

# Uloga minerala glina u aktiviranju klizišta Kostanjek

---

Štimac, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:729571>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

ULOGA MINERALA GLINA U AKTIVIRANJU KLIZIŠTA KOSTANJEK

Diplomski rad

Ines Štimac

GI – 242

Zagreb, 2016.

*Zahvaljujem...*

*mentorici prof. dr. sc. Marti Mileusnić na predloženoj temi, a osobito na ukazanoj prilici, povjerenju, pomoći i brizi tijekom izrade ovog rada.*

*prof. dr. sc. Karin Wriessnig, prof. dr. sc. Wolfgangu Straki, prof. dr. sc. Franzu Ottneru i dipl. ing. Mariji Mayrhofer na pomoći, savjetima i gostoljubivosti u prvoj fazi laboratorijskih istraživanja.*

*Thank you for all of your invaluable help, advice and hospitality.*

*dr. sc. Michaeli Hruškovej Hasan, mag. chem. Jeleni Budimir, doc.dr.sc. Stanku Ružičiću i mag. ing. geol. Zoranu Kovaču na usmjeravanju i svesrdnoj pomoći kroz drugi dio laboratorijskih istraživanja.*

*gospođi Nadi Čegec i gospođi Branki Prši na neprocjenjivoj pomoći i savjetima u laboratorijskom radu.*

*obitelji, prijateljima i kolegama na svim riječima i djelima podrške.*

## ULOGA MINERALA GLINA U AKTIVIRANJU KLIZIŠTA KOSTANJEK

INES ŠTIMAC

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

### Sažetak

Klizište Kostanjek najveće je klizište u Republici Hrvatskoj. Od njegova pokretanja 1963. godine provedena su brojna geološka i geodetska istraživanja kako bi se razumijele okolnosti koje su dovele do njegova nastanka i koje uzrokuju pokretanje još i danas. Tijekom godina učinjeno je svega nekoliko mineraloških istraživanja, usprokos činjenici da obimom podataka koje pružaju mogu značajno doprinjeti uspješnoj inženjerskogeološkoj interpretaciji. Cilj ovog rada bio je detaljno analizirati minerale glina u sedimentu klizišta Kostanjek neposredno ispod, iznad i u zoni klizne plohe. Granulometrijskim, detaljnim mineraloškim analizama, te analizama kapaciteta kationske zamjene, osim prikaza, interpretacije i integracije novostvorenih podataka, procijenjena je i njihova učinkovitost u datim uvjetima. Ovime je razmotrena problematika utjecaja mineralnog sastava na pojedine analitičke metode, gdje je posebna pozornost obraćena izazovu uspješne provedbe analize kapaciteta kationske zamjene u laporima. Spomenutim analizama utvrđena je prisutnost u inženjerskom smislu nepovoljnih minerala smektita i miješanoslojnih minerala glina u sedimentu klizišta, te visoki udio karbonatnih minerala, gdje se osobito ističe aragonit, koji utječu na određivanje kapaciteta kationske zamjene. Osim toga, na temelju razlike u svom mineralnom sastavu, potvrđeni su ranije ustanovljeni intervali unutar jedinstvene litostratigrafske jedinice, što može upućivati na izvor stvaranja klizne plohe i pokretanja klizišta.

*Ključne riječi:* minerali glina, klizište, rendgenska difrakcijska analiza, Kostanjek, Zagreb

*Diplomski rad sadrži:* 78 stranica, 21 slika, 15 tablica, 33 priloga i 103 referenca

*Jezik izvornika:* hrvatski

*Diplomski rad pohranjen:* knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

*Mentor:* Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić

*Ocjenjivači:* Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić  
Izv. prof. dr. sc. Snježana Mihalić Arbanas  
Prof. dr. sc. Goran Durn

*Datum obrane:* 21. prosinca, 2016. godine

## **THE ROLE OF CLAY MINERALS IN THE ACTIVATION OF THE KOSTANJEK LANDSLIDE**

INES ŠTIMAC

*Thesis completed at:* University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Deposits  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

### **Abstract**

The Kostanjek landslide represents the largest landslide in the Republic of Croatia. Since its first occurrence in 1963, many geological and geodetic investigations have been made in order to gain a better understanding of the circumstances that led to its initiation and still cause movement to this day. During the years, few mineralogical analyses have been made, despite the significance of the volume of information they provide in a successful geoengineering interpretation. The main objective of this thesis was to conduct a detailed analysis of clay minerals in the sediments of the Kostanjek landslide in the slip surface area. Through analyses of grain size, detailed mineralogical and cation exchange capacity (CEC) analyses, along with the chance to display, interpret and integrate newfound data, an assessment was made regarding their efficiency in given settings. In this sense, the issue of the influence of mineralogy on analytical methods was addressed, especially that of marls on CEC. In using the aforementioned analyses minerals unfavorable in engineering, namely smectite and mixed-layer minerals, were established, as well as a high content of carbonate minerals, most notably aragonite, which affect CEC determination. In addition, based on mineralogical difference, the presence of previously identified distinct intervals in a single lithostratigraphic unit was confirmed. This can attest to the origin of the slip surface and the landslide's movement.

*Keywords:* clay minerals, landslide, X-ray powder diffraction, Kostanjek, Zagreb

*Thesis contains:* 78 pages, 21 figures, 15 tables, 33 appendices and 103 references

*Original in:* Croatian

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

*Supervisor:* Assoc. Prof. Marta Mileusnić, PhD

*Reviewers:* Assoc. Prof. Marta Mileusnić, PhD  
Assoc. Prof. Snježana Mihalić Arbanas, PhD  
Prof. Goran Durn, PhD

*Date of defense:* December 21, 2016

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Područje istraživanja.....	2
2.1. Geografski položaj .....	2
2.2. Geološke značajke .....	3
3. Klizište Kostanjek.....	7
3.1. Nastanak klizišta .....	7
3.2. Značajke klizišta .....	7
3.3. Povijest istraživanja .....	9
3.4. Rezultati dosadašnjih mineraloških i petrografskih analiza.....	10
4. Minerali glina .....	14
4.1. Definicija i klasifikacija.....	14
4.2. Nastanak minerala glina.....	16
4.3. Svojstva minerala glina.....	17
4.4. Minerali glina u inženjerskoj geologiji .....	20
4.4.1. Plastičnost.....	20
4.4.2. Aktivnost i senzitivnost .....	23
4.4.3. Klizišta i minerali glina .....	25
5. Materijali i metode.....	27
5.1. Opis bušotine i izuzetih uzoraka .....	27
5.2. Metode istraživanja.....	30
5.2.1. Granulometrijska analiza .....	30
5.2.2. Kalcimetrija .....	32
5.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza .....	33
5.2.3.1. Analiza minerala glina .....	35

5.2.4.	Kapacitet kationske zamjene .....	38
5.2.4.1.	Metoda Ag-tiourea .....	38
5.2.4.2.	Metoda Cu-trien .....	39
5.2.4.3.	Metoda amonijeve ion-selektivne elektrode .....	40
5.2.4.4.	Metoda BaCl <sub>2</sub> i određivanje sadržaja zamjenjivih kationa .....	41
6.	Rezultati istraživanja .....	45
6.1.	Rezultati granulometrijskih analiza .....	45
6.2.	Rezultati kalcimetrije .....	51
6.3.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize.....	52
6.4.	Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene i sadržaja zamjenjivih kationa .....	57
7.	Diskusija .....	61
8.	Zaključak .....	68
9.	Literatura .....	70

Popis slika:

Slika 2.1. Geografski položaj klizišta Kostanjek u odnosu na administrativnu granicu Grada Zagreba i urbaniziranog dijela Zagreba (Krkač, 2013). .....	2
Slika 2.2. Uvećani isječak geološke karte Medvednice originalnog mjerila 1:100.000 s granicom klizišta Kostanjek označenom podebljanom crvenom linijom (modificirano prema Šikić et al., 1978 i Basch, 1995; preuzeto iz Krkač, 2015). .....	3
Slika 2.3. Geološki profil područja otvorenog kopa lapora, klizišta Kostanjek i kamenoloma Bizek (modificirano prema Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015). .....	4
Slika 2.4. Litološki stup šireg područja istraživanja (Vrsaljko et al., 2012; preuzeto iz Krkač, 2015). .....	4
Slika 3.1. Oštećenja kao pokazatelji utjecaja klizišta Kostanjek (lijevo: vlačna pukotina na asfaltiranoj javnoj prometnici; desno: šteta na privatnom vlasništvu). .....	8
Slika 3.2. Odnosi pojedinih minerala glina unutar njihova udjela u izdvojenim stratigrafskim jedinicama (modificirano prema Martinčević et al., 2013). .....	13
Slika 4.1. Nastanak gline trošenjem kao funkcija intenziteta reakcije i napredovanja reakcije (modificirano prema Velde, 1992). .....	17
Slika 4.2. Grafički prikaz Atterbergovih granica (granica konzistencije) u odnosu na udio vlažnosti (Kvasnička i Domitrović, 2007). .....	21
Slika 4.3. Dijagram plastičnosti (osmislio Casagrande, 1948; podaci iz Mitchell, 1976; preuzeto i modificirano prema Holtz i Kovacs, 1981). .....	22
Slika 4.4. Dijagram aktivnosti gline (modificirano prema Kvasnička i Domitrović, 2007). ....	24
Slika 5.1. Položaj bušotine B-1 s prikazanim granicama najdubljeg kliznog tijela klizišta Kostanjek. ....	28
Slika 5.2. Zona klizne plohe označena na jezgri bušotine B-1 iz intervala od 60 do 65 m (Krkač, 2015). .....	28
Slika 5.3. Grafički prikaz Braggovog zakona, te različitih mrežnih ravnina i njihovih razmaka (modificirano prema Döbelin, 2013; preuzeto iz Ilijanić, 2014). .....	34
Slika 6.1. Grafički prikaz granulometrijskih frakcija po dubini. ....	46
Slika 6.2. Klasifikacija prema Trefethenu (1950). .....	49
Slika 6.3. Klasifikacija prema Shepardu (1954). .....	49
Slika 6.4. USDA klasifikacija (1960). .....	50



Slika 6.5. USCS klasifikacija (ASTM, 1985).....	50
Slika 6.6. Usporedne difrakcijske slike globalnih uzoraka po dubini. ....	55
Slika 6.7. Usporedne difrakcijske slike izdvojene frakcije <math><2\mu\text{m}</math> po dubini.....	56
Slika 6.8. Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16131 nakon pojedinih tretmana. ....	57

Popis tablica:

Tablica 3.1. Dimenzije klizišta Kostanjek (Stanić i Nonveiller, 1995, 1996; Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015). .....	9
Tablica 3.2. Distribucija glavnih mineralnih komponenti u izdvojenim stratigrafskim jedinicama u mas. % (modificirano prema Martinčević et al., 2013). .....	12
Tablica 4.1. Klasifikacija minerala glina (modificirano prema Gilliot, 1987; preuzeto iz Bailey, 1980). .....	15
Tablica 4.2. Atterbergove granice za minerale glina (modificirano prema White, 1949).....	23
Tablica 4.3. Klasifikacija senzitivnosti glina (Skempton i Northey, 1952; preuzeto iz Grim, 1962).....	25
Tablica 5.1. Inženjerskogeološki opis uzoraka.....	29
Tablica 5.2. Kriteriji identifikacije minerala glina prema veličini međumrežnog razmaka refleksa 001 u Å (preuzeto iz Mileusnić, 2007). .....	36
Tablica 6.1. Udjeli granulometrijskih frakcija u analiziranim uzorcima (u mas. %). .....	45
Tablica 6.2. Udjeli pijeska, praha i gline (u mas. %) dobiveni granulometrijskim analizama uzoraka.....	47
Tablica 6.3. Klasifikacija uzoraka prema granulometrijskom sastavu. ....	48
Tablica 6.4. Udio karbonata u uzorcima (u mas. %). .....	51
Tablica 6.5. Semikvantitativni mineralni sastav uzoraka (udjeli u mas. %). .....	53
Tablica 6.6. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene metodom Ag-tiourea. ....	58
Tablica 6.7. Rezultati analize zamjenjivih kationa.....	60
Tablica 7.1. Rezultati laboratorijskih ispitivanja na materijalima iz buštoine B-1 (modificirano prema Benković, 2013).....	62

Popis priloga:

PRILOG 1: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16125 (dubina 60,50 – 60,55 m).....I	I
PRILOG 2: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16126 (dubina 61,47 – 61,70 m).... II	II
PRILOG 3: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16127 (dubina 62,10 – 62,40 m)...III	III
PRILOG 4: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16128 (dubina 62,42 – 62,46 m)...IV	IV
PRILOG 5: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16129 (dubina 62,57 – 62,60 m).... V	V
PRILOG 6: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16130 (dubina 62,75 – 62,80 m)...VI	VI
PRILOG 7: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16131 (dubina 62,85 – 62,95 m). VII	VII
PRILOG 8: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16132 (dubina 62,40 – 63,50 m) VIII	VIII
PRILOG 9: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16133 (dubina 63,47 – 63,50 m)...IX	IX
PRILOG 10: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16134 (dubina 63,50 – 63,51 m).. X	X
PRILOG 11: Rezultati kalcimetrije Scheiblerovom metodom.....XI	XI
PRILOG 12: Difraktogrami globalnih uzoraka 16124-16128..... XII	XII
PRILOG 13: Difraktogrami globalnih uzoraka 16129-16131..... XIII	XIII
PRILOG 14: Difraktogrami globalnih uzoraka 16132-16134.....XIV	XIV
PRILOG 15: Difraktogrami frakcije <2 µm uzoraka 16125-16129. .... XV	XV
PRILOG 16: Difraktogrami frakcije <2µm uzoraka 16130-16134. ....XVI	XVI
PRILOG 17: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16125 nakon pojedinih tretmana. XVII	XVII
PRILOG 18: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16126 nakon pojedinih tretmana. ..... XVIII	XVIII
PRILOG 19: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16127 nakon pojedinih tretmana. .XIX	XIX
PRILOG 20: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16128 nakon pojedinih tretmana. ..XX	XX
PRILOG 21: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16129 nakon pojedinih tretmana. .XXI	XXI
PRILOG 22: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16130 nakon pojedinih tretmana. XXII	XXII
PRILOG 23: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16131 nakon pojedinih tretmana. ..... XXIII	XXIII
PRILOG 24: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16132 nakon pojedinih tretmana. .....XXIV	XXIV
PRILOG 25: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16133 nakon pojedinih tretmana. XXV	XXV
PRILOG 26: Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16134 nakon pojedinih tretmana. .....XXVI	XXVI

PRILOG 27: Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene metodom Ag tiourea. ....	XXVII
PRILOG 28: Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene metodom Cu-trien. ....	XXVIII
PRILOG 29: Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode. ....	XXIX
PRILOG 30: Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl <sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Mg pomoću F-AAS. ....	XXX
PRILOG 31: Izmjerne i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl <sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Mg na ionskom kromatografu. ....	XXXI
PRILOG 32: Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl <sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Ba pomoću F-AAS. ....	XXXII
PRILOG 33: Izmjerne i izračunate vrijednosti pri određivanju zamjenjivih kationa. ....	XXXIII

## 1. Uvod

Klizište Kostanjek najveće je klizište na području Republike Hrvatske, što ga, kao i njegova lokacija unutar administrativnih granica Grada Zagreba, čini predmetom brojnih istraživanja. Od prvog pokretanja klizišta 1963. godine provedena su različita geološka i geodetska ispitivanja u svrhu boljeg razumijevanja gibanja, njihovih uzroka, posljedica i okolnosti koje do njih dovode, a danas je klizište opremljeno integriranim sustavom praćenja klizišta, koji omogućuje kontinuirana mjerenja gibanja klizišta i uzroka klizanja (Krkač, 2015).

Cilj ovog diplomskog rada je detaljna analiza minerala glina u sedimentima klizišta Kostanjek neposredno ispod, iznad i u zoni klizne plohe. Značajke određenih minerala glina važne su za interpretaciju fizičko-mehaničkih svojstava materijala klizišta i materijala u podlozi klizišta. U sklopu rada provedene su granulometrijske i mineraloške analize na sedimentima iz jezgre bušotine izbušene u središnjem dijelu klizišta. Kao svrhu rada izdvojila bih intepretaciju uloge minerala glina na formiranje klizne plohe klizišta Kostanjek, a što može poslužiti u daljnjim istraživanjima ovog klizišta, bilo u znanstvene svrhe ili za praktičnu primjenu pri sanaciji klizišta. Provedbom niza analiza namjera je bila, kako samostalno, tako njihovom usporedbom, procijeniti učinkovitost metoda analiza u materijalima klizišta Kostanjek.

Ovaj diplomski rad izrađen je u sklopu hrvatsko-austrijskog bilateralnog projekta „Mineralogija glina pri procjeni opasnosti od klizanja“, započetog u 2016. godini. Dio laboratorijskih analiza proveden je na austrijskom sveučilištu University of Natural Resources and Life Sciences u Beču, na zavodu Department of Civil Engineering and Natural Hazards, Institute of Applied Geology (IAG), a dio u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGeMa) Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

## 2. Područje istraživanja

### 2.1. Geografski položaj

Klizište Kostanjek nalazi se na jugozapadnim obroncima planine Medvednice, na području zapadnog dijela grada Zagreba (Slika 2.1.). Područje klizišta administrativno pripada gradskoj četvrti Podsused-Vrapče.

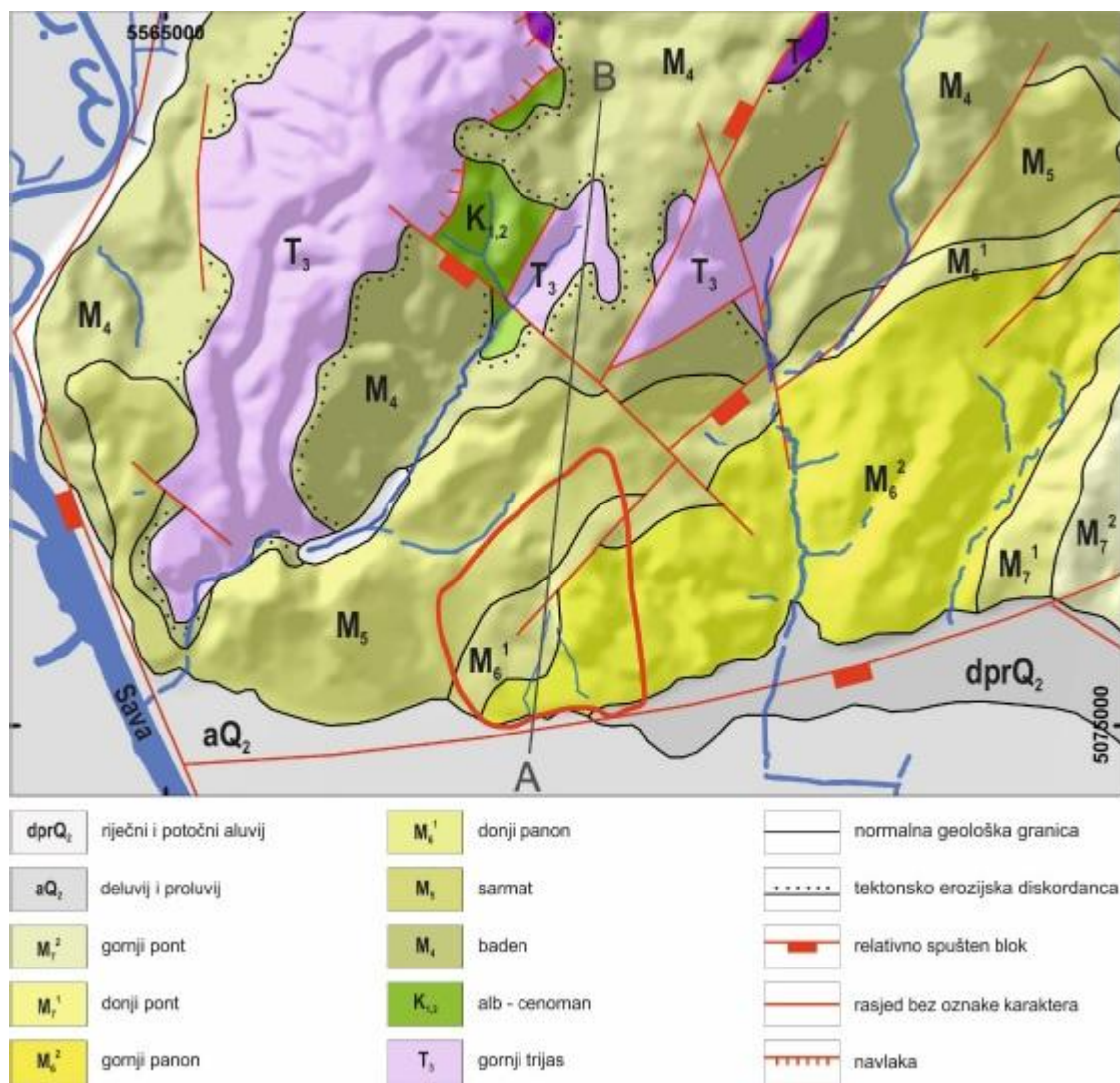


**Slika 2.1.** Geografski položaj klizišta Kostanjek u odnosu na administrativnu granicu Grada Zagreba i urbaniziranog dijela Zagreba (Krkač, 2013).

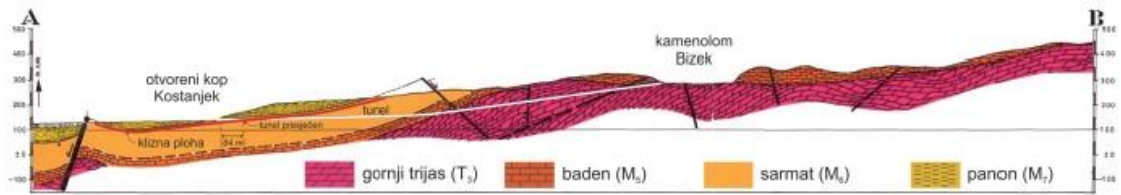
Eksploatacijom lapora za potrebe nekadašnje tvornice cementa „Sloboda“ u Podsusedu, pokrenuto je klizanje 1963. godine. Otvoreni kop gdje se vršila eksploatacija sirovine nalazio se u neposrednoj blizini tvornice. Prema inženjerskogeološkom modelu kojeg je interpretirao Ortolan (1996), površina klizišta obuhvaća 1,2 km<sup>2</sup>. Južna granica klizišta nalazi se unutar područja tvornice cementa. Zapadne i sjeverozapadne granice klizišta djelomično se podudaraju s ulicama u naselju, dok istočna granica klizišta presijeca ulice.

## 2.2. Geološke značajke

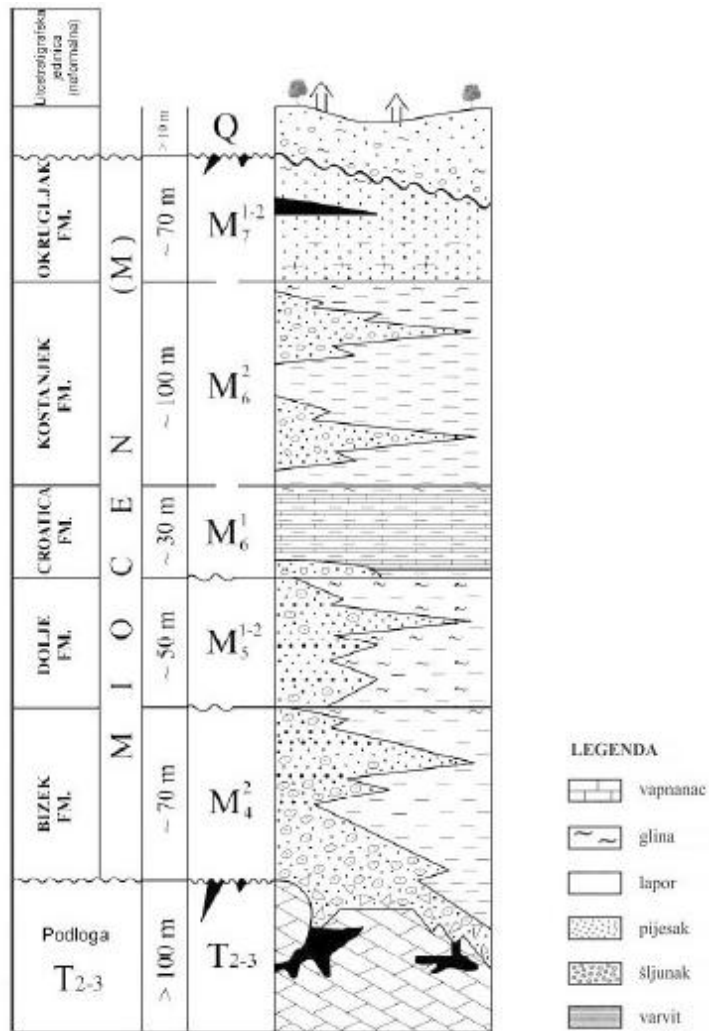
Šire područje istraživanja obuhvaćeno je listom Zagreb Osnovne geološke karte mjerila 1:100.000 (Šikić et al, 1978). Ono je izgrađeno od trijaskih, miocenskih i kvartarnih naslaga (Slike 2.2., 2.3. i 2.4.).



