata u plitkom marinskom sustavu podrijelom iz tala. Temeljem dosadašnje diskusije, slijedi kratki osvrt na podatke dobivene geokemijskim omjerima.

Procesi trošenja su najintezivniji u smeđem tlu na vapnencu, što navodi na izraženije procese hidrolize i stvaranje minerala glina. Pošto su najintezivniji procesi ispiranja prisutni također u smeđem tlu na vapnencu, time se može zaključiti da dolazi do fluvijalnog transporta vrlo sitnih glina (pod glinama se ovdje smatraju minerali glina i ostali sastojci koji se pojavljuju u asocijaciji s mineralima glina kao npr. kvarc, oksidi i oksihidroksidi Fe i Mn, organska materija koji su rendgenskom difrakcijom na prahu utvrđeni u frakcijama < 2 μm) formiranih procesima površinskog trošenja u niže predjele (koluvij i sediment). Iz toga proizlazi nešto veći udio minerala glina u uzorku koluvija, kao i ostalih konstituenata tla te elemenata u tragovima.

8. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada je bio odrediti mineraloške i geokemijske karakteristike tala i sedimenta na području Velikog jezera na otoku Mljetu u svrhu boljeg razumijevanja distribucije mineralnih faza i elemenata na navedenom području. Prilikom terenskog istraživanja prof. dr. sc. Marte Mileusnić te doc. dr. sc. Stanka Ružičića prikupljena su dva uzorka tla i jedan uzorak sedimenta s tri različite lokacije. Jedan uzorak tla je uzet s najviše lokacije, ispod koje je uzorkovan drugi uzorak tla koji je u kontaktu sa samim Velikim jezerom. Treći uzorak je površinski uzorak sedimenta prikupljen s otprilike tri metra dubine Velikog jezera u neposrednoj blizini uzorkovanja prethodno navedenih tala. Na prikupljenim uzorcima su provedena terenska istraživanja pri čemu je prikupljeni uzorak s najviše lokacije determiniran kao smeđe tlo na vapnencu, a uzorak prikupljen neposredno ispod koluvij. Određena boja oba uzorka tla terenskom determinacijom je tamno crvena, dok je boja uzorka sedimenta smeđe siva.

Glavni zaključci dobiveni laboratorijskim istraživanjem uzoraka tla i sedimenta na području Velikog jezera na otoku Mljetu su:

- Određivanje boje uzoraka u laboratorijskim uvjetima primjenom Munsell tablice se ponešto razlikuju od određivanja boje u terenskim uvjetima što je razlog čimbenika vlažnosti. Tako je određena boja u laboratorijskim uvjetima smeđeg tla na vapnencu crveno smeđa, koluvija smeđa, a uzorka sedimenta svijetlo smeđe siva. Boja prikupljenih uzoraka tla je posljedica sadržaja Fe oksida i hidroksida, dok je svijetlo smeđe siva boja sedimenta posljedica dominantno karbonatnog sastava.
- Na temelju difrakcijskih slika uzoraka smeđeg tla na vapnencu i koluvija, semikvantitativnom analizom je utvrđen relativno sličan mineralni sastav. Oba uzorka tla sadrže kvarc, plagioklas, kalijski feldspat, goethit, hematit, tinjčaste minerale, kaolinske minerale i neidentificirane nepravilno interstratificirane minerale glina. U oba uzorka tla je utvrđen dominantan udio filosilikata s time da je uzorak koluvija zastupljen s nešto više nepravilno interstratificiranih minerala glina. U uzorku sedimenta su također prisutne navedene mineralne faze, s manjim udjelom, dok dominantno prevladavaju karbonatni minerali: kalcit, aragonit, Mg kalcit i dolomit. Mali udio halita je utvrđen u uzorku koluvija i sedimenta, dok je prisutnost pirita utvrđena samo u uzorku sedimenta. U uzorku smeđeg tla na vapnencu se nije

sa sigurnošću mogla utvrditi prisutnost kalcita, dok su u uzorku koluvija utvrđeni mali udjeli kalcita i dolomita.

