

# Petrološke i geokemijske značajke izvorišta potoka Šiškinovca na Plješevici

---

**Kralj, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*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:169:766295>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-05**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO – GEOLOŠKO - NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij geološkog inženjerstva  
Smjer geologija okoliša

**PETROLOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE IZVORIŠTA  
POTOKA ŠIŠKINOVCA NA PLJEŠEVICI**

Diplomski rad

Ivana Kralj  
GI 155

Zagreb, 2015.

## ZAHVALJUJEM

*... doc. dr.sc. Urošu Barudžiji na strpljenju, razumijevanju i konzultacijama tijekom cjelokupne izrade diplomskog rada.*

*... dr. sc. Michaeli Hruškovej Hasan na strpljenju i pomoći prilikom analiza uzoraka vode.*

*... izv .prof. dr. sc. Dunji Aljinović na konzultacijama tijekom izrade diplomskog rada.*

*... tehničarkama gđo. Nadi Čegec i gđo. Branki Prši na pomoći tijekom rada u laboratoriju.*

*... tehničaru gosp. Mariu Valentu na kvalitetnoj izradi mikroskopskih preparata.*

*... dipl. ing. Duji Smirčiću na pomoći pri interpretacijama vulkanoklastita i konzultacijama.*

*... stručnom suradniku dipl. ing. Nevenu Tadeju na pomoći prilikom interpretacije snimke rendgenske difrakcije sedre.*

*... mag. ing.geol. Marinu Sečanju na pomoći kod izrade karata u GIS projektu*

*... svim kolegama i prijateljima koji su mi pomogli prilikom izrade diplomskog rada i podupirali me tijekom cijelog studiranja.*

*... mami i bratu koji su mi najveća podrška.*

*... Martini Šalić na ukazanom strpljenju tijekom cjelokupne izrade diplomskog rada.*

PETROLOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE IZVORIŠTA POTOKA ŠIŠKINOVCA  
NA PLJEŠEVICI

IVANA KRALJ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko – geološko – naftni fakultet

Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine

Sažetak

Na užem području potoka Šiškinovca na Plješevici terenskim radom i mikropetrografskom analizom izdvojena su 4 trijaska litofacijesa: (L1) Litofacijes mikritnog vapnenca, (L2) Litofacijes ooidnog vapnenca, (L3) Litofacijes svijetlosivih vapnenaca, (L4) Litofacijes vulkanoklastita, i jedan permski (L5) Litofacijes gipsa. Napravljene su mikropetrografske analize stijena oko izvorišnog područja potoka Šiškinovca te fizikalne i kemijske karakteristike vode potoka i izvora iz Gornjeg Zaklopcu. Analizom mineralnog sastava potočnog sedimenta i geokemijskim analizama vode utvrđena je povezanost petroloških značajki stijena na istraživanom području s geokemijskim karakteristikama vode potoka Šiškinovca. Kemijskim analizama vode utvrđeno je da duž cijelog potoka Šiškinovca te na izvorina u Gornjem Zaklopcu imamo povećane koncentracije klorida i sulfata. Ovi pokazatelji potvrđuju postojanje evaporitnih naslaga u podzemlju, koje voda otapa. Voda potoka Šiškinovca pripada magnezijско – bikarbonatnom i magnezijско – sulfatnom tipu voda, dok voda s izvora u Gornjem Zaklopcu pripada miješanom tipu voda. Svi rezultati potvrđuju hipotezu da petrološke značajke stijena na području potoka Šiškinovca imaju značajan utjecaj na geokemijske karakteristike vode potoka.

Ključne riječi: potok Šiškinovac, Plješevica, litofacijesi, geokemija, trijas

Diplomski rad sadrži: 66 stranica, 37 slika, 16 tablica, 2 priloga, 20 referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko – geološko – naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Doc. dr. sc. Uroš Barudžija, RGNF

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Uroš Barudžija, RGNF

Izv. prof. dr. sc. Dunja Aljinović, RGNF

Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić, RGNF

Datum obrane: 17.09.2015.

University of Zagreb

Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology

and Petroleum Engineering

PETROLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF POTOK  
ŠIŠKINOVAC ON PLJEŠEVICA

IVANA KRALJ

Thesis completed in: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Dept. of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

Petrological and geochemical features of Šiškinovac creek on Plješevica mountain were explored. Five lithofacies : (L1) lithofacies of micritic limestones, (L2) lithofacies of ooidal limestones, (L3) lithofacies of light gray limestones, (L4) lithofacies of vulcanoclastics, (L5) lithofacies of gypsum are determined by field work and micropetrographic analysis. Micropetrographical analysis of rocks in the area of Šiškinovac creek were made. Physical and chemical characteristics of stream water were analyzed as well. Good correlation between petrological characteristics of the rocks in the study area and geochemical characteristics from Šiškinovac creek and springs in Gornji Zaklopac has been determined. Chemical analysis of water from Šiškinovac creek and springs in Gornji Zaklopac showed high concentrations of chloride and sulfate. These indicators confirm the existence of mineral halite and other evaporite minerals that were gradually dissolved by water of Šiškinovac creek (magnesium – bicarbonate rich and magnesium – sulfate rich). The water of springs in Gornji Zaklopac belong to the mixed type of water. All results confirm the hypothesis that the petrological characteristics of the rocks in the spring area of Šiškinovac creek have a significant impact on geochemical characteristics of stream water

Keywords: potok Šiškinovac, Plješevica, lithofacies, geochemistry, the triassic period

Thesis contains: 66 pages, 37 pictures, 16 tables, 20 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Uroš Barudžija, Assistant Professor

Reviewers: PhD Uroš Barudžija, Assistant Professor  
PhD Dunja Aljinović, Associate Professor  
PhD Marta Mileusnić, Associate Professor

Date of defense: September 17, 2015

<b>SADRŽAJ</b>	<b>str</b>
<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA</b>	<b>2</b>
2.1. GEOGRAFIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	2
2.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	4
2.2.1. TEKTONIKA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	4
2.3. KRONOSTRATIGRAFSKE JEDINICE NA ISTRAŽIVANOM PODRUČJU	6
2.3.1. Donji trijas (T <sub>1</sub> )	6
2.3.2. Srednji trijas (T <sub>2</sub> )	7
2.3.3. Donja jura (J <sub>1</sub> )	8
2.3.4. Gornja jura (J <sub>3</sub> )	8
2.3.5. Kvartar	10
2.4. HIDROGEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	11
2.4.1. Vrelo Une	12
2.4.2. Hidrologija potoka Šiškinovca i izvorišta u Gornjem Zaklopcu	14
<b>3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA</b>	<b>16</b>
3.1. TERENSKI RAD	16
3.2. LABORATORIJSKE ANALIZE	17
3.2.1. Analiza uzoraka vode	17
3.2.2. Istraživanje potočnog sedimenta	23
3.2.3. Rendgenska difrakcija na prahu	31
3.3. MIKROPETROGRAFSKA ANALIZA	32

3.4. KREIRANJE GIS BAZE PODATAKA	34
<b>4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA</b>	<b>36</b>
4.1. GRANULOMETRIJSKE METODE	36
4.2. SEPARACIJA MINERALNIH FRAKCIJA	39
4.3. LITOFACIJESI ŠIREG PODRUČJA POTOKA ŠIŠKINOVCA	40
4.3.1. (L1) Litofacijes mikritnog vapnenca	40
4.3.2. (L2) Litofacijes ooidnog vapnenca	41
4.3.3. (L3) Litofacijes svijetlosivih vapnenaca	43
4.3.4. (L4) Litofacijes vulkanoklastita	45
4.3.5. (L5) Litofacijes gipsa	46
4.4. VALUTICE IZ POTOKA ŠIŠKINOVCA	47
4.5. GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE VODE	50
4.5.1. Terenska mjerenja	50
4.5.2. Fizikalna svojstva vode	50
4.5.3. Kemijska svojstva vode	52
4.6. RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU	59
<b>5. DISKUSIJA</b>	<b>60</b>
<b>6. ZAKLJUČAK</b>	<b>64</b>
<b>7. POPIS LITERATURE</b>	<b>65</b>

## POPIS SLIKA:

<b>Slika 2 - 1</b> <i>Pozicija Ličke Plješevice unutar Dinarida</i>	2
<b>Slika 2 - 2</b> <i>Vrelo Une</i>	3
<b>Slika 2 - 3</b> <i>Isječak tektonske karta užeg područja potoka Šiškinovca, iz Tumača OGK list Drvar</i>	5
<b>Slika 2 - 4</b> <i>Geološka karta užeg područja potoka Šiškinovca, isječak OGK lista Drvar</i>	6
<b>Slika 2 - 5</b> <i>Kanjon vrela Une</i>	12
<b>Slika 2 - 6</b> <i>Topografski profil vrela Une</i>	13
<b>Slika 2 - 7</b> <i>Hidrogram vrela Une za 2013. godinu</i>	14
<b>Slika 2 - 8</b> <i>Prikaz razine vode potoka Šiškinovca u veljači 2015. godine</i>	15
<b>Slika 2 - 9</b> <i>Prikaz razine vode potoka Šiškinovca u travnju 2015. godine</i>	15
<b>Slika 3 - 1</b> <i>Turbidimetar HI 93414</i>	18
<b>Slika 3 - 2</b> <i>Multi 3400 multimetar</i>	19
<b>Slika 3 - 3</b> <i>Shema ionsko kromatografskog sustava</i>	22
<b>Slika 3 - 4</b> <i>Ionski kromatograf (ICS – 1000 Ion Chromatography system, Dionex)</i>	23
<b>Slika 3 - 5</b> <i>Frantzov izodinamski magnetski separator</i>	26
<b>Slika 3 - 6</b> <i>Aparatura za separaciju mineralnih frakcija teškim tekućinama</i>	29
<b>Slika 3 - 7</b> <i>Polarizacijski mikroskop Leica DM LSP</i>	32
<b>Slika 3 - 8</b> <i>Prikaz GIS programa</i>	34
<b>Slika 4 - 1</b> <i>Granulometrijske krivulje uzoraka potočnog sedimenta potoka Šiškinovca na točkama uzorkovanja Šiš-2, Šiš-5 i Šiš-6</i>	36
<b>Slika 4 - 2</b> <i>Magnetna separacija 1,2A (3.0 puta povećanje)</i>	39
<b>Slika 4 - 3</b> <i>Litofacijes mikritnog vapnenca</i>	40
<b>Slika 4 - 4</b> <i>Mikritni vapnenac</i>	41
<b>Slika 4 - 5</b> <i>Litofacijes ooidnog vapnenca</i>	41
<b>Slika 4 - 6</b> <i>Ooidni vapnenac</i>	42
<b>Slika 4 - 7</b> <i>Ooidni vapnenac s terigenim primjesama</i>	43
<b>Slika 4 - 8</b> <i>Litofacijes svijetlosivih vapnenaca</i>	43
<b>Slika 4 - 9</b> <i>Svijetlosivi vapnenci</i>	44
<b>Slika 4 - 10</b> <i>Litofacijes vulkanoklastita</i>	45
<b>Slika 4 - 11</b> <i>Mikrofotografija vulkanoklastita</i>	46
<b>Slika 4 - 12</b> <i>Kontakt vapnenca i vulkanoklastita</i>	46
<b>Slika 4 - 13</b> <i>Mikrofotografija gipsa</i>	47



<b>Slika 4 - 14</b> <i>Valutice potoka Šiškinovca</i>	47
<b>Slika 4 - 15</b> <i>Pješčenjak kvarcna grauvaka</i>	49
<b>Slika 4 - 16</b> <i>Koncentracije glavnih katona u vodi potoka Šiškinovac (uzorci Šiš-) i Joševica (Još-) te izvorima na području Gornjeg Zaklopca (GZ-)</i>	55
<b>Slika 4 – 17</b> <i>Koncentracije glavnih aniona u vodi potoka Šiškinovac (uzorci Šiš-) i Joševica (Još-) te izvorima na području Gornjeg Zaklopca (GZ-)</i>	56
<b>Slika 4 – 18</b> <i>Određivanje vodenog facijesa pomoću Piperovog dijagrama</i>	57
<b>Slika 4 – 19</b> <i>Udjeli Ca, Mg, Na i K u vodi potoka Šiškinovca i izvora u Gornjem Zaklopcu</i>	58
<b>Slika 4 – 20</b> <i>Uzorak sedre potoka Joševica</i>	59

## POPIS TABLICA:

<b>Tablica 3 - 1</b> <i>Vizualno određivanje boje vode</i>	17
<b>Tablica 3 - 2</b> <i>Kvaliteta vode prema tvrdoći</i>	20
<b>Tablica 3 - 3</b> <i>Aproksimativno određivanje klorida</i>	21
<b>Tablica 3 - 4</b> <i>Aproksimativno određivanje sulfata</i>	21
<b>Tablica 3 - 5</b> <i>Standardni uvjeti pri magnetnoj separaciji</i>	28
<b>Tablica 4 - 1</b> <i>Maseni udio pojedinih frakcija potočnog sedimenta potoka Šiškinovca</i>	36
<b>Tablica 4 - 2</b> <i>Parametri vode mjereni na terenu</i>	50
<b>Tablica 4 - 3</b> <i>Boja uzorkovane vode potoka Šiškinovca i izvora Gornjeg Zaklopca</i>	50
<b>Tablica 4 - 4</b> <i>Prozirnost vode</i>	51
<b>Tablica 4 - 5</b> <i>Mutnoća vode izmjerena turbidimetrom</i>	52
<b>Tablica 4 - 6</b> <i>Koncentracija <math>CO_3^{2-}</math> i <math>HCO_3^-</math> iona u vodi</i>	52
<b>Tablica 4 - 7</b> <i>Tvrdoća vode izražena u njemačkim stupnjevima</i>	53
<b>Tablica 4 - 8</b> <i>Prisutnost klorida određena semikvantitativnom analizom</i>	53
<b>Tablica 4 - 9</b> <i>Prisutnost sulfata određena semikvantitativnom analizom</i>	54
<b>Tablica 4 - 10</b> <i>Koncentracije glavnih kationa, Fe, Mn i Zn u uzorcima vode</i>	54
<b>Tablica 4 - 11</b> <i>Koncentracija glavnih aniona u uzorcima vode</i>	55

**POPIS PRILOGA:**

Prilog 1. *Topografska karta s točkama*

Prilog 2. *Geološka karta s točkama*

## 1. UVOD

Područje izvorišta potoka Šiškinovca i područje Gornjeg Zaklopca smješteno je na jugoistočnom dijelu Plješevice, na području masiva Čemernice. Geološki gledano, ovo područje vrlo je zanimljivo zbog prisustva raznolikih geoloških jedinica koje se nalaze u međusobnom kontaktu. Sa stajališta hidrogeologije ovo područje također je interesantno zbog brojnih izvora vode koje karakterizira visoki stupanj čistoće. U samoj blizini nalazi se jedno od najvećih krških izvora, izvor rijeke Une.

Cilj ovoga rada je da se na području potoka Šiškinovca na Plješevici petrološki definiraju stijene i sedimenti korita te da se geokemijski definira voda potoka Šiškinovca i izvorišta u Gornjem Zaklopcu.

Hipoteza ovoga rada je da petrološke značajke stijena na istraživanom području utječu na geokemijske značajke vode u području oko izvorišta.

Terenskim radom, laboratorijskim analizama vode i potočnog sedimenta i mikropetrografskim analizama uzoraka stijena u čitavom izvorišnom području dobiveni su rezultati, koji su potom integrirani u GIS bazu podataka i interpretirani.

Interpretacijom rezultata je obuhvaćena usporedba petrografskih značajka stijena i sedimenta korita te su one povezivane s geokemijskim značajkama vode.

## 2. GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

### 2.1. GEOGRAFSKE KARAKTERISTIKE

Čemernica je jedna od masiva planinskog lanca Plješevice. Plješevica je izduženi planinski vijenac koji se proteže kroz istočnu Liku u Hrvatskoj, a njezin manji dio nalazi se na granici s Bosnom i Hercegovinom kod Bihaća ([www.dinarskogorje.com](http://www.dinarskogorje.com)).

Plješevica se pruža u smjeru sjeverozapad – jugoistok, od Nacionalnog parka „Plitvička jezera“ na sjeverozapadu do planine Poštak i rijeke Zrmanje na jugoistoku, u dužini od više od 100 kilometara i dijeli Liku od Pounja i Bosanske krajine. Istočne padine Ličke Plješevice uzdižu se s ličkih polja, Koreničkog i Krbavskog, a njezine istočne padine spuštaju se u kanjon gornje Une, koja je velikim dijelom granica između Hrvatske i Bosne i Hercegovine (Slika 2 - 1). Većina njezine površine pokrivena je gustom šumom.

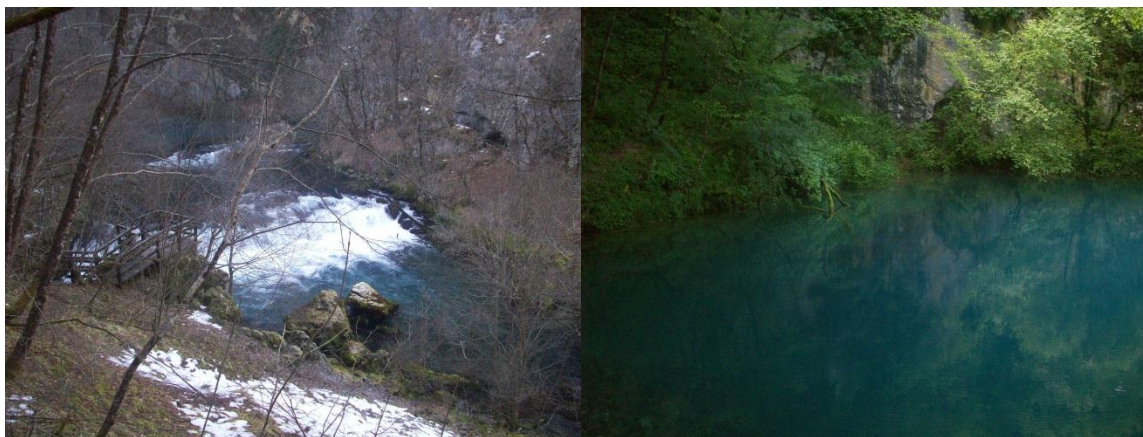


Slika 2 -1 *Pozicija Ličke Plješevice unutar Dinarida* ([www.dinarskogorje.com](http://www.dinarskogorje.com) )

Masiv Ličke Kapele započinje brdom Medvjedak (884 m) i njegovim 8 kilometara dugim grebenom, na području Plitvičkih jezera, tamo gdje prestaju najistočniji grebeni Male Kapele. Potom slijedi niz planinskih grebena i vrhova koji čine Ličku Plješevicu u užem smislu, s njezinim najvećim vrhom Ozeblinom (1657 m) i Golom Plješevicom (također, Gola Plješevica) (1647 m). Najjužnije veće planine ovoga masiva su Kremen (1590 m) i najjužniji Poštak (1425 m) iznad vrela Zrmanje, koje se često smatraju zasebnim planinama Plješevice.

Samo područje istraživanja smješteno je na Čemernici, jugoistočnom dijelu Plješevice, oko 2 kilometara sjeverozapadno od izvora rijeke Une. Potok Šiškinovac je jedan od potoka koji se ulijeva u rijeku Suvaju koja je jedna od pritoka rijeke Une. Izvire na području Čemernice. Područje istraživanja nalazi se u mjestu Srb u Zadarskoj županiji.

Vrelo Une nalazi se na 385 metara nadmorske visine, u ispod padina Ličke Plješevice i Stražbenice, u mjestu Donja Suvaja. Na svojem izvoru Una tvori plavozeleno jezero, jedno od najdubljih i najsnažnih vrela ovoga područja, a prvi unski slap nalazi se već desetetak metara od izvora (Slika 2 - 2). Vrelo su istraživali speleoronoci u sklopu međunarodne ekspedicije 2007. godine, dosegnuvši dubinu do 205 metara. Zbog svoje iznimne ljepote, a i iznimne hidromorfološke vrijednosti, vrelo je uz kanjon koji ga okružuje, te 150 metara nizvodnog toka, 1968. godine proglašeno zaštićenim hidrološkim spomenikom prirode.



Slika 2 - 2 *Vrelo Une*

## 2.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prvi geološki prikaz o Lici, uključujući područje Plješevice objavio je austrijski geolog Föetterle (1862).

Šinkovec (1952) u svojem radu opisuje ležišta olova i cinka u okolici Srba.

Jovanović (1956) daje pregled nalazišta ukrasnog kamena na području Srba u Lici.

Šušnjar i dr. (1965) opisuje stratigrafiju gipsnih naslaga unske doline i opisuje korelaciju tih naslaga s evaporitnim naslagama.

Šušnjar i dr. (1967) objavljuje rad u kojemu opisuje paleogeografske odnose nakon taloženja anizičkih naslaga na području južne Like.

Osnovna geološka karta lista Drvar, koja obuhvaća područje Čemernice i potoka Šiškinovca, izrađena je 1969. godine, a iste godine uz kartu je izrađen i pripadajući tumač (Šušnjar & Bukovac, 1969).