**Slika 2.2.** Uvećani isječak geološke karte Medvednice originalnog mjerila 1:100.000 s granicom klizišta Kostanjek označenom podebljanom crvenom linijom (modificirano prema Šikić et al., 1978 i Basch, 1995; preuzeto iz Krkač, 2015).



**Slika 2.3.** Geološki profil područja otvorenog kopa lapora, klizišta Kostanjevki i kamenoloma Bizek (modificirano prema Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015).



**Slika 2.4.** Litološki stup šireg područja istraživanja (Vrsaljko et al., 2012; preuzeto iz Krkač, 2015).



Stijene trijaske starosti ( $T_3$ ) najstarije su stijene na širem području istraživanja, a čine ih trošni dolomiti. Trijaske su naslage otkrivene na površini terena na području kamenoloma Podsusedsko Dolje i Bizek uslijed eksploatacije litotamnijskog vapnenca (Slika 2.3.), stijena badenske starosti koje naliježu na trijasku podinu (Ortolan, 1996).

Na trijaske naslage diskordantno naliježu miocenske naslage (Slika 2.4.), točnije naslage badena, sarmata, panona i ponta. Badenske naslage ( $M_4$ ) karakteriziraju taložni uvjeti obalnog i plitkomorskog pojasa, a čini ih litotamnijski vapnenac (Kochansky, 1944; Kranjec et al., 1973; Pikija et al., 1995; Tomljenović, 2002; Vrsaljko, 2003; Vrsaljko et al., 2005, 2006, 2007; Basso et al., 2008; preuzeto iz Krkač, 2015). Kao lateralni ekvivalent litotamnijskog vapnenca prisutni su masivni do slojeviti lapori, taloženi u dubljim dijelovima bazena (Kochansky, 1944; Vrsaljko et al., 2006; preuzeto iz Krkač, 2015). Naslage gornjeg badena prema Vrsaljko et al. (2012) svrstane su u litostratigrafsku jedinicu „Bizek formacija“, prosječne debljine oko 70 m.

Sarmatske naslage ( $M_5$ ) karakterizirane su uvjetima dotoka slatke vode, uslijed čega je došlo do izumiranja morskih te ekspanzije brakičnih vrsta (Vrsaljko, 1997, 1999, 2003; Vrsaljko et al., 2007). U sarmatskim naslagama izmjenjuju se slojevi i lamine svjetlijeg lapora bogatog kalcitom i tamnijeg lapora bogatog glinom i organskom tvari. Ovakvi sedimenti nazivaju se varviti ili laminiti (Kochansky, 1944). Lapori sadržavaju i proslojke vapnenaca i pjesčenjaka. Naslage sarmata svrstane su u litostratigrafsku jedinicu „Dolje formacija“, kojoj je prosječna debljina 50 m (Vrsaljko et al., 2012).

U panonu razlikujemo donjopanonske naslage ( $M_6^1$ ) mekih lapora koji se izmjenjuju s tvrdim glinovitim vapnencem, i gornjopanonske naslage ( $M_6^2$ ) čvrstih, masivnih lapora. Donjopanonske naslage prema Vrsaljko et al. (2012) pripadaju litostratigrafskoj jedinici „Croatica formacija“, nazvanoj prema pužu *Radix Croatica*. Ove su naslage taložene u slatkovodnim uvjetima. Gornjopanonski lapori čine „Kostanjek formaciju“, a ove su naslage taložene u dubljim dijelovima bazena. Sadrže fosile školjkaša, gdje je osobito značajna *Congerina banatica*, pa se nazivaju i „Banatica naslage“. Dok ukupna debljina donjopanonskih naslaga nije u potpunosti poznata, a prema Vrsaljko et al. (2012) na području klizišta Kostanjek iznosi oko 30 m, debljina naslaga gornjeg panona iznosi oko 100 m.

Naslage gornjeg panona na užem području istraživanja prekrivaju pliokvartarne naslage, no na litološkom stupu prema Vrsaljko et al. (2012) izdvojena je i „Okrugljak formacija“ (Slika 2.4.), koja čini završni dio stijena miocenske starosti nižih padina podnožja sjeverozapadnog dijela Medvednice. Ovo su pontske naslage koje čine dominantno pijesci u izmjeni sa slojevima praha i gline.

Pliokvartarne naslage (Pl, Q) izgrađene su od nepravilnih izmjena šljunka, pijeska, praha i gline i pojavljuju se mjestimično na istraživanom području. Maksimalna debljina ovih aluvijalno-proluvijalnih naslaga iznosi oko 10 m (Vrsaljko et al., 2012).

Područje Medvednice karakterizirano je mnogobrojnim rasjedima. Istraživano područje obuhvaća sjeverni rub rasjedne zone Zagrebačkog rasjeda pružanja SI-JZ, a čini ga tzv. Posused – Markuševac – Kašina – Zelina rasjed (Kuk et al., 2002), smješten južno od klizišta Kostanjek. Naprezanja koja i danas vladaju na ovom području generalno odgovaraju tlačnim naprezanjima u smjeru sjever-jug (Prelogović et al., 1998; Bada, 1999; Tomljenović i Csontos, 2001; Herak et al., 2009; preuzeto iz Benković, 2013).

Hidrogeološka svojstva naslaga ovog područja interpretirao je Ortolan (1996; preuzeto iz Krkač, 2015). Šire područje oko kamenoloma Bizek izgrađeno je od vodopropusnih badenskih litotamnijskih vapnenaca, koji čine badenski vodonosnik, te predstavljaju zonu prikupljanja vode i njezine infiltracije u podzemlje. Badenski litotamnijski vapnenci su izolirani s manje propusnim naslagama, trijaskim dolomitima i badenskim laporima kao bočni ekvivalent litotamnijskih vapnenaca, te u krovini s naslagama sarmata i panona. Osim badenskog vodonosnika, prema Ortolan (1996), a na temelju velikog broja bunara u okolini klizišta Kostanjek, postoje i vodonosnici vezani za proslojke pjeskovitih materijala u panonskim naslagama te zonu trošenja naslaga blizu površine.

### **3. Klizište Kostanjek**

#### **3.1. Nastanak klizišta**

Na jugozapadnim obroncima Medvednice, 1963. godine aktiviralo se klizište Kostanjek, najveće klizište na području Republike Hrvatske. Nalazi se u zapadnom dijelu grada Zagreba, a pripada gradskoj četvrti Podsused-Vrapče. Inicijator klizišta bili su rudarski radovi, točnije iskop velike količine lapora za obližnju tvornicu cementa „Sloboda“, a kao nepovoljni antropogeni faktor u pojavi klizanja još se navodi i nekontrolirano miniranje pri eksploataciji u kamenolomu Bizek. Približna površina klizišta iznosi 1,2 km<sup>2</sup> (Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015).

Velik broj privatnih i javnih zgrada, kao i prometnica, oštećeno je kao posljedica klizanja u razdoblju od 1963. godine do danas. Geotehnička istraživanja klizišta Kostanjek provedena su u više navrata, a najveći opseg istraživanja proveden je 1988. i 1989. godine (Krkač, 2015). Eksploatacija je obustavljena 1988. godine kada su Ortolan et al. (1987) identificirali rudarske radove kao glavni okidač klizanja. Bez obzira na završetak eksploatacije, do pomaka i oštećenja još uvijek dolazi (Slika 3.1.).

#### **3.2. Značajke klizišta**

Prema tipu, klizište Kostanjek je reaktivirano translacijsko klizište. Volumen pokrenute mase iznosi  $32 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  (Ortolan, 1996; preuzeto iz Mihalić Arbanas et al., 2013). Pokreti klizišta isprva su bili spori, a od inicijalnog pokretanja brzine su se mijenjale u rasponu od ekstremno sporih do vrlo sporih (13 mm do 16 mm godišnje) prema klasifikaciji Cruden i Varnes (1996).

Prema Ortolan i Pleško (1992) i Ortolan (1996; preuzeto iz Krkač, 2015) Kostanjek je duboko klizište, gdje je dubina pokrenute mase i do 90 metara (Tablica 3.1.). Ortolan (1996) navodi kako je najdublja klizna ploha formirana dominantno po plohama slojevitosti unutar laminiranih glinovitih lapora (varvita) sarmatske starosti, približno devet metara ispod

geološke granice između donjeg panona i sarmata. Izdvojene su još dvije, subparalelne klizne plohe na dubinama 50 i 65 m (Ortolan i Pleško, 1992 i Ortolan, 1996; preuzeto iz Čolić, 2013). Mjerenjem pomaka u inklinometru ugrađenom u bušotinu B-1, utvrđena je klizna ploha na dubini između 62,0 i 63,0 m u središnjem dijelu klizišta (Čolić, 2013; Krkač, 2015).

Krkač (2015) upućuje na slabo izraženu morfologiju klizišta. Elementi klizišta kao što su čelo, stopa i bokovi klizišta, te zone depresije i akumulacije nisu jasno vidljivi. Kao što je prethodno spomenuto, klizište pripada ekstremno do vrlo sporim klizištima, a klizanje traje niz desetljeća. Ovo se, između ostalog, navodi kao razlog izostanka jasnih elemenata klizišta. Oštećenja na prometnicama glavni su pokazatelj gibanja klizišta i njegove aktivnosti. Postoje izdizanja i usijedanja terena, većinom bez izraženih pukotina, no postoje iznimke s otvorenim vlačnim i smičnim pukotinama (Slika 3.1.). Zbog svega navedenog, granice klizišta Kostanjek na površini nije moguće jednoznačno odrediti, a dubina do klizne plohe je pretpostavljena na temelju mjerenja u inklinometru ugrađenom u bušotinu B-1.



**Slika 3.1.** Oštećenja kao pokazatelji utjecaja klizišta Kostanjek (lijevo: vlačna pukotina na asfaltiranoj javnoj prometnici; desno: šteta na privatnom vlasništvu).

**Tablica 3.1.** Dimenzije klizišta Kostanjek (Stanić i Nonveiller, 1995, 1996; Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015).

Opis dimenzije klizišta	Dimenzija
Širina pokrenute mase $W_d$	1.116 m
Širina plohe sloma $W_r$	1.116 m
Ukupna duljina klizišta $L$	1.430 m
Duljina pokrenute mase $L_d$	1.430 m
Duljina plohe sloma $L_r$	1.430 m
Dubina pokrenute mase $D_d$	90 m
Dubina plohe sloma $D_r$	90 m

### 3.3. Povijest istraživanja

Na području ovog klizišta već se gotovo 50 godina provode brojna istraživanja. Ovo uključuje istraživanja na površini kao što su geološko i inženjerskogeološko kartiranje terena i geodetska snimanja i opažanja, ali i istraživanje podzemlja u vidu istraživačkog bušenja i geofizičkih mjerenja. Prva geodetska snimanja obavljena su 1966. godine, tijekom sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog stoljeća provode se sustavno, te do sredine devedesetih godina (Ortolan, 1996), a recentnija mjerenja započinju 2009. postavljanjem novih stabiliziranih točaka (Gjuretek i Miljković, 2010; preuzeto iz Krkač, 2015).

Istraživačko bušenje započinje još 1931. u sklopu rudarskog projekta. Najopsežnija istraživanja proveli su Ortolan, Stanić i Nonveiller tijekom 1988. i 1989. za potrebe stabilizacije i sanacije klizišta (preuzeto iz Krkač, 2015). Mjerenja razine podzemne vode do 1994. godine prikazana su u Ortolan (1996). Geofizička ispitivanja provode se od 1963. godine. Tijekom godina, ispitivanja uključuju seizmičku refrakciju, mjerenje spontanog potencijala, geoelektrično sondiranje, karotazna mjerenja, te seizmičku refleksiju (Slimak, 1963; Zagorac, 1978/1979; Andrić, 1989; Ortolan, 1996; preuzeto iz Krkač, 2015).

Inženjerskogeološka istraživanja započinju izvještajem Šikića (1972), a osobito su intenzivna tijekom osamdesetih godina prošlog stoljeća. Inženjerskogeološku kartu objavio je Ortolan (1996), a tijekom 2007. i 2008. godine provedeno je rekognoscirajuće kartiranje

(Ortolan, 2008; preuzeto iz Krkač, 2015). Mihalić Arbanas et al. (2013) upućuju na detaljna istraživanja kretanja klizišta koja su poduzeta od 2009. do 2011. godine u okviru hrvatsko-japanskog znanstvenog projekta, provedena u svrhu planiranja sustava monitoringa klizišta Kostanjek, koji je u funkciji od 2013. godine.

Na području klizišta Kostanjek provedena su i mineraloška ispitivanja. Balen et al. (1975) mikroskopskim ispitivanjima određuju petrografske karakteristike lapora iz laporokopa na dnu klizišta, a Slovenec 1989. godine koristi rendgenske, termičke (DTA, TG i DTG) i kemijske analize kako bi analizirao mineralni sastav sedimenata na području tvornice cementa „Sloboda“. Martinčević et al. (2013) i Martinčević Lazar et al. (2013) na uzorcima iz bušotine B-1 provode mineraloške analize koristeći rendgensku difrakcijsku analizu i tehniku bliske infracrvene spektroskopije.

#### **3.4. Rezultati dosadašnjih mineraloških i petrografskih analiza**

Mikroskopskim analizama Balen et al. (1975) izdvajaju dvije vrste tekstura na uzorcima: lapore s homogenom teksturom i lapore s alteracijama u obliku tankih bijelih i sivih slojeva. Bijeli su slojevi određeni kao obogaćeni karbonatnom komponentom, dok su sivi slojevi obogaćeni mineralima glina. Lapor s homogenom teksturom odgovara donjopanonskim laporima, a lapori s alteracijama sarmatskim tankolaminiranim glinama.

Slovenec (1989) ispitivanjima na deset uzoraka iz četiri bušotine (KS-2, KS-3, KS-4 i KS-6) razlikuje fino laminirane tripoli naslage od fine izmjene bijelih karbonatnih proslojaka i sivih ili zelenosivih proslojaka lapora. Tripoli naslage ime su dobile po gradu Tripoli u Libiji, a čine ih sarmatske bijele listićave naslage koje se uglavnom sastoje od ljuštura jednostaničnih radiolarija i dijatomeja. Osim prosječnih (kompozitnih) uzoraka analizirani su i posebno bijeli i posebno sivi proslojci, te netopivi ostatak nakon odstranjivanja karbonata. Određeno je da i bijeli i sivi proslojci sadrže veliki udio amorfne komponente koju čine amorfni  $\text{SiO}_2$  i organska tvar. Kalcit koji se nalazi u vršnim dijelovima jezgre bušotine KS-3 u obje vrste proslojaka određen je kao magnezijev kalcit. Bijeli proslojci sadrže uglavnom aragonit, manje kalcita, a prisutan je i gips u malim količinama. Prisutno je i nešto glinovite komponente. U

sivim je proslojcima među karbonatima najzastupljeniji aragonit, a slijede ga kalcit i dolomit. Sadrže manje amorfne komponente od bijelih proslojaka, no više organske tvari, te više nepravilno interstratificiranih filosilikata. Sivi proslojci sadrže 15-20% montmorillonita, a u manjoj mjeri prisutan je i klorit koji zajedno s piritom uzorku daje sivu do zelenkastosivu boju. Ističe kako, suprotno očekivanjima, uzorci s bijelim karbonatnim proslojcima nemaju uvijek veći sadržaj karbonata od sivih proslojaka. Rendgenskom difrakcijom snima netopivi ostatak u kojemu su prisutni amorfna komponenta i nepravilno interstatificirani filosilikati kao glavna komponenta, nešto montmorillonita i malo klorita, te plagioklas, pirit i tinjčasti minerali kao sporedne komponente. U gornjim slojevima sarmata visoki su udjeli tinjčastih minerala. Varviti sarmatske starosti na čijim plohama slojevitosti je formirana klizna ploha (poglavlje 3.2) definirani su kao glinoviti šejl, kalcitično-glinoviti šejl do siltozni šejl, laminirani kalcitično-glinoviti prahovnjaci do laminirani glinovito-kalcitični prahovnjaci, tanko laminirani siltozni aragonitni lapori i tanko laminirane Tripoli naslage. U vidu tankih proslojaka pojavljuju se i čvršće vezani siltozni vapnenci. Na temelju mineraloških analiza utvrđuje lateralnu izmjenu litološkog sastava neposredno ispod geološke granice donji panon-sarmat. Točnije, kod uzorka iz bušotine KS-2 na dubini od oko 55 m dolazi do promjene iz fino laminiranih Tripoli naslaga u lapore s pretežno aragonitnim laminama.

Martinčević et al. (2013) provode mineraloške analize na sedimentima iz bušotine B-1 u središnjem dijelu klizišta, ukupne dubine 100 m. Iz izdvojene četiri stratigrafske jedinice analizirano je 17 uzoraka koristeći rendgensku difrakciju na prahu. U tablici 3.2. navedeni su rezultati rendgenske analize kvantitativnog mineralnog sastava globalnih uzoraka po izdvojenim stratigrafskim jedinicama. Rezultati u tablici srednje su vrijednosti onih dobivenih za svaki uzorak unutar odgovarajuće jedinice.

**Tablica 3.2.** Distribucija glavnih mineralnih komponenti u izdvojenim stratigrafskim jedinicama u mas. % (modificirano prema Martinčević et al., 2013).

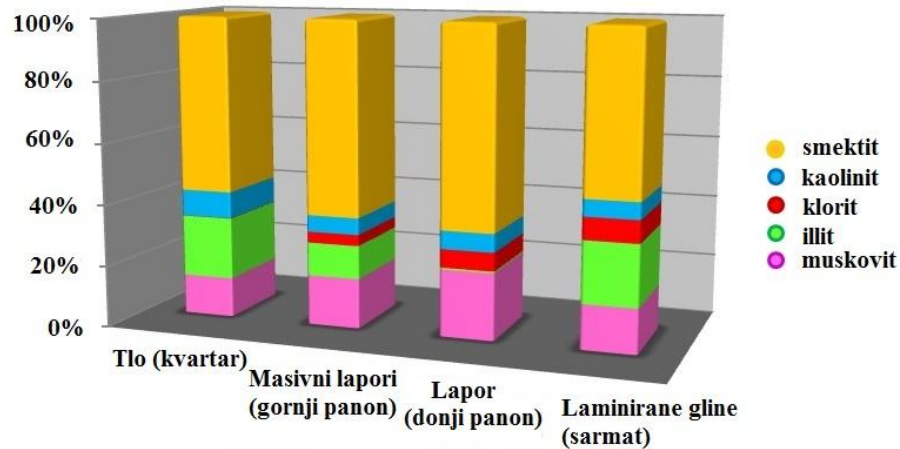
Stratigrafska jedinica	Dubina	Minerali glina	Kalcit	Kvarc, feldspat, dolomit i amorfna komponenta
Kvartarna tla	0-10,20 m	69	1	30
Gornjopanonski masivni lapor	10-46,65 m	55	38	7
Donjopanonski lapor	46,65-54,10 m	49	49	2
Sarmatske laminirane gline	54,10-100 m	54	43	3

Najmlađu jedinicu čine inženjerska tla kvartarne starosti, slijede ih masivni lapori gornjeg panona, zatim lapori s interkalacijama vapnenca donjeg panona, te tanko laminirane gline odnosno Tripoli naslage sarmatske starosti. Posljednja jedinica sarmatskih laminiranih glina predstavljena je nizom uzoraka zasebno određenih kao različiti stijenski tipovi: vapnenac, laminirani glinoviti lapor, glinoviti lapor, te laminirani siltit.

Zastupljene su iste mineralne vrste u svim izdvojenim jedinicama, no u vrlo različitim količinama. Minerali glina glavni su konstituenti, osim u donjopanonskim laporima gdje udio gline jednak udjelu kalcita. Udio kalcita nizak je u površinskom sloju inženjerskih kvartarnih tala zbog izraženog izluživanja, no postupno se povećava s dubinom. Dolomit je uočen samo u uzorku gornjopanonskih masivnih lapora te sarmatskog laminiranog siltita.

Rendgenskom difrakcijskom analizom na neorijentiranim uzorcima (uzorci praha) i orijentiranim uzorcima (sušenim na zraku, nakon tretmana glicerinom, te nakon žarenja na 400°C i 550°C) određen je semi-kvantitativni sastav minerala glina u frakciji < 2 µm. Analize provode na temelju postupka kojeg je opisao Schultz (1964). Od minerala glina, kao najzastupljenija izdvojena je komponenta smektita, čiji udio je gotovo konstantan s dubinom (50-70 mas. %). Osim smektita, u uzorcima su uočeni kaolinit, klorit, illit i muskovit (Slika 3.2.).





**Slika 3.2.** Odnosi pojedinih minerala glina unutar njihova udjela u izdvojenim stratigrafskim jedinicama (modificirano prema Martinčević et al., 2013).

Koristeći tehniku bliske infracrvene spektroskopije, Martinčević Lazar et al. (2013) potvrđuju mineraloški sastav sedimenata klizišta Kostanjek. Interpretacija je bazirana na kvalitativnom opisu infracrvenog spektra uzorka. Na temelju karakterističnih vibracija istezanja i savijanja identificiraju najčešće minerale u glinovitoj frakciji kao smektit, kaolinit i muskovit, te prisutnost željeznih oksida i oksihidroksida, kao i kalcitnu komponentu. Upućuju na činjenicu da osim klizanja, na području klizišta dolazi do slijeganja i izdizanja terena, što može biti povezano s procesima bubrenja. Do ovih pojava uobičajeno dolazi nakon razdoblja suhih ljeta ili intenzivnih oborina.

## 4. Minerali glina

### 4.1. Definicija i klasifikacija

Naziv „glina“ u geološkom smislu Howell (1960; preuzeto iz Gilliott, 1987) definira trojako: (1) kao prirodni materijal koji se odlikuje svojstvom plastičnosti; (2) prirodni materijal čestica vrlo sitnih dimenzija, te (3) sekundarni alumosilikat iz grupe filosilikata, tj. minerala glina. Hammond (1965; preuzeto iz Gilliott, 1987) daje inženjersku definiciju gline prema kojoj je glina tlo fine teksture sa česticama koloidalnih dimenzija, sastavljeno većinom od hidratiziranih alumosilikata pomiješanih s različitim nečistoćama. Plastično je i kohezivno, skuplja se u suhom stanju, širi u mokrom, te gubi vodu pod pritiskom. Velde (1992) navodi kako je prvotna definicija gline uzimala u obzir smjesu čestica manjih od 2  $\mu\text{m}$ . Ova je granica danas varijabilna u ovinosti o području istraživanja (1, 2 ili 4  $\mu\text{m}$ ).

Prema Gilliott (1987) najvažnije mineralne faze u glinama imaju slojevitú strukturu i klasificirane su kao filosilikati. Zajedničke su im dvije vrste strukturnih elemenata: tetraedrijska mreža sastavljena od polimeriziranih tetraedara  $\text{SiO}_4$ , te oktaedrijska mreža koja može biti brucitnog sastava, pa su sve oktaedrijske šupljine zauzete dvovalentnim ionima kao što je  $\text{Mg}^{2+}$ , ili gibbsitnog sastava gdje dvije trećine oktaedrijskih šupljina zauzimaju trovalentni ioni, primjerice  $\text{Al}^{3+}$ . Prethodne smatramo trioktaedrijskim, a potonje dioktaedrijskim filosilikatima (Slovenec i Bermanec, 2003).