- Smeđe tlo na vapnencu je blago bazično neslano tlo pH vrijednosti 7,15, električne provodljivosti od 256 µS/cm, što su ujedno i najniže vrijednosti od sva tri uzorkovana uzorka. Koluvij je blago bazično tlo pH vrijednosti 7,64, električne provodljivosti od 7 513 µS/cm, odnosno na temelju saliniteta umjereno zaslanjeno tlo. Uzorak sedimenta je pH vrijednosti 8,1, električne provodljivosti od 9 550 µS/cm. Udjeli karbonata određeni kalcimetrijom te rendgenskom difrakcijom na prahu relativno prate tedenciju povećanja vrijednosti pH i električne provodljivosti, kao i sadržaj organskog ugljika (TOC) i ukupnog ugljika (TOT(C)) dobiven kemijskom analizom.
- Prilikom uklanjanja organske materije na dva načina, vodikovim peroksidom te natrijevim hipokloritom u svrhu njihove usporedbe te određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC), utvđeno je da iako organska materija nije u potpunosti uklonjena niti jednim tretmanom, uklonjena je većim dijelom. Tretiranjem vodikovim peroksidom je nešto bolje (za 0,01%) uklonjena organska tvar u uzorku koluvija, dok je kod uzorka smeđeg tla na vapnencu uklanjanje s obje metode jednako.
- U svim uzorcima prevladavaju dobrokristalizirani Fe oksidi i oksihidroksidi. U uzorcima tla prevladaju slabokristalizirani, dok u uzorku sedimenta dobrokristalizirani Mn oksidi i oksihidroksidi. Omjer Fe_d/Fe_t u uzorcima tla ukazuje na prevladavanje Fe u obliku oksida, dok je kod uzorka sedimenta veći dio Fe prisutan unutar drugih mineralnih faza koje mogu sadržavati željezo.
- Prisutnost pirita u uzorku sedimenta ukazuje na pojavu anoksičnih uvjeta tijekom sedimentacije, čime se potvrđuje granica oksidacijskih i reduktivnih uvjeta smještena neposredno ispod površine sedimenata Velikog jezera.
- Na temelju dobivenih rezultata zbrajanjem sva četiri koraka BCR metode pojedinog uzorka utvrđene su ukupne koncentracije Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cr i Pb koje svojim vrijednostima u uvjetima koji vladaju na području Velikog jezera na otoku Mljetu ne predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš.