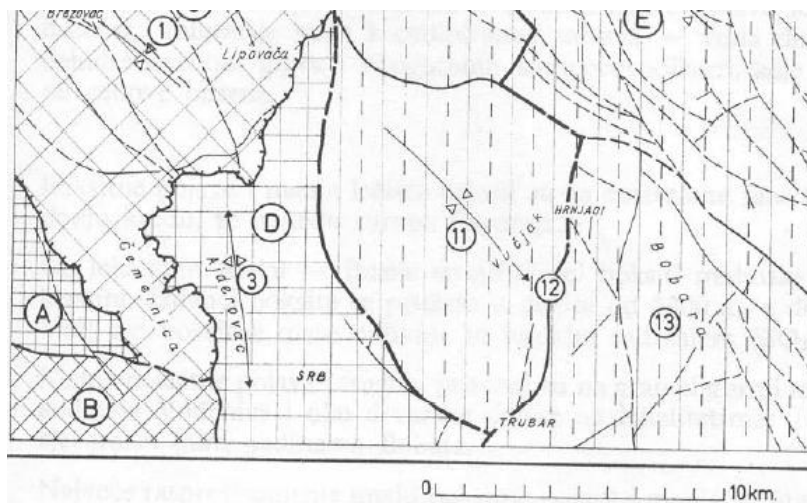
Bahun (1985) opisuje trijasko naslage i tzv. Jelarske breče u dolini rijeke Une između Srba i Brotnje.

Skupina znanstvenika s Hrvatskog geološkog instituta 2006. godine istražuju izvorišno područje Une (Kuhta i dr., 2006).

Studija utjecaja na okoliš eksploatacijskog polja gipsa „Begluci“ izrađena je 2014. godine (DLS d.o.o, 2014). U studiji je opisana geologija i hidrogeologija šireg područja Begluka, koje zahvaća i područje potoka Šiškinovca.

### 2.2.1. TEKTONIKA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Područje lista Drvar pripada intezivnije poremećenom dijelu Vanjskih Dinarida. Prema litostatigrafskom, paleogeografskom i strukturnom obilježju izdvajaju se sljedeće jedinice (Šušnjar & Bukovac, 1969): Bruvno (A), Popina – Kom – Radučić (B), Čemernica – Kulen Vakuf (C), Srb (D) te Grmeč – Osječenica – Bobara (E) (Slika 2 - 3).



Slika 2 - 3 Isječak tektonske karta užeg područja potoka Šiškinovca, iz Tumača OGK list Drvar (Šušnjar & Bukovac, 1969)

Prve četiri tektonske jedinice potječu iz relativno stabilnog prostora jugoistočne Like, kojemu paleogeografsko obilježje daju evaporitne naslage malma i prateći rubni facijes sedimentnih breča.

Tektonska jedinica Čemernica – Kulen Vakuf većim dijelom prekriva zapadne dijelove terena lista Drvar. U njoj građi učestvuju naslage donjeg i srednjeg trijasa, lijasa, dogera i malma. Markantna paleogeografska obilježja ovoj jedinici daje jače izražene sedimentacijska i erozijska redukcija u toku gornjeg trijasa. Diferencijacija sedimentacijskog prostora u malmu, predstavljena evaporitnim naslagama drugo je značajno obilježje ove tektonske jedinice.

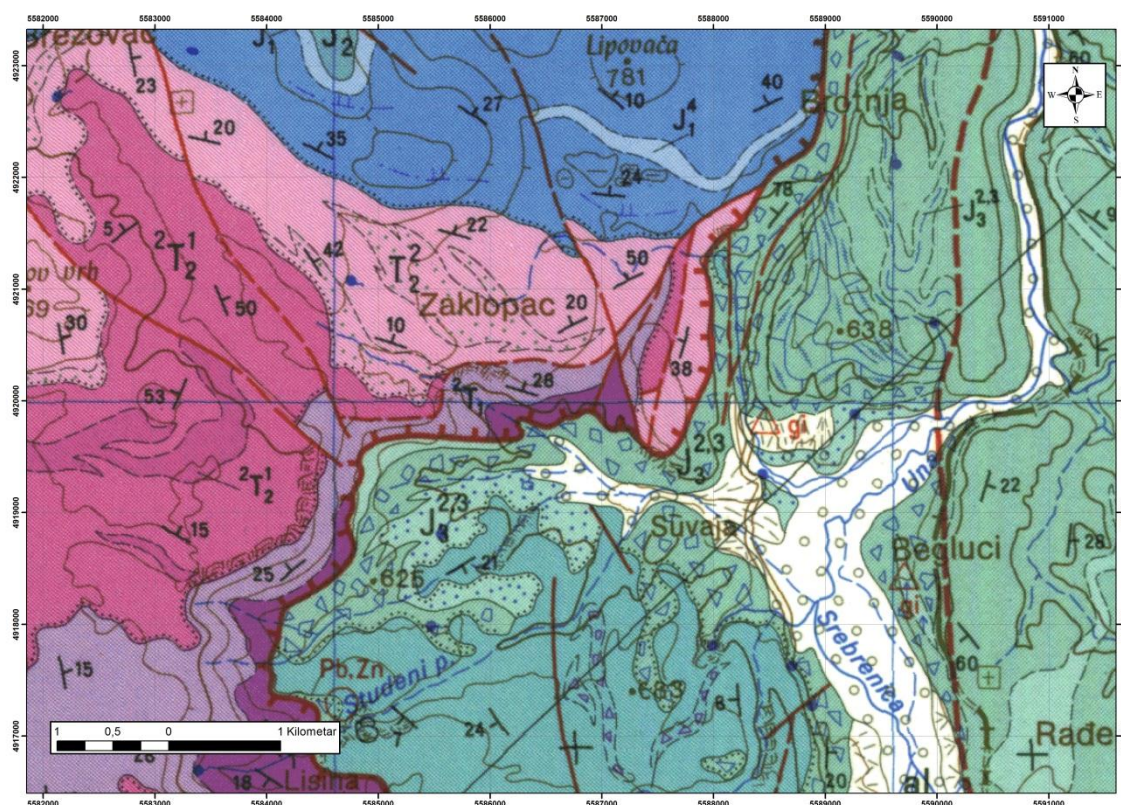
Južni dio ove tektonske jedinice u području Čemernice predstavlja klasično čelo navlake. Ovdje se naslage donjeg trijasa nalaze u navlačnom kontaktu sa sedimentnim brečama malma tektonskih jedinica Bruvna i Srba.

Unutar ove jedinice, navlačnim kretanjem prema jugu formiran je nabor s razlomljenom sinklinalom Lipovača – Brezovac i antiklinalom Doljani – Dobro Selo. Po svojoj prostornoj orijentaciji ove strukture odstupaju od dinarskog pružanja, približavajući se smjeru istok – zapad. U začelnom dijelu ove tektonske jedinice imamo reverzna rasjedanja na potezu Kulen Vakuf – Boričevac, te Kulen Vakuf – Basača.



## 2.3. KRONOSTRATIGRAFSKE JEDINICE NA ISTRAŽIVANOM PODRUČJU

U ovom poglavlju bit će prikazana geologija šireg područja istraživanja. Na širem području potoka Šiškinovca izdvojeno je 6 kronostratigrafskih jedinica: donji trijas, srednji trijas, gornji trijas, donja jura, gornja jura (Slika 2 - 4). Opis litostratigrafskih jedinica načinjen je prema Šušnjar & Bukovac (1969).



Slika 2 - 4 Geološka karta užeg područja potoka Šiškinovca, isječak OGK list Drvar (Šušnjar & Bukovac, 1969)

### 2.3.1. Donji trijas (T<sub>1</sub>)

Zapadno od doline Une, u području Dabašnice, Suvaje i kod Dobrog Sela, otvorene su naslage donjeg trijasa.

Stariji donji trijas (tzv. „Sajske naslage“) (<sup>1</sup>T<sub>1</sub>)

Donji dio donjotrijaske sedimentne serije čine klastiti. Predstavljene su crvenim, rjeđe sivozelenim pješčenjacima tipa subarkoza i subgrauvaka, koji se vertikalno i lateralno

smanjuju crvenim i sivozelenim vapnenim šejlovima sa gustom glinovitom osnovom prožetom željeznim pigmentom.

Klastični sedimenti na više prelaze u facijes vapnenaca i dijelom dolomita, s prijelaznim oblicima od grauvakno – arkoznih pješčenjaka preko kalk – kvarcarenita, oolitno – kalkarenitnih dolomita do vapnenaca pseudoolitske i oolitsko – kalkarenitske strukture. Podinske stijene ovih naslaga nisu otvorene, debljina im nije poznata, stoga debljina ovih naslaga uz tektonske kontakte je oko 300 metara.

Mlađi donji trijas (tzv. „Kampilske naslage“) ( ${}^2T_1$ )

Učitavom prostoru otvorenih sedimenata donjeg trijasa, gornji dio je predstavljen tamnosivim do sivozelenim i crvenosmeđim do laporovitim, pločasto uslojenim listićavim, kalkarenitnim, a mjestimice i rekristaliziranim vapnencima. Njihova debljina je do 500 metara.

### 2.3.2. Srednji trijas ( $T_2$ )

Anizik ( $T_2^1$ )

Na klastitima i vapnencima donjeg trijasa transgresivno leže breče, vapnenci i dolomiti anizika. Ove su naslage otvorene južno od Dabašnice, te na padinama Ravne Čemernice, kod Zaklopca i Dobrog Sela. Debljina anizičke serije iznosi oko 500 metara.

Breče ( ${}^1T_2^1$ )

Bazalne sedimentne breče anizika razvijene su južno od Dabašnice, kod Maslovara i Dobrog Sela. Na lokalitetu Zaklopac breče su prisutne samo kao pojava. Breče su sastavljene od ulomaka vapnenaca vezanih karbonatnim cementom, mjestimice s glinovito – boksitnom komponentom, te se u njima ponegdje uočava pojava izluživanja i dolomitizacije.

Vapnenci i dolomiti ( ${}^2T_2^1$ )

Najzastupljeniji litološki član anizika su vapnenci. Slijede neposredno iznad bazalnih breča južno od Dabašnice i kod Dobrog Sela ili leže neposredno na kampliskim naslagama s tragovima u bazi u području Zaklopca. Kod Dobrog Sela i Doljana izgrađuju tjeme antiklinalne strukture. Vapnenci su tamni do svijetlosivi, većim dijelom rekristalizirani, s ostacima kalkarenitne strukture. Unutar vapnenačkog kompleksa pojavljuju se leće dolomita. Dolomiti su sitnokristalaste strukture, crne do tamnosive boje, srednje i tanko su uslojeni .

Ladinik ( $T_2^2$ )

Na području Dabašnice, Zaklopca, Dobrog Sela i Doljana otvoreni su sedimenti ladinika, koji leže transgresivno preko vapnenaca i dolomita anizika. Debljina ovih naslage je oko 480 metara.

Laporoviti škriljavci, tufovi, tufiti ( $T_2^2$ )

Ove naslage započinju horizontom vapnenačkih breča. Slijedi vertikalna i bočna izmjena zelenih, smeđecrvenih i crvenih vapnenih šejlova, pločastih tanko uslojenih, tamnosivih do žutocrvenih kalcilutita, te piroklastita. Piroklastiti su mjestimice jako izmijenjeni, tanko do pločasto uslojeni, a reprezentiraju ih tufovi, tufiti, rijede tufitični vapnenci. Tufovi su zelene stijene s pretežito staklastom osnovom, gdje su kao porfiroklasti najdominantniji kiseli plagioklasi, s nešto manje kvarca, klorita i muskovita. Piroklastične stijene, tzv. „*Pietra verde*“, su zelene stijene, kriptokristalaste do mikroznate osnove, u kojima su determinirani kvarc, oligoklas, muskovit i klorit, s visokim postotkom  $CaCO_3$  (oko 35 %). Tufitični vapnenci predstavljaju agregat kalcitnih zrna sa znatnom količinom fragmenata tufa i piroklastičnog kvarca.

Vapnenci i dolomiti ( $T_2^2$ )

Najzastupljeniji član ladinika su sivi vapnenci. Leže u krovini klastičnih naslaga, odnosno transgresivno preko sedimenata anizika. Nalazimo ih na području Zaklopca. Vapnenci su sive do bijele boje, kalcilutitne, rijede kalkarenitne i pseudoolitne strukture, debelo uslojeni. Veći dio vapnenaca je rekristaliziran, a u mlađim nivoima javljaju se leće dolomita.

### 2.3.3. Donja jura ( $J_1$ )

Naslage jure razvijene su zapadno od rijeke Une i njezinog izvorišnog područja (dolina Srba), a najzastupljeniji su karbonati. Prema Šušnjar & Bukovac (1969), naslage donje jure razvijene su u zapadnim podbriježima Une, a zapadno od Une transgresivne su na naslage ladinika, odnosno anizika. Sastoje se od i karbonatnih breča, vapnenaca i podređeno dolomita. Debljina naslaga je oko 500 metara.

### 2.3.4. Gornja jura ( $J_3$ )

Naslage gornje jure („malma“) otvorene su u području doline Une.

Starija gornja jura („donji malm“)( $J_3^{1,2}$ )

Vapnenci starije gornje jure su pretežito kalkarenitne strukture, u nijansama od sive do tamnosive i crne boje, tanko do debelo uslojeni i s intrakalacijama dolomita. Oko

izvorišta Une vapnenci su bijeli, kristalični, što bi mogao biti rezultat paleokarstifikacije. Debljina naslaga donjeg malma iznosi oko 500 metara.

Mlađa gornja jura („gornji malm“)

Naslage mlađe gornje jure također nalazimo na području doline rijeke Une.

Breče, kvarcni pješčenjaci s gipsom ( $J_3^{2,3}$ )

Transgresivno preko vapnenaca uvrštenih u donji malm, leže sedimentne vapnenačke breče pretežno slabo uslojene. Fragmenti sivih i smeđih vapnenaca povezani su vapnenim, često dolomitno – vapnenim ili laporovitim cementom. U dolini Une iznad zaglinjenih breča, otvorene su naslage kvarcnih pješčenjaka unutar kojih se javljaju tijela gipsa. Pješčenjaci su pločasto uslojeni, žutosive do bijele boje, pretežito kvarcnoga tipa. Gipsevi su svijetlosive do bijele boje, s pojavom trakastog gipsa, s izmjenom tamnosivih i bijelih lamina. Debljina ovih naslaga kreće se od 100 do 900 metara.

Vapnenci s rožnjacima ( $J_3^{2,3}$ )

U području Suvaje i Brotnje krovinu klastita evaporitne serije čine tamnosivi do crni vapnenci. Na navedenim lokalitetima ima slojeva rožnjaka, te proslojaka žutosivog laporovitog dolomita. Na lokalitetu Suvaja, razvijen je paket (do 30 m) crnih i prutastih, dobro stratificiranih rožnjaka, s tankim interkalacijama laporovitih vapnenaca i glina, koji nalikuju tzv. „Lemeškim naslagama“ na nekim lokalitetima kod Knina i na Svilaji.

Dolomiti s ulošcima klastita, dolomiti i vapnenci ( $J_3^{2,3}$ )

Kod Brotnje na vapnencima s rožnjacima leže dolomiti. Dolomiti su u donjem dijelu sitnokristalasti, prilično bituminozni, tanko i srednje uslojeni. Na više pretežu krupnokristalasti, izluženi i šupljikavi dolomiti, sive i smeđožute boje, srednje uslojeni. Debljina ovog kompleksa stijena kreće se od 700 do 1450 metara.

Grebenski vapnenci ( $J_3^{2,3}$ )

Ovu seriju stijena predstavljaju vapnenci s bioakumuliranim kalkarenitima i kalciruditi s interkalacijama kalcilutita i oolitičnim vapnencima.

#### 2.3.5. Kvartar

Kvartarne naslage utvrđene su na rubovima polja i riječnih dolina. Predstavljene su deluvijalnim obrončanin nanosima, siparima i padinskim brečama te aluvijalnim nanosom.

##### Deluvij (d)

Naslage deluvija zastupljene su u dolini rijeke Une. Obronačni nanos predstavljen je slabo sortiranim nezaobljenim vapnenim i dolomitnim kršjem. Međuprostor je zapunjen zemljom crvenicom ili ilovačom .

##### Aluvij (al)

Aluvijalni nanos je najrasprostranjeniji litološki član. Izdvojen je u svim riječnim i potočnim dolinama kao i postojećim poljima. Predstavljen je nevezanim kršjem, izmiješanim s pješčanim detritusom i raznobojnim pretaloženim glinama.

## 2.4. HIDROGEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

S obzirom na hidrogeološka svojstva, stijene šireg razmatranog područja razvrstane su u tri osnovne grupe s različitim hidrogeološkim obilježjima (Šarin, 1988):

1. Kvartarne naslage
  - a) osrednje propusnosti
  - b) slabe propusnosti
2. Karbonatne stijene
  - a) dobre propusnosti
  - b) osrednje propusnosti
  - c) slabe propusnosti
3. Klastične stijene i evaporiti
  - a) pretežito nepropusne
  - b) nepropusne

U kvartarne naslage osrednje propusnosti svrstan je bujični nanos, a slabopropusne kvartarne naslage predstavljene su crvenicom na području Une, Srebrenice, Suvaje (Kuhta i dr., 2006).

Karbonatne stijene izgrađuju najveći dio razmatranog terena. To su stijene izrazito pukotinske i dijelom kavernozone poroznosti. U skupinu dobropropusnih karbonatnih stijena svrstane su naslage anizika ( $T_2^1$ ) i gotovo svi članovi jurskog razvoja. U skupinu osrednje propusnih karbonatnih stijena svrstane su naslage kampilskog nivoa donjeg trijasa ( $^2T_1$ ), ladinika ( $T_2^2$ ) te jurske breče. Slabo propusne stijene su gornjojurske Lemeške naslage ( $^1J_3$ ) (Kuhta i dr., 2006).

Klastične stijene i evaporiti izgrađuju relativno mali dio razmatranog područja, ali značajno utječu na lokalne hidrogeološke uvjete. U kategoriju pretežito nepropusnih stijena svrstane su naslage gornjeg anizika i donjeg ladinika ( $T_2^{1,2}$ ). Kategoriju nepropusnih stijena čine sajski klastiti (Kuhta i dr., 2006).

U hidrogeološkom smislu na razmatranom području mogu se izdvojiti tri vodonosne cjeline. Pojava najznačajnijih izvora razmatranog područja vezana je uz tektonski kontakt anhidritno – klastičnog kompleksa perma i karbonatnih naslaga trijasa i jure. Najveći izvor na tom kontaktu je vrelo Une. Sljedeći diskontinuitet je navlaka Velika Čemernica. Navlačni kontakt moguće je pratiti duž kanjona Dabašnice, zatim na drugoj strani masiva od područja Gornje Suvaje preko Zaklopca do doline Joševice. U zoni

preklapanja ovih cjelina javlja se izvor Joševice. Treći vodonosni horizont vezan je uz pojavu tufova i tufita srednjeg trijasa. Glavni izvor je izvor Točak (Kuhta i dr., 2006).

Sa stajališta hidrogeologije, na širem područje istraživanja možemo izdvojiti tri vodonosnika. Glavni vodonosnik čine jurske stijene. Vodonosnik je regionalnog rasprostiranja i iz njega se napaja izvorišna zona Une. Slijedeći vodonosnik izgrađuju trijaski i jurski karbonati u navlačnoj strukturi Velike Čemernice. Treći vodonosnik formiran je u karbonatima iznad slijede trijaskih tufita (Kuhta i dr., 2006).