Generalna shema silikatnih minerala slojevite strukture je kombinacija mreža tetraedrijskih i oktaedrijskih elemenata. Jedna oktaedrijska i jedna tetraedrijska mreža čine 1:1 strukturnu jedinicu. Dvije trećine OH skupina u jednoj ravnini oktaedarske mreže zamijenjeno je apikalnim kisicima tetraedrijske mreže. Kod dodatka drugog tetraedrijskog sloja nastaje 2:1 tip slojevite strukture. U tom slučaju dvije tetraedrijske mreže obuhvaćaju centralnu oktaedrijsku mrežu. Grupe i podgrupe filosilikata sistematizirane prema tipu sloja i naboju formulske jedinice prikazane su u tablici 4.1. U kloritima postoji mogućnost dodatne oktaedrijske mreže između sukcesivnih 2:1 jedinica, pa su isti navedeni kao 2:1:1 tip sloja. Iz različitog slaganja slojeva proizlazi razlika u (001) međumrežnim razmacima  $d$ , što omogućuje detekciju ovih minerala korištenjem rendgenske difrakcijske analize (poglavlje 5.2.3.) i

najvažniji je kriterij u klasifikaciji silikatnih minerala slojevite strukture u tipove (Gilliot, 1987).

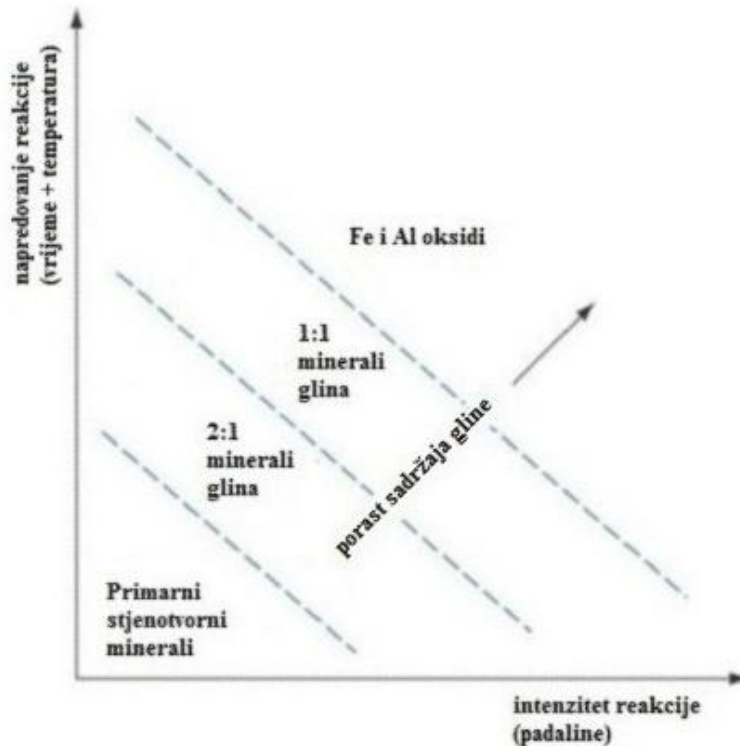
**Tablica 4.1.** Klasifikacija minerala glina (modificirano prema Gilliot, 1987; preuzeto iz Bailey, 1980).

Tip sloja	Grupa (x = naboj formulske jedinice)	Podgrupa	Primjer
1:1	Kaolin-serpentinit (x ~ 0)	Kaolini	kaolinit, dicit, haloazit
		Serpentini	hrizotil, lizardit, amesit
2:1	Pirofilit-talk (x ~ 0)	Pirofilit	pirofilit
		Talk	talk
	Smektit (x ~ 0,2-0,6)	Dioktaedrijski smektiti	montmorillonit, bajdelit, nontronit
		Trioktaedrijski smektiti	saponit, hektorit, saukonit
	Vermikulit (x ~ 0,6-0,9)	Dioktaedrijski vermikuliti	-
		Trioktaedrijski vermikuliti	-
	Tinjci (x ~ 1,0)	Dioktaedrijski tinjci	muskovit, paragonit, illit, glaukonit
		Trioktaedrijski tinjci	flogopit, biotit, lepidolit
	Krti tinjci (x ~ 2,0)	Dioktaedrijski krti tinjci	margarit
		Trioktaedrijski krti tinjci	klintonit, anandit
	Klorit (x ~ varijabilan)	Dioktaedrijski kloriti	donbasit
		Di, trioktaedrijski kloriti (2:1:1)	kukeit, sudoit
		Trioktaedrijski kloriti	klinoklor, šamozit, nimit

Kako navodi Gilliot (1987), kada postoji ravnoteža pozitivnih i negativnih sila unutar mreža, naboj je jednak (ili približan) nuli i mreže su povezane ili van der Waalsovima silama u slučaju pirofilita i talka, ili vodikovom vezom kod kaolinita. Negativni naboj rezultat je neravnoteže izomofnih supstitucija unutar mreža. Neutralizacija se postiže kationima u međumrežnim prostorima.

## 4.2. Nastanak minerala glina

Minerali glina nastaju tijekom faza sedimentacijskog ciklusa: trošenja, sedimentacije, dijageneze na većim dubinama zalijeganja (engl. *burial diagenesis*), metamorfizma. Osim toga, mogu nastati precipitacijom iz otopine, alteracijom na morskom dnu ili hidrotermalnom alteracijom (Velde, 1992). Kako navodi Grim (1962), svi tipovi minerala glina s mogućom iznimkom paligorskita (vlaknaste gline) identificirani su u različitim vrstama tala. Minerali glina mogu nastati ili njihove karakteristike mogu biti alterirane procesima stvaranja tla (pedogeneze). Karakteristika glinovitog materijala u nekom tlu ovisi o prirodi izvorne stijene, klimi, topografiji, vegetaciji i vremenu tijekom kojeg ovi faktori djeluju. U ranijim fazama trošenja, svojstva izvorne stijene imaju veći značaj, dok kroz duži period trošenja dominiraju ostali faktori. Osobito su važni utjecaji klime, topografije i vegetacije u vidu kretanja vode kroz zonu alteracije. Kada su klima i topografija takvi da je prisutno kretanje vode kroz alteracijsku zonu, alkalijski elementi izluženi su iz primarnih minerala, dolazi do njihovog raspada i stvaranja novih mineralnih faza. U početnoj fazi trošenja najčešći produkti su illiti, kloriti i ekspandibilne gline, s kasnijim razvitkom kaolinita i napokon oksida i hidroksida kako izluživanje napreduje (Slika 4.1.).



**Slika 4.1.** Nastanak gline trošenjem kao funkcija intenziteta reakcije i napredovanja reakcije (modificirano prema Velde, 1992).

### 4.3. Svojstva minerala glina

Obzirom na promjer čestica manji od 2  $\mu\text{m}$  i pločast ili listićav habitus, minerali glina imaju vrlo veliku specifičnu površinu. Velika specifična površina pak daje mineralima glina važno svojstvo adsorpcije vode. Zbog rezidualnog naboja površine, molekule vode privučene su i vežu se za površinu minerala. Ovo omogućava nastanak suspenzije i olakšava transport minerala glina. Naspram adsorpcije koja se odvija isključivo na površini, neki minerali glina imaju sposobnost apsorpcije vode, prilikom čega uklapaju molekule vode u svoju strukturu. Dva važna svojstva minerala glina koja proizlaze iz njihove strukture, specifična površina i površinski naboj, mogu se mjeriti kapacitetom kationske zamjene (CEC). Mogu se razlikovati vanjski (adsorbirani kationi) i unutarnji kapacitet (apsorbirani kationi). Unutarnji kapacitet

ukazuje na neravnotežu u naboju unutar strukture (Velde, 1992). Vanjski kapacitet ukazuje na okoliš.

Kod materijala koji sadrže minerale glina može doći do promjene volumena pri promjeni zasićenosti vodom uslijed sezonskih klimatskih uvjeta ili antropogenim putem. Promjena volumena glinjaka i muljnjaka djelomično je kontrolirana fizičko-kemijskim svojstvima prisutnih minerala glina. U tom smislu, veći značaj imaju ekspandibilni minerali kao što su smektit i miješanoslojne illit-smektitne gline (Grim, 1962; Taylor i Cripps, 1984; preuzeto iz Taylor i Smith, 1986). Smektit zbog svog niskog naboja dozvoljavaju apsorpciju polarnih iona u svoj međuslojni prostor (poglavlje 4.1). Promjena u međuslojnom razmaku naziva se bubrenje ili ekspanzija (Velde, 1992). Količina ovih aktivnih minerala glina smanjena je dijagenezom na većim dubinama zalijeganja. Modifikacije su kontrolirane temperaturom ili toplinskim tokom kao funkcijom dubine, kemizmom porne vode i vremenom. Postupna ilitizacija smektita na dubini većoj od oko 500 m povećava mehaničku stabilnost stijene zbog nestanka ekspandibilnih slojeva iz strukture minerala glina. Holt i Kovacs (1981) navode da smektit, osobito montmorillonit pokazuje najveću sposobnost bubrenja. Uslijed poremećaja starijih glina, one mogu povećati veličinu bubrenja. Gline s jednovalentnim kationima (primjerice natrijev montmorillonit) bubrit će više od glina s dvovalentnim kationima (primjerice kalcijev montmorillonit). Taylor i Cripps (1984) navode kako je Skemptonov koncept aktivnosti iz 1953. godine (poglavlje 4.4.2.) niz godina korišten kao mjera procjene ekspanzivnosti glinovitih tala.

Prema Mielenz i King (1958) do bubrenja tala dolazi uslijed dva mehanizma: smanjenje jačine kompresije (naprezanja) koje uslijed postizanja ravnoteže tlaka porne vode djeluje na povećanje kapilarnog filma, te osmotsko usisavanje vode od strane minerala glina s ekspandibilnom strukturom.

Bolt (1956) dijeli proces bubrenja na mehanički i fizičko-kemijski. Veće praznine u glinama ili glinjacima sudjeluju u mehaničkom djelovanju kao što je kapilarost (Terzaghi i Peck, 1948), dok su manje praznine i pore važne kod fizičko-kemijskog bubrenja.

Borchardt (1989) osobito ističe ekspanzivnu prirodu smektita, kao i njihov negativni naboj koji ih čini ekstremno reaktivnim u tlima. U sezonski vlažnim i suhim klimama,

uzročnici su većine bubrenja i skupljanja do koje dolazi u tlima. Smektiti tlima na površini mogu dati svojstvo adhezije koje pomaže spriječiti površinsku eroziju, dok ispod površine mogu apsorbirati velike količine vode, time umanjiti svoju posmičnu čvrstoću i započeti klizanje niz padinu.

Niz ciklusa bubrenja i skupljanja minerala dovodi do raspada stijene u zoni blizu površine. Drugim riječima, procesi trošenja započinju na površini tla, a fizička dezintegracija koja proizlazi iz trošenja povećat će specifičnu površinu čime je kontrolirano kemijsko trošenje (Taylor i Spears, 1970; preuzeto iz Taylor i Smith, 1986). Kao tri najvažnija faktora kontrole raspada Taylor i Smith (1986) navode prisutnost sedimentnih struktura i diskontinuiteta, cijepanje odnosno dezintegraciju (engl. *slaking or air breakage*), te bubrenje ekspanzibilnih minerala glina, osobito kada je natrij glavni zamjenjivi kation u strukturi. Kao još jedan faktor spomenuta je orijentacija teksturnih građevnih jedinica određenih minerala glina. Taylor i Spears (1970; preuzeto iz Taylor i Smith, 1986) kao važan doprinos raspadu navode jedinice nalik varvama, izgrađene od tamnosivih laminacija.

Prema Weaveru (1956; preuzeto iz Gillott, 1980) često dolazi do sraštanja više od jednog tipa minerala glina, pa nastaju interstratificirani ili miješanoslojni minerali glina. Sraštanje može biti pravilno ili nepravilno, a nepravilno interstratificirani minerali glina jedni su od najčešćih u sedimentima. Do interstratifikacije dolazi zbog činjenice da su različiti minerali glina u svojoj građi ipak sastavljeni od vrlo sličnih osnovnih strukturnih jedinica. Grim (1962) navodi da su miješanoslojni illit-montmorillonit i klorit-vermikulit osobito česti, a DeLapparent (1934; preuzeto iz Grim, 1962) opisuje i miješanoslojni illit-kaolinit. Miješanoslojni minerali glina mogu se detektirati rendgenskom difrakcijskom analizom, kojom se također može otkriti priroda i relativna količina pojedinih komponenata. Disperzivnost miješanoslojnih struktura veća je zbog redukcije u jačini kemijske veze između čestica koju uzrokuje miješanje. Ovo je osobito slučaj kada je jedna od komponenata ekspanzibilni mineral glina. Mala količina ekspanzibilnog materijala interstratificiranog s većinski neekspanzibilnim olakšava cijepanje jedinice i disperziju minerala.

#### 4.4. Minerali glina u inženjerskoj geologiji

Inženjerska svojstva tla kontrolirana su raspodjelom veličine zrna, udjelom organske tvari, geološkom povijesti, te mineralnim sastavom (kako minerala glina, tako i ostalih mineralnih konstituenata tla). Iako minerali glina neće predstavljati jedinu stavku u klasifikaciji tla i predviđanju karakteristika istog, u vrlo kohezivnim tlima mineralni sastav minerala glina bit će najvažniji faktor u kontroli niza karakteristika. Vrlo male količine određenih minerala glina mogu značajno utjecati na fizička svojstva materijala (Grim, 1962). Neka od svojstva glina koja se određuju za potrebe inženjerskogeoloških istraživanja su plastičnost, aktivnost i senzitivnost.

##### 4.4.1. Plastičnost

Plastična svojstva materijala određena su različitim pokazateljima. Tu se ubrajaju Atterbergove granice ili granice konzistencije (Atterberg, 1911; preuzeto iz Grim, 1962), točnije granica plastičnosti ( $W_P$ ) i granica tečenja ( $W_L$ ) iz kojih je izveden indeks plastičnosti ( $I_P$ ), a iskazuju se i granica stezanja ( $W_s$ ) te indeks tečenja ( $I_L$ ). Ove su granice prikazane na slici 4.2.

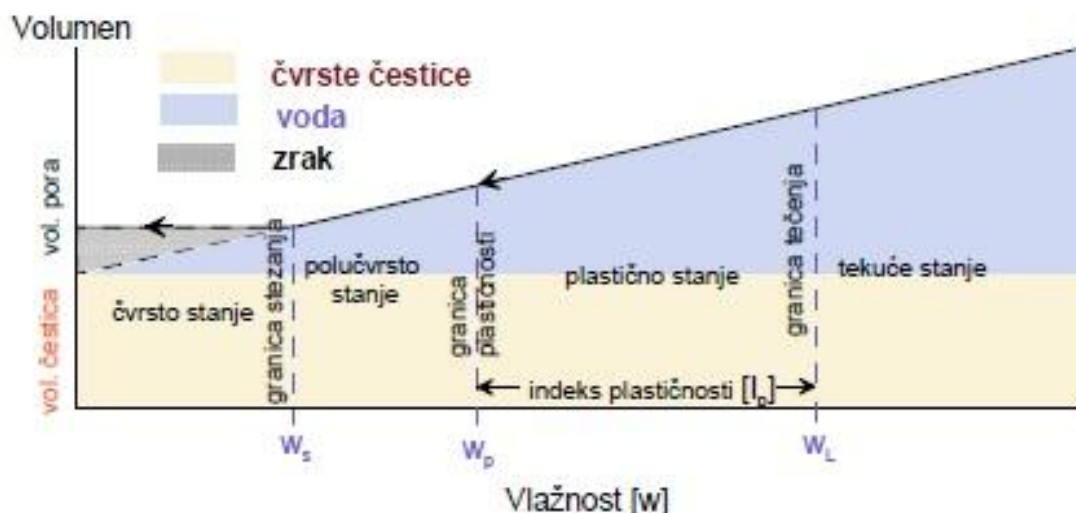
Allen (1942) daje sljedeće definicije. Granica plastičnosti predstavlja najnižu količinu vode izraženu kao maseni postotak u masi tla osušenog na 105 °C kod koje se tlo može mijesiti u valjak promjera 3 mm bez da se raspadne. Granica tečenja je količina vode izražena kao maseni postotak u masi tla osušenog na 105 °C kod koje tlo počinje teći. Indeks plastičnosti je raspon vrijednosti pri kojem je tlo plastično, odnosno razlika između granice plastičnosti i granice tečenja. Prema Nonveiller (1981) granica plastičnosti je granica pri kojoj se oblik glinene mase ne može mijenjati bez narušavanja kontinuiteta materijala, dok je granica tečenja minimalna vlažnost pri kojoj tlo teče pod svojom težinom.

Granica plastičnosti kod minerala glina najniža je za kaolinit, viša je za illit, a još viša za montmorillonit. Smektiti uobičajeno imaju velik raspon granice plastičnosti; granica



plastičnosti kod nontronita puno je niža nego kod montmorillonita. Varijacije u granicama plastičnosti, osim sastava zamjenskih kationa u mineralima glina, posljedice su i veličine čestica i stupnja kristaliniteta; slabo kristalizirani sitnozrnati uzorak imat će znatno višu granicu plastičnosti od krupnozrnatog i dobro kristaliziranog uzorka. U prisustvu montmorillonita u smjesi, glavni faktor koji utječe na granicu plastičnosti postat će sastav međuslojnih kationa. Ukoliko montmorillonit nije prisutan, to će biti drugi faktori poput stupnja kristaliniteta i veličine čestica, dok će sastav zamjenskih kationa malo ili nimalo utjecati na granicu plastičnosti.

Granica tečenja najniža je kod dobro kristaliziranog kaolinita, viša kod slabo kristaliziranog kaolinita, a raste kod illita, Ca, Mg, K i  $\text{NH}_3$  montmorillonita, te je najviša kod Li i Na montmorillonita. Dok vrlo mala primjesa montmorillonita u glini dominantno drugog sastava ima mali utjecaj na povećanje granice plastičnosti, ona značajno povećava granicu tečenja, a tako i indeks plastičnosti (Grim, 1962).

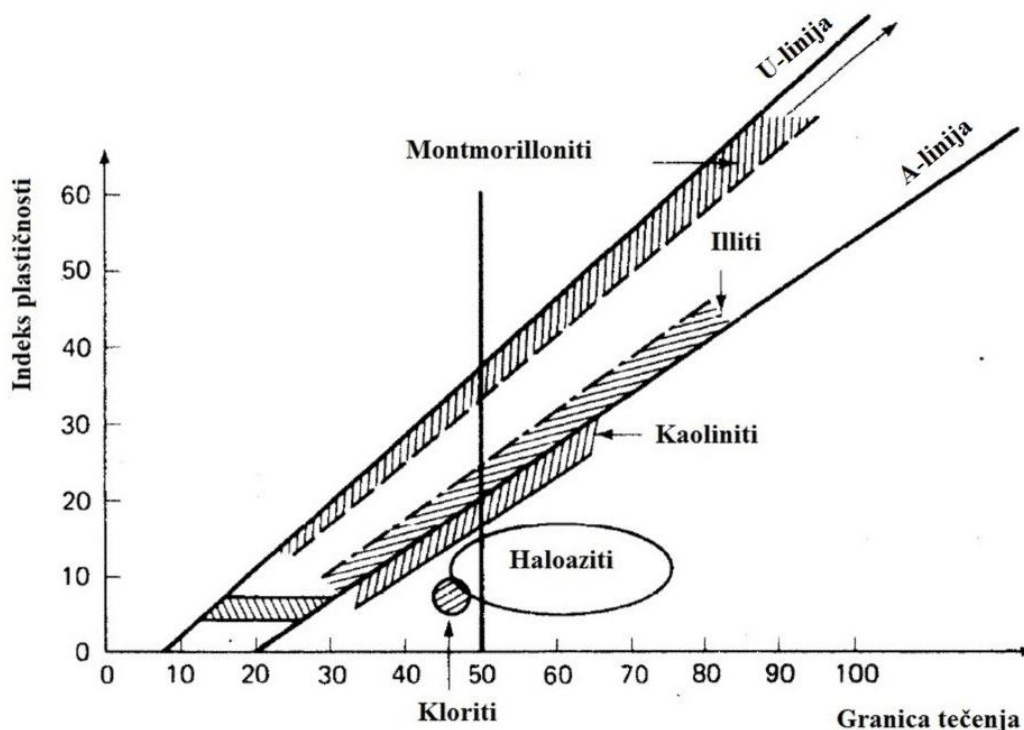


**Slika 4.2.** Grafički prikaz Atterbergovih granica (granica konzistencije) u odnosu na udio vlažnosti (Kvasnička i Domitrović, 2007).

Indeks plastičnosti varira od 1 kod kaolinita do 700 kod Na-montmorillonita. White (1949) ukazuje na odnos i povezanost veličine čestica i veličine granica plastičnosti i tečenja.

Granice se povećavaju sa smanjenjem veličine čestica, a granica tečenja povećava se nešto više nego granica plastičnosti. Često se veličina čestica kod glina povezuje sa stupnjem kristaliniteta, pri čemu sitnozrnate čestice tvore manje uređene strukture, zbog čega također dolazi do viših granica. Naglašeno je i da kod slabog uređenja lakše dolazi do raspada strukture. Lambe i Martin (1953; preuzeto iz Grim, 1962) ukazuju na smanjenje granice tečenja i granice plastičnosti pri sušenju različitih tipova tla. Kod sušenja tla dolazi do stezanja, odnosno skupljanja čestica pri čemu sile privlačenja postanu toliko jake da voda ne može penetrirati između njih. Potpuno oduzimanje adsorbirane vode uništava koloidna svojstva i kapacitet bubrenja nekih minerala glina, primjerice montmorillonita.

Prema ideji Casagrandea (1948), Atterbergove granice mogu se koristiti u identifikaciji minerala glina. U dijagramu plastičnosti ili A-dijagramu, na osnovi odnosa granice tečenja i indeksa plastičnosti smještaju se sitnozrnata tla (Slika 4.3.).



**Slika 4.3.** Dijagram plastičnosti (osmislio Casagrande, 1948; podaci iz Mitchell, 1976; preuzeto i modificirano prema Holtz i Kovacs, 1981).

A-linija odvaja gline, koje se nalaze iznad nje, od siltoznih materijala i organskih glina, koje su ispod nje. Iznos od 50% razgraničenje je niske i visoke granice tečenja. U-linija predstavlja gornji raspon odnosa granice tečenja i indeksa plastičnosti. Tla se uobičajeno neće naći lijevo od U-linije, ali neke aktivne gline kao što je montmorillonit mogu se naći visoko iznad A-linije i blizu U-linije (Holtz i Kovacs, 1981).

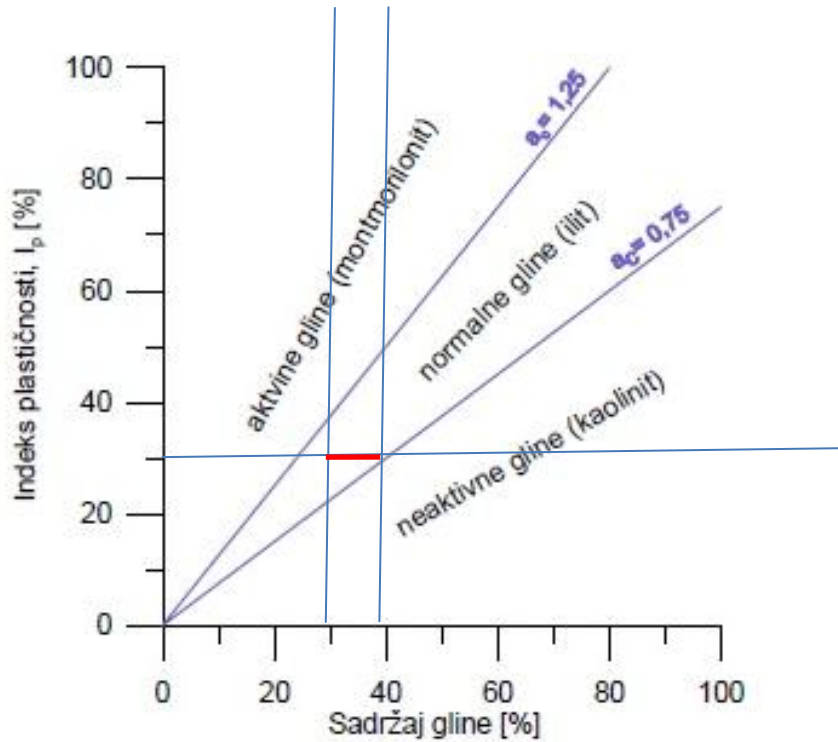
White (1949) daje rezultate Atterbergovih granica mjerenih na uzorcima čistih minerala glina prikupljenim na više područja u SAD-u, za korištenje kao referentne točke u interpretaciji istih.