- S obzirom na lokacije uzorkovanih uzoraka te rezultat ukupne koncentracije ispitivanih elemenata, najviše koncentracije Fe, Mn, Zn, Co, Ni i Pb su zastupljene u uzorku koluvija, dok su najviše koncentracije Cu i Cr prisutne u uzorku smeđeg tla na vapnencu. Najmanje ukupne koncentracije svih navedenih elemenata, izuzev Pb su zastupljene u uzorku sedimenta, dok je njegova zastupljenost najmanja u uzorku smeđeg tla na vapnencu. Elementi poput Cu, Mn, Zn, Co, Cr, Ni i Pb su indikatori antropogenog onečišćenja.
- Ukupne koncentracije elemenata Cu, Zn, Ni i Pb vezanih za rezidualnu frakciju nakon četvrtog koraka BCR metode su nešto više u odnosu na izmjerene koncentracije dobivene kemijskom analizom istih elemenata tretiranih zlatotopkom, no generalno prate distribuciju koncentracija elemenata u odnosu na uzorke kao i koncentracije dobivene kemijskom analizom.
- Osim što je geokemijskim omjerima utvrđen jači intenzitet trošenja, veći intenzitet procesa acidifikacije (u korelaciji s vrijednostima pH), veći udio gline te najizraženiji intenzitet ispiranja u smeđem tlu na vapnencu (čime se potvrđuje najveći sadržaj većine elemenata u uzorku koluvija), potvrđen je isti sedimentni matični supstrat oba uzorkovana tla čime se ujedno potvrđuje nastanak koluvija trošenjem smeđeg tla na vapnencu iz viših predjela te akumuliranjem materijala na zaravnjeno područje u blizini Velikog jezera. Navedeno potvrđuje i rendgenska difrakcijska analiza.
- Geokemijskim omjerom salinizacije je utvrđeno da se stupanj salinizacije povećava u smjeru sedimenta kao i prevladavanje 2:1 minerala glina u odnosu na 1:1 minerale glina. Veći stupanj salinizacije se može potvrditi pronalaskom halita u uzorku koluvija frakcije < 1 μm. Na temelju CIA vrijednosti, u smeđem tlu na vapnencu je moguća transformacija muskovita u illit, dok je na temelju difrakcijske linije 060 refleksa u oba uzorka frakcije < 2 i < 1 μm prisutno utvrđeno prevladavanje dioktaedarskih minerala glina.
- Vrijednosti omjera La/Ce dobivene u ovom radu koreliraju vrijednostima paleotla i lesa na području otoka Suska čime je utvrđeno poligenetsko podrijetlo smeđeg tla na vapnencu pa tako i koluvija.
- Povišene vrijednosti Sr (1236 ppm-a) u sedimentu Velikog jezera u odnosu na tla (71,7 ppm-a i 105,7 ppm-a) te dominantni udio karbonatnog minerala aragonita (30 tež. %) u frakciji sedimenta < 1 μm potvrđuju da se Sr može koristiti kao indikator autigene precipitacije aragonita u istraživanom području.

- Distribuciju mineralnih faza u prikupljenim uzorcima tla i sedimenta relativno prati distribucija elemenata kroz uzorke. Veliku ulogu pri tom imaju minerali glina, organska materija, Fe i Mn oksidi i oksihidroksidi, te karbonati. Na temelju navedenih laboratorijskih metoda ovog rada može se zaključiti da njihovi rezultati uvelike mogu pridonijeti razumijevanju distribucije mineralnih faza i elemenata na području Velikog jezera na otoku Mljetu.

Dobiveni rezultati analiza prikazani u ovom radu mogu poslužiti kao podloga budućim istraživanjima tla i sedimenta nekim drugim metodama, kao i istraživanjima na drugim dijelovima otoka Mljeta.

9. LITERATURA

Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L. and Schroder, J.L. (2001) Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. J. Environ. Qual., 30, 1222 - 1230.

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

Bognar, A. i Curić, L. (1995): Geomorfološke značajke otoka Mljeta. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 73-84.

Bognar, A., Schweitzer, F. & Ször, G. (2003): Susak - environmental reconstruction of a loess island in the Adriatic. Budapest (Geographical Research Institute, Hungarian Academy of Sciences); 141p.

Brown, P.H., Welch, R.M. and Carry, E.E. (1987): Nickel: a micronutrient essential for higher plants. Plant Physiol., 85, 801 - 803.

Bruemmer, G.W., Gerth, J. and Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Sci., 39, 37 - 51.

Chiarucci A, Roccihini D, Leonzio C, De Dominicis V. (2001): A test of vegetation-environment relationship in serpentine soils of Tuscany, Italy. Ecological Research 16: 627-639.

Chiarucci A. (2004): Vegetation ecology and conservation on Tuscan ultramafic soils. The Botanical Review 69(3): 252-268.

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

Durn, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istre. Doktorska disertacija. Zagreb. RGNF. Str. 91.

Fletcher, W.K. (1981): Analytical Methods in Geochemical Prospecting. Handbook of exploration Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, str. 255.

Gušić, I., Velić, I. i Sokač, B. (1995): Geološka građa otoka Mljeta. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 35 - 53.

Goldschmidt, V.M. (1958): Geochemistry, Oxford University Press, Oxford.