#### 2.4.1. Vrelo Une

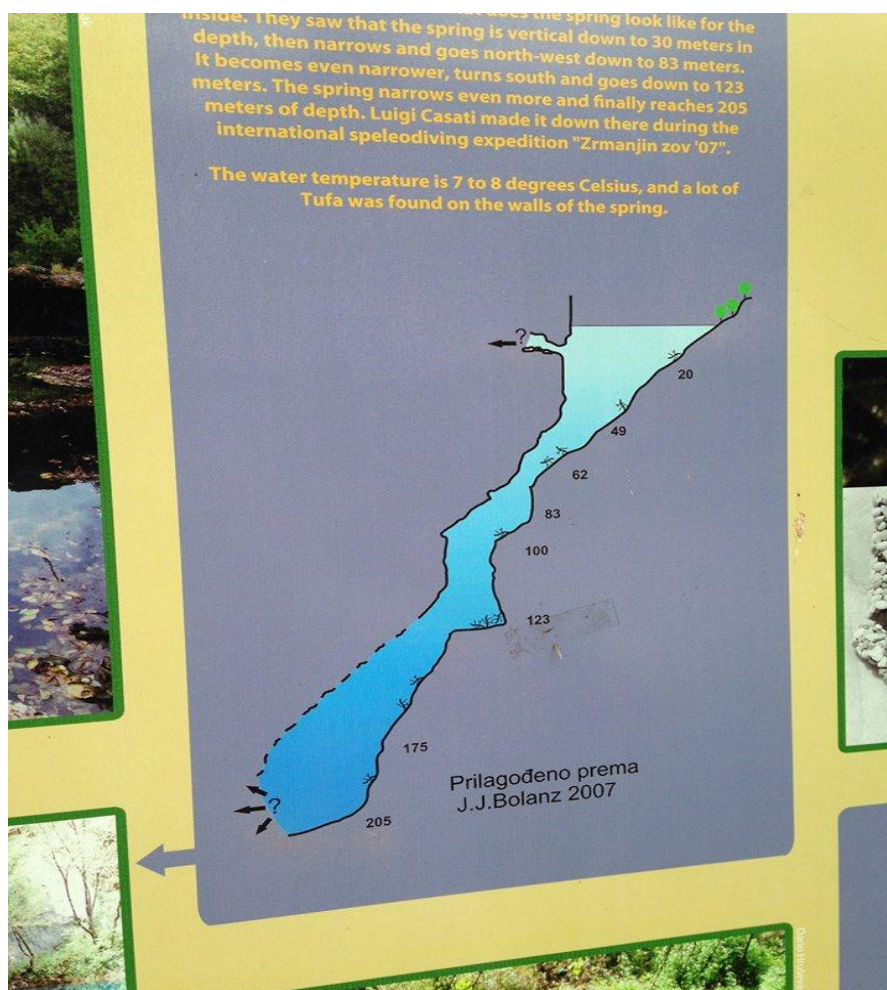
Vrelo Une je snažno krško vrelo smješteno na dnu dubokog i strmog, oko 600 metara dugog kanjona, koji se pruža iz doline Suvaje u smjeru jugozapada (Slika 2 - 5).



Slika 2 – 5 *Kanjon vrela Une*

Vrelo je formirano unutar grebenskih vapnenaca gornje jure ( $J_3$ ). U nekoliko navrata na vrelu su rađena speleološka istraživanja. Prva opsežna istraživanja na vrelu rađena su 1999. godine (Bolanz, J. J., 2007). Tada su francuski speleoronioci došli do dubine od 51 m i na toj dubini su se zaustavili, jer su naišli na velike količine otpadnog biljnog materijala, zaglavljene balvane i sličan materijal. Vrelo su detaljnije istražili hrvatski istraživači 2007. godine, i u sljedećim godinama. Vrelo se okomito spušta do dubine od oko 30 metara, a potom se sužava na desetak metara široku pukotinu i nastavlja prema sjeverozapadu. Tako ide sve do dubine od 83 metra, gdje se još sužava na 5 metara, naglo skreće prema jugu i ide okomito do dubine od 123 metra. Tada ponovno skreće

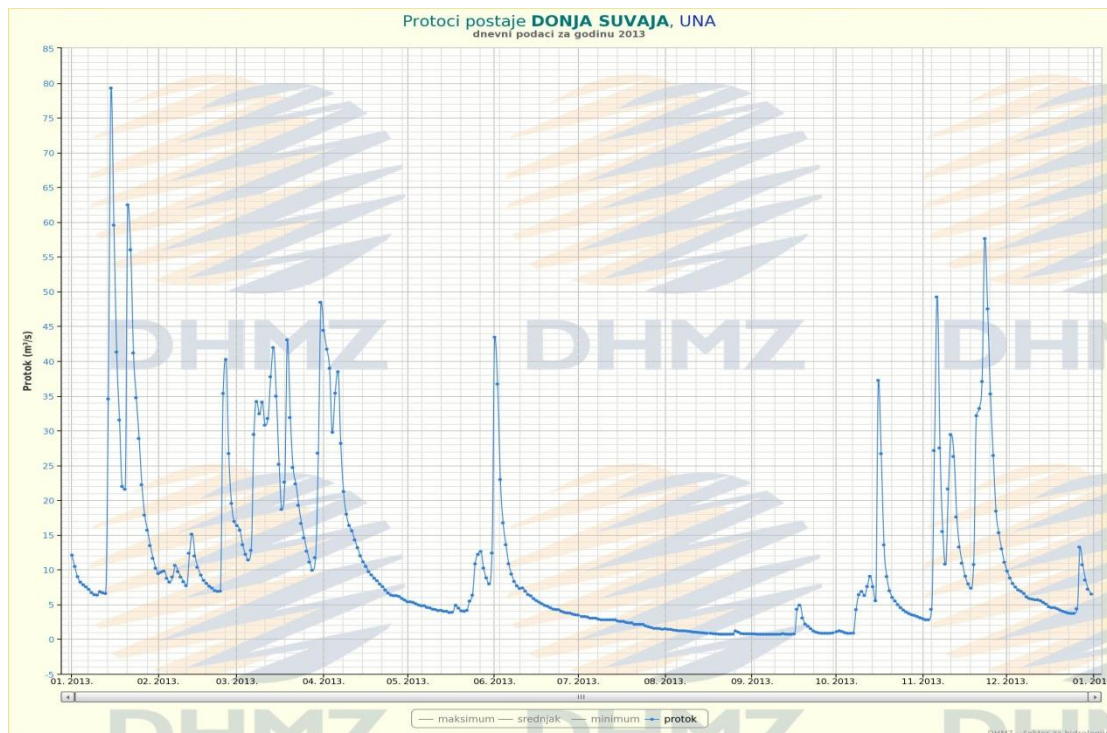
prema sjeverozapadu, negdje se sužava na 2 – 3 metra, a najveća dosegnuta dubina je 205 metara (Slika 2 - 6).



Slika 2 - 6 Topografski profil vrela Une

Na izlazu iz kanjona nalazi se limnigraf DHMZ – a (Državni hidrometeorološki zavod), za praćenje razine i mjerenje protoka. Na slici (Slika 2 - 7) je prikazan hidrogram izvora Une. Prikazani dijagram pokazuje veliku varijabilnost izdašnosti vrela Une. Velika varijabilnost je glavna karakteristika gotovo svih krških izvora.





Slika 2 - 7 Hidrogram vrela Une za 2013. godinu (DHMZ).

Najveći protok izmjeren je u siječnju, 2013. i iznosi  $80 \text{ m}^3/\text{s}$ , a najmanji u kolovozu oko  $5 \text{ m}^3/\text{s}$ . Najveća izdašnost izvora je za vrijeme zimskih mjeseci kada su i veće količine oborina, a najmanja u ljetnim mjesecima, za vrijeme sušnog razdoblja.

#### 2.4.2. Hidrologija potoka Šiškinovca i izvorišta u Gornjem Zaklopcu

Tijekom terenskih istraživanja (veljača i travanj 2015. godine) razina vode potoka Šiškinovca bila je različita. U veljači razina vode bila je veća nego u travnju (Slika 2 - 8, 2 - 9). Bilo je za očekivati da će razina vode u potoku biti veća u travnju, jer u to vrijeme dolazi do otapanja snijega s obližnjih planina. Prema navodima lokalnih stanovnika, razina vode u potoku Šiškinovcu je najveća u proljetnim mjesecima i uglavnom u tome periodu dolazi do poplavlivanja okolnih oranica. Da je razina vode doista visoka u tome periodu nismo se uvjerali tijekom terenskih istraživanja, ali kao dokaz mogu poslužiti brojni preljevi izgrađeni duž potoka, koji sprječavaju istjecanje potoka iz njegovoga korita.



*Slika 2 – 8 Prikaz razine vode u veljači 2015. godine*



*Slika 2 - 9 Prikaz razine vode u travnju 2015. godine*

Na izvorištima u Gornjem Zaklopcu mjereno je protok, koji iznosi manje od 1 l/s. Ova količina vode nije gospodarski značajna, ali je dovoljna za vodoopskrbu okolnih sela.

### **3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA**

Početna faza istraživanja sastojala se od prikupljanja literature vezane za šire područje istraživanja. Za potrebe ovog istraživanja korišten je Tumač OGK list Drvar (Šušnjar & Bukovac, 1969), te pripadajuća geološka karta (Šušnjar & Bukovac, 1969).

#### **3.1. TERENSKI RAD**

Prije polaska na teren treba voditi računa o klimatskom prilikama kojima možemo biti izloženi s obzirom da terenski dio obavljamo na otvorenom. Osim vremenskih neprilika na terenu možemo biti suočeni i s drugim neprilikama i opasnostima kao što su opasnosti od životinja koje imaju svoja staništa na istražnom terenu. Da bi spriječili akcidentne situacije potrebno je nositi zaštitnu opremu: visoke cipele, kacigu, zaštitno odijelo, kabanicu, vodu za piće, mobilni telefon i ostalu osobnu opremu.

Pored osobne opreme, na terenu je potrebna i geološka oprema: geološki čekić, geološki kompas, lupa, GPS, terenski dnevnik, vrećice za uzorkovanje, bočice za uzorkovanje vode te potrebnu aparaturu za mjerenje na terenu.

Terenska istraživanja odrađena su u veljači i travnju 2015. godine. Zbog prekrivenosti terena istraživanja su izvođena metodom svih izdanaka. Na terenu su, osim uzoraka stijena uzorkovani potočni sediment potoka Šiškinovca te su uzimani uzorci potočne vode, obližnjih izvora i sa slavine. Za uzorkovanje i terensko određivanje parametara vode potoka korištene su plastične i staklene medicinske bočice od 1000 ml, i terenski uređaj multimetar, sa sondama za mjerenje pH i električne vodljivosti. Za uzimanje uzoraka potočnog sedimenta korištena je plastična lopatica te plastične vrećice za spremanje uzoraka.

## 3.2. LABORATORIJSKE ANALIZE

### 3.2.1. Analiza uzoraka vode

Analiza vode započinje terenskim radom, gdje se mjere određeni parametri kao što su pH, električna vodljivost, temperatura i zasićenost kisikom. Nakon in-situ mjerenja, uzimaju se uzorci vode i stavljaju u bočice, koje se po povratku s terena spremaju u hladanjak do analiza.

Prilikom analize vode (prema Mihanović & Perina, 1982) promatraju se njezina fizikalna i kemijska svojstva. Fizikalna svojstva čine: temperatura, boja, okus, miris, prozirnost i mutnoća. Kemijska svojstva vode čine: određivanje ukupnih primjesa vode, električna vodljivost, pH-vrijednost, kiselost i bazičnost vode, tvrdoća vode, određivanje iona, spojeva s dušikom, spojeva s klorom, anorganski zagađivači i sl.

#### ***Boja vode***

Za ovaj eksperiment uzimamo dvije visoke čaše od 250 ml. Jednu napunimo uzorkom vode, a drugu destiliranom vodom. Čaše stavimo na bijelu papir podlogu i boju vodenih uzoraka promatramo odozgo. Prema vrsti boje u tablici procijenimo nijansu (tablica 3 - 1).

Tablica 3 - 1. Vizualno određivanje boje vode (Mihanović & Perina, 1982)

BOJA	
bezbojna	žutozelena
žućkasta	zelenkasta
žuta	zelena
žutosmeđa	sivožuta
smeđa	sivocrvena

#### ***Prozirnost i mutnoća vode metodom križa***

Na dno menzure stavi se bijela pločica na kojoj su crnom bojom nacrtani križ i u svakom kvadratu crni kružić. Donji dio menzure osvijetli se jakim izvorom svjetla. U cijev

se lagano ulijeva voda koja se ispituje i s gornjeg otvora gleda dno. Najveća visina vodenog stupca u centimetrima kroz koji se još jasno vide križ i kružići predstavlja prozirnost vode po toj metodi. Mutnoća se određuje i fotometrijski u specijalnim aparatima koji se zovu turbidimetri (Slika 3 - 1).



Slika 3 - 1 *Turbidimetar*

Turbiditet vode je optičko svojstvo koje uzorkuje raspršenje i apsorpciju svjetla, prije nego transmisiju. Raspršenje svjetla koje prolazi kroz kapljevину je u prvom redu uzorkovano suspendiranim krutim česticama. Što je turbiditet veći, veća je količina raspršene svjetlosti. Kako molekule u vrlo čistoj kapljevini raspršuju svjetlo do određenog stupnja, nijedna otopina nema turbiditet nula. Zraka svjetlosti koja prolazi kroz uzorak se raspršuje u svim smjerovima. Na intenzitet i strukturu raspršenog svjetla utječu brojne varijable, poput valne duljine upadne svjetlosti, veličine i oblika čestica, indeksa refrakcije i boje. Optički sustav uključuje volframovu lampu sa žarnom niti, detektor raspršenog svjetla ( $90^{\circ}$ ) i detektor propuštenog svjetla ( $180^{\circ}$ ). Za raspon turbidimetra mikroprocesor instrumenta računa NTU vrijednost iz signala kojeg prikupe oba detektora koristeći efektivni algoritam.

### ***pH-vrijednost, električna vodljivost, temperatura***

Navedeni parametri mjereni su na terenu pomoću uređaja *Multi 3400 multimetar* (Slika 3 - 2) sa sondama za mjerenje pH- vrijednosti (pH metar), električne vodljivosti (konduktometar). Svaka od navedenih sondi može mjeriti i temperaturu.



Slika 3 - 2 *Multi 3400 multimetar*

Prije mjerenja potrebno je provjeriti ispravnost instrumenta i sondi te kalibrirati instrument. Taj postupak je najbolje napraviti dan prije odlaska na teren. Na terenu se sonde povezuju na multimetar, koji se nakon toga pali te može započeti mjeriti. Sonda se uranja na sredini potoka na način da sonda bude potpuno uronjena. Nakon mjerenja rezultat se ispiše na ekran, te ga je potrebno zabilježiti u terenski dnevnik.

### ***Slobodna i ukupna bazičnost***

Bazičnost se određuje titracijom s jakim kiselinama. Količina jake kiseline potrebna da se pH snizi do 8,3 naziva se slobodna bazičnost, a ukupna količina kiseline potrebna za postizanje pH- vrijednosti od 4,5 čini opću ili ukupnu bazičnost (Mihanović & Perina, 1982).

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 ml stavi se 50 ml uzorkovane vode. Bireta se napuni kloridnom kiselinom. U uzorak vode doda se 0,25 ml fenolftaleina i titrira do nestanka boje indikatora. Volumen utrošene kloridne kiseline je slobodna bazičnost.

Drugih 50 ml uzorkovane vode stavi se u Erlenmeyerovu tikvicu i doda se 0,25 ml otopine metiloranža. Otopina se titrira kloridnom kiselinom do promjene boje od žute do smeđožute. Volumen utrošene kloridne kiseline je opća bazičnost.

### ***Kompleksometrijsko određivanje tvrdoće***

Ovom metodom određuje se ukupna tvrdoća. Volumen od 50 ml ispitivane vode stavi se u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 ml, dodaje se 2,5 ml tampona i 0,25 ml otopine eriokrom – crnila T. Otopina se zagrije na 40 °C i titrira se s 0,02 M otopinom kompleksona (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y), dok se crvena boja indikatora ne promijeni ljubičasto – modu. Tvrdoća vode se izražava u miligramima kalcij – karbonata ili kalcij – oksida na litru vode. U raznim zemljama upotrebljavaju se različiti stupnjevi tvrdoće (tablica 3 – 2 ).

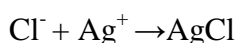
Tablica 3 - 2. Kvaliteta vode prema tvrdoći

Kvaliteta vode Tvrdoća u njemačkim stupnjevima	
vrlo meka	0-5 °
meka	5-10°
umjereno meka	10-15°
tvrda	15-25°
vrlo tvrda	preko 25°

### ***Polukvantitativno i kvantitativno određivanje klorida***

Približna procjena klorida ili polukvantitativno određivanje izvodi se prema procjeni količini taloga srebro – klorida .

U jednu trećinu epruvete ulijemo ispitivanu vodu te dodamo nekoliko kapi nitratne kiseline i 1-2 kapi otopine srebro – nitrata AgNO<sub>3</sub>. Nastaje slabo zamućenje ili bjelkasti talog nastalog srebro – klorida, AgCl tablica 3 - 3:



Tablica 3 - 3. Aproximalno određivanje klorida

Masena koncentracija, $\gamma(\text{AgCl})/\text{mg}/\text{dm}^3$	Opažanja
2 do 10	opalescira
10 do 15	opalescentno zamućenje
15 do 20	sabo zamućenje
20 do 30	srednje zamućenje
30 do 80	jače zamućenje
80 do 150	jako zamućenje
150 do 300	pahuljasti talog
iznad 300	bijel sirasti talog

#### ***Polukvantitativno i kvantitativno određivanje sulfata***

Metode za određivanje sulfata zasnovane su na slaboj topljivosti  $\text{BaSO}_4$  u vodi. U epruvetu se ulije uzorkovana voda zatim se doda nekoliko kapi kloridne kiseline i otopine barij klorida,  $\text{BaCl}_2$ . Nastaje slabo zamućenje bijele boje. To je dokaz da su u vodi prisutni sulfati, koji s barijevim ionima,  $\text{Ba}^{2+}$ , daju teško topiv talog barijevog sulfata,  $\text{BaSO}_4$  (tablica 3 - 4).

Tablica 3 - 4. Aproximativno određivanje sulfata

Masena koncentracija, $\gamma(\text{BaSO}_4)/\text{mg}/\text{dm}^3$	Opažanja
20	slaba opalesencija
30	slabo zamućenje
50	jako zamućenje
100	zamućenje s malo taloga
200	jako zamućenje s talogom
500	odmah se stvara talog
1000	talog koji se odvaja od tekućine

#### ***Kvantitativno određivanje željeza i mangana***

Kvantitativno određivanje iona željeza i mangana izvodi se emisijskom spektroskopijom (AES). AES metoda temelji se na automatizaciji i pobuđivanju atoma u uzorku pomoću plamena. Pobuđeni atomi emitiraju elektromagnetsko zračenje karakterističnih valnih duljina, koje se bilježe detektorom. Emitirano zračenje ulazi u monokromator, gdje je rastavljeno na pojedine valne duljine, a inteziteti su mjereni pomoću Solid state detectora koji se sastoji od poluvodiča kao što su Si ili Ge. Signal se

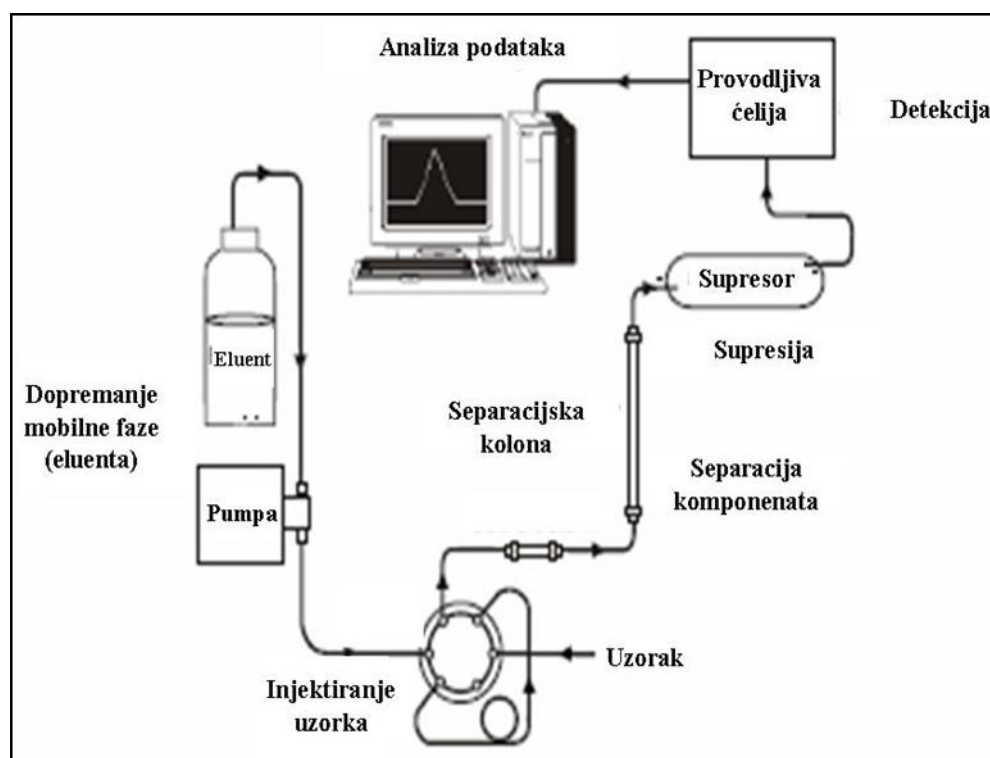


prenosi u računalo, a količina atoma se određuje pomoću kalibracijske krivulje. Veće zabilježena energija u detektoru analogna je većoj koncentraciji ispitivanog elementa.