**Tablica 4.2.** Atterbergove granice za minerale glina (modificirano prema White, 1949).

Mineral glina	Granica tečenja	Granica plastičnosti	Indeks plastičnosti
<b>Kaolinit</b>	58,35 – 71,60	29,86 – 39,29	5,12 – 32,31
<b>Illit</b>	29,05 – 111,25	23,87 – 52,27	5,18 – 58,27
<b>Montmorillonit</b>	117,48 - 700	81,41 – 109,48	36,07 – 603

#### 4.4.2. Aktivnost i senzitivnost

Skempton (1953; preuzeto iz Grim, 1962) definira **aktivnost** kao odnos između indeksa plastičnosti i udjela glinovite frakcije izražene kao maseni postotak frakcije manje od 2  $\mu\text{m}$ . Vrlo je koristan iznos kao indikator indeksa plastičnosti glinovite frakcije tla. Obzirom na aktivnost, Skempton 1953 gline dijeli u tri skupine, kako je prikazano na slici 4.4. Iste godine predlaže pet grupa: neaktivne s aktivnošću manjom od 0,5; neaktivne s aktivnošću od 0,5 do 0,75; normalne s aktivnošću od 0,75 do 1,25; aktivne s aktivnošću od 1,25 do 2; aktivne s aktivnošću većom od 2.



**Slika 4.4.** Dijagram aktivnosti gline (modificirano prema Kvasnička i Domitrović, 2007).

Aktivne gline stvaraju veliki problem inženjerima, dok su neaktivne gline u tom smislu povoljnije. Naime, aktivne gline imaju visok kapacitet zadržavanja vode, jaku kompakciju pod pritiskom, visok kapacitet kationske zamjene (stoga im svojstva ovise o prirodi zamjenjivog kationa), visoko su tiksotropne, imaju mali permeabilitet, i nizak otpor na smicanje. Visoko aktivne gline čvrstoću duguju koheziji, dok kod glina niske aktivnosti, zbog male kohezije, čvrstoća proizlazi iz unutarnjeg trenja. Kako navodi Grim (1962), kaolinit, haloazit, illit, klorit i neki alofani pripadali bi *neaktivnim* glinama, a *normalnima* miješanoslojne illit-kloritne gline koje mogu sadržavati i montmorillonit. *Aktivnim* glinama smatraju se montmorilloniti, gdje montmorilloniti s Na kao međuslojnim kationom imaju najveću aktivnost.

Terzaghi (1944; preuzeto iz Grim, 1962) definira **senzitivnost** kao odnos čvrstoća tla u neporemećenom obliku i nakon preoblikovanja tla pri jednakoj saturaciji vodom. Skempton i Northey (1952; preuzeto iz Grim, 1962) klasificiraju minerale glina u šest skupina prema

senzitivnosti (Tablica 4.3.). Kvasnička i Domitrović (2007) ovaj parametar nazivaju efektivno naprezanje pri slomu ( $A_f$ ).

**Tablica 4.3.** Klasifikacija senzitivnosti glina (Skempton i Northey, 1952; preuzeto iz Grim, 1962).

Stupanj senzitivnosti	Iznos senzitivnosti
Nesenzitivne gline	<1
Nisko-senzitivne gline	1-2
Srednje-senzitivne gline	2-4
Senzitivne gline	4-8
Ekstra-senzitivne gline	>8
Brza glina	>16

Gline koje su tijekom geološke prošlosti bile prekonsolidirane smatraju se nesenzitivnima. Gline i tla s visokim stupnjem senzitivnosti pokazuju malo ili nimalo čvrstoće nakon preoblikovanja, odnosno nakon što bivaju poremećena. Nagla promjena u količini vlažnosti može dovesti do značajnog povećanja senzitivnosti, ponekad s katastrofalnim ishodom. Neke gline sa srednjom do visokom senzitivnošću pokazuju svojstvo povrata čvrstoće s vremenom. Ovo je povezano s njihovom tiksotropnošću, i njihova se senzitivnost objašnjava preko svojstva tiksotropnosti. Skempton i Northey (1952; preuzeto iz Grim, 1962) izlažu da je povrat čvrstoće značajan za montmorillonite, srednji do mali za illite, i praktično ništavan za kaolinite. Drugim riječima, tla u čijem sastavu je većinom montmorillonit, te posljedično pokazuju visoku aktivnost, visoko su tiksotropna i imaju srednju do visoku senzitivnost.

#### 4.4.3. Klizišta i minerali glina

Nastanak klizišta može biti predisponiran geološkim strukturama, morfologijom, klimom regije, fizičko-mehaničkim svojstvima tla i stijena na površini, inženjerskim

radovima, značajkama otpadne vode i drugim uzrocima. Trošenje je važan faktor u pojavi klizišta jer smanjuje otpornost stijene. Ono je predstavljeno alteracijom stijena i minerala na ili blizu Zemljine površinu u produkte koji doprinose ravnotežnim uvjetima u kemizmu danog okoliša. Zbog promjene u ravnoteži, materijali se lako razlažu i erodiraju različitim površinskim kemijskim i fizičkim procesima. Trošenje je prvi korak u nizu drugih geomorfoloških i biogeokemijskih procesa. Trošenje također pridonosi pedogenezi, omogućavajući nastanak čestica pijeska, praha i glina. Minerali glina, često produkti trošenja stijena, pridonose pojavi klizišta zbog svojih fizičkih i kemijskih značajki (Yalcin, 2007).

Klizišta su povezana s poremećajem u ravnoteži između posmičnih naprezanja i posmične čvrstoće materijala koji izgrađuje padinu. Odnos je određen faktorima kao što su visina i nagib kosine, gustoća, čvrstoća, kohezija i trenje materijala koji izgrađuje padinu (Cruden i Varnes, 1996; preuzeto iz Yalcin, 2007).

Borchardt (1989) ističe prisustvo smektita u velikom broju razornih klizišta, unatoč većoj posmičnoj čvrstoći pri istoj količini vode od tala koji sadrže druge minerale glina (Borchardt, 1977). Autor navodi da je razlog tomu puno veća sorpcija vode kod smektita, koji zbog svojih malih dimenzija, velike specifične površine i negativnog naboja strukture može sorbirati vodu u količini i do pet puta vlastite težine. Smektiti su gotovo uvijek prisutni kod puzanja tla koje nastaje kao rezultat ekspanzije i kontrakcije uslijed promjene količine vlage, tj. promjenom vlažnih i suhih godišnjih doba.

## **5. Materijali i metode**

### **5.1. Opis bušotine i izuzetih uzoraka**

Uzorci analizirani u okviru istraživanja ovog diplomskog rada prikupljeni su iz jezgre bušotine B-1, smještene u središnjem dijelu klizišta Kostanjek (Slika 5.1.). Ukupna dubina bušotine iznosila je 100 m, a bušena je i jezgrovana tijekom 2012. godine u sklopu znanstveno-istraživačkog hrvatsko-japanskog projekta (Mihalić Arbanas et al., 2013). Korištena je za određivanje geološke građe terena, odnosno dubine klizne plohe, te je u nju ugrađena inklinometarska cijev duljine 100 m (Benković, 2013). Krkač (2015) na temelju inklinometarskih mjerenja provedenih između svibnja 2012. i veljače 2013. određuje dubinu klizne plohe u intervalu između 62 i 63 metra (Slika 5.2.), u zoni smicanja u kojoj je pronađen tanki proslojak gline visoke plastičnosti u glinovitim i tankolaminiranim laporima (varvitima) sarmatske starosti.

Laboratorijski brojevi uzoraka, dubine uzorkovanja i inženjerskogeološki opisi materijala prikazani su u tablici 5.1. Uzorci su uzeti iz tri grupe materijala, vapnenaca, prahova visoke plastičnosti gornjeg sarmata i prahova visoke plastičnosti srednjeg sarmata, označenih različitim bojama.

Uzorak vapnenca (br. 16124) već se po izgledu značajno razlikovao od ostalih uzoraka. Njegova velika tvrdoća izdvojila ga je od dublje nabušenih sedimenata. Dublji uzorci, klasificirani kao prah visoke plastičnosti, naizgled su međusobno slični. Ipak, uočljiva je znatno svjetlija boja najdublja tri uzorka, te njihova manja čvrstoća.





**Slika 5.1.** Položaj bušotine B-1 s prikazanim granicama najdubljeg kliznog tijela klizišta Kostanjevka.



**Slika 5.2.** Zona klizne plohe označena na jezgri bušotine B-1 iz intervala od 60 do 65 m (Krkač, 2015).



**Tablica 5.1.** Inženjerskogeološki opis uzoraka.

R. br. uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (m)	Inženjerskogeološki opis uzorkovanog intervala
1	16124	59,03 – 59,06	<p><b>Vapnenac:</b> snažna reakcija s HCl, boja svjetlo maslinasto siva. Tanko uslojen. Svjež. Čvrst, može se grebati nožem i šiljkom. Lomi se snažnim udarcem čekićem. Intenzivno do vrlo intenzivno razlomljen (uslijed bušenja).</p> <p><b>Geološka interpretacija:</b> Dolje formacija (gornji sarmat)</p>
2	16125	60,50 – 60, 55	<p><b>Prah visoke plastičnosti (MH/CL):</b> Oko 100% sitnozrnatog materijala sa srednjom plastičnošću, niskom suhom čvrstoćom, srednjom žilavosti; snažna reakcija s HCl.</p> <p><b>In situ uvjeti:</b> Tvrd, slaba cementacija, stratificiran do laminiran, poremećeni varviti. Uglacane površine na 60,90-61,0, 61,21-61,42, 61,60, 61,95, 62,0 i 62,60 m. Vlažan, sivkasto žute i tamno zelenkasto sive lamine.</p> <p><b>Geološka interpretacija:</b> Dolje formacija (gornji sarmat)</p>
3	16126	61,47 – 61, 70	
4	16127	62,10 – 62, 40	
5	16128	62, 42 – 62, 46	
6	16129	62, 57 – 62, 60	
7	16130	62, 75 – 62, 80	
8	16131	62, 85 – 62, 95	
9	16132	63, 40 – 63, 50	
10	16133	63, 47 – 63, 50	<p><b>Terenski uvjeti:</b> Tvrd, slaba cementacija, stratificiran do laminiran, poremećeni varviti, vlažan, boja blijedo maslinasta.</p>
11	16134	63, 50 – 63, 51	<p><b>Geološka interpretacija:</b> Dolje formacija (srednji sarmat)</p>

## 5.2. Metode istraživanja

Na odabranim uzorcima jezgre bušotine B-1 prvo je provedena rendgenska difrakcijska analiza globalnih uzoraka, prema čijim je rezultatima određena daljnja obrada uzoraka. Zbog precizne odredbe udjela karbonata provedena je kalcimetrija prema Scheiblerovoj metodi. Uzorci su također tretirani vodikovim peroksidom radi uklanjanja organske tvari, a zatim su podvrgnuti granulometrijskim analizama. Udjeli frakcija većih od 20  $\mu\text{m}$  određeni su sijanjem, a udjeli frakcija manjih od 20  $\mu\text{m}$  koristeći sedigraf. Separacijom je dobivena frakcija manja od 2  $\mu\text{m}$ , odnosno frakcija gline. Na glinovitoj frakciji izrađeni su preferirano orijentirani uzorci, koji su snimljeni rendgenskom difrakcijskom analizom. Uzorci su snimljeni ponovno nakon tretmana etilen-glikolom i dimetilsulfoksidom (DMSO), te nakon žarenja. Ovim snimkama, a na temelju njihovih poznatih karakteristika, omogućena je točna identifikacija minerala glina u uzorcima. Na uzorcima je naposljetku provedena odredba kapaciteta kationske zamjene (CEC) metodama Ag-tiourea, Cu-trien, pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode i metodom  $\text{BaCl}_2$ , te su određeni zamjenjivi kationi.

### 5.2.1. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza provedena je na svim uzorcima osim na uzorku 16124. Inženjerskogeološkom klasifikacijom ovaj je uzorak određen kao vapnenac (Tablica 5.1.), a pregled difraktograma globalnog uzorka pretpostavljen je mali sadržaj glinovitog materijala.

U klasifikaciji čestica primijenjena je inženjerska klasifikacija tla ESCS (engl. *European Soil Classification System*; prema normi ISO 14688-1:2002), a korišteni su aparat za mokro sijanje, sastavljen od sita različitih promjera otvora, i sedigraf *SediGraph III 5120* tvrtke *Micromeritics*. Na aparatu za mokro sijanje, odnosno na sitima, određene su frakcije čestica šljunka ( $> 2 \text{ mm}$ ), krupnog pijeska (2 – 0,63 mm), srednjeg pijeska (0,63 – 0,2 mm), sitnog pijeska (0,2 – 0,063 mm) i krupnog praha (0,063 – 0,02 mm). Na sedigrafu su određene ostale frakcije čestica praha i frakcije čestica gline, točnije srednjeg praha (0,02 – 0,0063 mm),

sitnog praha (0,0063 – 0,002 mm), krupne gline (0,002 – 0,00063 mm), srednje gline (0,00063 – 0,0002) i sitne gline (< 0,0002 mm).

Približno 50 g uzorka izdvojeno je u čašu te je dodan 10%-tni vodikov peroksid (Tributh i Lagaly, 1986; preuzeto iz Mileusnić, 2007). Pomoću njega se odstranjuje moguća organska tvar, te se postiže bolja disperzija uzoraka. Vodikov peroksid osim organske tvari iz materijala uklanja i sulfide, što se kod tala i sedimenata osobito odnosi na pirit. Vodikov peroksid dodavan je uzorcima dok god je bilo reakcije, a ona je trajala približno 5 dana. Uzorci su nakon toga stavljeni u vodenu kupelj na 105°C, ponovno do prestanka reakcije, što je trajalo približno 4 dana. Na taj način odstranjen je suvišak vodikovog peroksida koji bi smetao pri sedigrafiranju.

Suspenzija je izmiješana na magnetnoj mješalici i dispergirana u ultrazvučnoj kupelji. Mokro sijanje provedeno je na sitima promjera 2 mm, 0,63 mm, 0,2 mm, 0,063 mm i 0,02 mm. Iz dobivene suspenzije čestica < 20 µm izdvojeno je oko 200 ml za pridobivanje glinovite frakcije i analize minerala glina, 200 ml za sedigrafiranje, a još 200 ml suspenzije spremljeno je za slučaj pogreške i potrebe ponavljanja analiza.

Sedigraf je uređaj koji na temelju gravitacijske sedimentacije i apsorpcije rendgenskih zraka niskih energija u tekućini poznatih svojstava određuje veličinu čestica. Polazi se od pretpostavke sedimentacije čestica prema Stokesovom zakonu. Stokesov zakon govori da je brzina taloženja sferičnih čestica u tekućem mediju funkcija promjera čestica. Masena koncentracija čestica u tekućem mediju mjeri se direktno pomoću rendgenskog zračenja. Najprije se izmjeri maksimalni intenzitet zračenja bez unosa uzorka, što predstavlja referentnu vrijednost. Nakon unosa uzorka zbog apsorpcije rendgenskih zraka dolazi do smanjenja intenziteta zračenja i izmjerena vrijednost smatra se minimalnom. Dolaskom suspenzije u mjernu ćeliju čestice se talože, te se s vremenom gustoća suspenzije smanjuje, a intenzitet zračenja povećava.

Prilikom izračuna granulometrijskog sastava, svi su podaci integrirani pomoću računala. Početna odvaga najprije je umanjena za udio vlage, koji je određen na paralelnom uzorku početne mase 20 g. Uzorak je preko noći sušen na 105°C, a udio vlage dobiven je

razlikom odvage prije i nakon sušenja. Udio organske tvari, pirita i gipsa koji su dijelom otopljeni tretmanom s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nije uzet u obzir pri izračunu.

### 5.2.2. Kalcimetrija

U svrhu određivanja udjela karbonata, odnosno izračuna anorganskog ugljika u uzorcima, provedena je kalcimetrija, određivanje karbonata Scheiblerovom metodom. Ova je metoda provedena na svima uzorcima u tri paralele, osim uzorka 16124.

U 0,5 do 1 g uzorka, ovisno o mineralnom sastavu procijenjenom iz difraktorgrama, prethodno osušenog na 105 °C, dodano je 5 ml 10% HCl. Aparatura je konstruirana na način da je moguće očitati volumen ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) koji nastaje pri reakciji uzorka s HCl, odnosno pri otapanju karbonata. Uz očitavanje volumena ugljikovog dioksida, potrebno je očitati i temperaturu i tlak zraka u prostoriji.

U izračunu se koristi i pt faktor, koji ovisi o prethodno očitanoj temperaturi i tlaku zraka. Naposljetku, udio karbonata izračunava se prema formuli:

$$\% \text{ karbonata} = \frac{pCO_2(ml)}{\text{masa uzorka (mg)}} \cdot \text{stehiometrijski faktor} \cdot \text{pt faktor} \cdot 100$$

Kako bi iz udjela karbonata dobili udjele pojedinih karbonatnih faza, udio karbonata množimo s udjelom pojedine karbonatne faze prethodno određenim iz difraktograma. Prilikom određivanja udjela kalcita promatrane su dimenzije difrakcijskog maksimuma koji predstavlja i kalcit i aragonit, pa je postotak izračunat kao udio kalcita zapravo ukupan udio kalcijevog karbonata u uzorku, gdje se točan udio aragonita u odnosu na kalcit ne može točno odrediti. Iz udjela karbonata izračunava se i anorganski ugljik prema formuli:

$$\% \text{ anorganskog C} = \% \text{ karbonata} \cdot 0,12$$

Istim postupkom izmjerene su iste varijable za tri paralele 100%-tnog CaCO<sub>3</sub> u prahu. Udjeli karbonata u ovim paralelama korigirani su prema unaprijed poznatom sadržaju

karbonata u prahu. Kao korekcijski faktor za izračunate udjele karbonata i anorganskog ugljika kod ostalih uzoraka korištena je srednja vrijednost tri prethodno dobivena korekcijska faktora.

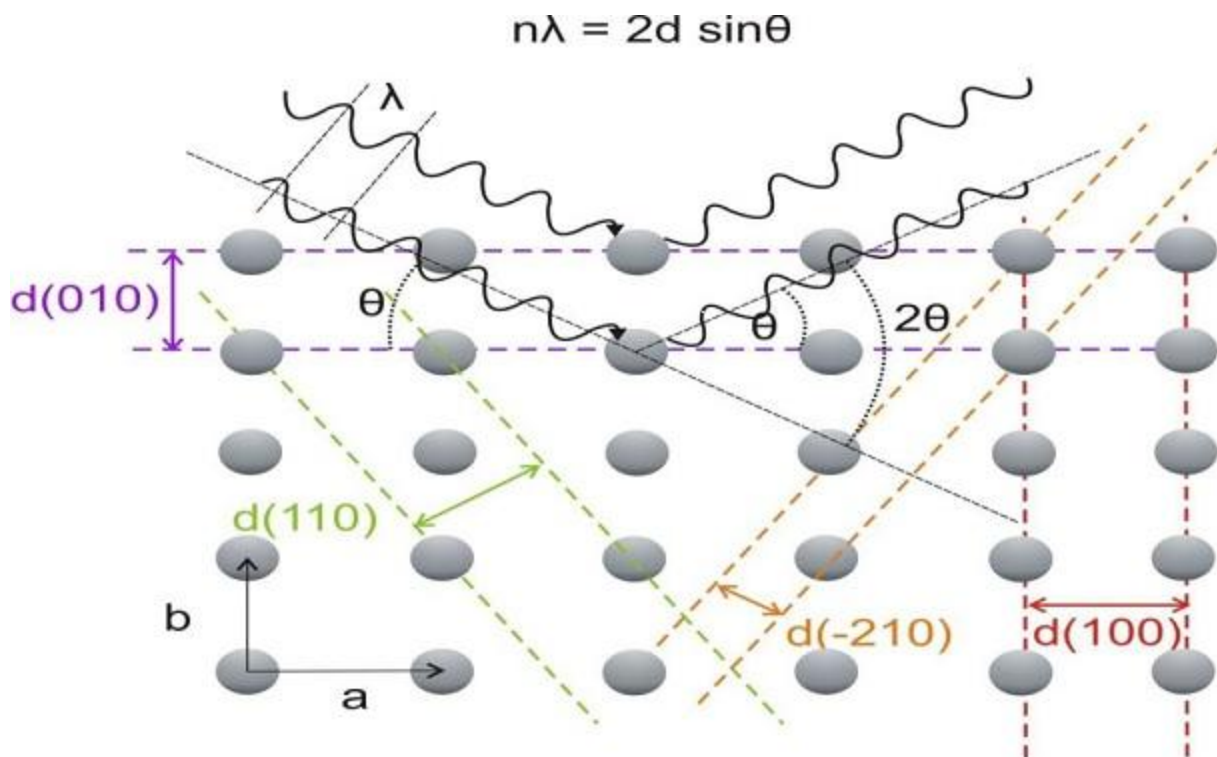
### 5.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza

Mineralni sastav uzoraka određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu. Korišten je difraktometar *X'Pert Powder* tvrtke *PANalytical*. Opremljen je keramičkom rendgenskom cijevi s Cu anodom (CuK $\alpha$  zračenje valne duljine  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ), vertikalnim goniometrom  $\theta$ - $\theta$  geometrije i PIXcel detektorom. Napon i jakost struje za generiranje rendgenskih zraka iznosili su: U = 45 kV i I = 40 mA.

Rendgenska difrakcija na prahu temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala (Moore i Reynolds, 1997; preuzeto iz Ilijanić, 2014). Rendgenske zrake su dio elektromagnetskog zračenja, s valnim duljinama između 0,01 i 10 nm, slične veličini atoma. Stvaraju se u rendgenskoj cijevi naglim usporavanjem brzih elektrona nakon što se sudare s Cu anodom (Klug i Alexander, 1974; preuzeto iz Ilijanić, 2014). Braggov zakon (Bragg i Bragg, 1913) kaže da do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom  $d$  dolazi uz onaj kut  $\theta$  za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina, odnosno  $2d\sin\theta = n\lambda$ , gdje je  $n$  cijeli prirodni broj (Slika 5.3.). Svaka mrežna ravnina daje difrakcijski maksimum. Za različite mrežne ravnine različiti su i međumrežni razmaci, te će postići difrakcijski maksimum pri različitim kutevima  $\theta$ . Prema tome, uzorak ili rendgenska cijev moraju se zakretati do položaja u kojem je zadovoljen Braggov zakon.

Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu, zvanom Braggov kut. Difrakciju na određenoj mrežnoj ravnini instrument bilježi kao difrakcijski maksimum koji je definiran kutem (kut zakretaja detektora)  $2\theta$  i intenzitetom difraktiranog rendgenskog zračenja. Stupanj  $2\theta$  ovisi o međumrežnom razmaku na kojem je došlo do difrakcije, te računalo automatski pretvara  $2\theta$  kuteve u međumrežne udaljenosti  $d$ . Intenzitet difraktiranog zračenja ovisi o položaju atoma u strukturi. Svaki mineral ima jedinstvenu difrakcijsku sliku, pa konverzija  $2\theta$  kuteva difrakcijskih maksimuma

u udaljenosti  $d$  omogućuje indentifikaciju minerala. Dobiveni difraktogrami uspoređuju se s difraktogramima minerala prikupljenih u međunarodnim bazama podataka.



*Tumač oznaka:  $n$  - cijeli broj reda difrakcije;  $\lambda$  - valna duljina rendgenskog zračenja;  $d$  - međumrežni razmak za određeni tip mrežnih ravnina;  $\theta$  - kut difrakcije odnosno kut između upadne rendgenske zrake i mrežne ravnine.*

**Slika 5.3.** Grafički prikaz Braggovog zakona, te različitih mrežnih ravnina i njihovih razmaka (modificirano prema Döbelin, 2013; preuzeto iz Ilijanić, 2014).