Husinec, A. (2002): Stratigrafija mezozojskih naslaga otoka Mljeta u okviru geodinamske evolucije južnog dijela Jadranske karbonatne platforme. Doktorska disertacija. Geološki odsjek Prirodno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, 65 - 79.

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

Ivanić, M. (2015): Zastupljenost koloidnih mineralnih faza u recentnim sendimentima Jadrana i njihova uloga u biokemijskom kruženju tvari. Doktorska disertacija. Zagreb.

Juračić, M., Sondi, I., Barišić, D., Vdović, N. i Pravdić, V. (1995): Sedimenti i sedimentacija u mljetskim jezerima (Hrvatska). U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 107 - 116.

Juračić, M., Sondi, I., Milat, O. i Gušić, I. (1998): Aragonite sedimentation in a restricted marine environment (Mljet lakes, Adriatic Sea). 35 CIESM, Cavtat, Dubrovnik, Rapp. du 33e Congr. CIESM, 35/1, 76 - 77.

Jurković, F. (2016): Mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenta na području Velikog jezera otoka Mljeta. Diplomski rad. RGNF.

Korolija, B., Borović, I., Grimani, I. i Marinčić, S. (1976): Osnovna Geološka karta SFRJ, list Korčula, K 33-47. M 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1967-1968, Savezni geološki zavod, Beograd.

Korolija, B., Borović, I., Grimani, I., Marinčić, S., Jagačić, T., Magaš, N. i Milanović, M. (1977): Tumač Osnovne Geološke karte SFRJ za list Korčula, K 33-47. M 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1968, Savezni geološki zavod, Beograd, 53 p.

Korolija, B., Borović, I., Grimani, I. i Marinčić, S. (1982): Osnovna Geološka karta SFRJ, list Ston, K 33-48. M 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1967-1968, Savezni geološki zavod, Beograd.

Krkalo E. i Penciger V. (1995): Mineralne sirovine otoka Mljeta. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 147 - 156.

Levenson, R. (2002) More modern Chemical Techniques. London: Burlington House, Piccadilly.

Li, Y.-H., (2000): A Compendium of Geochemistry. Princeton university Press, Princeton. 475 pp.

Martinović, J. (1982): Pedološka karta SFRJ, mjerilo 1:50 000, list Mljet 1, Projekt i savjet za izradu pedološke karte SR Hrvatske.

Martinović, J., Miko S., Pernar N., Kastmuller Ž., Vranković A., Prohić E. (1995): Neke pedološke i geokemijske značajke N.P. „Mljet“. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 35-53.

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

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

Mikulčić Pavlaković, S., Crnjaković, M., Tibljaš, D., Šoufek, M., Wacha, L., Frechen, M. i Lacković, D. (2011): Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island Of Susak (Northern Adriatic, Croatia). – Quaternary International, 234/ 1-2: 32-49.

Pandžić, M. (2012): Urbana geokemija: Distribucija teških metala u sekvencijskim ekstrakcijskim frakcijama rendzine na deposolu i aluvijalnog livadskog tla grada Siska. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu, str. 13.

Peralta-Videa, JR, Lopez ML, Narayan M, Saupe G, Gardea-Torresdey J (2009): The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain," Int. J. Biochem. Cell Biol. 41(8-9): 1665-1677.

Perez-Huerta, A., Sheldon, N.D. (2006): Pennsylvanian sea level cycles, nutrient availability, and brachiopod community structure. Paleogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 230, 264-279.

Riđanović, J. i Šimunović, V. (1995): Geografska obilježja otoka Mljeta. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 55-70.

Rose, A.W., Suhr, N.H., 1971. Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec. Vol. 11, 587-593.

Rose, A.W., Hawkes, H.E., and Webb, J.S., 1979, Geochemistry in mineral exploration (2nd edition): Academic Press, New York, 657 p.

Rubinić, V., Durn, G., Husnjak, S. i Tadej, N. (2014): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia. – Catena 113, 138-149.