Odmjerne tikvice volumena 50 ml dopunjenje su PBF vodom, dodano je 1 ml pufera (CsCl) za pripremu standarda za određivanje iona  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

### ***Određivanje aniona ionskim kromatografom***

Ionska kromatografija (IK) je tekućinska kromatografija na stupcu kojoj se separacijski mehanizam temelji na fenomenu ionske izmjene na nepokretnoj fazi s aktivnim pozitivno ili negativno nabijenim funkcionalnim grupama. Odlikuje se visokom selektivnošću, osjetljivošću, brzinom i simultanom detekcijom. Tipični ionsko kromatografski sustav sastoji se od pumpe za pokretanje mobilne faze, nepokretne faze (predkolone i kolone), injektora, supresora, detektora i računala za vođenje analize i obradu podataka (Slika 3 - 3).



Slika 3 - 3 Shema ionsko kromatografskog sustava

Ionskim kromatografom utrdivala se prisutnost sljedećih aniona:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Ionski kromatograf (*ICS-1000 Ion Chromatography System, Dionex*) je softverski vođen (Slika 3 - 4). Pokretanjem *Cromleon* softvera uzorak vode injektiramo u uređaj.

Identifikacija iona utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena zadržavanja aniona u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih ion standarda. Anion fluora javlja se nakon 2,177 minuta, klor 2,970 minuta, nitrita 3,447 minuta, broma 4,270 minuta, nitrata 4,837 minuta, fosfata 6,237 minuta, sulfata 7,710 minuta.



Slika 3 - 4 Ionski kromatograf (ICS-1000 Ion Chromatography System, Dionex)

### 3.2.2. Analiza potočnog sedimenta

Nakon uzimanja uzoraka potočnog sedimenta na terenu, uzorci su pohranjeni u plastične vrećice. Dolaskom u laboratorij, dio uzorka potočnog sedimenta stavljen je u porculanske zdjelice zatim osušen tijekom 24 sata na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi, od svakog uzorka odvagano je 100 grama i osušeno na temperaturi od 104°C. Nakon sušenja na temperaturi od 104°C, izračunat je udio vlage u svakom uzorku. Osušeni uzorci bili su spremni za granulometrijske analize.

## ***Granulometrijske analize***

Granulometrijske analize koriste se za određivanje veličine čestica te određivanje njihovog udjela u ukupnoj masi. Postoji nekoliko metoda određivanja veličina čestica. Za potrebe ovog diplomskog rada veličinu zrna određivali smo mokrim sijanjem na sitima s otvorima većim od 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125, 0,063, 0,032 mm. Sijanje se može obavljati rupičastim, pletenim ili laboratorijskim sitima i mikrositima, što ovisi o rasponu veličine zrna uzorka. Pletena ili laboratorijska sita imaju okrugao oblik i kvadratne otvore, odnosno metalnu mrežu postavljenu u limenom okviru. Uzorak se sije kroz određeni broj sita, koja se slože jedno na drugo tako da donje sito ima najmanje otvore, a gornje najveće. Ispod donjeg sita stavlja se posuda. Izborom sita i njihovim slaganjem po vertikali postiće ćemo razdjeljivanje uzoraka u više frakcija. Pojedina frakcija predstavlja ona zrna koja su ostala na situ, dakle veličina tih zrna nalazi se između vrijednosti otvora prethodnog sita i vrijednosti otvora sljedećeg sita. Kada je sijanje završeno, materijal sa svake frakcije stavljamo na laboratorijsko stakalce te stavljamo na sušenje na 110 °C. Nakon sušenja uzoci svake frakcije se važu.

Materijal koji se zaustavio na dnu kompleta sita naziva se prosjev. Prosjev stavljamo u staklene čaše te stavljamo na sušenje. Prosjevom dobivamo težinske udjele i količinu materijala koja je prošla kroz najmanje sito i ostala kao prosjev na dnu kompleta sita.

## ***Pipetna metoda***

Pipetna metoda koristi se za određivanje udjela granulometrijskih frakcija silta i gline. Pipetnom metodom mjerimo težinske udjele. Taloženje čestica temelji se na Stocksovom zakonu. Prema tom zakonu, veće čestice tonu brže od manjih čestica kada su suspendirane u tekućini.

Cilindar za sedimentaciju nadopuni se vodom do oznake. Nakon toga cilindar se energično mućka 1 minutu staklenim štapom s gumenim čepom. Nakon minutnog mućkanja cilindar se ostavi da miruje, čestice tla u suspenziji se počinju taložiti. Brzina taloženja ovisi veličini čestica, što znači da će se najprije istaložiti najkrupnije, a zatim postepeno sve sitnije čestice. Pri temperaturi od 20°C čestice veličine 0,02 mm prelaze put od 10 cm za vrijeme od 4 minute i 48 sekundi, dok čestice gline pređu put od 5 cm za 4 sata taloženja. Pipetom odpipetira se 10 ml suspenzije dubine 10 cm od površine nakon 4 minute i 48 sekundi i sadržaj pipete ispusti u osušeni, ohlađeni i izvagani porculanski

lončić. Sadržaj se suši u sušioniku do konstantne težine. Na taj način dobili smo frakciju čestica < 20 µm, tj. glinu i prah.

Cilindar za sedimentaciju ponovno se dobro promućka i ostavi u suspenziji da se taloži 4 sata. Nakon točno 4 sata otpipetirali smo 10 ml suspenzije s dubine od 5 cm i sadržaj pipete ispustili u osušeni, ohlađeni i izvagani porculanski lončić, te stavili sušiti u sušionik do konstantne težine. Na taj način dobili smo udio gline. U svaki cilindar ulili smo 25 ml natrijevog pirofosfata ( $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Potrebno je napomenuti da od odvage suhog ostatka nakon prvog i drugog pipetiranja treba oduzeti količinu otopljenog Na – pirofosfata u 10 ml suspenzije, koja iznosi 0,0067 g.

Udio gline računa se na temelju težine odpipetiranih 10 ml nakon 4 sata s dubine od 5 cm:

$$\% \text{ gline} = (\text{masa u 10 ml} - \text{masa pirofosfata u 10 ml}) * 100 / \text{težina uzoraka za proračun}$$

Udio praha računa se na temelju odpipetiranih 10 ml nakon 4 minute i 48 sekundi, s dubine od 10 cm (potrebno je uzeti u obzir da je u masi osušenog odpipetiranog uzorka i glina) prema formuli:

$$\% \text{ praha} = (\text{masa u 10 ml} - \text{masa pirofosfata u 10 ml} - \text{masa gline bez pirofosfata}) * 100 / \text{težina uzorka za proračun}$$

### **Metode separacije teške i lake mineralne frakcije**

Za izdvajanje mineralnih sastojaka pijeska i pješčenjaka na sastojke lake i teške mineralne frakcije koriste se teške tekućine. Udio teških minerala u pijescima i pješčenjacima obično je mali u odnosu na mineralni sastav lake frakcije. Glavni minerali lake frakcije jesu kvarc, feldspati, biotiti i muskovit. Broj mineralnih vrsta je obično velik. Većina teških minerala u pijesku ili pješčenjaku ima male dimenzije i nalazi se u najsitnijoj frakciji pijeska i to stoga što su teški minerali najčešće samo akcesorni, sitni mineralni sastojci u matičnim stijenama, ali i zato što su im dimenzije smanjene prilikom trošenja i prijenosu detritusa. Za ovu analizu korištene su frakcije od 0,25 – 0,125 mm i 0,125 – 0,063 mm.

Prije postupka izdvajanja teških minerala potrebno je pijesak ili pješčenjak prosijati mokrim sijanem kroz odgovarajuća laboratorijska sita. Nakon sušenja pristupa se izdvajanju ili separaciji.

Postoje tri osnovne metode separacije mineralnih sastojaka:

1. biranje zrna pomoću povećala ili stereomikroskopske lupe

2. separacija teškim tekućinama i

3. magnetska separacija

Mokrim sijenjem dobili smo frakcije od 0,25 – 0,125 mm i 0,125 – 0,063 mm. Zatim je uslijedila magnetna separacija, a nakon nje napravljena je separacija teškim tekućinama. Stoga će navedene metode biti detaljno opisane.

### ***Magnetna separacija***

Magnetna separacija se bazira na svojstvu magnetskoga susceptibiliteta, tj. na mogućnost minerala da se u polju magneta djelomično magnetiziraju. Svojstvo specifičnog magnetskog susceptibiliteta je odnos intenziteta magnetiziranja minerala i jačine magnetskog polja. Specifični magnetni susceptibilitet predstavlja omjer jediničnog volumena susceptibiliteta i gustoće minerala.

Susceptibilitet ovisi o magnetskom momentu određenih iona i o njihovoj koncentraciji i svakome pojedinom mineralu, posebice za ione dvovalentnog i trovalentnog željeza i mangana.

Instrument koji koristimo za separaciju minerala koristeći magnetni susceptibilitet je magnetni separator koji se, prema konstruktoru naziva „Frantzov izodinamski magnetski separator“ (Slika 3 - 5). Magnetni separator sastoji se od elektromagneta čiji su polovi tako određeni da je između njih dugačak otvoren prostor koji se postupno proširuje.



Slika 3 - 5 *Frantzov izodinamski magnetski separator*

Prva separacija minerala na osnovi specifičnog magnetskog susceptibiliteta događa se za vrijeme vertikalnog pada zrna iz lijevka u koji se usipa rasuti uzorak. Lijevak se pritom potresa tresilicom kako bi se ostvario stalni pad čestica. Prilikom slobodnog vertikalnog pada zrna se nalaze u polju magneta te se odjeljuju tako da se ona s jačim specifičnim magnetnim susceptibilitetom jače magnetiziraju, a ona s manjim slabije. Ona se i fizički odijele prilikom pada u žljeb. Žljeb je dugačak oko 30 cm i prolaskom duž njega zrna će se dalje odjeljivati na osnovi specifičnog magnetskog susceptibiliteta sve dok ne završe dva odijeljena spremnika – jednom crne boje za dijamagnetičnu frakciju zrna i drugom, svijetle boje za magnetični frakciju zrna.

Na različitim uzdužnim stranama žljeba u kojem se zrna nađu nakon vertikalnog pada nalazi se magnet te se tijekom prolaska duž žljeba zrna dalje magnetiziraju i razdvajaju zahvaljujući specifičnom magnetskom susceptibilitetu, tj. zahvaljujući mogućnosti da se jače ili slabije magnetiziraju.

Žljeb je konstrukcijski izveden tako da nakon otprilike prve trećine njegove dužine postoji usko izbočenje kojim se on dalje dijeli u dva uzdužna kanala. Elektromagnet se zajedno sa žljebom može oko uzdužne osi nagibati za točno određeni kut, a jednako tako i oko poprečne osi postavljati od horizontalnog do kosog položaja. Biranjem toga poprečnog, postranog nagiba žljeba i brzinom vibracija regulira se brzina kretanja mineralnih zrna duž kanala, a promjenom uzdužnog nagiba kanala i promjenom intenziteta magnetskog polja u ovisnosti o promjeni jakosti struje regulira se privlačenje magnetičnih minerala prema odabranoj magnetskoj susceptibilnosti. Na taj način minerala zrna, pri putovanju duž nagnutog žljeba, nailaze na magnetsko polje pa ona s nižom susceptibilnošću nastavljaju putovati nepromjenjenom putanjom, tj. donjim kanalom, a ona s višom susceptibilnošću budu privučena prema magnetu i skreću svoj tok kretanja u gornji kanal. Na kraju kanala postavljene su dvije posudice u koje se nasipaju magnetični, odnosno nemagnetični minerali. Budući da se promjenom uzdužnog kuta nagiba kanala i promjenom jačine magnetskoga polja može po volji mijenjati susceptibilnost, to će se za već male razlike vrijednosti susceptibilnosti minerala moći obaviti njihova magnetska separacija. Naime, iz tablice s vrijednostima kuta uzdužnog i poprečnog nagiba kanala, kao i intenziteta magnetskog polja u ovisnosti o promjeni jakosti struje, te vrijednosti magnetske susceptibilnosti svakoga pojedinog minerala gotovo svi minerali mogu se odijeliti u manje magnetičnu i više magnetičnu frakciju, tj. u kanalu skretanjem putanje u magnetskome polju međusobno odijeliti u dvije grupe.

Jačina magnetiziranje ovisi i o jačini struje stoga se na svakom izodinamskom separatoru moraju podesiti, jačina struje, uzdužni – prednji nagib, postrani nagib, te jačina trešnje. Uvjeti kod kojih se može postići separacija određenih minerala sumirani su u tablici 3 - 5.

Tablica 3 - 5. Standardni uvjeti pri magnetnoj separaciji

postrani nagib 20 °			postrani nagib 5 °	
Magnet-ska fr.	Magnet-ska fr.	Magnet-ska fr.	Magnet-ska fr.	Nemagnet-ska fr.
0,4 A	0,8 A	1,2 A	1,2 A	1,2 A
ilmenit	hornblenda	diopsid	titanit	cirkon
granat	hipersen	tremolit	leukoxen	rutil
olivin	augit	enstatit	apatit	anatas
kromit	aktinolit	spinel	andaluzit	brukit
kloritoid	staurolit	staurolit	monazit	pirit
	epidot	(hell)	xenotim	korund
	biotit	miskovit		topas
	klorit	coisit		fluorit
		klinocoi		
	turmalin	sit		disten
	(dunkel)	turmalin		silimatin
		(hell)		anhidrit
				beril

### ***Separacija teškim tekućinama***

Za separaciju ili izdvajanje pojedinih mineralnih sastojaka teškim tekućinama služe se tekućine velike gustoće. Najčešće teška tekućina u upotrebi je bromoform. U svakoj od takvih tekućina minerala se zrnca izdvajaju u dvije skupine: na mineralne sastojke koji imaju veću gustoću od tekućine pa u njoj tonu i na minerale manje gustoće od tekućine pa plivaju na površini te tekućine. Ako gustoća tekućine točno odgovara gustoći nekog minerala, takvo će zrno lebdjeti u tekućini.

Izborom pogodnih teških tekućina i njihovim razrjeđivanjima odgovarajućim otapalima iz bilo kojeg uzorka može se izdvojiti više grupa minerala bilo iz teške bilo iz lake frakcije pijeska, čime sužavamo broj vrsta minerala u svakoj grupi, a to olakšava njihovu mikroskopsku identifikaciju.

Standardne teške tekućine su:

- BROMOFORM  $\text{CHBr}_3$ , gustoće 2,85 do 2,88, razrjeđuje se benzolom, etilenbromidom ili etilenim alkoholom
- TETRABROMETAN  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , gustoće 2,95, razrjeđuje se isto kao i bromoform
- THULETOVA OTOPINA, gustoće 3,19 koncentrirana je vodena otopina  $\text{HgJ}_2$  i KJ.
- METILENJODID  $\text{CHJ}_2$ , gustoće 3,3 razrjeđuje se organskim otapalima istim kao bromoform i tetrabrometan
- CLERICIJEVA OTOPINA gustoće 4,2, vodena je otopina talij – malonat – formijata. To je do sada poznata otopina najveće gustoće.

Pribor potreban za izdvajanje teških i lakih mineralnih frakcija s pomoću teških tekućina je: dva staklena lijevka od kojih jedan na kraju cijevi ima navučeno gumeno crijevo dužine oko 10 cm i metalnu štipaljku, dva filter papira, staklena čaša, stakleni štapić, stativ i alkohol za ispiranje. Lijevak s gumenim crijevom postavi se na stativu iznad lijevka u koji se stavi filter – papir, a ispod toga drugoga lijevka postavi se čaša. U gornji se lijevak, nakon što smo gumeno crijevo zatvorili štipaljkom, ulije teška tekućina i usipa točno odvagana, isprana i osušena frakcija pijeska (Slika 3 - 6). Nakon usipanja u tešku tekućinu uzorak se lagano miješa staklenim štapićem da bi se savladala napetost površine tekućine. Mineralna zrna veće gustoće od teške tekućine tonu na dno i akumuliraju se u gumenoj cijevi, a ona manje gustoće ostaju plivati na površini teške tekućine.



Slika 3 - 6 Aparatura za separaciju mineralnih frakcija teškim tekućinama



Otvaranjem štipaljke oprezno se ispuste teški minerali s manjim dijelom teške tekućine na filter – papir u donjem lijevku. Kada su ispušteni svi teški minerali zatvaranjem štipaljke prekine se ispuštanje pretežnog dijela teške tekućine i time odvojena mineralna zrna lake frakcije na njezinoj površini. Nakon što se profiltrira tekućina ispuštena s teškom frakcijom, mineralna se zrna na filter – papiru isperu alkoholom, zatim se suše.

Na donjem se lijevku promijeni filter – papir i ispusti sva teška tekućina i laka frakcija iz gornjeg lijevka, profiltrira, ispere alkoholom, zatim suši. Prije ispiranja alkoholom teške i lake frakcije potrebno je odstraniti čašu s profiltriranom teškom tekućinom da se ne razrijedi alkoholom pa da se teška tekućina, koja je prilično skupa, može ponovno upotrebljavati za izdvajanje teške i lake mineralne frakcije.

Za daljna istraživanja teške i lake mineralne frakcije koristili smo lupu. Pomoću lupe određivali smo kvalitativni i kvantitativni mineralni sastav teške i lake mineralne frakcije. Minerali u uzorku ukazuju na izvorišno područje ili provinijenciju.

Pojedine zajednice teških minerala i odlomaka stijena izravni su pokazatelji matičnih stijena koje su fizikalnim i kemijskim trošenjem dale detritus za taloženje pijeska i zatim dijagenetskim procesima pješčenjaka. Pri istraživanjima mineralnog sastava pješčenjaka i osobito sastava teške frakcije pješčenjaka potrebno je obratiti posebnu pozornost, ne samo kvalitativnom i kvantitativnom sastavu nego i zajednicama mineralnih sastojaka i odlomaka stijena jer nam one daju odgovor na pitanja o porijeklu detritusa, tj. o matičnim stijenama.

Da detritus potječe od trošenja i pretaloživanja starijih sedimentnih stijena, upućuje sljedeća mineralna zajednica: barit, glaukonit, kvarc s regeneracijskim rubovima, odlomci rožnjaka i kvarcnih arenita, leukoksen, rutil, zaobljeni turmalin, zaobljeni zirkon, odlomci šejlova, silita i karbonatnih stijena.

Na škriljavce niskog stupnja metamorfoze kao matične stijene upućuje sljedeća mineralna zajednica: odlomci slejta, filita i kvarcita, biotit, muskovit, odsutnost feldspata, leukoksen, svijetlosmeđi turmalin.

Na škriljavce visokoga stupnja metamorfoze kao matične stijene upućuje sljedeća mineralna zajednica: granat, plavičastozelena horblenda, cijanit, silimanit, andaluzit, strautolit, kvarc s valovitim potamjenjem, kiseli plagioklasi, muskovit, biotit, epidot, ciosit, magnetit, odlomci gnajsova i tinjčastih škriljavaca.

Na kisele magmatite kao matične stijene upućuje sljedeća mineralna zajednica: apatit, biotit, muskovit, horblenda, monacit, titanit, izometrični cirkon, kvarc bez valovitog potamnjenja, mikroklin, magnetit, ružičasti turmalin, odlomci granitoidnih stijena.

Na pegmatite kao matične stijene upućuje sljedeća mineralna zajednica: fluorit, plavi turmalin, granat, monacit, muskovit, topaz, albit i mikroklin.

Za bazične magmatite kao matične stijene tipična mineralna zajednica je: anatas, augit, brucit, hipersten, ilmenit, magnetit, kromit, leukoksen, olivin, rutil, neutralni plagioklasi, serpentin, odlomci dijabaza, ofita i bazalta.

### 3.2.3. Rendgenska difrakcija na prahu

Metodom rendgenske difrakcije na prahu analiziran je uzorak sedre potoka Joševica. Rendgenska difrakcija praha je analitička metoda za određivanje kemijskog sastava i kristalografskih karakteristika. Zasniva se na upotrebi rendgenskih (X – zraka) i njihovoj difrakciji. Kod difrakcije u polikristalu uzorak predstavlja prah u kojem se statistički orijentirani kristaliti dovoljno sitni (optimalne veličine  $10^{-7}$  do  $10^{-6}$ ) da sve orijentacije približno jednako budu zastupljene u volumenu obasjanom snopom rendgenskih zraka. Difrakcijska slika praha može se dobiti na dva načina: registriranjem na filmu u rendgenskim kamerama raznih konstrukcija i snimanjem pomoću difraktometra s brojačem koji je danas gotovo potpuno potisnuo iz upotrebe rendgenske kamere za prah (Slovenec, 2011). Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem  $\text{CuK}_\alpha$  zračenjem ( $U=40\text{kV}$ ,  $I=20\text{mA}$ ).

Do difrakcije zračenja valne duljine ( $\lambda$ ), koje pada pod kutem  $\theta$  na mrežne ravnine indeksa hkl, razmaknute za iznos međumrežnog razmaka  $d_{hkl}$ , doći će samo ako razlika u hodu (BC + CD) između reflektiranih zraka s dviju susjednih ravnina bude cjelobrojna u odnosu na  $\lambda$  upadnog zračenja, tzv. Braggova jednadžba:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (3 - 1)$$

Instrument registrira kuteve i intenzitete refleksa. Kut pojedinog refleksa, prema Braggovoj jednadžbi, ovisi o pripadnom međumrežnom razmaku, dok intenzitet (osim o uvjetima snimanja) ovisi o rasporedu i vrsti atoma u jediničnoj ćeliji. Iz toga slijedi da svaka kristalna tvar daje karakteristične rendgenske slike.