Najprije se pristupilo snimanju globalnih uzoraka. Oni su nakon sušenja mljeveni u prah u ahatnom mlinu. Na tako dobivenom prahu snimljene su difrakcijske slike u području od 2 do 70° ( $2\theta$ ). Osim difrakcijskih slika globalnih uzoraka, snimljen je i neorijentirani uzorak praha frakcije čestica  $<2 \mu\text{m}$  te šest difrakcijskih slika orijentiranog uzorka frakcije čestica  $<2 \mu\text{m}$  nakon tretmana opisanih u poglavlju 5.2.3.1. Orijetirani uzorci saturirani s Mg i K snimani su u rasponu od 2 do 40° ( $2\theta$ ), uzorci saturirani etilen-glikolom, kao i oni saturirani s

DMSO snimani su u rasponu od 2 do 32° ( $2\theta$ ), a žareni uzorci snimani su u rasponu od 2 do 14° ( $2\theta$ ).

### 5.2.3.1. Analiza minerala glina

Iz 200 ml suspenzije uzorka koja je dobivena nakon mokrog sijanja, izdvojena je frakcija čestica  $<2 \mu\text{m}$ . Ovo je postignuto korištenjem centrifuge. Uzorci su najprije dispergirani korištenjem magnetne mješalice, izdvajanjem 50 ml suspenzije, dodavanjem natrijevog heksametafosfata (kalgona) i korištenjem ultrazvučne kupelji. Nakon toga su uzorci centrifugirani 4 minute pri 800 okretaja po minuti. Time je omogućeno da u suspenziji ostane željena frakcija ( $<2 \mu\text{m}$ ) koja je odpipetirana (Tanner i Jackson, 1947; preuzeto iz Mileusnić, 2007).

Kako bi se odredila gustoća suspenzije, u keramičku zdjelicu prenijeto je 50 ml odpipetirane suspenzije i osušeno na 105 °C. U dvije plastične kivete prenijeto je po 40 ml suspenzije. U jednu je kivetu dodano 10 ml otopine magnezijevog klorida ( $\text{MgCl}_2$ ), a u drugu 10 ml otopine kalijevog klorida (KCl). Kivete su ostavljene na tresilici 12 h, a nakon potpunog slijeganja materijala odstranjena je suspenzija čime su uklonjeni preostali magnezijev i kalijev klorid.

Iz prethodno određene gustoće suspenzije moguće je odrediti volumen suspenzije potreban za izradu preferirano orijentiranih uzoraka. Na specijalno konstruiranom aparatu suspenzija je pomoću vakuuma prosisavana kroz poroznu keramičku pločicu promjera 12 mm (Kinter i Diamond, 1956; Dümmler i Schroeder, 1965; preuzeto iz Mileusnić, 2007). Izrađeni preferirano orijentirani uzorci sušeni su preko noći u posebnom eksikatoru gdje je vlažnost na konstantnih 63% što se postiže amonijevim nitratom ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), kako se sušenjem na zraku ne bi narušila preferirana orijentacija.

Tako dobiveni uzorci snimljeni su rendgenskom difrakcijskom analizom, a zatim su ostavljeni su preko noći u sušioniku na 70°C, te u eksikatoru u atmosferi etilen-glikola (Bradley, 1945; preuzeto iz Mileusnić, 2007. Nakon ponovnog snimanja uzoraka, uzorci

saturirani kalijem stavljeni su u petrijevu zdjelicu na filter papir natopljen dimetil-sulfoksidom (DMSO), zamotani aluminijskom folijom i grijani 48 h na 70°C, a uzorci saturirani magnezijem postupno su žareni u razdoblju od 2 h na temperaturi od 550 °C. Uzorci su nakon svakog tretmana analizirani rendgenskom difrakcijom.

U tablici 5.2. prikazani su kriteriji na temelju kojih su razlikovani minerali glina. Identifikacija minerala glina temelji se na razlikama u difrakcijskim slikama orijentiranih uzoraka, odnosno razlikama u difrakcijskim maksimumima i međumrežnim razmacima pri različitim tretmanima (Thorez, 1975; Brown, 1961; Brindley i Brown, 1980; Moore i Reynolds, 1997; Wilson, 1987; preuzeto iz Mileusnić, 2007).

**Tablica 5.2.** Kriteriji identifikacije minerala glina prema veličini međumrežnog razmaka refleksa 001 u Å (preuzeto iz Mileusnić, 2007).

*Tumač oznaka: Mg – uzorak saturiran magnezijem; K – uzorak saturiran kalijem; Mg\_EG – uzorak saturiran magnezijem i tretiran etilen-glikolom, K\_EG – uzorak saturiran kalijem i tretiran etilen-glikolom; K\_DMSO – uzorak saturiran kalijem i tretiran dimetilsulfoksidom; Mg\_550 °C – uzorak tretiran magnezijem i žaren na 550 °C. \* - loše kristalizirani kaolinit; \*\* - dobro kristalizirani kaolinit; ↑ - difrakcijski maksimum na 10 Å je pojačan.*

Mineral	prirodni	Mg	K	Mg_EG	K_EG	K_DMSO	Mg_550°C
Serpentin	7	7	7	7	7	7	nestaje
Kaolinit	7	7	7	7	7	7*; ~11**	nestaje
Haloazit	10	10	10	10	10	10	nestaje
Illit	10	10	10	10	10	10	10
Kloriti (primarni)	14	14	14	14	14	14	14↑
Kloriti (sekundarni)	14	14	14	14	14	14	nestaje
Vermikuliti	14	14	10	14	10	10	10
Vermikuliti (ekspandibilni)	10-15	14	10	17	10	10	10
Smektit	10-15	14	10-14	17	17	19	10



Usporedbom difrakcijske slike uzorka saturiranog magnezijem i onog saturiranog kalijem razlikuju se ekspandibilni minerali glina, tj. vermikulit od smektita. Smektit i/ili vermikulit nakon saturacije magnezijem ima difrakcijski maksimum na oko 14 Å. Nakon saturacije kalijem dolazi do kontrakcije, pa tako kod vermikulita, koji najčešće pokazuje potpunu kontrakciju, međumrežni razmak iznosi 10 Å, a kod smektita, koji najčešće kontrahiraju nepotpuno, on iznosi 10-14 Å.

U svrhu razlikovanja smektita od vermikulita, uzorci s magnezijem, odnosno kalijem, bivaju dalje tretirani s etilen-glikolom. Smektit saturirani kalijem i smektit saturirani magnezijem ekspandirat će pri tom tretmanu na 17 Å, dok vermikuliti neće pokazati ekspanziju. U slučaju prisustva vermikulita koji ekspandiraju (engl. *soil vermiculites*), koji su česti u pedogenetskim okolišima, uzorci saturirani magnezijem pokazivat će pomake na niže difrakcijske kuteve, a oni saturirani kalijem ostat će kontrahirani.

Tretman dimetilsulfoksidom (DMSO) vrši se na uzorcima saturiranim kalijem, a služi dokazivanju prisutnosti dobro kristaliziranog kaolinita. On će tim tretmanom ekspandirati sa 7 Å na približno 11 Å, dok slabo kristalizirani kaolinit neće ekspandirati.

Žarenjem dolazi do dehidratacije, dehidroksilacije, a na visokim temperaturama destrukcije i kristalizacije novih faza. Žarenjem na 550°C nestaje kaolinit, pa tako nestaje i maksimum na 7 Å. Žarenjem na 550°C refleksi 001 dobro kristaliziranog klorita, koji se naziva primarni klorit, blago se pomiče na više difrakcijske kuteve ( $6,3-6,4^{\circ}2\theta$ ), te mu se intenzitet pojačava. Ovo dokazuje prisustvo klorita u uzorku. Ostale difrakcijske linije 00l klorita nakon žarenja na 550°C nisu registrirane ili se njihov intenzitet smanjuje. Nakon žarenja na 500°C, klorit nastao trošenjem (sekundarni, pedogenetski ili Al-klorit) ne pokazuje difrakcijski maksimum 001, a promjena kutnih položaja linija čistog illita se ne uočava (preuzeto iz Mileusnić, 2007).

#### **5.2.4. Kapacitet kationske zamjene**

Na globalnim uzorcima smljevenim u prah provedene su analize za određivanje kapaciteta kationske zamjene metodama Ag-tiourea, Cu-trien, BaCl<sub>2</sub>, te amonijevom ion-selektivnom elektrodom. Na uzorcima je određen i sadržaj zamjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg. Metode su provedene na svim uzorcima osim uzorka 16124, izuzev metode BaCl<sub>2</sub> i zamjenjivih kationa gdje su, zbog nedostatka materijala, iz analize ispušteni uzorci 16125 i 16133, a uključen je uzorak 16124. Sve analize u svrhu određivanja kapaciteta kationske zamjene provedene su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGeMa) na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu.

##### **5.2.4.1. Metoda Ag-tiourea**

Kapacitet kationske zamjene kod Ag-tiourea metode izračunava se na temelju razlike koncentracije kompleksa Ag-tiourea prije i nakon zamjene kationa, ili pak direktnim očitavanjem koncentracije potrošenih kationa. Koncentracija kationa srebra u otopini određuje se pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra.

Na 1g uzorka dodano je 50 ml kompleksa Ag-tiourea. Uzorci u kivetu su ostavljeni na tresilici 2 h, a zatim centrifugirani 10 minuta pri 3800 rpm. Izdvojen je 1 ml supernatanta, kojemu je dodano 10 ml 1 M HNO<sub>3</sub>. Sve je dopunjeno deioniziranom vodom do 100 ml (modificirano prema Dohrmann, 2006b).

Pri mjerenju atomskim apsorpcijskim spektrometrom, korištena je slijepa proba (reagens bez uzorka), čija je izmjerena koncentracija postavljena kao nulta vrijednost. Nakon slijepa probe redom su izmjereni svi uzorci, a dobivene su negativne vrijednosti koncentracije čije apsolutne vrijednosti zapravo predstavljaju razliku početne i konačne koncentracije kompleksa Ag-tiourea u uzorku, odnosno koncentraciju potrošenih kationa. Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene (CEC) izračunate su po sljedećoj formuli:

$$CEC \text{ (mmol/100 g)} = \frac{c \text{ (g/ml)} \cdot V \text{ (ml)} \cdot x}{\frac{Ar \text{ (g/mol)}}{m \text{ (g)}}} \cdot 100$$

Ovdje  $c$  predstavlja koncentraciju utrošenih kationa srebra,  $V$  volumen otopine kompleksa,  $Ar$  atomsku masu srebra, a  $m$  masu suhog uzorka. Faktor  $x$  je višekratnik razrjeđenja supernatanta. Naime, 1 ml supernatna razjeđen je na 100 ml, pa je  $x$  u ovom slučaju 100. Kapacitet kationske zamjene izražen u meq/100 g jednak je onome izraženom u mmol/100 g, obzirom na jednovalentnu prirodu Ag iona.

Ovaj postupak proveden je na tri paralele za uzorke od 16125 do 16131, te je za njih izračunata srednja vrijednost, standardna devijacija i interval pouzdanosti. Na temelju rezultata rendgenske difrakcijske analize procijenjeno je da uzorci 16132, 16133 i 16134 sadrže manji udio minerala glina, pa je zbog očekivanog manjeg kapaciteta kationske zamjene za uspješno provođenje analize bila potrebna veća količina uzorka, 2 g. Kao posljedica, uzorka je bilo nedostavno za tri paralele, te su ovi uzorci obrađeni samo jednom.

#### 5.2.4.2. Metoda Cu-trien

Kapacitet kationske zamjene pomoću kompleksa Cu-trien izračunava se iz množine Cu-triena, odnosno množine iona Cu preostalog nakon tretiranja uzorka, a koja je dobivena iz koncentracije očitane na kalibracijskoj krivulji, konstruiranoj prema apsorbanci standardnih otopina pomoću spektrofotometra.

Pripremljene su četiri standardne otopine različite koncentracije u tikvicama od 50 ml, sa 2 ml, 3 ml, 4 ml i 5 ml Cu-triena. Iz poznatih volumena izračunata je množina, a zatim i koncentracija standardnih otopina. Na spektrofotometru za svaku standardnu otopinu očitana je odgovarajuća apsorbancija. Ovim podacima konstruirana je kalibracijska krivulja, iz koje je procjenjena jednadžba pravca.

U čašu s 0,1 g uzorka dodano je 10 ml destilirane vode, a uzorci su zatim dispergirani u ultrazvučnoj kupelji. Uzorcima je dodano 5 ml 0,01 M otopine Cu-trien kompleksa, te su ostavljeni 5 minuta reagirati. Pomoću filter papira, uzorci su filtrirani u 50 ml tikvice, i

nadopunjeni vodom do oznake. Pomoću spektrofotometra očitane su vrijednosti apsorbancije za svaki uzorak (modificirano prema Bergaya i Vayer, 1997). Iz prethodno dobivene jednadžbe pravca, moguće je iz apsorbancija doći do koncentracija, odnosno množina preostalog Cu-trien kompleksa za svaki uzorak. Kako je množina početne količine Cu-trien kompleksa poznata, moguće je iz razlike početne i preostale množine kemikalije doći do množine utrošenog Cu-trien kompleksa, te do vrijednosti kapaciteta kationske zamjene (CEC) prema sljedećoj formuli:

$$CEC (mmol/100g) = \frac{n (mmol)}{m (g)} \cdot 100$$

Ovdje  $n$  predstavlja množinu utrošenog Cu-trien kompleksa, odnosno množinu iona Cu, a  $m$  masu suhog uzorka. Kapacitet kationske zamjene moguće je izraziti i u meq/100 g, gdje je iznos u mmol/100 g potrebno pomnožiti s nabojem Cu iona koji iznosi 2.

Ovaj postupak proveden je na tri paralele za uzorke od 16125 do 16134, te je izračunata srednja vrijednost, standardna devijacija i interval pouzdanosti za svaki uzorak.

#### **5.2.4.3. Metoda amonijeve ion-selektivne elektrode**

Određivanje kapaciteta kationske zamjene pomoću amonijeve elektrode temelji se na mjerenju koncentracije amonijaka kojom je uzorak prethodno bio saturiran.

Uzorci su najprije saturirani. Izvagano je od 0,7 do 1 g uzorka koji su preko noći dispergirani u 25 ml 1 N otopine amonijevog acetata pri pH 7. Količina uzorka određena je ovisno o CEC-u pretpostavljenom na temelju mineralnog sastava određenog prethodno provedenim rendgenskim difrakcijskim analizama. Uzorci su zatim tri puta isprani s 30 ml 1 N otopine amonijevog klorida (NH<sub>4</sub>Cl). Slijedilo je ispiranje izopropilnim alkoholom, točnije četiri ispiranja s 25 ml, uz detekciju Cl<sup>-</sup> aniona koristeći otopinu srebrovog nitrata. Ispiranje izopropilnim alkoholom omogućuje otklanjanje suviška amonijevih soli. Uzorci su osušeni, homogenizirani i pohranjeni.

Nakon prethodno opisane pripreme uzorka, 100 mg izdvojeno je u času. Dodano je 50 ml deionizirane vode, te 0,5 ml 10 M otopine NaOH. Ovim postupkom Na<sup>+</sup> ionima se iz uzoraka istjeruje NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Uzorci su radi bolje disperzije ostavljeni u ultrazvučnoj kupelji 15 minuta. Za bolju stabilizaciju iona dodan je 1 ml Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Uz miješanje magnetnom mješalicom, korištenjem amonijeve ion-selektivne elektrode očitane su koncentracije amonijaka u otopini u mg/l (modificirano prema Busenberg i Clemency, 1973). Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene (CEC) izračunate su po sljedećoj formuli:

$$CEC (meq/100g) = \frac{c (mg/l)}{Mr (mg/mol)} \cdot V (ml) \cdot 100$$

Ovdje *c* predstavlja očitanu koncentraciju amonijaka, *V* volumen otopine, *Mr* molekularnu masu amonija, a *m* masu suhog uzorka.

Ovim je postupkom provedeno tri mjerenja za svaki uzorak od 16125 do 16134, te je za svako mjerenje izračunat kapacitet kationske zamjene. Kako uzorci u uzastopnim mjerenjima nisu pripremljeni kao paralele, ali i obzirom na odstupanje iznosa pri naknadnim mjerenjima, dobiveni podaci nisu korišteni u izračunu srednje vrijednosti, standardne devijacije niti intervala pouzdanosti.

#### 5.2.4.4. Metoda BaCl<sub>2</sub> i određivanje sadržaja zamjenjivih kationa

Kapacitet kationske zamjene metodom BaCl<sub>2</sub> određuje se na temelju koncentracije iona izmjerenih u otopini nastaloj tretiranjem magnezijevim sulfatom uzoraka prethodno saturiranim barijevim kloridom. Metodu je moguće provesti posredno, koristeći razliku izmjerene koncentracije suviška magnezijevih iona u slijepoj probi i uzorku, ili direktno, mjerenjem koncentracije barijevih iona u otopini. Iz otopine uzoraka tretiranih samo barijevim kloridom određuju se koncentracije zamjenjivih kationa (Na, K, Ca i Mg). Postupak je izveden prema ISO 112600:1994 (E).

Uzorku mase 0,5 g dodano je 30 ml 0,1 M otopine BaCl<sub>2</sub>. Kivete s uzorcima ostavljene su na tresilici 1 sat, te centrifugirane 10 minuta pri 4000 rpm. Supernatant iz kiveta je filtriran i

prenesen u tikvicu volumena 100 ml, a postupak je ponovljen još dva puta. Sadržaj tikvice zatim je nadopunjen do oznake 0,1 M otopinom BaCl<sub>2</sub>. Ovako dobiven ekstrakt uzoraka korišten je u određivanju koncentracije zamjenjivih kationa.

Za određivanje zamjenjivog natrija i kalija, u tikvicu volumena 50 ml pipetirano je 2 ml prethodno opisanog ekstrakta uzorka, kojem je dodano 10 ml 0,1 M otopine BaCl<sub>2</sub> i 5 ml zakiseljene otopine CsCl<sub>2</sub>, a tikvica je do oznake dopunjena deioniziranom vodom. Molarne koncentracije natrija i kalcija izračunate su prema sljedećim formulama, iz koncentracija dobivenih mjerenjem Na i Ca AAS-om:

$$b (Na, exch)(cmol/kg) = \frac{2,1749 \cdot \rho (mg/l)}{m (g)}$$

$$b (K, exch)(cmol/kg) = \frac{1,2788 \cdot \rho (mg/l)}{m (g)}$$

Za određivanje zamjenjivog kalcija i magnezija, pipetirano je 1 ml ekstrakta kojem je dodan 1 ml zakiseljene otopine La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, te je sve dopunjeno deioniziranom vodom do 10 ml. Molarne koncentracije magnezija i kalcija izračunati su pomoću sljedećih formula iz dobivenih mjerenja koncentracija Mg i Ca AAS-om:

$$b (Mg, exch)(cmol/kg) = \frac{8,2288 \cdot \rho (mg/l)}{m (g)}$$

$$b (Ca, exch)(cmol/kg) = \frac{4,9903 \cdot \rho (mg/l)}{m (g)}$$

U svim navedenim formulama  $\rho$  predstavlja izmjerenu koncentraciju natrija, kalija, magnezija, odnosno kalcija u razrijeđenim ekstraktima, a  $m$  masu uzorka. Sadržaj zamjenjivih iona moguće je izraziti i u meq/100g ukoliko se ovako dobiveni iznos pomnoži s nabojem datog iona, što za Na i K iznosi 1, a Mg i Ca 2.

U daljnjem postupku pripreme, uzorcima u kivetama dodano je 30 ml 0,0025 M otopine BaCl<sub>2</sub>, te su kivete ostavljene na tresilici preko noći, a zatim centrifugirane 10 minuta pri 4000 rpm. Supernatant je dekantiran. Uzorcima je dodano 30 ml 0,02 M otopine MgSO<sub>4</sub> i ponovno su ostavljeni na tresilici preko noći, nakon čega su centrifugirani 10 minuta pri 4000

rpm. Supernatant je filtiran i spremljen, a ovaj je ekstrakt uzoraka korišten u određivanju kapaciteta kationske zamjene.

U tikvice volumena 100 ml pipetirano je 0,2 ml ekstrakta, te je dodano 0,3 ml 0,1 M otopine BaCl<sub>2</sub>, 10 ml zakiseljene otopine La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a tikvica je do oznake dopunjena deioniziranom vodom. Iz ovako pripremljenih otopina određene su koncentracije magnezija i barija.

Kapacitet kationske zamjene izračunat je iz koncentracije Mg<sup>2+</sup> iona prema sljedećoj formuli:

$$CEC (cmol/kg) = \frac{(c_b(mmoll) - c_2(mmoll)) \cdot 3000}{m (g)}$$

Ovdje je  $m$  masa suhog uzorka,  $c_b$  koncentracija magnezijevih iona u slijepoj probi, a  $c_2$  korigirana koncentracija magnezijevih iona u uzorku, dobivena prema:

$$c_2(mmoll) = \frac{c_1(mmoll) \cdot (30 + m_2 (g) - m_1(g))}{30},$$

gdje je  $c_1$  je određena koncentracija magnezijevih iona u uzorku,  $m_2$  masa kivete i dekantiranog uzorka, a  $m_1$  masa kivete i suhog uzorka.

Kako je prethodno opisano, kapacitet kationske zamjene može se odrediti i izravno iz koncentracije Ba<sup>2+</sup> iona:

$$CEC (mmol/100g) = \frac{c (mg/l) \cdot V(l) \cdot x}{Ar (mg/mmol)} \cdot 100$$

Ovdje  $c$  predstavlja izmjerenu koncentraciju barijevih iona u ekstraktu uzorka,  $V$  volumen mjerene otopine,  $Ar$  atomsku masu barija,  $m$  masu suhog uzorka, a  $x$  višekratnik razrjeđenja supernatanta. Kapacitet kationske zamjene može se izraziti u meq/100 g, pri čemu je u obzir potrebno uzeti naboj dvovalentnih magnezijevih, odnosno barijevih iona i rezultate u cmol/kg i mmol/100 g pomnožiti s istim.

Koncentracija magnezijevih i barijevih iona određena je pomoću atomskog apsorpcijskog spektrometra, a koncentracija magnezijevih iona izmjerena je i koristeći ionski kromatograf. Atomski apsorpcijski spektrometar korišten je i u mjerenju koncentracije Na, K, Ca i Mg. Kapaciteti kationske zamjene u svim su slučajevima mjerenja ovom metodom provedeni na uzorcima od 16124 do 16132, izuzevši uzorak 16125. Na istim uzorcima provedena je analiza određivanja zamjenjivih kationa.