Sedak, M. (2015): Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Susku. Diplosmki rad. RGNF.

Segalen, P. (1971): Metallic oxides and hidroxites in soil of the warm and humic areas of the world: Formation, identification, evolution. In: Natural resources Resarch XI Soils and Tropical Weathering, Proc. Bandung Symp. UNESCO, Paris, 15-24.

Seibold, E. (1958): Jahrenlangen in Sedimenten der mittleren Adria. Geologische Rundschau, 47, 100-117.

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

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

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu - Zagreb; 350p

Sondi, I., Juračić, M., Slavković, R. i Pravdić, V. (1995): Mineraloške i površinske fizikalno-kemijske značajke sedimenata mljetskih jezera. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 117-126.

Sondi, I., Juračić, M. i Milat, O. (2000): Sedimentation of aragonite in the Mljet lakes (Mljet Island, Adriatic Sea). Second Croatian Geological Congress, Cavtat, Dubrovnik. Proceedings, 387-390.

Sondi, I., Juračić, M. (2010): Whiting events and the formation of aragonite in Mediterranean Karstic Marine Lakes: new evidence on its biologically induced inorganic origin. Sedimentology 57 (1), 85-95.

Sondi I., Mikac N., Vdović N., Ivanić M., Furdek M., D. Škapin S. (2017): Geochemistry of recent aragonite-rich sediments in Mediterranean karstic marine lakes: Trace elements as pollution and palaeoredox proxies and indicators of authigenic mineral formation. Chemosphere 168, 786-797.

Sremac, J. (2010): Geološka građa otoka Mljeta s položajem uzoraka stijena. U: Mljet, Nacionalni park, 1960.-2010. Javna ustanova "Nacionalni park Mljet", Zagreb, 53-59.

Šokač A. i Bajraktarević Z. (1995): Mikroorganizmi i nanoorganizmi u sedimentima Malog i Velikog jezera otoka Mljeta. U: Priopćenje sa Simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4.-10. rujna, 1995, (Ur. P. Durbešić i A. Benović), Hrvatsko ekološko društvo, Ekološke monografije, 6, Zagreb, 127-146.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bission, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. Anal. Chem., 51(7), 841 – 851.

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

Tucker, M.E. (2001): Sedimentary Petrology. Blackwell Sci. Publ, Oxford, 261 str. Prijevod Medunić, G. (2008): Petrologija sedimenata. AZP Grafis, Samobor, 261 str.

Tyler, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems- a review. Plant and Soil 267, 191-206.

Vuletić, A. (1953): Structure géologique du fond du Malo jezero et du Veliko jezero, sur l`île de Mljet. Acta Adriatica 6/1, 1-65, Split.

Wacha, L., Mikulčić Pavlaković, S., Frechen M., Crnjaković, M. (2011): The Loess Chronology of the Island of Susak, Croatia. E&G Quaternary Science Journal, 60: 153-169.

Yong, X., Baligar, V.C., Martens, D.C. and Clark, R.B. (1996) Plant tolerance to nickel toxicity. 1. Influx transport and accumulation of Ni in four species. J. Plant Nutr., 19, 73 – 78.

Web izvori:

http://www.nakladaslap.com/public/docs/knjige/praktikum%201.pdf (pristup stranici: 7.1.2017., 6:16)

http://www.agilent.com/labs/features/2011_101_spectroscopy.html (pristup stranici: 9.10.2016., 3:30)