### 3.3. MIKROPETROGRAFSKA ANALIZA

Nakon terenskog istraživanja, uslijedio su laboratorijske analize i analiza mikropetrografskih preparata uzorak stijena, koji se analiziraju pomoću polarizacijskog mikroskopa (Slika 3 - 7).



Slika 3 - 7 Polarizacijski mikroskop Leica DM LSP

Mikroskopski preparat izrađuje se iz uzoraka stijena. Uzorak stijene reže se u obliku pločice nekoliko milimetara debljine. Jedna strana pločice se ispolira brusnim prahom, a pomoću kanadskog balzama čiji je indeks loma 1.54, pločica se zalijepi na predmetno stakalce i stanji bušenjem s grubim brusnim prahom. Takvom izradom dobije se mikroskopski izbrusak. Nakon toga, pomoću finog brusnog praha pločica se stanji do debljine od 0,02 mm i pokrije pokrovnim stakalcem te na taj način dobijemo mikroskopski preparat. Tako pripremljeni mikroskopski preparati, analizirani su pomoću polarizacijskog mikroskopa. Izrađene su i mikroforografije pomoću digitalne kamere Leica DC 100 pričvršćene na okular polarizacijskog mikroskopa.

Kod mikropetrografske analize karbonatnih stijena (vapnenaca i dolomita) važno je, ako je moguće prvo uočiti laminaciju, graduiranje ili slične karakteristike. Zatim je potrebno odrediti tipove čestica (alokema), njihovu veličinu, sortiranost, oblik zrna i mineralni sastav. Potom je potrebno odrediti vrstu cementa i njegove karakteristike te opisati rekristalizaciju, ako postoji. Ukoliko je zastupljena dolomitizacija, potrebno je odrediti strukturu dolomita, oblik, veličinu i zonalnost kristala. Kod dolomita je potrebno odrediti da li se radi o ranodijagenetskom ili kasnodijagenetskom dolomitu, te ima li znakova dedolomitizacije. Kod analize karbonatnih stijena potrebno je odrediti vrstu i stupanj poroznosti te redoslijed događaja. Potrebno je odrediti taložni okoliš u kojem je stijena nastala. Ukoliko su u uzorku stijena pronađeni fosili potrebno ih je dodatno obraditi.

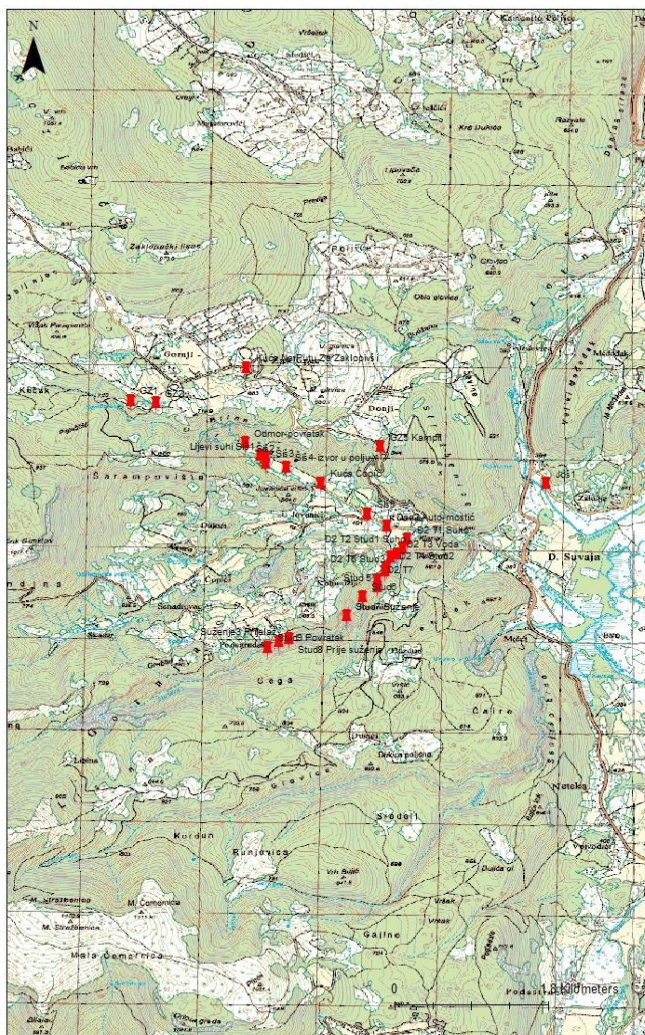
Tijekom terenskog rada, vapnenci su klasificirani prema Dunhamu (1962), a nakon mikropetrografske analize klasificirani su prema Folku (1959, 1962). Na temelju terenskih istraživanja i mikropetrografske analize, stijene karakterističnih svojstava izdvojene su kao litofacijesi.

Facijes je sedimentno tijelo sa specifičnim karakteristikama koje može biti definirano na osnovi podataka dobivenih na izdancima stijena ili podataka iz bušotina s obzirom na boju, slojevitost, sastav, teksturu i sadržaj fosila (Reading, 1986). Litofacijes je facijes u kojemu su bit i osnovni kriterij izdvajanja temeljeni na litološkim, sedimentacijskim, fizikalnim i kemijskim karakteristikama stijena. Mikrofacijes je definiran na osnovi svih paleontoloških i sedimentoloških kriterija koji se mogu dobiti istraživanjem stijena na mikroskopskim izbruscima, folijama i poliranim pločicama (Tišljar, 1994).

Istraživano područje uglavnom se sastoji od sedimentnih stijena pa je pogodno za izdvajanje litofacijesa.

### 3.4. KREIRANJE GIS BAZE PODATAKA

Kreiranje GIS (Geografski informacijski sustav) baze podataka, dio je metodologije izrade ovoga diplomskog rada. Pomoću GIS programa, svi podaci o istražnom području izvorišta potoka Šiškinovca, područja Gornjeg Zaklopca te Studenog potoka ukomponirani su i prostor i djelomice prikazani na karti (Slika 3 - 8).



Slika 3 - 8 Prikaz GIS programa

Za potrebe ovoga diplomskog rada korišten je GIS softverski program ESRI ArcMap verzija 10.2.2. Postoje dvije skupine podataka iz GIS projekta: grafički podaci (često ih nazivamo i prostorni podaci) i negrafički podaci (opisni podaci prostornih podataka). Grafički podaci: prikupljaju se digitalizirane karte i ostali sadržaj koji će poslužiti kao podloga GIS-u. Korištene podloge su listovi topografske karte Republike

Hrvatske mjerila 1:25.000, listovi Hrvatske osnovne karte , list Osnovne geološke karte mjerila 1:100.000.

Metode prikupljanja grafičkih podataka :

- preuzimanje kordinata
- terenska izmjera
- fotogrametrijska izmjera
- satelitski snimci
- digitlizacija karata

Digitalizacija je najčešći oblik prikupljanja grafičkih podataka. Postoje dvije vrste digitalizacije: vektorska i rasterska.

Negrafički podaci: ključni podatak nužan za otvaranje zapisnika su koordinate terenskih točaka, koje su temelj za prikaz GIS-u na kartama. Koordinate na terenu dobivene su pomoću GPS uređaja, što je najbrži način određivanje točke lokacije.

Negrafički (opisni) podaci prikupljaju se i unose u bazu podataka na uobičajne načine kao i kod drugih informacijskih sustava:

- neposredno preko tipkovnice računala
- preko čitača za optičko prepoznavanje znakova
- čitanjem datoteke spremljene u bilo kojem standarnom formatu
- neposrednom prijenosom s drugog računala putem komunikacijske veze

Sljedeći korak u izradi GIS projekta podrazumijeva prikazivanje podataka iz baze podataka (grafičkih i negrafičkih) na podlogama u GIS – u, koji su krajnji rezultat projekta.

Ova faza uključuje:

- povezivanje u unos podataka iz baze podataka u GIS
- dodavanje grafičkih podloga u GIS
- kreiranje biblioteke simbola
- pretraživanje podataka u GIS projektu
- izvoz karata u druge aplikacije

Dobivenu GIS kartu iz ArcMap – a može se eksportirati kao novu rastersku ili vektorsku kartu. Rasterska karta se sastoji od piksela i ima pridruženu rezoluciju. Formati za rasterski izvoz iz ArcMap – a su: BMP, TIFF, JPEG i PNG.

Na georeferenciranu kartu pridodali smo terenske točke koje su zabilježene GPS uređajem. Svakoj točki pridruženi su podatci koji pripadaju toj točki: od analize vode, do petrografskih analiza, te opisa točke sa pripadajućim fotografijama.

## 4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

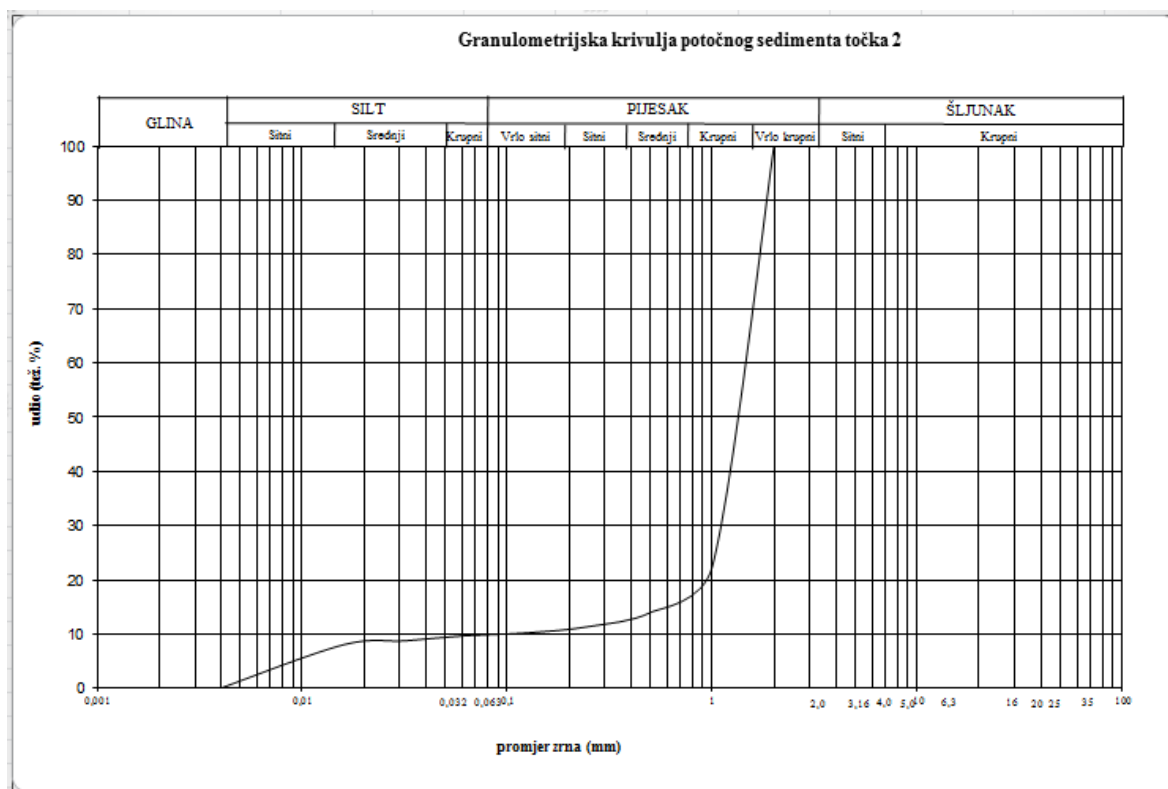
### 4.1. GRANULOMETRIJSKE METODE

Veličina zrna određivana je sijananjem. Korištena su laboratorijska sita 2 mm, 1 mm, 0,500 mm, 0,250 mm, 0,125 mm, 0,063 mm, 0,032 mm. Udio frakcije od 0,016 mm i 0,004 mm određivali smo pipetnom metodom. Udio mase pojedine frakcije prikazano je u tablici 4 - 1.

Tablica 4 - 1. Maseni udjeli pojedinih frakcija potočnog sedimenta potoka Šiškinovca

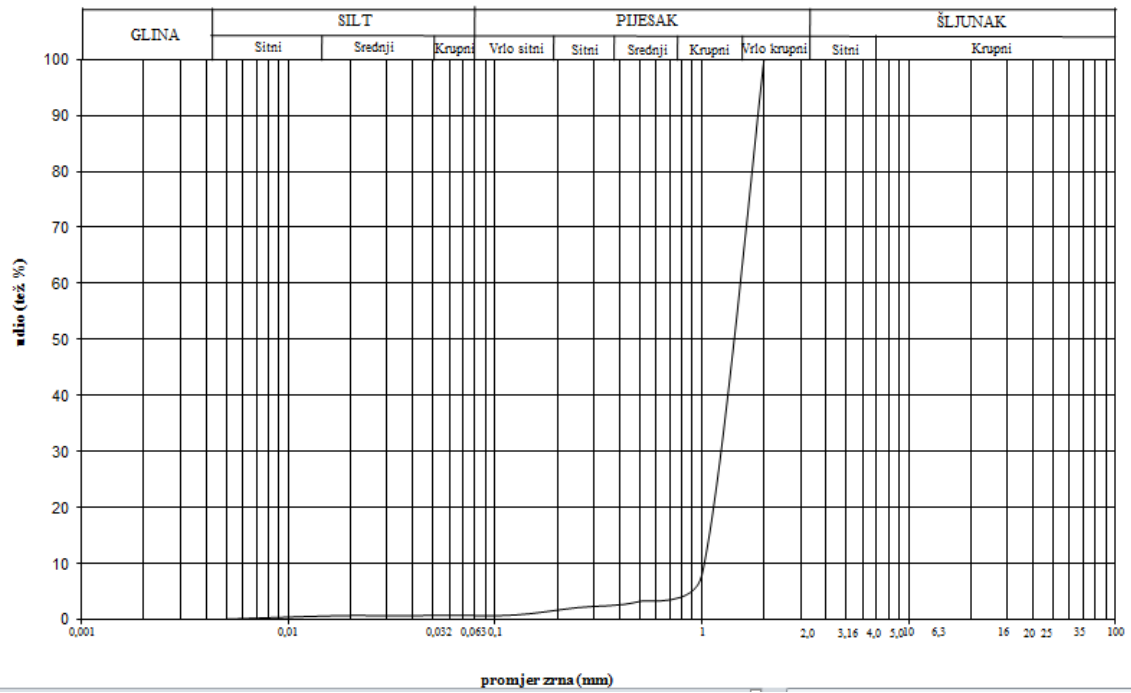
uzorak	odvaga (g)	> 2 mm	2-1 mm	1-0,5 mm	0,5-0,25 mm	0,25-0,125 mm	0,125-0,063 mm	0,063-0,032 mm	0,032-0,016 mm	0,016 mm	<0,004 mm
Šiš 2	100,0757	75,39	8,20	2,53	1,14	0,49	0,93	0,69	7,78%	0,03	0,02
Šiš 6	100,0909	38,23	13,5	13,71	7,41	4,49	6,83	3,14	9,35%	0,03	0,01
Šiš 5	100,0005	91,19	4,67	1,10	0,25	0,06	0,05	0,05	1,73%	0,01	0,01

Za svaki uzorak potočnog sedimenta napravljena je granulometrijska krivulja (Slika 4 - 1).



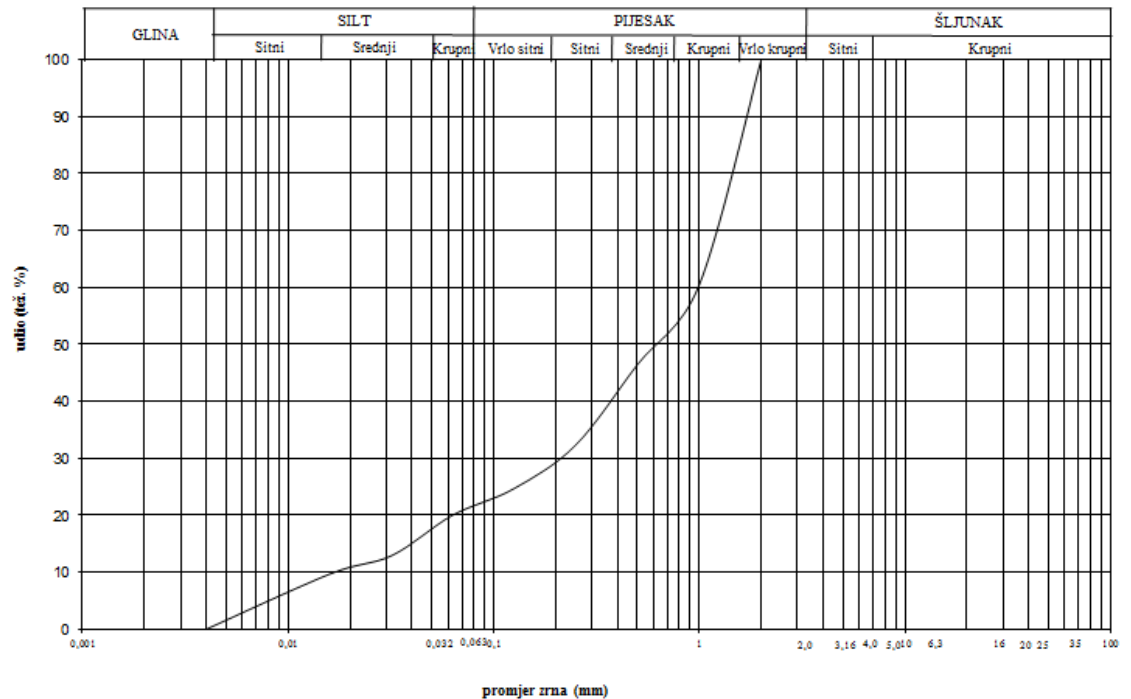
a) točka Šiš-2

Granulometrijska krivulja potočnog sedimeta točka 5



b) točka Šiš-5

Granulometrijska krivulja potočnog sedimeta točka 6



c) točka Šiš-6

Slika 4 - 1 Granulometrijske krivulje uzoraka potočnog sedimeta potoka Šiškinovca na točkama uzorkovanja Šiš-2, Šiš-5 i Šiš-6

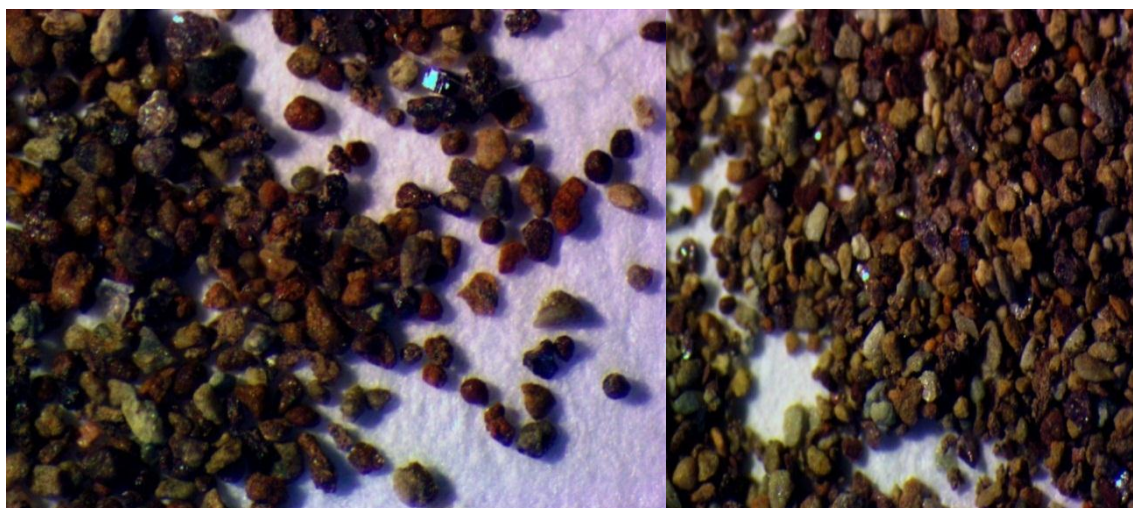


Iz granulometrijske krivulje vidljivo je da na uzorak uzete na točki Šiš-5 sadrži najveći udio vrlo krupnog pijeska. U točki Šiš-6 udio krupnog pijeska je vrlo mali. Ova točka nalazi se u donjem toku potoka Šiškinovca, što je i za očekivati da u donjem toku nalazimo na najsitniji sediment. Potok Šiškinovac izvire na 800 metara nadmorske visine. Najkrupniji sediment nalazimo u blizini izvora potoka na nadmorskoj visini od 650 metara. Najsitniji sediment nalazi na 440 metara nadmorske visine. Sa smanjivanjem nadmorske visine povećava nam s udio sitnijeg sedimenta. Velike brzine vode s lakoćom nose sitniji sediment na veće udaljenost. Tako na najudaljenijoj Šiš 6 točki od izvora nalazimo najsitniji sediment.