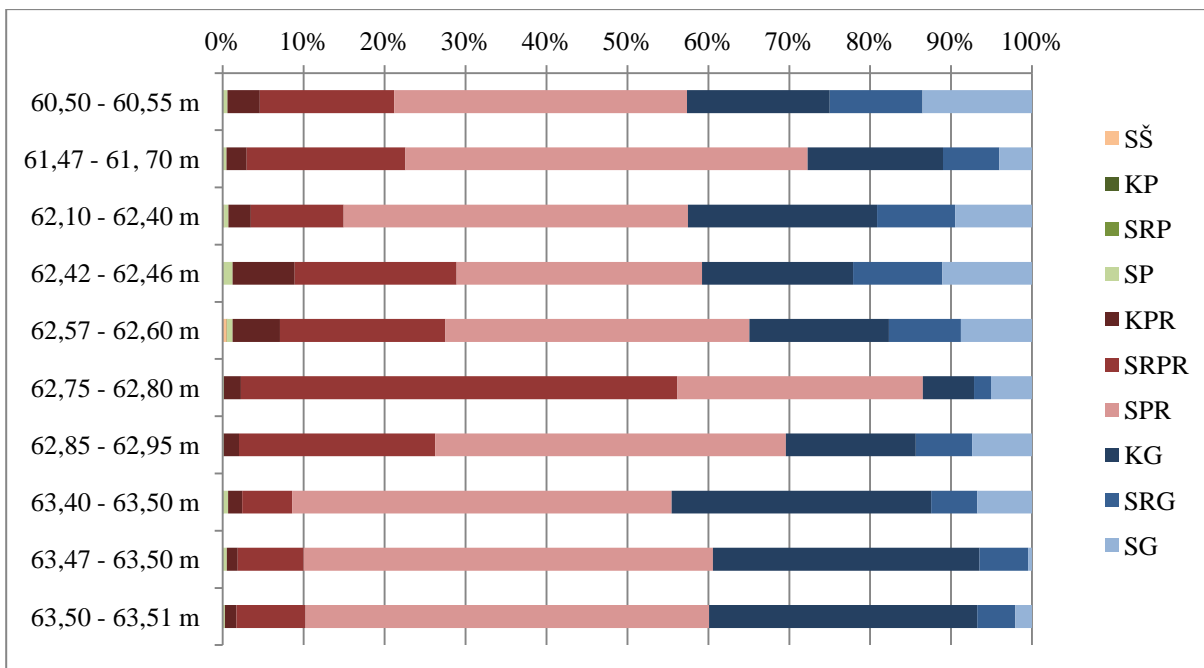
## 6. Rezultati istraživanja

### 6.1. Rezultati granulometrijskih analiza

Granulometrijska analiza provedena je na svim uzorcima osim na uzorku 16124, koji je identificiran kao vapnenac pri inženjerskogeološkoj determinaciji jezgre, a na temelju rezultata rendgenske difrakcijske analize globalnih uzoraka pretpostavljen je mali sadržaj glinovitog materijala. Za određivanje naziva tla na temelju provedenih granulometrijskih analiza u ovom radu je korištena inženjerska klasifikacija tla ESCS (engl. *European Soil Classification System*). U tablici 6.1. prikazani su rezultati dobiveni mokrim sijanjem i sedigrafiranjem, odnosno udjeli svih granulometrijskih frakcija. Prema ovim rezultatima izrađen je grafički prikaz frakcija po dubini (Slika 6.1.), kao i granulometrijske krivulje i histogrami distribucije frakcija svih uzoraka (prilozi 1 do10).

**Tablica 6.1.** Udjeli granulometrijskih frakcija u analiziranim uzorcima (u mas. %).

Frakcija	$\mu\text{m}$	> 2000	2000-630	630-200	200-63	63-20	20-6,3	6,3-2,0	2,0-0,63	0,63-0,2	< 0,2
	Naziv	Šljunak	Krupni pijesak	Srednji pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Srednji prah	Sitni prah	Krupna glina	Srednja glina	Sitna glina
Laboratorijski broj uzorka	16125	0	0	0	0,5	4	16,6	36,2	17,7	11,4	13,5
	16126	0	0	0	0,5	2,5	19,6	49,7	16,7	7,0	4,1
	16127	0,1	0,1	0	0,5	2,7	11,5	42,6	23,4	9,6	9,5
	16128	0	0	0	1,2	7,7	20	30,3	18,7	11	11,1
	16129	0,5	0	0	0,6	5,9	20,4	37,6	17,2	8,9	8,8
	16130	0	0	0	0,2	2,1	53,9	30,3	6,4	2,1	5,1
	16131	0	0	0	0,1	1,9	24,2	43,3	16,1	7,0	7,4
	16132	0	0	0	0,6	1,7	6,2	46,9	32,1	5,7	6,8
	16133	0	0	0	0,5	1,4	8,1	50,5	33	6,0	0,5
	16134	0	0	0	0,3	1,4	8,6	49,8	33,1	4,7	2,1



*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina.*

**Slika 6.1.** Grafički prikaz granulometrijskih frakcija po dubini.

U tablici 6.2. prikazani su udjeli glavnih frakcija (pijeska, praha i gline). Pomoću njih određen je naziv sedimenta za svaki uzorak prema četiri klasifikacije: USDA (1960), Threfethen (1950), Shepard (1954) i USCS (Anon, 1953; usavršio ASTM, 1985) što je prikazano u tablici 6.3. Za prve su tri korištene klasifikacije izrađeni terarni dijagrami s označenim položajem uzoraka unutar istih, a prema njima određeni su nazivi sedimenta. Terarni dijagrami prikazani su na slikama 6.2., 6.3. i 6.4. Za USCS klasifikaciju (engl. *Unified Soil Classification System*) primijenjen je grafički prikaz klasifikacije konstruiran prema ASTM standardu (engl. *American Society for Testing and Materials*) na slici 6.5., a koji koristi relativne odnose frakcija za identifikaciju vrste tla. Frakcija šljunka prisutna je u svega dva uzorka, 16127 i 16129 s maksimalnim udjelom 0,5 mas. %. Uzorci sadrže vrlo malo pijeska, a udio mu prelazi 1 mas. % samo u uzorku 16128. Uglavnom se sastoje od praha i gline. Prah prevladava, a u uzorku 16130 njegov udio doseže čak 86,3 mas. %, što je ujedno i najveći udio pojedine frakcije u ovim uzorcima.

Prema Threfferthen (1950) i Shepard (1954), svi uzorci osim uzorka 16130, koji je klasificiran kao prah, pripadaju klasi prahovita glina. Prema USDA klasifikaciji, uzorak 16130 je prahovita ilovača, a ostali variraju između prahovito glinovite ilovače i prahovite gline. Obzirom na vrlo bliski udio praha i gline, prema USCS klasifikaciji svi uzorci pripadaju prahovima, ali zbog visokog udjela gline, koja ima značajan udio na ponašanje materijala, također se mogu koristiti dvojne oznake kao što su MH/CL i MH/CH. Za preciznu odredbu, nužno je raspolagati rezultatima ispitivanja granica plastičnosti.

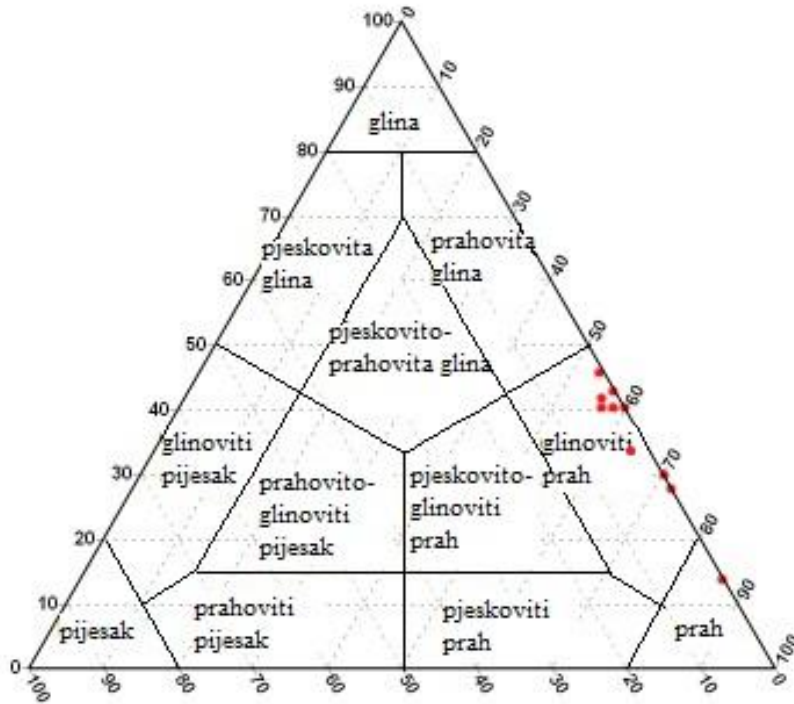
**Tablica 6.2.** Udjeli pijeska, praha i gline (u mas. %) dobiveni granulometrijskim analizama uzoraka.

*Napomena: neznatne količine šljunka u nekolicini uzoraka zanemarene su, te su njihovi udjeli uračunati unutar udjela pijeska, praha i gline.*

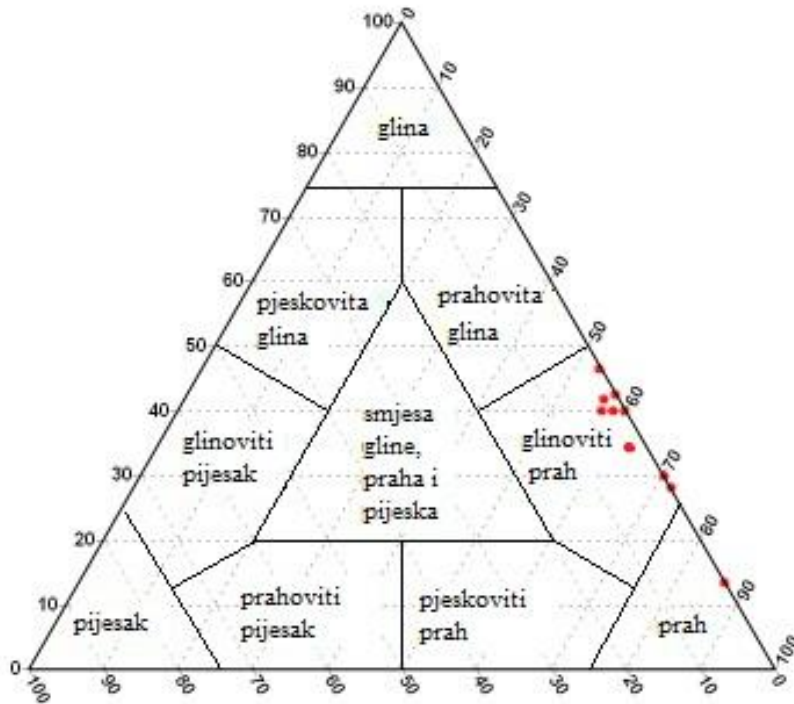
Frakcija	Naziv	Pijesak	Prah	Glina
	µm	2000-63	63-2	< 2
Laboratorijski broj uzorka	16125	0,5	56,8	42,7
	16126	0,5	71,8	27,7
	16127	0,7	56,8	42,5
	16128	1,2	58,0	40,8
	16129	1,1	63,9	34,9
	16130	0,2	86,3	13,5
	16131	0,1	69,4	30,4
	16132	0,6	54,8	44,5
	16133	0,5	60,1	39,4
	16134	0,3	59,8	39,9

**Tablica 6.3.** Klasifikacija uzoraka prema granulometrijskom sastavu.

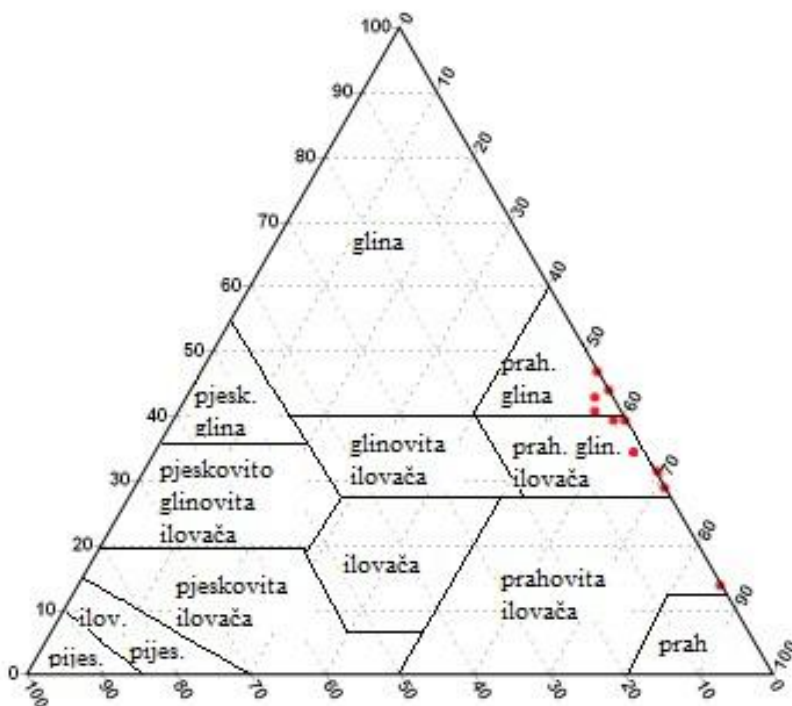
<b>Klasifikacija/ lab. broj</b>	<b>USDA</b>	<b>Threfethen</b>	<b>Shepard</b>	<b>USCS</b>
<b>16125</b>	Prahovita glina	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16126</b>	Prahovito glinovita ilovača	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16127</b>	Prahovita glina	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16128</b>	Prahovita glina	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16129</b>	Prahovito glinovita ilovača	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16130</b>	Prahovita ilovača	Prah	Prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16131</b>	Prahovito glinovita ilovača	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16132</b>	Prahovita glina	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16133</b>	Prahovito glinovita ilovača	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti
<b>16134</b>	Prahovito glinovita ilovača	Glinoviti prah	Glinoviti prah	Prah/glina visoke plastičnosti



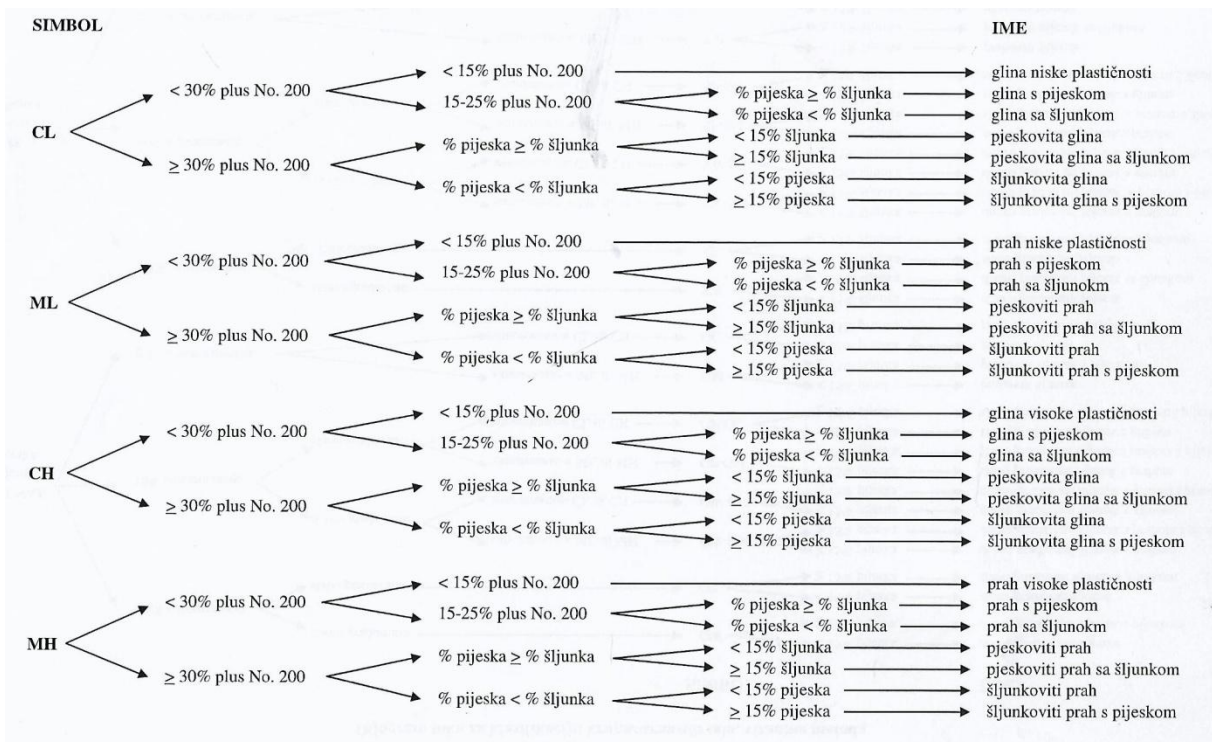
Slika 6.2. Klasifikacija prema Treferthenu (1950).



Slika 6.3. Klasifikacija prema Shepardu (1954).



Slika 6.4. USDA klasifikacija (1960).



Slika 6.5. USCS klasifikacija (ASTM, 1985).

## 6.2. Rezultati kalcimetrije

Kalcimetrijom prema Scheiblerovoj metodi određen je udio karbonata, odnosno udio anorganskog ugljika, kao i udio pojedinih karbonatnih faza (prilog 11). U tablici 6.4. izdvojeni su rezultati kalcimetrije na uzorcima po dubini. Iz ukupnog udjela karbonata, a pomoću difraktograma globalnih uzoraka, razlikujemo udio kalcijevog karbonata i dolomita, gdje kalcijev karbonat predstavlja ukupni udio kalcita i aragonita u uzorku.

**Tablica 6.4.** Udio karbonata u uzorcima (u mas. %).

*Napomena: Udio kalcijevog karbonata uključuje udjele više karbonatnih faza, točnije kalcita, magnezijevog kalcita i aragonita.*

Laboratorijski broj uzorka	Dubina (m)	Karbonati	Kalcijev karbonat	Dolomit
16124	59,03-59,06	74,69	74,7	0,0
16125	60,50 – 60,55	31,62	28,5	3,2
16126	61,47 – 61,70	54,71	49,2	5,5
16127	62,10 – 62,40	48,95	44,1	4,9
16128	62,42 – 62,46	45,89	41,3	4,6
16129	62,57 – 62,60	57,23	51,5	5,7
16130	62,75 – 62,80	65,72	59,2	6,6
16131	62,85 – 62,95	40,62	36,6	4,1
16132	63,40 – 63,50	75,82	68,2	7,6
16133	63,47 – 63,50	69,85	62,9	7,0
16134	63,50 – 63,51	67,27	60,5	6,7

Uzorak 16124, koji je pri uzorkovanju određen kao vapnenac, a na čijem je difraktogramu globalnog uzorka vrlo izražen difrakcijski maksimum (104) kalcita, kalcimetrijom pokazuje 74,7% kalcijevog karbonata i izostanak dolomita. On je temeljem pretpostavke o malom sadržaju glinovitih materijala izuzet iz daljnih istraživanja, granulometrije i analiza minerala glina. Kod ostalih uzoraka udio karbonata varira od 31,61 do 75,79%, gdje maksimum premašuje i udio karbonata u prethodno spomenutom uzorku. Udio karbonata u pravilu raste idući prema većoj dubini, a sukladno tome povećavaju se udjeli kalcijevog karbonata i dolomita.

Usporedbom difrakcijskih maksimuma (113) kalcita i (221) aragonita (Railsback, 2006) s difrakcijske slike globalnog uzorka procijenjen je njihov odnos i kvantitativno određen udio kalcita i aragonita u svakom uzorku (poglavlje 6.3.).

### **6.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize**

Rendgenska difrakcijska analiza primijenjena je na uzorcima u svrhu određivanja njihovog mineralnog sastava. Analize globalnih uzoraka i neorijentiranih uzoraka praha frakcije čestica  $<2\ \mu\text{m}$  provedene su na svih 11 uzoraka, dok je analiza minerala glina, točnije analiza orijentiranih uzoraka praha frakcije čestica  $<2\ \mu\text{m}$  nakon tretmana (poglavlje 5.2.3.1.) provedena na svim uzorcima osim uzorka 16124, a pri tome je učinjeno šest difrakcijskih slika za svaki uzorak.

Difrakcijske slike globalnih uzoraka prikazane su u priložima 12, 13 i 14, a one uzoraka praha frakcije čestica  $<2\ \mu\text{m}$  u priložima od 15 do 26. Rezultati rendgenske difrakcijske analize prikazani su u tablici 6.5., gdje su uzorci poredani po dubini. U interpretaciji mineralnog sastava uzorka uzete su u obzir sve difrakcijske slike.



**Tablica 6.5.** Semikvantitativni mineralni sastav uzoraka (udjeli u mas. %).

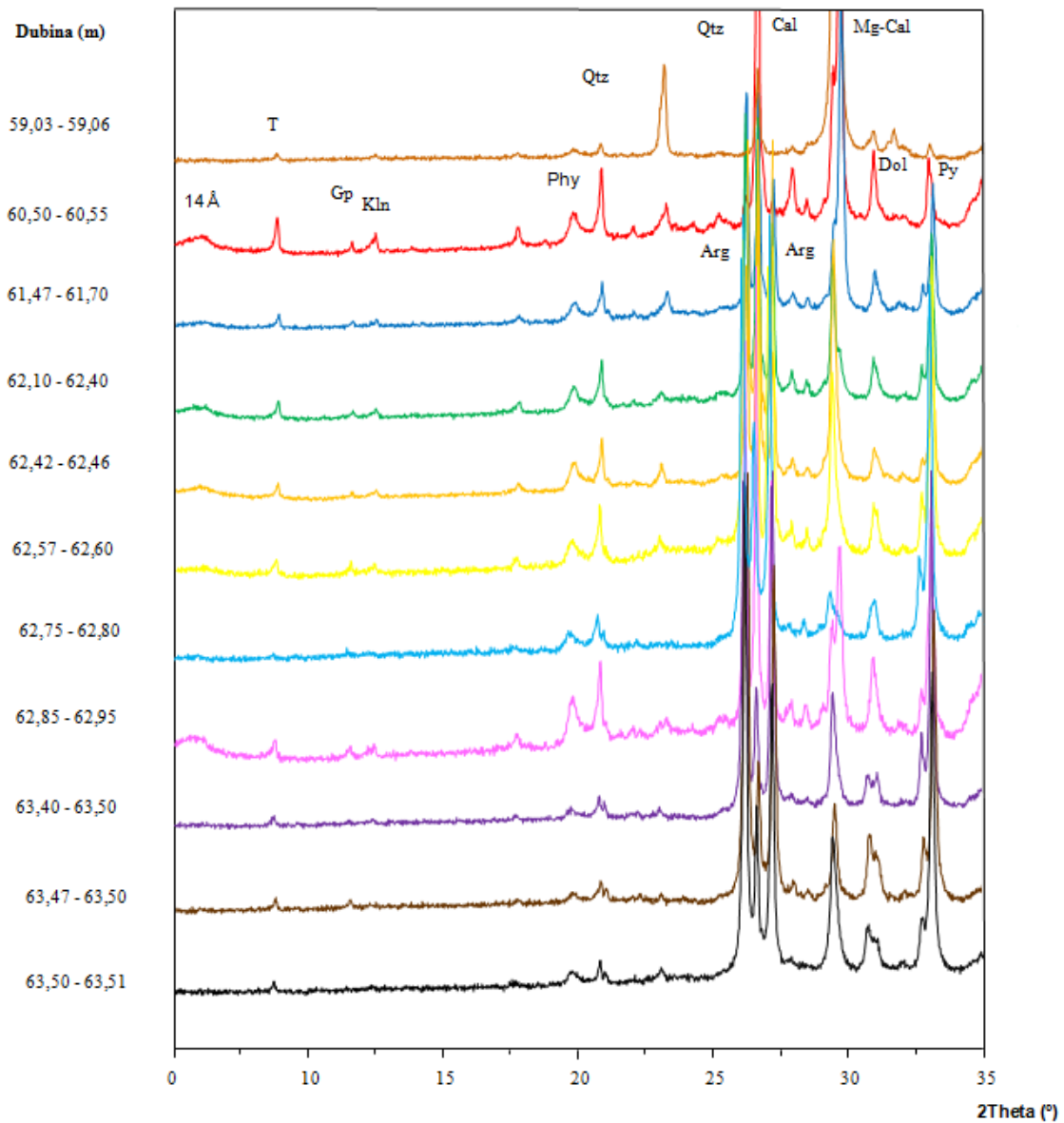
*Tumač oznaka: +++++ - izuzetno puno, +++ - puno, ++ - srednje, + - malo, \* - vrlo malo, \*\* - izuzetno malo, - - nije utvrđeno, ? – nije pouzdano utvrđeno, ML – miješanoslojni mineral (engl. mixed layer).*

Lab. broj	Aragonit	Kvarc	Kalcit	Mg-kalcit	Dolomit	Muskovit	Pirit	Gips	Klorit	Smektit	Vermikulit	ML	Illit	Kaolinit
16124	-	9	37	37	-	+	**	-	-	-	-	-	-	-
16125	11	10	7	10	3	+	+	*	+	+++	-	-	++	+
16126	34	6	6	9	5	+	++	**	+	++	?	-	++	+
16127	39	5	3	2	5	+	++	**	+	++	-	-	++	+
16128	33	10	9	-	5	+	++	**	+	++	?	-	+++	+
16129	47	5	4	-	6	+	++	*	+	++	?	-	+++	+
16130	58	9	1	-	7	*	++	-	+	+++	-	-	++	+
16131	34	20	1	2	4	+	++	**	+	+	-	-	+++	+
16132	66	5	3	-	8	+	++	-	-	+	-	-	+	*
16133	61	5	2	-	7	+	++	*	-	-	-	++	+	*
16134	57	2	4	-	7	+	++	-	-	-	-	+	+	**

Svi analizirani uzorci sadrže kvarc, kalcit, muskovit i pirit. Sadržaji muskovita i pirita razmjerno je podjednak kroz cijeli interval, onaj kvarca veći je u uzorcima praha iz gornjeg sarmata (16125-16131), a sadržaj kalcita varira. Značajan je udio aragonita, čiji sadržaj prelaskom iz vapnenca u prahove (16125-16134) postaje naglo izraženiji. Druge uočene karbonatne vrste su dolomit i Mg-kalcit, čija prisutnost nije dosljedna kroz interval, a u pravilu su im udjeli mali. Difrakcijski maksimumi aragonita ( $26,2$  i  $27,2^{\circ}2\theta$ ) i kvarca ( $26,6^{\circ}2\theta$ ) vrlo su izraženi u difrakcijskim slikama globalnog uzroka, a ističu se i oni kalcita ( $29^{\circ}2\theta$ ) i pirita na  $33^{\circ}2\theta$  (Slika 6.6.). Ovo ostaje slučaj u difrakcijskim slikama izdvojene frakcije  $<2\mu\text{m}$  (Slika 6.7.). U uzorcima je, s iznimkom nekoliko uzoraka, sadržan gips u vrlo malim količinama.