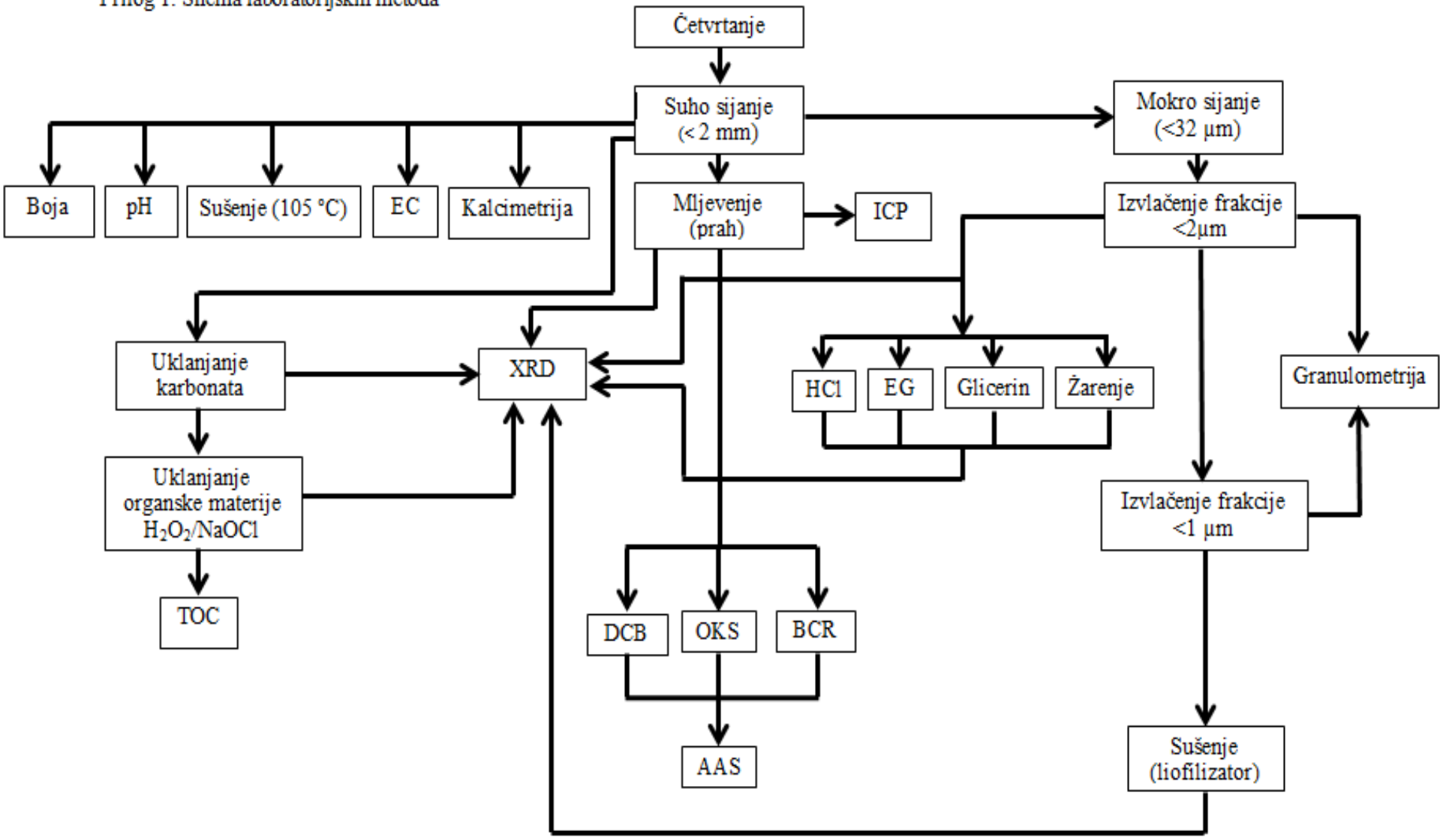
https://www.researchgate.net/publication/256085256_Hydration_and_speciation_studies_of_Mn2_in_aqueous_solution_with_simple_monovalent_anions_ClO4-_NO3-_Cl-_Br-

(pristup strranici: 11.1.2017., 6:32)

http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html

(pristup stranici: 11.1.2017., 7:24)

http://ishranabilja.com.hr/prezentacije.html

(pristup stranici: 12.1.2017., 16:56)

Prilog 1. Shema laboratorijskih metoda