## 4.2. SEPARACIJA MINERALNIH FRAKCIJA

Separacija mineralnih frakcija potočnog sedimenta daje uvid u litologiju istraživanog područja. Za potrebe ovog rada uzeto je tri uzorka potočnog sedimenta iz korita potoka Šiškinovca. Na uzorcima potočnog sedimenta provedena je magnetne separacije i analiza teške mineralne frakcije. Magnetne separacijom odvojena je frakcija sedimenta od 0,250 mm do 0,125 mm. Za analizu teške i lake frakcije korištena frakcija 0,125 mm do 0,063 mm.

Uzorci potočnog sedimenta uzeti su s gornjeg toka, na sredini potoka, te na mjestu gdje se Studeni potok ulijeva u potok Šiškinovac. Magnetnom separacijom i analizom uzoraka pomoću stereoskopske lupe utvrđeno je da u potočnom sedimentu u svim magnetnim frakcijama s jakostima struje od 0,4, 0,8 i 1,2 A potoka Šiškinovca prevladavaju limonitizirane čestice i tinjčevi minerali (muskovit, biotit) (Slika 4 - 2).



Slika 4 - 2 Magnetna separacija 1,2 A (3.0 x povećanje)

Laka frakcija većim dijelom se sastoji od kvarca i tinjaca (muskovita i biotita). Zastupljeni su i limonitizirani minerali, ali u manjim količinama. Teška frakcija potočnog sedimenta sadrži mali udio magnetita i tinjaca.

### 4.3. LITOFACIJESI ŠIREG PODRUČJA POTOKA ŠIŠKINOVCA

Nakon terenskog rada na području izvorišta potoka Šiškinovca te prikupljenih uzoraka stijena, napravljeno je 30 mikroskopskih preparata od pripadajućih uzoraka te je napravljena detaljnja mikropetrografska analiza. Nakon provedene mikropetrografske analize, na širem području potoka Šiškinovca izdvojeno je 5 litofacijesa.

(L1) Litofacijes mikritnih vapnenaca

(L2) Litofacijes ooidnih vapnenaca

(L3) Litofacijes svijetlosivih vapnenaca

(L4) Litofacijes vulkanoklastita

(L5) Litofacijes gipsa

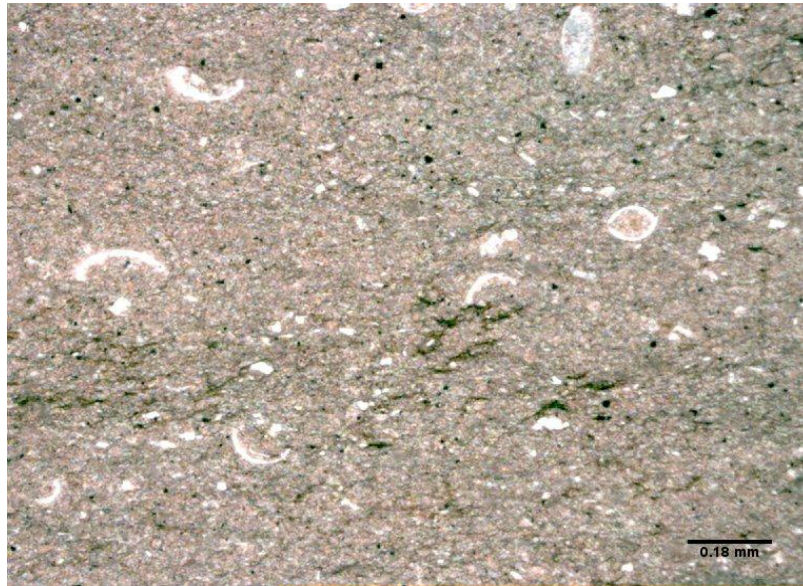
#### 4.3.1. Litofacijes mikritnih vapnenaca

Ovaj litofacijes na terenu je uočen zapadno od potoka Šiškinovca, na području Jovanića vršića. Ove naslage su predstavljene uglavnom zaglinjenim do glinovitim mikritnim vapnencima, tanko uslojenima, mjestimice s izraženim horizontalnom laminacijom. Na presjeku su ovi vapnenci uglavnom sive boje, dok su na površini izdanaka žućkaste boje, zbog gline (Slika 4 - 3).



Slika 4 - 3 *Litofacijes mikritnih vapnenaca*

U mikroskopskim preparatima uočeni su bioklasti ostrakoda (Slika 4 - 4). Ovaj litofacijes pripada tzv. „Kampilskim naslagama“ donjega trijasa.



Slika 4 - 4 *Mikrofotografija mikritnog vapnenca (uzorak Šiš 1A)*

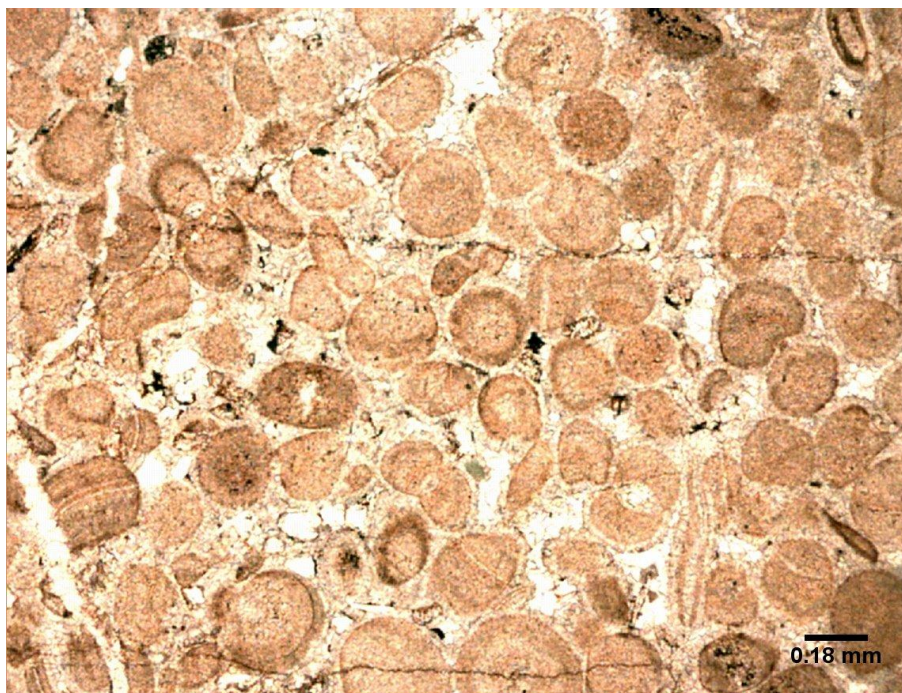
#### 4.3.2. Litofacijes ooidnih vapnenaca

Ovaj facijes na terenu uočen je istočno od potoka Šiškinovca na području Drage i Stražbenice. Vapnenci su bioturbirani, tamnosive boje, horizontalno laminirani, (Slika 4 - 5). Fosilni sadržaj nije vidljiv lupom.



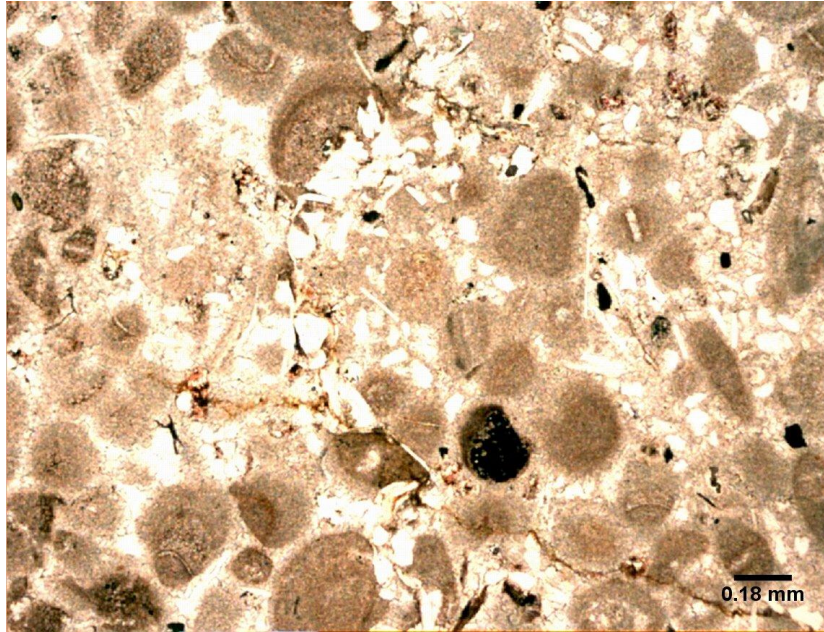
Slika 4 - 5 *Litofacijes ooidnih vapnenaca*

U mikroskopskim preparatima uočavaju se ooidi i bioklasti u sparitnom vezivu (Slika 4 - 6). Jezgre ooida su djelomice dolomitizirane. Mikropetrografski je vapnenac determiniran kao oosparit (Folk, 1959, 1962). Ovaj litofacijes je tipičan za sajske naslage“ donjega trijasa.



Slika 4 - 6 *Mikrofotografija ooidnog vapnenca (uzorak Šiš 3C)*

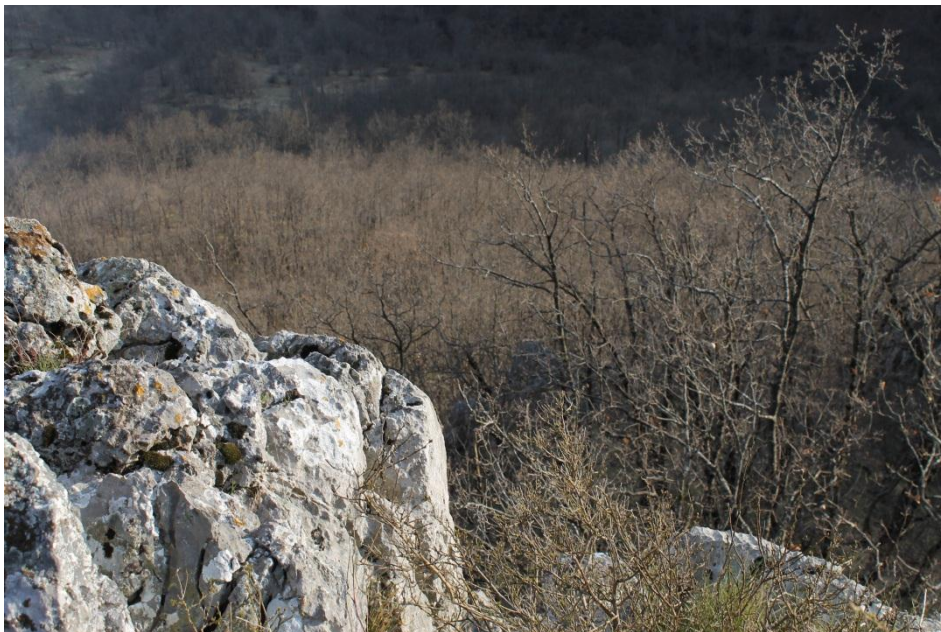
Ooidi su relativno umjereno do dobro sortirani, međusobno gusto pakirani. S obzirom na strukturnu građu ovoja, razlikujemo nekoliko tipova ooida. Na mikrofotografiji uočavamo ooidne s neuređenom mikrostrukturom ovoja. Jezgre ooida čine kristali kalcita. Unutar ovoga litofacijesa na pojedinim uzorcima stijena nalazimo i terigene primjese - tinjce i kvarc (Slika 4 - 7).



Slika 4 – 7 *Ooidnini vapnenac s terigenim primjesama (uzorak Šiš 2C)*

#### 4.3.3. Litofacijes svijetlosivih vapnenaca

Ovaj litofacijes na terenu nalazimo na području Brina, između Gornje Suvaje i Gornjeg Zaklopca (Slika 4 – 8) Svijetlosivi rekristalizirani vapnenci nalaze se u krovini tzv. Kampilskih naslaga.



Slika 4 - 8 *Litofacijes svijetlosivog vapnenca*

U mikroskopskom preparatu vidljivi su litoklasti bioklastičnih vapnenaca ispresijecani kalcitnim žilicama (Slika 4 - 9), a uočava se i proces rekristalizacije.



Slika 4 - 9 Svijetlosivi vapnenac (uzorak Brine)

#### 4.3.4. Litofacijes vulkanoklastita

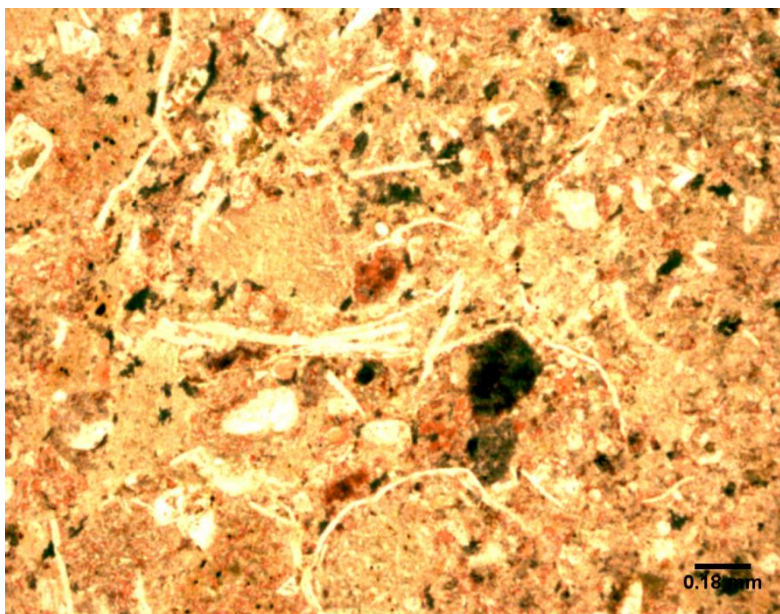
Ovaj litofacijes na terenu nalazimo na području Gornjeg Zaklopca. Predstavljen je sivozelenim i maslinasto-zelenim tufovima i tufitima (Slika 4 - 10). Slojevitost je izražena, a slojevi su uglavnom tanki.



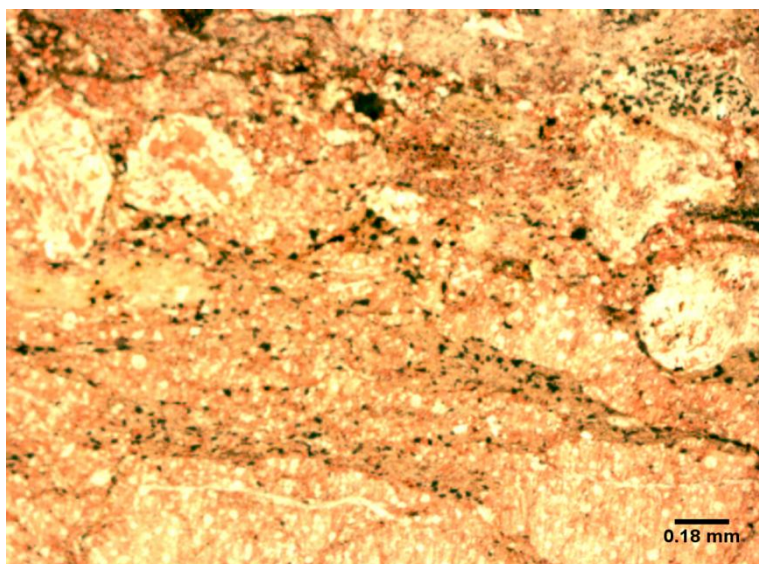
Slika 4 - 10 *Litofacijes vulkanoklastita*

Mikropetrografskom analizom utvrđeno je da od minerala dominira kvarc, zatim plagioklasi. Matriks ovoga kristaloklastičnog tufa čini jako sitno staklo. Zrna plagioklasa su zaobljena. To nam dokazuje da su pretaložena. Uzorak tufa prerezan je na tri dijela. Unutar donjeg dijela uzorka uočljiva je gradacija od krupnijeg prema sitnije. U srednjem i gornjem dijelu uzorka nalazimo fosile školjki koji su indikatori dubljeg morskog okoliša (Slika 4 - 11). S obzirom da je tuf bio vjerojatno pretaloživan u more, ovaj uzorak možemo nazvati pretaloženi vulkanoklastit. U uzorku je vidljiv kontakt vapnenca i vulkanoklastita (Slika 4 - 12 )





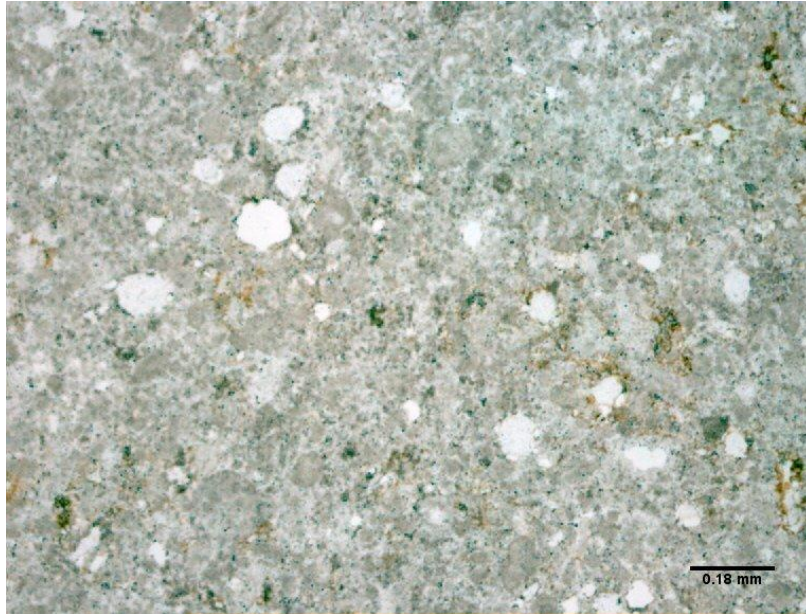
Slika 4 - 11 *Mikrofotografija vulkanoklastita (uzorak GZ 1a -2)*



Slika 4 - 12 *Kontakt vapnenca i vulkanoklastita (uzorak GZ 1a -3)*

#### 4.3.5. Litofacijes gipsa

Ovaj litofacijes nalazimo na području Velikog Međedaka, Zalužja, Begluka i u dolini rijeke Srebrenice i Une. Rezerve gipsa procijenjene su na 2 282 640 tona za eksploatacijskom polje „Begluci“. Prosječni sastav je 82,14% kalcijevog dihidrata za polje „Begluci“(DLS d.o.o, 2014) (Slika 4 - 13). Pretpostavljamo da sastav gipsa s polja „Begluci“ sličan sastavu gipsa s područja Zalužja.



Slika 4 - 13 *Mikrofotografija litofacijesa gipsa (uzorak Još 1-a)*

#### 4.4. VALUTICE IZ POTOKA ŠIŠKINOVCA

Na području potoka Šiškinovca, na tri lokacije uzeti su sekundarni uzorci stijena, valutica iz potoka (Slika 4 - 14).





Slika 4 - 14 *Valutice iz potoka Šiškinovca*

Na pojedinim uzorcima napravljena je također mikropetografska analiza. Analizom je utvrđeno da se radi o mikritnim i ooidnim vapnencima i kvarcnim pješčenjacima. Udio zrna kvarca u pješčenjacima je oko 90 %, a udio zrna feldspata je oko 10 %, dok je udio matriksa veći od 15 %. Na temelju ovih podataka ove pješčenjake možemo klasificirati kao kvarcne grauvake (Slika 4 - 15).



Slika 4 – 15 *Mikrofotografija kvarcnih grauvaknih pješčenjaka (uzorak ŠR5 1-4)*

## 4.6. GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE VODE

### 4.6.1. Terenska mjerenja

Na terenu su mjereni pH , električna vodljivost (EC) i temperatura vode. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4 - 2.

Tablica 4 - 2. Parametri vode mjereni na terenu

Uzorak	Temperatura °C	EC (µS/cm)	pH
Šiš 2	10,2	452	8,1
Šiš 4	11	553	7,5
Šiš 4 slavina	16,3	483	7,95
Šiš 5	14,5	486	8,77
Šiš 6	8,8	782	7,22
GZ 1	17,9	281	7,58
GZ 2	17,3	226	7,85
GZ 3	19,4	293	8,14
GZ 4	18	248	8,09
Još 1	13,7	372	8,01

### 4.6.2. Fizikalna svojstva vode

#### *Boja vode*

Tablica 4 - 3. Boja uzorkovane vode potoka Šiškinovca i izvora Gornjeg Zaklopca

Uzorci	Boja vode
Šiš 2	žutozelena
Šiš 4	žutozelena
Šiš 4 slavina	žutozelena
Šiš 5	žutozelena
Šiš 6	žutozelena
GZ 1	žutozelena
GZ 2	žutozelena
GZ 3	žutozelena
GZ 4	žutozelena
Još 1	žutozelena

Obojenost voda u najrazličitijim nijansama ovisi o prisutnosti otopljenih i suspendiranih primjesa te o količini vodenog bilja (Mihanović & Perina, 1982). Obojenost

površinskih voda najčešće uzrokuje koloidni spojevi trovalentnog željeza, manganovi spojevi i huminske materije. Nagle pomjene boje prirodnih voda su znak njihova zagađenja industrijskim otpadnim vodama. Neprotočni otvoreni bazeni često su obojeni svjetlozeleno do smaragdnozeleno, što uzrokuje prisutnost vodenog bilja, najčešće modrozelenih algi. Pri određivanju boje govorimo o prirodnoj boji i o pravoj boji uzorka. Prirodna boja je boja originalnog uzorka vode. Prava boja je boja filtriranog prirodnog uzorka, pri čemu se uklanjaju suspendirane tvari. U ovoj analizi utvrđivana je prirodna voda. Svi uzorci su žutozelene boje.