Dok uzorak vapnenca (16124) ne sadrži minerale glina, oni su prisutni u svim analiziranim uzorcima praha gornjeg i srednjeg sarmata. Kaolinit i illit, odnosno illitični materijal, konstantni su u ovim uzorcima, a udio im pada prelaskom iz gornjeg sarmata (16125-16131) u srednji sarmat (16132-16134). Udio illita veći je nego onaj kaolinita.

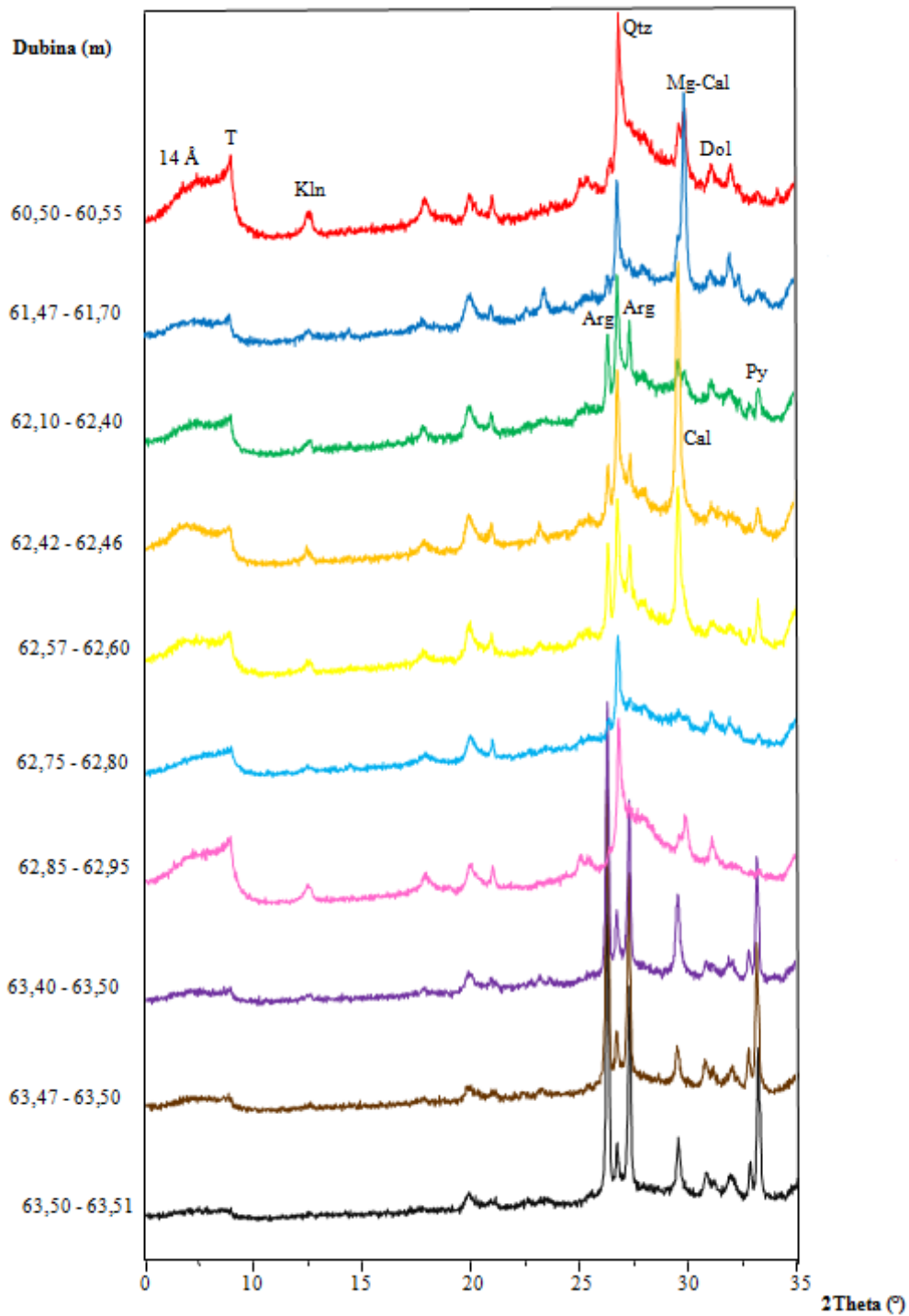
Sadržani su i dobro i slabo uređen kaolinit u svim uzorcima, osim u dva najdublja uzorka gdje slabo uređen kaolinit izostaje, što je vidljivo na difrakcijskim slikama glinovitih frakcija uzoraka tretiranim DMSO, prikazanim na priložima od 17 do 26, te na slici 6.8., gdje je izdvojen jedan uzorak sa svim difraktogramima teksturnog preparata nakon svakog tretmana. Smektit je izraženo prisutan u uzorcima praha gornjeg sarmata, a u istima je zabilježen nešto manji udio klorita. Sadržaj smektita je potkrijepljen pomakom smektitnog difrakcijskog maksimuma u difraktogramima glinovite frakcije tretirane etilen-glikolom u odnosu na difraktogram prije tretmana, dok je prisutnost (i izostanak) klorita dokazana na difraktogramima žarenih uzoraka (prilozi od 17 do 26 i slika 6.8.) Kao što je rečeno, u srednjem sarmatu smektit i klorit u pravilu izostaju, no uočena je pojava miješanoslojnih minerala glina (prilozi 25 i 26). Vermikulit je određen kao moguć u nekim uzorcima gornjeg sarmata. Dok na difraktogramima globalnih uzoraka difrakcijski maksimum na početku difrakcijske slike koji je karakterističan za glinoviti materijal nije intenzivno izražen, ipak se po tom pitanju ističu uzorci 16125, 16127, 16128 i 16131 (Slika 6.6.).



*Tumač oznaka: T – tinjčasti minerali, Phy – filosilikati, 14 Å – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Mg-Cal – magnezijev kalcit, Gp – gips, Kln – kaolinit, Dol – dolomit, Py – pirit, Arg – aragonit.*

*Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i mješanoslojni illit/smektit.*

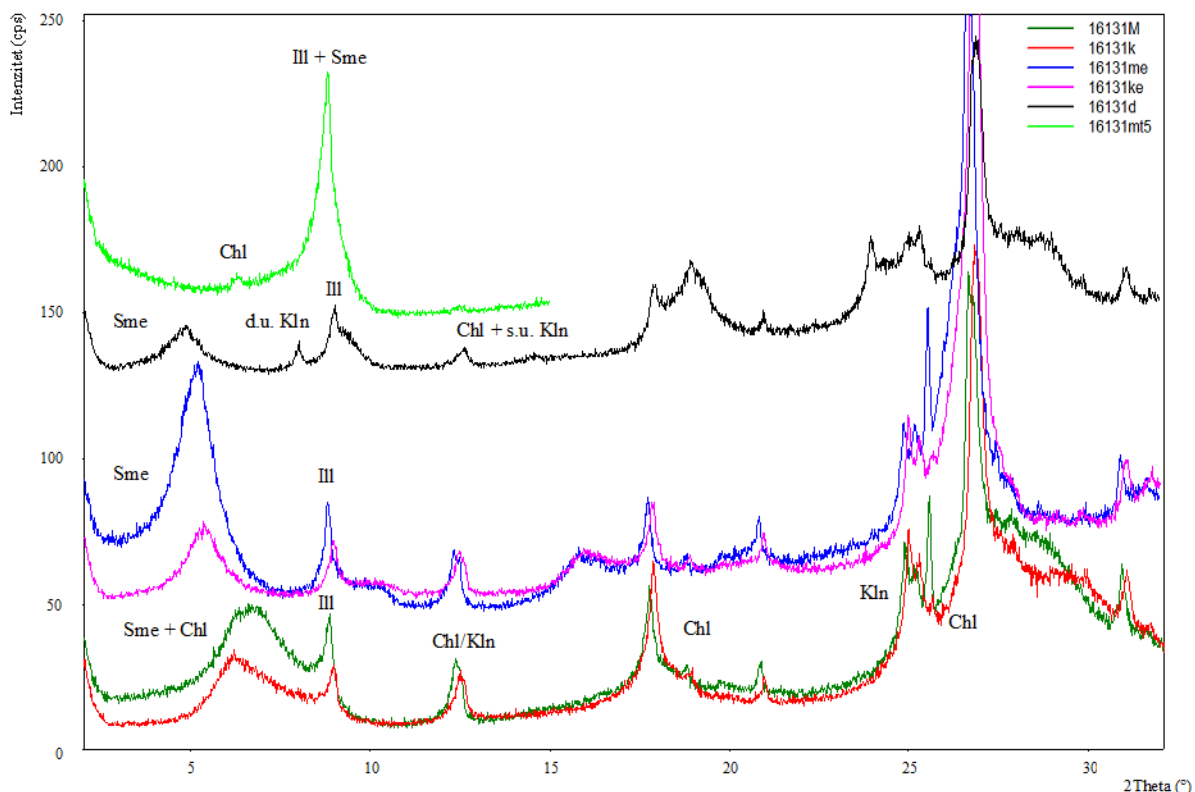
**Slika 6.6.** Usporedne difrakcijske slike globalnih uzoraka po dubini.



*Tumač oznaka: T – tinjčasti minerali; 14 Å – minerali s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit); Kln – kaolinit; Qtz – kvarc, Cal – kalcit, Mg-Cal – magnezijev kalcit, Dol – dolomit, Py – pirit, Arg – aragonit.*

*Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.*

**Slika 6.7.** Usporedne difrakcijske slike izdvojene frakcije <2μm po dubini.



*Tumač oznaka: Chl – klorit; Ill – illit; Kln – kaolinit; Sme – smektit; d.u. – dobro uređen; s.u. – slabo uređen; m – uzorak saturiran Mg; k – uzorak saturiran K; me – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; ke – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; d – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; mt5 – uzorak žaren na 500 °C).*

**Slika 6.8.** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16131 nakon pojedinih tretmana.

#### 6.4. Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene i sadržaja zamjenjivih kationa

Kapacitet kationske zamjene (CEC) određen je metodom Ag-tiourea, Cu-trien, pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode, te metodom  $\text{BaCl}_2$  koristeći tri načina izmjere. Metodom  $\text{BaCl}_2$  izmjeren je i sadržaj zamjenjivih kationa Na, K, Ca i Mg u uzorcima.

Sve su izmjerene vrijednosti, kao i one korištene u izračunu prikazane na prilozima od 27 do 33, no zbog nerealnih krajnjih rezultata u ovom su poglavlju prikazani samo oni dobiveni metodom Ag-tiourea i dio rezultata dobivenih analizom sadržaja zamjenjivih kationa u sklopu metode  $\text{BaCl}_2$  na način koji je opisan u idućim odlomcima.

U tablici 6.6. prikazani su izdvojeni rezultati mjerenja CEC-a metodom Ag-tiourea. Mjerenje uzoraka od 16125 do 16131 učinjeno je na tri paralele, dok je na uzorcima od 16132 do 16134 zbog nedostatka materijala učinjeno jedno mjerenje. Sve izmjerene vrijednosti, kao i vrijednosti korištene u izračunu prikazane su u prilogu 27. Iznosi CEC-a u pravilu padaju s dubinom, a najviši je izmjeren u uzorku 16125, u najplićem analiziranom uzorku iz gornjeg sarmata. Osobito je jasno vidljiv pad CEC-a na granici dvaju izdvojenih jedinica, one gornjeg sarmata i srednjeg sarmata (16131 i 16132).

**Tablica 6.6.** Rezultati analize kapaciteta kationske zamjene metodom Ag-tiourea.

Lab. broj uzorka	Dubina (m)	CEC (meq/100g)
16125	60,50-60,55	50,17
16126	61,47-61,70	40,41
16127	62,10-62,40	40,45
16128	62,42-62,46	43,20
16129	62,57-62,60	35,98
16130	62,75-62,80	23,83
16131	62,85-62,95	36,93
16132	63,40-63,50	13,44
16133	63,47-63,50	13,47
16134	63,50-63,51	23,03

Metodom Cu-trien za sve su uzorke mjerenja učinjena na tri paralele, a sve su vrijednosti prikazane u prilogu 28. Koristeći ion-selektivnu amonijevu elektrodu učinjeno je tri mjerenja, no uzorci nisu pripremljeni kao paralele pa su rezultati prikazani samostalno u

prilogu 29. U sljedećim analizama izuzeti su uzorci 16125 i 16134 zbog nedostatka uzorka, dok je uzorak 16124 uključen u analizu. Metodom  $BaCl_2$  kapacitet kationske zamjene određen je na tri načina, a učinjena je jedna izmjera za svaki od načina, osim u slučaju uzorka 16124 mjerenjem na ionskom kromatografu gdje su provedena tri mjerenja, te je u tablici u prilogu 31 prikazana njihova srednja vrijednost. Sve su izmjerene i korištene vrijednosti prikazane u prilogima 30, 31 i 32.

Analiza sadržaja zamjenjivih kationa provedena je na svim uzorcima izuzev 16125 i 16132. Rezultati su u skraćenom obliku prikazani u tablici 6.7., a detaljno u prilogu 33. U tablici 6.7. prikazani su rezultati analize sadržaja zamjenjivog natrija i kalija, dok su sadržaji zamjenjivog kalcija i magnezija izraženi kao zbroj, a dobiveni su iz razlike CEC-a dobivenog metodom Ag-tiourea i zbroja sadržaja zamjenjivog natrija i kalija:

$$b(Ca + Mg) = CEC(AgTU) - b(Na + K)$$

Pri interpretaciji ovog izračuna potrebno je uzeti u obzir da je uobičajeno zbroj svih zamjenjivih kationa nešto višeg iznosa od CEC-a. Ovako izraženi sadržaj kalcija i magnezija doveo je u uzorku 16133 do njihove negativne vrijednosti, pa je on ondje naveden kao neznatan. Ovaj način prikaza korišten je zbog nerealnih vrijednosti mjerenja koncentracija kalcija i magnezija. Sadržaj natrija ujednačen je kroz većinu intervala s iznimkom gotovo dvostruko većeg iznosa u uzorku 16133. Sadržaj kalija povećava se nakon prvog uzorka, te se zatim ponovo smanjuje u posljednja dva mjerena uzorka. Najveće vrijednosti u većini intervala pokazuje zbroj kalcija i magnezija, no u posljednja dva mjerena uzorka dolazi do naglog pada njihove količine, dok u isto vrijeme dolazi do prethodno spomenutog povećanja količine natrija.

**Tablica 6.7.** Rezultati analize zamjenjivih kationa.*Tumač oznaka: \* - neznatne vrijednosti.*

<b>Lab. broj uzorka</b>	<b>Dubina (m)</b>	<b>b (Na) (meq/100g)</b>	<b>b (K) (meq/100g)</b>	<b>b (Ca + Mg) (meq/100g)</b>
<b>16124</b>	59,03-59,06	3,46	4,30	-
<b>16125</b>	60,50-60,55	-	-	-
<b>16126</b>	61,47-61,70	3,40	7,98	29,03
<b>16127</b>	62,10-62,40	4,05	7,56	28,84
<b>16128</b>	62,42-62,46	3,65	8,41	31,15
<b>16129</b>	62,57-62,60	4,68	9,69	21,62
<b>16130</b>	62,75-62,80	4,96	4,93	14,06
<b>16131</b>	62,85-62,95	2,82	7,85	26,42
<b>16132</b>	63,40-63,50	4,43	4,03	5,03
<b>16133</b>	63,47-63,50	8,23	5,33	*
<b>16134</b>	63,50-63,51	-	-	-



## 7. Diskusija

Kao najveće klizište na području Republike Hrvatske s površinom većom od 1 km<sup>2</sup>, te zbog svog položaja u širem središtu grada Zagreba, na klizištu Kostanjek provedeno je niz istraživanja otkada su prije više od 50 godina zabilježeni prvi pokreti. Mnogobrojne analize obavljane su u sklopu različitih projekata, studija i znanstvenih radova, u svrhu što detaljnije odredbe uzorka klizanja i mogućnosti sanacije klizišta. Dok Ortolan (1996) daje opsežnu interpretaciju i inženjerskogeološki model klizišta, čime u svom radu obuhvaća sva dotadašnja istraživanja, Krkač (2015) je uspostavljanjem integriranog sustava praćenja pomaka klizišta i uzroka gibanja bio u mogućnosti dati još detaljnije, kontinuirane podatke o klizanju i stvoriti fenomenološki model klizišta za predviđanje klizanja ovisno o oborinama.

Mineraloške i petrografske analize, rađene uglavnom u funkciji inženjerskogeoloških i geotehničkih interpretacija klizišta, bile su razmjerno rijetke, pa tek radovi Balen et al. (1975), Slovenec (1989), Martinčević et al. (2013) i Martinčević Lazar et al. (2013) daju uvid u mineraloški sastav sedimenata klizišta.

U inženjerskom smislu, količina i vrsta minerala glina u tlu, kao i neglinenih minerala u interakcija s njima, značajno utječu na njegova svojstva, pa te informacije čine jednu od stavki u procjeni „unutarnjih“ uzroka pri pokretanju mase. Svojstva navedena u poglavlju 4.4, plastičnost, aktivnost i senzitivnost kontrolirana su karakteristikama glinovite frakcije u tlu, a njihovom determinacijom može se predvidjeti ili objasniti ponašanje tla.

Zbog nedostatne količine uzorka, ispitivanja Atterbergovih granica, te odredbe aktivnosti i senzitivnosti nije bilo moguće provesti na uzorcima analiziranim u ovom radu. Benković (2013) je objavila rezultate geomehaničkih laboratorijskih ispitivanja na odabranim intervalima bušotine B-1, a u tablici 7.1. izdvojeni su određeni parametri, njih pet. Vodeći se intervalima koje je dao White (Tablica 4.2.), indeksi plastičnosti materijala odgovaraju onima danim za kaolinit i illit. Granice tečenja gornjosarmatskih naslaga odgovarale bi granicama danim za illit, a primjetna je mnogo veća granica tečenja kod srednjesarmatskih naslaga koja ih smješta bliže intervalu danom za montmorillonit. Jednako tako, dok granice plastičnosti gornjosarmatskih naslaga odgovaraju illitu i kaolinitu, srednjesarmatske su ponovno bliže

montmorillonitu. Prema Casagrandeovom dijagramu plastičnosti (Slika 4.3.), gornjosarmatske naslage uglavnom ulaze u područje predviđeno karakteristikama kaolinita i illita, dok bi srednjesarmatske zbog znatno više granice tečenja, a indeksa plastičnosti jednakog onome izmjenenom za sedimente gornjeg sarmata, bile smještene ispod A-linije. Za uzorak vapnenca iz sarmata analiziran u ovom radu, a obzirom na njegov mineralni sastav, očekivane bi bile niže vrijednosti granica tečenja i plastičnosti, kao i indeksa plastičnosti, od uzoraka lapora iz sarmata na kojima su provedena geotehnička laboratorijska ispitivanja. Nešto više granice tečenja i plastičnosti prelaskom u srednji sarmat odgovaraju mineralima identificiranim u uzorcima korištenim u sklopu ovog rada, dok je indeks plastičnosti niži od očekivanog. Prema Hawkins et al. (1986; preuzeto iz Al-Homoud et al., 1996) postoji pozitivna korelacija između Atterbergovih granica i sadržaja minerala glina. Tla u čijem sastavu potoji više različitih vrsta minerala glina mogu pokazati značajnu varijabilnost u veličinama Atterbergovih granica, što proizlazi i iz prisutnosti drugih (neglinenih) minerala. Dodaju kako postoji negativna korelacija između udjela kalcita i indeksa plastičnosti. Prema Ramana (1993), potencijal za bubrenje minerala glina povećava se s rastom granice tečenja.

**Tablica 7.1.** Rezultati laboratorijskih ispitivanja na materijalima iz buštoine B-1 (modificirano prema Benković, 2013).

*Napomena: Starost naslaga je modificirana na osnovi rezultata analiza nanofosila (usmeno priopćenje I. Galović, 2016).*

Geološka interpretacija	IG klasifikacija	Dubina (m)	Udio gline (%)	Parametri		
				w <sub>l</sub> (%)	w <sub>p</sub> (%)	I <sub>p</sub>
Dolje formacija (gornji sarmat)	Prah visoke plastičnosti (MH/CL)	54,15-54,34	40,71	51,84	23,16	28,68
Dolje formacija (gornji sarmat)	Prah visoke plastičnosti (MH/CH)	57,8-58,0	23,68	53,68	25,46	28,23
Dolje formacija (srednji sarmat)	Prah visoke plastičnosti (MH/CH)	65,42-65,67	38,17	103,32	79,7	23,62

Koristeći izmjerene indekse plastičnosti i sukladne udjele glina u danim intervalima, a prema klasifikaciji koju je dao Skempton (poglavlje 4.4.2.), gline gornjosarmatskih naslaga mogu se definirati kao normalne, gdje blizu granice sa srednjim sarmatom gotovo prelaze u aktivne, dok one srednjosarmatske ponovno pripadaju normalnima. Dok je illit značajno zastupljen u uzorcima praha iz gornjeg sarmata analiziranim u ovom radu, prisustvo inženjerski nepovoljnog minerala smektita dalo bi naslutiti veću aktivnost od one definirane na prethodno spomenutim sarmatskim uzorcima koristeći rezultate geotehničkih ispitivanja.

U sklopu ovog rada analizirani su uzorci sarmatske starosti, vapnenac (16124) i lapori (16125-16134) iz intervala od 59,03 do 63,51 m dubine, a uzeti su oko pretpostavljene klizne plohe koja je u bušotini B-1 inklinometarskim mjerenjima utvrđena u intervalu između 62 i 63 m (Čolić, 2013; Krkač, 2015), što odgovara uzorcima 16127-16131. Uzorci lapora sarmatske starosti inženjerskogeološkom su interpretacijom razdvojeni na dvije litološke jedinice, onu gornjeg sarmata (uzorci 16125-16131) i srednjeg sarmata (16132-16134), a što je prikazano u tablici 5.1.

Kao što je spomenuto u poglavlju 5.2., Krkač (2015) kao zonu smicanja izdvaja glinovite i tankolaminirane lapore zvane varvitima koji se nalaze unutar sarmatskih naslaga. Varviti ili laminiti su sedimenti definirani izmjenom slojeva i lamina svjetlijeg lapora bogatog kalcitom i tamnijeg lapora bogatog organskom tvari (Kochansky, 1944). Opisani su kao dio sarmatskih naslaga u interpretaciji geologije istraživanog područja (poglavlje 2.2.). Varvite sarmatske starosti izdvaja još Slovenec (1989), definirajući ih između ostalog kao laminirane kalcitično-glinoviti prahovnjake i tanko laminirane siltozne aragonitne lapore. Upravo su varviti prema Taylor i Spears (1970) jedan od faktora koji doprinose fizičkoj i kemijskoj dezintegraciji stijene ili tla.