### ***Prozirnost i mutnoća voda metodom križa***

U tablici 4 - 4 prikazana je prozirnost mjenjenih uzoraka vode. Izmjerene vrijednosti označavaju visinu stupca vode u centimetrima. Na navedenim visinama jasno se vide križ i kružić na dnu menzure.

Tablica 4 - 4. Prozirnost vode

Uzorak	Visina (cm)	Pojava
Šiš 2	16	voda prozirna
Šiš 4	17,5	voda prozirna
Šiš 4 slavina	16	voda prozirna
Šiš 5	20	voda prozirna
Šiš 6	16	voda prozirna
GZ 1	23,5	voda blago žuta
GZ 2	23,5	voda prozirna
GZ 3	23,5	voda prozirna
GZ 4	23,5	voda prozirna
Još 1	27	voda prozirna

Mutnoću vode mjerili smo pomoću turbidimetra. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4 - 5.

Tablica 4 - 5. Mutnoća vode izmjerena turbidimetrom

MUTNOĆA VODE		
Šiš 2	0,42	NTU
Šiš 4	0,74	NTU
Šiš 4 sl.	0,32	NTU
Šiš 5	1,18	NTU
Šiš 6	0,13	NTU
GZ 1	0,92	NTU
GZ 2	0,07	NTU
GZ 3	0,11	NTU
GZ 4	0,31	NTU
Još 1	1,19	NTU

Turbidimetar radi mjerenje u NTU (Nefelometrijska jedinica turbidimetra). 1 NTU sadrži 0,13 mg/l SiO<sub>2</sub>, a što je viša vrijednost NTU, voda je mutnija. Voda nije mutna, ako je vrijednost NTU manja od 1.

#### 4.6.3. Kemijska svojstva vode

##### *Slobodna i ukupna bazičnost*

Bazičnost ili alkalitet vode je mjera za kapacitet neutralizacije, što znači da kiselinu mogu neutralizirati sve kemijske vrste.

Tablica 4 - 6. Koncentracija CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iona u vodi

Uzorci	CO <sub>3</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)
Šiš 2	0	341,6
Šiš 4	0	402,6
Šiš 4 slavina	0	394,47
Šiš 5	0	329,4
Šiš 6	0	341,6
GZ 1	0	260,26
GZ 2	0	199,26
GZ 3	0	337,53
GZ 4	0	187,06
Još 1	0	296,86

### **Kompleksometrijsko određivanje tvrdoće**

Na uzorkovanoj vode određivana je ukupna tvrdoća. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4 - 7.

Tablica 4 - 7. Sadržaj tvrdoće vode izražen u njemačkim stupnjevima

Uzorci	Tvrdoća °dH	Kvaliteta vode
Šiš 2	19,09	tvrda
Šiš 4	18,83	tvrda
Šiš 4 slavina	22,65	tvrda
Šiš 5	17,42	tvrda
Šiš 6	25,99	vrlo tvrda
GZ 1	12,78	umjereno tvrda
GZ 2	10,43	umjereno tvrda
GZ 3	12,38	umjereno tvrda
GZ 4	11,35	umjereno tvrda
Još 1	16,61	tvrda

### **Određivanje aniona**

Analizom aniona određivani su kloridi i sulfati. Prisutnost klorida i sulfata zabilježeno je semikvantitativnom analizom (Tablice 4 - 8 i 4 - 9), te su određivane približne vrijednosti masene koncentracije za kloride i sulfate.

Tablica 4 - 8. Prisutnost klorida određivano semikvantitativnom analizom

KLORIDI		
Uzorak	$\gamma(\text{AgCl})$	Opažanja
Šiš 2	2 do 10	opalescira
Šiš 4	2 do 10	opalescira
Šiš 4 slavina	10 do 15	opalescentno zamućenje
Šiš 5	2 do 10	opalescira
Šiš 6	10 do 15	opalescentno zamućenje
GZ 1	2 do 10	opalescira
GZ 2	2 do 10	opalescira
GZ 3	2 do 10	opalescira
GZ 4	2 do 10	opalescira
Još 1	2 do 10	opalescira



Tablica 4 - 9. Prisutnost sulfata određivano semikvantitativnom analizom

SULFATI		
Uzorak	$\gamma(\text{BaSO}_4)$	Opažanja
Šiš 2	20	slaba opalesencija
Šiš 4	20	slaba opalesencija
Šiš 4 slavina	20	slaba opalesencija
Šiš 5	20	slaba opalesencija
Šiš 6	80 - 150	jako замуćenje
GZ 1	20	slaba opalesencija
GZ 2	20	slaba opalesencija
GZ 3	20	slaba opalesencija
GZ 4	20	slaba opalesencija
Još 1	20	slaba opalesencija

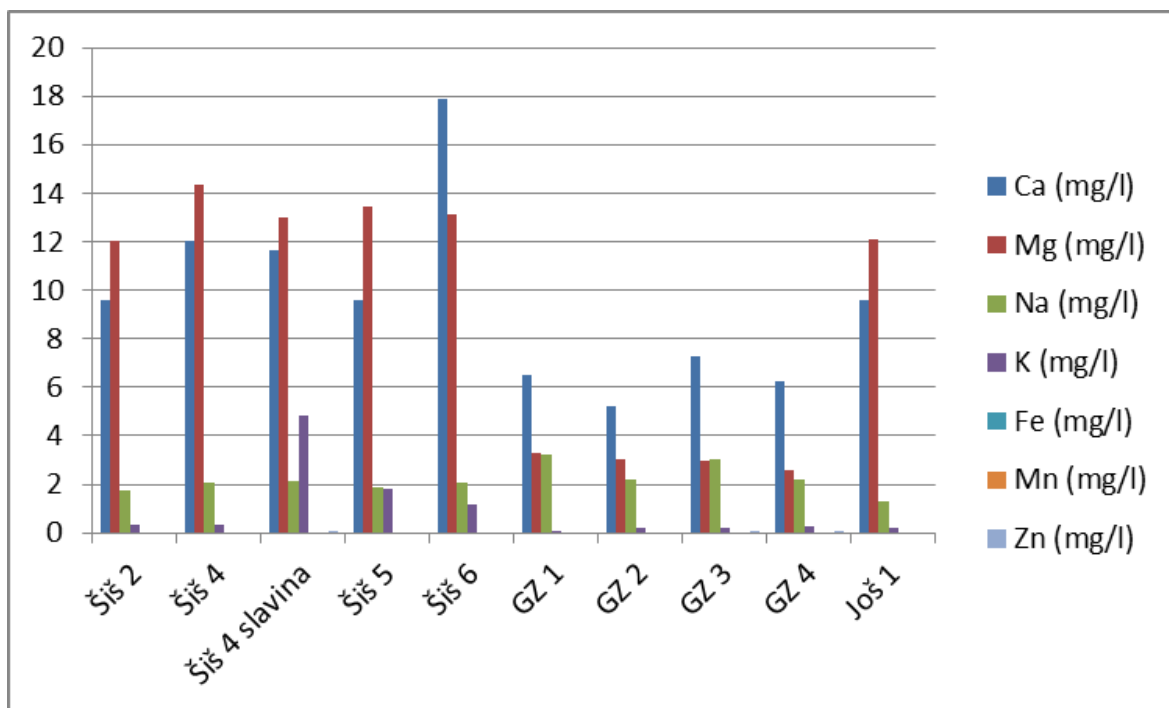
#### ***Kvantitativno određivanje kationa***

Kvantitativno smo određivali katione  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , Fe, Mn i Zn. Koncentracije glavnih kationa i Fe, Mn i Zn ispitivane vode prikazani su u tablici 4 - 10.

Tablica 4 - 10. Koncentracije glavnih kationa i Fe, Mn i Zn ispitivane vode

Uzorci	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Zn (mg/l)
Šiš 2	9,61	12,06	1,76	0,31	0	0	0
Šiš 4	12,04	14,36	2,04	0,36	0	0	0
Šiš 4 slavina	11,67	13,03	2,12	4,81	0	0	0,023
Šiš 5	9,62	13,44	1,86	1,8	0	0	0
Šiš 6	17,89	13,1	2,1	1,19	0	0	0
GZ 1	6,53	3,3	3,25	0,06	0	0	0
GZ 2	5,21	3,02	2,17	0,18	0	0	0
GZ 3	7,29	2,99	3,04	0,22	0	0	0,084
GZ 4	6,22	2,56	2,22	0,3	0	0	0,032
Još 1	9,6	12,08	1,29	0,19	0	0	0

Koncentracije glavnih kationa prikazane su na slici 4 - 11.



Slika 4 - 11 Koncentracije glavnih kationa u vodi potoka Šiškinovac (uzorci Šiš-) i Joševica (Još-) te izvorima na području Gornjeg Zaklopca (GZ-)

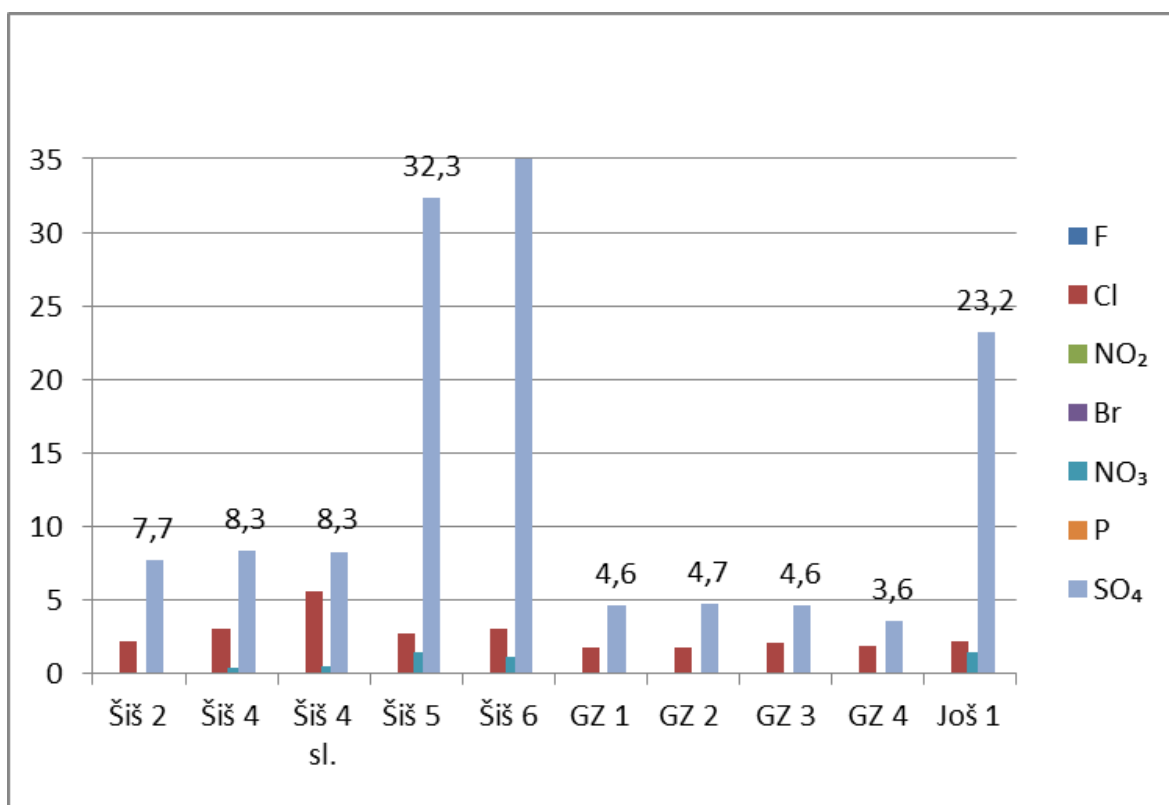
#### Kvantitativno određivanje aniona

Kvantitativno smo određivali anione  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  pomoću ionskog kromatografa. Koncentracije glavnih aniona prikazane su u tablici 4 - 12.

Tablica 4 - 12. Koncentracije glavnih aniona ispitivane vode

	F(mg/l)	Cl(mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	Br(mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	P(mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)
Šiš 2	0,0296	2,23	0	0	0	0	7,715
Šiš 4	0,0275	3,0449	0	0	0,441	0	8,329
Šiš 4 sl.	0,0313	5,6315	0	0	0,513	0	8,281
Šiš 5	0	2,7593	0	0	1,47	0	32,310
Šiš 6	0	3,0372	0	0	1,157	0	259,249
GZ 1	0,0757	1,7636	0	0	0	0	4,610
GZ 2	0,0558	1,8282	0	0	0	0	4,705
GZ 3	0,0797	2,0965	0	0	0	0	4,621
GZ 4	0,0356	1,8937	0	0,112	0,063	0	3,592
Još 1	0	2,2266	0	0	1,453	0	23,200

Koncentracije glavnih aniona prikazane su na slici 4 - 17.



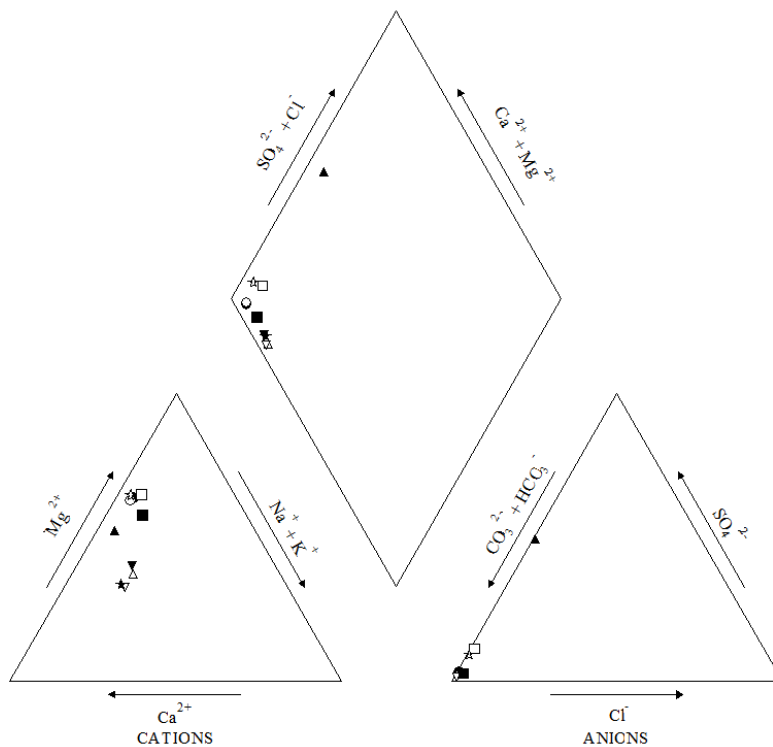
Slika 4 - 17 Koncentracije glavnih aniona u vodi potoka Šiškinovac (uzorci Šiš-) i Joševica (Još-) te izvorima na području Gornjeg Zaklopca (GZ-)

### ***Određivanje vodenog facijesa prema Piperu***

Na Piperovu dijagramu su unesene točke s prosječnim sastavom kationa i aniona potoka Šiškinovca, potoka Joševica i izvorišta Gornjeg Zaklopca. Položaj točaka u rombu određuje vodeni facijes kojemu pripada analizirana voda (Slika 4 - 18).

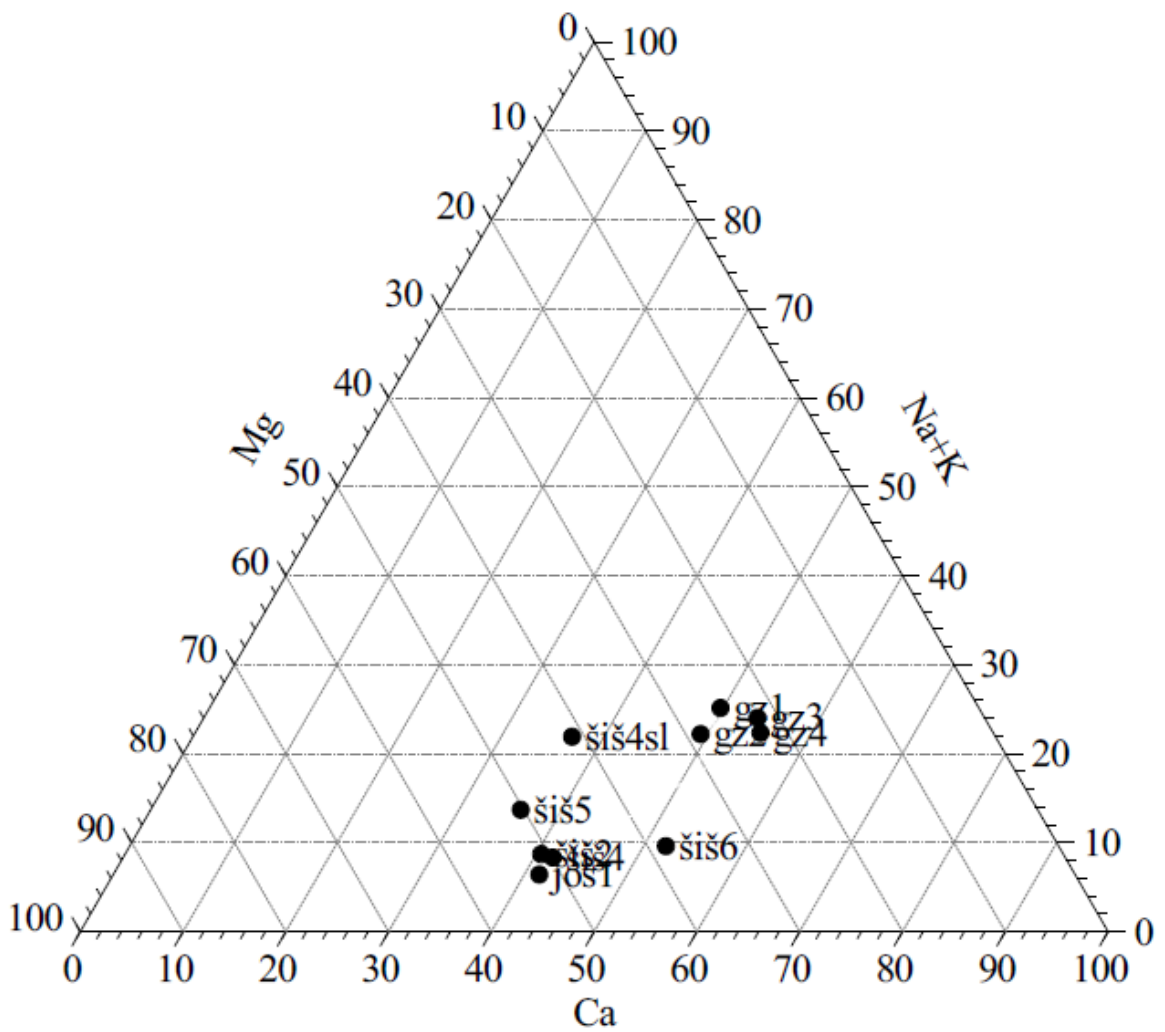
EXPLANATION

- Šiš 2
- Šiš 4
- Šiš 4 sl.
- Šiš 5
- ▲ Šiš 6
- △ GZ 1
- ▼ GZ 2
- ▽ GZ 3
- ★ GZ 4
- ☆ Još 1



Slika 4 - 18 Određivanje vodenog facijesa prema Piperovom dijagramu

Postotak glavnih kationa prikazan je pomoću softverskog programa *Veusz*, za odredbu masenih udjela kalcija i magnezija. Postotak glavnih kationa prikazan je u trokutnom dijagramu (Slika 4 - 19).



Slika 4 - 19 Udjeli Ca, Mg, Na i K u vodi potoka Šiškinovca i izvora u Gornjem Zaklopcu

#### 4.7. RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU

Rendgenska difrakcija na prahu napravljena je na uzorku sedre potoka Joševica (Slika 4 - 20).



Slika 4 - 20 *Uzorak sedre iz potoka Joševica*

Rendgenska difrakcijska analiza pokazala je da u uzorku sedre dominira kalcit, moguće ima i dolomita, a utvrđeni su kvarc, tinjčasti minerali, feldspati (plagioklasi i alkalijski feldspati) te kaolinit.

## 5. DISKUSIJA

Za potrebe ovoga diplomskog rada analiziran je petrološki sastav okolnih stijena, sediment korita i kemijski sastav vode potoka Šiškinovca te izvorišta u Gornjem Zaklopcu.

Analiza sedimenata korita ukazuje da potočni sediment Šiškinovca sadrži limonitizirana zrna, kvarc te tinjce duž cijeloga toka (Slika 4 – 2). Petrografskom analizom utvrđeno je da većina stijena s područja potoka Šiškinovca sadrži željezovite minerale. Tinjci u potočnom sedimentu su posljedica trošenja stijena u podlozi. Radi se o pješčenjacima iz tzv. „Sajskih naslaga“, koji obilno sadrže tinjce.

Na širem području potoka Šiškinovca i okolici Gornjeg Zaklopca terenskim radom i mikropetrografskom analizom izdvojeno je 5 litofacijesa: (L1) litofacijes mikritnog vapnenca, (L2) litofacijes ooidnog vapnenca, (L3) litofacijes svijetlosivih vapnenaca, (L4) litofacijes vulkanoklastita, (L5) litofacijes gipsa.

Navedeni litofacijesi taloženi su tijekom mlađega trijasa (litofacijes L1 i L2) te srednjega trijasa - anizika (litofacijes L3) i ladinika (litofacijes L4). Litofacijes gipsa (L5) je permske starosti. Od minerala u stijenama dominira kalcit, a do fosila ostrakode i ooidi. U vulkanoklastitima dominira kvarc i plagioklasi. Od valutica u potoku zastupljeni su crveno – zelenkasti pješčenjaci s tinjcima, koji pripadaju tzv. „Sajskim naslagama“ donjega trijasa.

Analiza vode napravljena je s ciljem određivanja vodenog facijesa, kao poveznice s litološkim karakteristikama stijena na području izvorišta potoka Šiškinovca. Sastav i koncentracija otopljenih krutih tvari ovisi o mineralnom sastavu stijena i svojstvima vode (pH, Eh i kemijski sastav). Ovi parametri pokazuju povezanost karakteristika vode i stijena kroz koje voda protječe.

Najveća temperatura vode izmjerena je na izvoru Samac (oznaka GZ 4). Izvor Samac smješten je u depresiji blizu naselja Gornji Zaklopac. Temperatura vode mjerena je u laboratoriju na sobnoj temperaturi, stoga je bilo i za očekivati da je temperatura vode jednaka sobnoj temperaturi. Temperature ostalih točaka potoka Šiškinovca su blago povišene od tipične temperature krških voda (8°C). Povišene vrijednosti temperature vode rezultat su dugotrajnog sunčanog razdoblja na tom području, male količine vode te dugotrajnog „stajanje“ vode, što je vodi omogućilo da se zagrije.

Najveća električna vodljivost zabilježena je na točki *Šiš 6*, a ta točka pokazuje i najveći sadržaj elektrolita. Na točki *Šiš 6* Studeni potok se ulijeva u potok Šiškinovac. Najmanja električna vodljivost izmjerena je na izvorima naselja Gornji Zaklopac.

Na svim točkama izmjerene pH vrijednosti vode su u neutralnom do blago lužnatom rasponu (Tablica 4 – 2). Svi uzorci vode su žutozelene boje (Tablica 4 – 3). Voda potoka Šiškinovca i izvorišta Gornjeg Zaklopca nije mutna, tj. mjerenjima je pokazano da je voda visoke bistrine. Blago povišenje mutnoće zabilježeno je u točki *Šiš 5* i *Još 1* (Tablica 4 – 5). Mutnoća je jedna od glavnih karakteristika krških izvora. Obično se javlja na izvorištima nakon oborina. Zbog velikih brzina toka podzemne vode, te turbulentnog toka, čestice tla u vodi ne stignu se staložiti na dno nego izlaze na površinu izvora.

Koncentracija  $\text{HCO}_3^-$  iona je veći od  $\text{CO}_3^{2-}$  iona jer voda protječe kroz karbonate, a i pH vode je ima vrijednosti više od 7, zbog visoke koncentracije  $\text{HCO}_3^-$  iona. Ukupna tvrdoća najviša je na točki *Šiš 6* (Tablica 4 – 7). Točka *Šiš 6* je mjesto gdje se Studeni potok ulijeva u potok Šiškinovac i tvore jedan potok nazvan Suvaja. Podlogu Studenog potoka čine gornjojurski vapnenci. Vapnenci se otapaju te vodu čine „tvrdom“. Voda potoka Šiškinovca prolazi kroz vapnenačke i dolomitne naslage, koje reagiraju s vodom na način da se otapaju u vodi. Da u vodi ima više kalcijevog karbonata dokazuju nam i lokalni stanovnici, koji su nam tijekom terenskog istraživanja pokazali kamenac koji se nakuplja na rubovima lonaca. Voda na području Gornjeg Zaklopca je manje tvrdoće u odnosu na vodu potoka Šiškinovca. Voda Gornjeg Zaklopca prolazi kroz vulkanoklastite, koji su slabije topivi u odnosu na karbonate. Voda potoka Joševica je tvrda jer prolazi uglavnom kroz karbonatne naslage.

Od glavnih kationa, udio kalcija i magnezija u vodi potoka Šiškinovca je na svim mjerenim točkama približno isti. Osim  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  registrirani su i  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Na temelju ovih rezultata, također možemo zaključiti da voda potoka Šiškinovca potječe iz dolomitnog vodonosnika. Prema Šušnjar & Bukovac (1969), izvorište potoka Šiškinovca nalazi se u anizičkim vapnencima i dolomitima. Na topografskoj karti (Prilog 1), na širem području izvorišta potoka Šiškinovca mogu se registrirati brojne ponikve. Ponikve su karakteristične za krške zaravni i nalazimo ih na terenima građenih od karbonatnih stijena. One omogućuju izravan put površinskoj vodi u podzemlje. Oborine su se na tome području infiltrirale direktno u podzemlje, te se unutar vapnenca i dolomita formirao vodonosnik. Voda se neko vrijeme zadržavala u podzemlju, te otapala karbonatne stijene. Rezultat toga su približno jednake koncentracije kalcija i magnezija u vodi. Izuzetak je točka *Šiš 6*, gdje je udio kalcija veći od udjela magnezija, jer na tome mjestu se Studeni potok ulijeva u potok Suvaju (Prilog 1), koji prolazi čitavim svojim tokom kroz jurske karbonatne naslage. Voda potoka Joševica, koja nam je poslužila za komparaciju s vodom istraživanog potoka



Šiškinovca, ima također višu koncentraciju magnezija, u odnosu na kalcij. Stoga možemo pretpostaviti da voda potoka Joševica također potječe iz dolomitnog vodonosnika.

Koncentracija natrija u vodi je gotovo jednaka u svim mjerenim točkama potoka Šiškinovca. Povećani sadržaj kalija izmjeren je u slavini obiteljske kuće koja se nalazi u neposrednoj blizini potoka. Povećani sadržaj kalija može uzrokovati propuštanje vodovodnih cijevi, te unos tla u vodovodnu cijev i njegovo otapanje u vodi. Izvori Gornjeg Zaklopca imaju više koncentracije kalcija od koncentracija magnezija. Oni izvire na kontaktu vapnenaca i vulkanoklastita. Udio natrija u vodi tih izvora je viši u odnosu na vodu potoka Šiškinovca. Povišena koncentracija natrija u vodama Gornjeg Zaklopca vjerojatno je posljedica otapanja kiselih plagioklasa u vulkanoklastitima.

Koncentracije cinka u uzorku *Šiš 4 slavina*, *GZ 3* i *GZ 4* su vrlo niske i praktički zanemarive za ozbiljniju interpretaciju. Voda iz tih točaka je voda iz slavine pa je moguće da je taj cink u vodi iz vodovodnih cijevi.

Iz tablice 4 – 11 vidljivo je da su koncentracije sulfata i klorida u vodi povišene na svim točkama. Najviša koncentracija sulfata zabilježena je u točki *Šiš 6*. Koncentracija sulfata u vodi potoka Šiškinovca raste idući nizvodno od izvora. U točki *Još 1* očekivali smo najvišu koncentraciju sulfata, s obzirom da potok Joševica prolazi kroz naslage gipsa (Litofacijes L5), koje su vidljive na površini. Koncentracija je bitno povišena, ali ne toliko kao na točki *Šiš 6*. To može ukazivati na dodatni izvor vode u blizini točke *Šiš 6*, koji se napaja iz vodonosnika, koji je u podzemlju u kontaktu s naslagama gipsa.

Za pojavu sulfata i klorida u vodi možemo postaviti nekoliko hipoteza. Prva hipoteza bila bi da u podlozi potoka Šiškinovca i Joševice te izvorištima Gornjeg Zaklopca imamo ležišta evaporita (gips i halit). Druga hipoteza bila bi da povećane koncentracije natrijevog klorida uzrokuje kontakt morske vode sa slatkom vodom. U kršu je učestala pojava miješanja slane vode sa slatkom vodom, osobito u priobalju. Područje istraživanja smješteno je u zoni visokog krša, koji nije pod utjecajem mora pa je vjerojatnije da se rješenje nalazi u prvoj hipotezi o evaporitima u podzemlju. U blizini potoka Šiškinovca i Gornjeg Zaklopca, u mjestu Begluci nalazimo naslage gipsa, a u neposrednoj blizini ima nekoliko manjih ležišta gipsa.

U vodi potoka Šiškinovca registrirani su i nitrati. Potok Šiškinovac teče kroz naseljeno mjesto, gdje je aktivna poljoprivreda pa možemo zaključiti da poljoprivreda uzrokuje pojavu nitrata u vodi. Nitrati su registrirani i u vodi potoka Joševica.

Na temelju dobivenih rezultata vode, može se zaključiti da u podlozi potoka Šiškinovca te u okolini Gornjeg Zaklopca postoje naslage evaporita (gipsa, anhidrita i/ili

halita). Naslage nisu vidljive na površini terena. Analizu vode potoka Šiškinovca i izvora u Gornjem Zaklopcu te na potoku Joševica poželjno bi bilo napraviti tijekom različitih terenskih uvjeta: tijekom kišnog razdoblja i visokih voda. Na taj način bi se dokazalo da li veće količine vode jače otapaju evaporite ili samo voda brzo protječe te tokom velike brzine ne stigne otopiti evaporite.

U području potoka Šiškinovca, prema Piperovom dijagramu (slika 4 - 18), voda je magnezijско – bikarbonatnog tipa. Izuzetak je točka *Šiš 6*, koja je magnezijско – sulfatnog tipa. Izvorišta u području Gornjeg Zaklopca su miješanog sastava.

Iz slike 4 – 19 vidljivo je da su točke potoka Šiškinovca zajedno grupirane te da im je udio glavnih kationa približno isti. Izdvajaju se točke *Šiš 4 slavina* i *Šiš 6*. Točka *Šiš 6* izvajala se i u Piperovom trokutnom dijagramu. Izvorišta Gornjeg Zaklopca povećani udio kalcija u odnosu na potok Šiškinovac.

Uzorak recentne sedre uzet s potoka Joševice dominantno je kalcitnog sastava. S obzirom da potok prolazi kroz gipsne naslage, očekivano je i da sadrži sulfatne minerale, ali oni nisu detektirani.

## 6. ZAKLJUČAK

Analizom sedimenta korita utvrđen je veliki udio limonitiziranih zrna. Većina stijena šireg područja potoka sadrži željezovite minerale.

Na širem području potoka Šiškinovca i Gornjeg Zaklopca terenskim radom i mikropetrografskom analizom izdvojeno je 5 litofacijesa: (L1) litofacijes mikritnog vapnenca, (L2) litofacijes oolitičnih vapnenaca, (L3) litofacijes svijetlosivih vapnenaca, (L4) litofacijes vulkanoklastičnih stijena, (L5) litofacijes gipsa. Starost navedenih litofacijesa su od perma do srednjeg trijasa.

Analiza vode pokazala je povećani sadržaj magnezija, natrija, sulfatnog i kloridnog iona. Ovi pokazatelji potvrđuju nam da u blizini postoje ležišta evaporita. Magnezij u vodi ukazuje nam da voda potječe iz vodonosnika čije stijene čine dolomiti. Voda s izvora u Gornjem Zaklopcu ima povećane koncentracije natrija, nastale otapanjem plagioklasa iz vulkanoklastita. Voda potoka Šiškinovca pripada magnezijско – bikarbonatno i magnezijско – sulfatnom tipu voda. Vode Gornjeg Zaklopca pripadaju miješanom tipu.

Svi rezultati potvrđuju hipotezu da petrološke značajke stijena potoka Šiškinovca i mjesta Gornjeg Zaklopca imaju značajan utjecaj na geokemijske karakteristike vode.

## 7. POPIS LITERATURE

- Bahun, S. (1985): Trijaske naslage i Jelar – formacija u dolini Une između Srba i Brotnje (Hrvatska), Geol. vjesnik, 38, Zagreb
- Bolanz, J. J. (2007): Vrelo Une – 205 metara, izvještaj, Dinaridi Društvo istraživanja i snimanja krških fenomena – Zagreb, Zagreb
- DLS d.o.o. (2014): Studija o utjecaju na okoliš eksploatacije gipsa na budućem eksploatacijskom polju „Begluci“, Rijeka
- Dunham, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. U: Ham, W. E. (ur.): Classification of carbonate rocks. AAPG Memoir, 1; 108 – 121
- Folk, R. L. (1959): Practical petrographic classification on limestone. AAPG Bull. 43, 1 – 38
- Folk, R. L. (1962): Spectral subdivision of limestone types. U: HAM, W.E. (ur.): Classification of carbonate rocks. AAPG Memoir, 1, Tulsa, 62 – 84
- Föetterle, F. (1862): Geologische karte der Lika. Verh. geol. R.A. Wien
- Jovanović, D. (1956): Pregled nalazišta ukrasnog kamena u području Srba u Lici. Arh. IGI, br. 2680, Zagreb
- Kuhta, M., Grgasović, T., Prtoljan, B., Korbar, T., Stroj, A., Slobodan, M., Mesić, S., Hasan, O., Kalodera, D. (2006): Hidrogeološka istraživanja područja Like, lokaliteti izvorišno područje Une i Baške Oštarije, 2. knjiga, HGI, Zagreb
- Mihanović, B. i Perina, I. (1982): Fizikalno i kemijsko ispitivanje zagađenosti vode, Školska Knjiga, Zagreb
- Reading, H. G. (1986): Sedimentary Environments and Facies. Blackwell sci. Publ., Oxford – London – Edinburgh – Boston, 615.
- Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Zagreb
- Šarin, A. (1988): Uputstvo za izradu osnovne hidrogeološke karte SFRJ: 1: 100000, Savezni geološki institut, Beograd
- Šinkovec, B. & Trubelja, F. (1952): Istraživanje Pb, Zn pojava u okolici Srba (Lika). Arh IGI, br. 2049, Zagreb
- Šušnjar, M., Bukovac, J., Marinčić, S., Savić, D. (1965): Stratigrafija gipsnih naslaga unske doline i korelacija s poznatim evaporitnim naslagama i popratnim facijesima u primorju, Dalmaciji, Lici i Zapadnoj Bosni. Acta geol., Jugosl., akad., 5, Zagreb
- Šušnjar, M., Bukovac, J., Savić, D. (1967): Paleogeografski odnosi nakon taloženja anizičkih naslaga u području južne Like. Geol. vjesnik, 20, Zagreb

Šušnjar & Bukovac (1963 – 1969): Osnovna geološka karta list Drvar, Institut za geološka istraživanja, Zagreb

Šušnjar & Bukovac (1969): Tumač za list Drvar, Institut za geološka istraživanja, Zagreb

Tišljar, J. (1994): Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 286.str

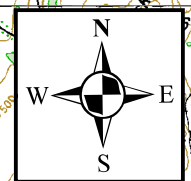
Internet izvori:

Dinarsko gorje

<http://www.dinarskogorje.com/b24-li269ka-pljescaronivica-pljescaronevica.html>

(14.06.2013., 14:59)

# Prilog 1. Topografska karta s točkama

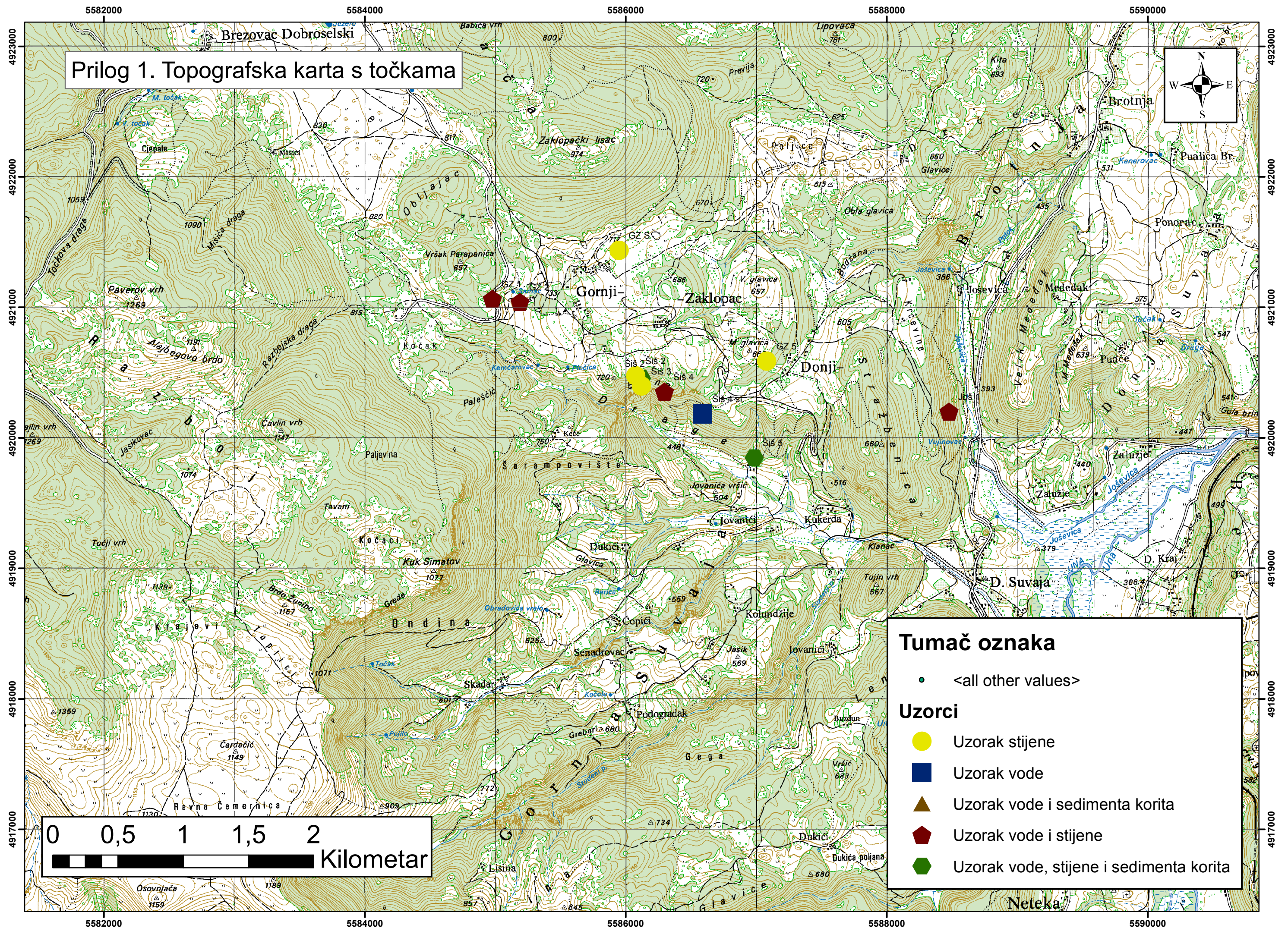
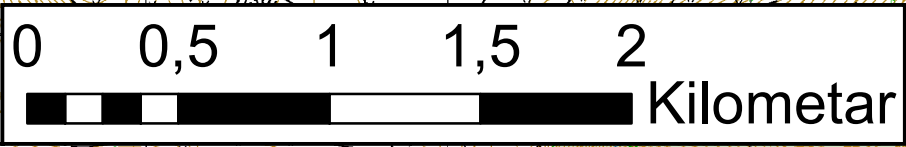


### Tumač oznaka

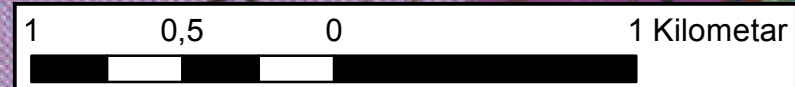
- <all other values>

### Uzorci

- Uzorak stijene
- Uzorak vode
- Uzorak vode i sedimenta korita
- Uzorak vode i stijene
- Uzorak vode, stijene i sedimenta korita



# Prilog 2. Geološka karta s točkama



**Tumač oznaka**

- <all other values>

**Facijes**

- Gips
- Mikritni vapnenac
- Ooidni vapnenac
- Svijetlosivi vapnenac
- Vulkanoklastiti