Granulometrijskom analizom ustanovljeno je da sarmatski uzorci sadrže preko 50 mas. % praha, dok ostatak najvećim dijelom čini frakcija gline. Omjer frakcija donekle je stalan, gdje je udio praha 55-70%, a gline 30-45%. Rezultati koji bitno odskaku, primjerice onaj uzorka 16130 (86,3% praha i 13,5% gline) pripisuju se nepouzdanom mjerenju sedigrafom uslijed opetovane koagulacije uzoraka zbog njihovog mineralnog sastava (značajan udio aragonita i pirita, te prisutnost gipsa).

Uvjeti taloženja ovih dominantno laporovitih naslaga sarmata karakterizirani su brojnim slatkovodnim vrstama. Kalcimetrijom i interpretacijom difraktograma globalnih uzoraka ustanovljeni su udjeli karbonatnih faza. Iako rezultati kalcimetrije variraju, moguće je primjetiti razliku između dominantno karbonatnog sadržaja uzorka vapnenca sa 74,7% kalcijevog karbonata kojeg čine kalcit i Mg-kalcit bez prisutnosti aragonita i izostankom dolomita, grupe uzoraka lapora iz gornjeg sarmata (16125-16131) u kojima je udio kalcijevog karbonata niži (do 51,5%), a uglavnom ga čini aragonit, udio Mg-kalcita postupno pada, a dolomita raste (najviše 6,6%), te grupe uzoraka iz srednjeg sarmata (16132-16134) s većim udjelom dolomita (oko 7%), nešto većim kalcijevog karbonata (60,5-68,2%), te ponovno s dominantnim aragonitom bez prisutnosti Mg-kalcita. Upravo se prethodno spomenutim geološkim značajkama istraživanog područja (poglavlje 2.2.), odnosno promjeni taložnih uvjeta i ekspanzijom brakičnih vrsta do koje je došlo u sarmatu, može pripisati veliki udio aragonita.

Osim karbonatnih minerala, razlike među izdvojenim grupama uzoraka mogu se pratiti i obzirom na promjene u zastupljenosti drugih minerala. Na difraktogramima globalnih uzoraka sarmatske grupe uzoraka iznad klizne plohe dominantni su difrakcijski maksimumi kvarca, dok su u grupi sarmatskih uzoraka ispod klizne plohe mnogo manjih intenziteta. Najplići, uzorak vapnenca, sadrži kvarc u tragovima. Pirit i muskovit prisutni su u svim uzorcima u približno jednakim količinama, s iznimkom da pirita u uzorku vapnenca ima izuzetno malo, dok je gips je prisutan kroz cijeli interval sporadično, uglavnom u uzorcima iznad granice dviju izdvojenih sarmatskih jedinica.

Uzevši u obzir difraktogram globalnih uzoraka, točnije difrakcijski maksimum na  $20^{\circ}2\theta$ , minerali glina najzastupljeniji su od vrha sarmata gotovo podjednako do dubine 63,40 m, odnosno do granice dviju izdvojenih jedinica, lapora gornjeg sarmata i srednjeg sarmata. Tada difrakcijski maksimum postaje znatno manje izražen, što je osobito primjetno u usporedbi s uzorkom gornjeg sarmata na granici sa srednjim sarmatom (16131), kod kojeg je ovaj difrakcijski maksimum najviši. Sličan trend primjećuje se gledajući 001 difrakcijski maksimum  $14 \text{ \AA}$  minerala. Oni su najzastupljeniji do dubine 62,46 m, nakon čega im se udio smanjuje, na intervalu 62,85-62,95 m, odnosno u uzorku 16131 ponovno su prisutni u značajno većoj količini, ispod čega njihov udio opet pada.

Tretmanima opisanim u poglavlju 5.2.3.1. identificirani su minerali glina u uzorcima. U onima iznad granice izdvojenih litoloških jedinica gornjeg sarmata i srednjeg sarmata prisutni su smektit, illit, kaolinit (slabo i dobro uređen) i klorit, dok oni ispod granice dvaju jedinica sadrže dominantno mješanoslojne gline. Kao što je izneseno u poglavlju 4.3, posljedica strukture mješanoslojnih minerala glina je slabija kemijska veza između čestica, što uzrokuje njihovu veću disperzivnost. Navodi se da je ova značajka osobito izražena ukoliko je jedna od komponenata ekspandibilni mineral glina, kao što je smektit. Veća količina mješanoslojnih minerala glina, gdje Al-Homoud et al. (1996) posebno navode mješanoslojni illit-smektit, doprinjet će višim Atterbergovim granicama. Također ističu da svojstvo bubrenja mješanoslojnog illit-smektita dovodi do smanjenja parametara posmične čvrstoće, što može aktivirati proces klizanja.

Kao jedna od najvažnijih pokazatelja u identifikaciji minerala glina, provedena je analiza kapaciteta kationske zamjene (CEC). Precizno određen CEC i sadržaj zamjenjivih kationa često je neophodan za bolje razumijevanje promatranog prirodnog sustava. Analiza je provedena metodama Ag-tiourea, Cu-trien, pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode, te metodom BaCl<sub>2</sub>. Kao relevantni u interpretaciji u ovom radu uzet će se rezultati dobiveni metodom Ag-tiourea jer su se jedini pokazali pouzdanima. Zbog toga ostali rezultati nisu ni prikazani u poglavlju rezultata, već samo u priložima. I rezultati određivanja pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode, kao i oni dobiveni metodom BaCl<sub>2</sub>, nerealno su visoki. Dohrmann (2006a i 2006b) ukazuje na analitičke probleme u metodama izračuna kapaciteta kationske zamjene zbog specifičnih interakcija između konstituenata tala i glina s otopinama reagensa korištenima u analizi. Kao glavni izvor grešaka navodi topive mineralne faze u analiziranom materijalu, osobito one kalcija. Ističe kako je kalcit jedan od najčešćih mineralnih faza u sedimentima i tlima, a tijekom analiza CEC-a biva djelomično otopljen, te otpušteni ioni Ca<sup>2+</sup> uzrokuju visoko neprecizne rezultate CEC-a. Upućuje kritike prema uvriježenim metodama određivanja CEC-a kao što su metode amonijevog acetata ili barijevog klorida, koje osim što zahtijevaju mnogo vremena, često ne proizvedu zadovoljavajuće rezultate, osobito u analizi prirodnih materijala. Mane metode amonijevog acetata u njenoj primjeni na laporima ističu i Bogaard et al. (2004), također naglasivši problem otapanja lapora tijekom procedure. Minimizacija efekta otapanja mineralnih faza skraćivanjem vremena reakcije može dovesti do nepotpune zamjene adsorbiranih kationa kod nekih vrsta minerala glina, kao što su illit i

vermikulit. Kao rješenje, tvrdi Dohrmann (2006b), nametnulo se korištenje etanolskih mješavina LiCl i CsCl (Neal, 1977). Ovo se također pokazalo nepobodnim zbog mogućih promjena u gustoći naboja sloja uslijed difuzije iona  $\text{Li}^+$  u kristalnu strukturu. U korištenju metode  $\text{BaCl}_2$ , ističe Dohrmann (2006b), uvijek dolazi do reakcije kalcita ili dolomita s korištenom otopinom reagensa, što dovodi do precipitacije viterita (Kick, 1956). Viterit,  $\text{BaCO}_3$ , otapa se tijekom ponovne zamjene kationa s  $\text{MgCl}_2$  (Lippmann, 1973), što dovodi do iznimno povišenih iznosa CEC-a. U novijim, vremenski manje zahtjevnim metodama Dohrmann (2006a) izdvaja problematiku hidrofobnih interakcija. U metodi Ag-tiourea može doći do precipitacije  $\text{AgSO}_4$  na stijenkama laboratorijskog posuđa, što dovodi do gubitka kationa i pretjeranih veličina CEC-a. Ako se radi o ekspandibilnim mineralima glina, do nepouzdanih rezultata dolazi zbog prevelike adsorpcije, a rezultati će ovisiti o odnosu čvrste faze i otopine, te o ionskoj snazi otopine. Ipak, svojom metodom Ag-tiourea (2006b) nastoji eliminirati problem otapanja mineralnih faza kalcija. Ovo je učinjeno saturacijom otopine kompleksa Ag-tiourea  $\text{Ca}^{2+}$  ionima, čime je spriječeno otapanje kalcija iz uzorka, no kvantitativna desorpcija zamjenjivog kalcija još je moguća. Naglašava da ovo ne spriječava i otapanje gipsa, čija se interferencija također treba uzeti u obzir pri interpretaciji rezultata CEC-a. Uslijed svega navedenog, vjerojatno je da je metoda Dohrmanna (2006b) najbolje uspjela ublažiti utjecaj mineralnog sastava analiziranih uzoraka na rezultate CEC-a dobivene u sklopu ovog rada, pa su upravo rezultati iz te metode obrađeni u nastavku.

Rezultati kapaciteta kationske zamjene podudarni su s onima kalcimetrije na način da je kapacitet kationske zamjene veći pri manjem sadržaju karbonata, odnosno većem sadržaju gline u laporima. Rezultati se mogu usporediti s onima granulometrije, no zbog ranije opisanih problema s koagulacijom pri sedigrafiranju, korelacija je manje očita. Vrijednosti kapaciteta kationske zamjene uglavnom padaju s dubinom, a najniži su neposredno ispod granice dviju izdvojenih litoloških jedinica (16132 i 16133) s 13,44 i 13,47 meq/100 g. Najviša je vrijednost ona najplićeg analiziranog uzorka (16125) koji se nalazi na vrhu intervala prahova gornjosarmatske starosti, a iznosi 50,17 meq/100 g. Ovo odgovara rezultatima mineraloških analiza (Tablica 6.5.), koje u uzorcima iz gornjeg sarmata pokazuju viši, a u onima iz srednjeg sarmata niži udio minerala glina. Devijacija CEC-a pojedinih manjih intervala unutar većeg može se interpretirati kao sloj zahvaćen trošenjem u kojem bi se mogla razviti, ili je već razvijena, klizna ploha (Bogaard et al., 2004). Do trošenja intervala može dovesti otapanje

karbonata (Phan, 1992), a osobito se ističe otapanje nanofosila što dovodi do promjena u unutarnjoj strukturi materijala u trošnim zonama.

Analizom sadržaja zamjenjivih kationa bilo je moguće procijeniti dominantan kation u strukturi minerala glina. Dok je sadržaj natrija razmjerno ujednačen kroz većinu intervala, ušavši u srednji sarmat (uzorak 16133) njegova se količina povećava gotovo dvostruko, što može, zajedno s naglim padom sadržaja kalcija i magnezija, najavljivati nadolazeću promjenu u relativnim odnosima kationa. Nasuprot toga, sadržaj kalija dvostruko se povećava prelaskom iz uzoraka vapnenca u lapore gornjeg sarmata, a ponovno se smanjuje nakon sljedeće granice sa srednjim sarmatom. Obzirom na procijenjeni niski udio magnezija, budući da u uzorcima nije utvrđen vermikulit, kao dominantan kation u uzorcima gornjeg sarmata nameće se kalcij, dok tu ulogu u srednesarmatskim uzorcima naizgled preuzima natrij. Bogaard et al. (2004) napominju kako do promjene u sastavu zamjenjivih kationa može dovesti oksidacija pirita (Bogaard i van Asch, 1996). Povećanje kiselosti ( $H^+$  iona) neutralizirano je otapanjem karbonata, čime se povećava koncentracija  $Ca^{2+}$  iona. Time je natrij u sastavu zamijenjivih kationa zamijenjen kalcijem. Ovo će dovesti do niskih koncentracija natrija u plićim dijelovima promatranih profila ili jezgri, te do rasta njegove koncentracije s većom dubinom.

Svojstvo disperzivnosti minerala glina povezano je s ionskim indeksom određenog kationa. Ionski indeks definiran je indeksom kovalentnosti, odnosno ionskim potencijalom i Misono parametrom mekoće materijala (Weast, 1978; preuzeto iz Marchuk i Rengasamy, 2011). Ionski indeks pada u sljedećem nizu:  $Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ , čime pada i sklonost raskidanja kemijske veze između gline i međuslojnog kationa u vodi, odnosno njihova disperzivnost (Marchuk i Rengasamy, 2011). Kako ističu Bogaard et al. (2004), sastav zamjenjivih kationa, a posredno i stabilnost sustava, podložan je i utjecaju kemijskog sastava vode, pa su hidrokemijska ispitivanja poželjna za što bolju interpretaciju interakcije hidrološkog sustava i materijala tla ili stijene, i naposljetku njihovog zajedničkog utjecaja na pojavu klizišta.

## 8. Zaključak

Minerali glina odlikuju se malim dimenzijama i specifičnom građom koja uvjetuje njihove osobite kemijske i fizikalne karakteristike. Obično nastali nizom procesa trošenja, konstituent su mnogih tala, a čine ga plastičnim i kohezivnim. Čak i male količine mogu značajno utjecati na inženjerska svojstva nekog tla, pa njihova identifikacija čini važnu podlogu u interpretaciji stabilnosti.

Na primjeru velikog klizišta koje niz desetljeća stvara materijalnu štetu na urbaniziranom području grada Zagreba, a kakvo predstavlja klizište Kostanjek, prikazane su mogućnosti mineraloških istraživanja u interpretacijama materijala tla i stijena u inženjerske svrhe i informacije koje u tom smislu mogu pružiti. Brojna saznanja u mineralogiji glina ali i općoj mineralogiji dovela su do definiranja niza parametara koji povezuju strukturu, ali i mineralni sastav tla i stijena s inženjerskim istraživanjima. Prepoznata su i uvriježena nepovoljna svojstva bubrećih minerala glina, osobito smektita, u ponašanju tla u smislu njegove stabilnosti.

Na klizištu Kostanjek položaj klizne plohe već je ranije inklinometarskim mjerenjima utvrđen u sarmatskim laporima (Čolić, 2013; Krkač, 2015). Mineraloškim analizama provedenim u sklopu ovog rada u ispitivanim uzorcima utvrđena je prisutnost dominantno smektita, s promjenom u miješanoslojne minerale glina na granici između intervala jedinica izdvojenih na temelju geomehaničke klasifikacije i paleontoloških karakteristika. Osim toga, među njima su ustanovljene i razlike u sadržaju zamijenjivih kationa, te u količini i sastavu karbonatnih minerala, gdje treba istaknuti veliki udio aragonita. Uslijed svih navedenih razlika, postaje jasniji stupanj diferencijacije dva promatrana intervala i djelovanje njihove supoloženosti zajedno s prirodnom osnovom koju čini mineralni sastav na inženjerska svojstva tla.

Korišteno je niz analiza, a posebna važnost posvećena je rendgenskoj difrakcijskoj analizi i analizama kapaciteta kationske zamjene. Preciznost i upotrebljivost rezultata analiza varirala je, pa je ujedno istražena problematika njihove primjenjivosti u datim uvjetima,



osobito utjecaj mineraloškog sastava na rezultate kapaciteta kationske zamjene i sadržaj zamjenjivih kationa.

Iako geokemijske i mineraloške analize čine potencijalno vrlo vrijedno sredstvo u istraživanju inženjerskih problema kao što su klizišta, njihova još uvijek nedovoljna primjena u inženjerskim istraživanjima ostavlja prostora napretku i usavršavanju metoda kojima bi se učinkovitost primjene ovih analiza u inženjerskogeološkoj interpretaciji maksimizirala.

## 9. Literatura

- Anon (1953): The Unified Soil Classification System, Technical Memorandum No. 3-357, US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS.
- American Society for Testing and Materials (1985): Classification of Soils for Engineering Purposes: Annual Book of ASTM Standards, D 2487-83, 04.08, 395-408.
- Andrić, M. (1989): Izvještaj o plitkim seizmičko reflektivnim mjerenjima, klizište T.C. „Sloboda“ – Podsused, Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb.
- Al-Homoud, A.S., Khoury, H., Al-Omari, Y.A. (1996): Mineralogical and Engineering Properties of Problematic Expansive Clayey Beds Causing Landslides, Bulletin of the International Association of Engineering Geology No. 54, Paris.
- Allen, H. (1942): Classification of Soils and Control Procedures Used in Construction of Embankments, Public Roads 22, 263-282.
- Atterberg, A. (1911): Die Plastizität der Tone, Intern mitt. Boden. I. 4-37.
- Bada, G. (1999): Cenozoic stress field evolution in the Pannonian basin and surrounding orogens, Inferences from kinematic indicators and finite element stress modelling, PhD thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam, 204.
- Bailey, S.W. (1980): Summary of the Recommendations of the AIPEA Nomenclature Committee, Canadian Mineralogist 18, 143-150.
- Balen, I., Tišljarić, J., Majer, V. (1975): Petrografske karakteristike lapora okolice Podsuseda na jugozapadnim obroncima Medvednice, Geološki vjesnik 16, 139-154, Zagreb.
- Benković, B. (2013): Izrada presjeka bušotina na području klizišta Kostanjek pomoću Log Plot softvera, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Bergaya, F. I Vayer, M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, Applied Clay Science 12, 275-280.

- Bogaard, T.A. i van Asch, Th.W.J. (1996): Geophysical and hydrochemical investigation of a complex large-scale landslide in southern France, Proceedings of the Seventh International Symposium on Landslides, Trondheim, Norway, Balkema, Rotterdam, 643-647.
- Bogaard, T.A., Buma, J.T., Klawer, C.J.M. (2004): Testing the potential of geochemical techniques for identifying hydrological systems within landslides in partly weathered marls, *Geomorphology* 58, 323-338.
- Bolt, G.H. (1956): Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays, *Géotechnique* 4, 86-93.
- Borchardt, G. (1977): Clay mineralogy and slope stability, Special Report, California, Division of Mines and Geology 133.
- Borchardt, G. (1989): Minerals in Soil Environments, Chapter 14: Smectites, Soil Science Society of America, 675-727.
- Bradley, W.F. (1945): Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids, *Journal of American Chemical Society*, 67, 975-981.
- Bragg, W.H. i Bragg W.L. (1913): The Reflexion of X-rays by Crystals, *Proceedings of the Royal Society of London A* 88 (605): 428-38.
- Brindley, G.W. i Brown, G. (1980): Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, London, 495.
- Brown, G. (1961): The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London, 544.
- Busenberg, E. I Clemency, C.V. (1973): Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode, *Clays and Clay Minerals* Vol. 21, 213-217.
- Casagrande, A. (1948): Classification and Identification of Soils, *Transactions, ASCE*, Vol. 133. 901-930.

- Cruden, D.M. i Varnes, D.J. (1996): Landslide types and processes, Landslides, Investigation and Mitigation, Transport Research Board, Special Report 247, National Academy Press, Washington D.C., 36-75.
- Čolić, M. (2013): Ulazni podaci za izradu inženjerskogeološkog modela klizišta Kostanjek, Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- DeLapparent, J. (1937): Constitution et origine de la leverrierite, Comptes Rendus Chimie 198, 669-671.
- Döbelin, N. (2013): Lesson 1, X-rays & Diffraction, Švedska.
- Dohrmann, R. (2006a): Cation exchange capacity methodology II: A modified silver-thiourea method, Applied Clay Science 34, 38-46.
- Dohrmann, R. (2006b): Cation exchange capacity methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver-thiourea method, Applied Clay Science 34, 47-57.
- Dümmler, H. i Schröder, D. (1965): Zur qualitatieren und quantitativen röntgenographische Bestimmung von dreischascht-tonmineralen in Böden, Z. Pflanzewenär., Düng. Bodenkunde, 109, 35-47.
- Gilliot, J.E. (1987): Clay in Engineering Geology, Developments in Geotechnical Engineering 41, Elsevier.
- Gjuretek, D. i Miljković, I. (2010): Klizište Kostanjek, Opažanje mreže stalnih geodetskih točaka u svrhu praćenja pomaka, Epoha opažanja ožujak 2010, GEOPROJEKT d.o.o., Zagreb.
- Grim, R.E. (1962): Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Co., New York.
- Hammond, R. (1965): Dictionary of Civil Engineering, Philosophical Library Inc., New York, N.Y., 253.
- Hawkins, A.B., Lawrence, M.S., Privett, K.D. (1986): Clay Mineralogy and Plasticity of the Fuller Earth Formation Bath, Clay Minerals 21, 293-310.

- Herak, D., Herak, M., Tomljenović, B. (2009): Seismicity and earthquake focal mechanisms in North-Western Croatia, *Tectonophysics* 465, 212-220.
- Holtz, R.D. i Kovacs, W.D. (1981): *An Introduction to Geotechnical Engineering*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, USA.
- Howell, J.W. (1960): *Glossary of Geology and Related Sciences*, Americal Geological Institute, Washington, D.C., 72.
- Ilijanić, N. (2014): Minerali glina u jezerskim sedimentima istočno jadranske obale kao pokazatelji promjena okoliša tijekom kasnog pleistocena i holocena, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Kick, H. (1956): Bemerkungen zur T- und S-Wert-Bestimmung nach Mehlich in Böden mit höheren Gehalten an CaCO<sub>3</sub>, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd.* 75, 67-69.
- Kinter, E.B. i Diamond, S. (1956): A new method for preparation and treatment of oriented – aggregate specimens of soil clays for X-Ray diffraction analysis, *Soil Science*, 81, 111-120.
- Klug, H.P. i Alexander, L.E. (1974): *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York, 966.
- Kochansky, V. (1944): Fauna marinskog miocena jurnog pobočja Medvednice (Zagrebačke gore), *Vjestnik Hrvatskog državnog geološkog zavoda i Hrvatskog državnog geološkog muzeja*, 2-3, 171-280.
- Kranjec, V., HERNITZ, Z., Prelogović, E. (1973): Prilog poznavanja mladih tercijskih naslaga Medvednice, sjeverozapadna Hrvatska, *Geološki vjesnik* 25, 65-100.
- Krkač, M. (2013): Inženjerskogeološki model klizišta Kostanjek, Seminarski rad, Uvod u temu disertacije, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Krkač, M. (2015): Fenomenološki model gibanja klizišta Kostanjek na osnovi praćenja parametara klizanja, Doktorski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

- Kuk, V., Prelogović, E., Sović, I., Kuk, K., Šariri, K. (2002): Seizmološke i seizmotektonske značajke šireg zagrebačkog područja, *Građevinar* 52/11, 647-653.
- Kvasnička, P. i Domitrović, D. (2007): Mehhanika tla, interna skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Lambe, T.W. i Martin, R.T. (1953): Composition and Engineering Properties of Soils (I), *Proc. U.S. Highway Research Board* 32, 576-590.
- Lippmann, F. (1973): Sedimentary carbonate minerals, Springer, New York.
- Marchuk, A. I Rengasamy, P. (2011): Clay behaviour in suspension is related to the ionicity of clay-cation bonds, *Applied Clay Science* 53, 754-759.
- Martinčević, J., Mihalić Arbanas, S., Bernat, S., Krkač, M., Miklin, Ž., Podolszki, L. (2013): Mineralogical Composition of the Kostanjek Landslide Sediments and its Possible Influence on the Sliding and Swelling Processes, *Proceedings of the 1st Regional Symposium on Landslides in the Adriatic-Balkan Region: Landslide and Flood Hazard Assessment*, Croatian Landslide Group, Zagreb, 17-21.
- Martinčević Lazar, J., Vlastelica, G., Bernat, S., Miklin, Ž., Podolszki, L. (2013): Verifications of mineralogical composition of Kostanjek landslide sediments using a visible and near-infrared (VIS-NIR) spectrometer, *Risk Identification and Land-Use Planning for Disaster Mitigation of Landslides and Floods in Croatia*, University of Split, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy, 19-20.
- Mihalić Arbanas, S., Arbanas, Ž., Krkač, M. (2013): Monitoring klizišta u urbaniziranim sredinama na primjeru klizišta Kostanjek u Zagrebu, Hrvatska, *Zbornik radova naučno-stručnog simpozija Geo-Expo 2013*, Jahorina, Društvo za geotehniku u Bosni i Hercegovini, 1-12.
- Mileusnić, M. (2007): Podrijetlo, uvjeti nastanka i sastav glinovitih naslaga taloženih tijekom aptsko-albske emerzije u Istri, *Doktorska disertacija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

- Mitchell, J.K. (1976): *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 422.
- Moore, D.M. i Reynolds, R.C. (1997): *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Second edition, Oxford University Press, Oxford, 378.
- Neal, C. (1977): The determination of adsorbed Na, K, Mg and Ca on sediments containing  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MgCO}_3$ , *Clays and Clay Minerals* 25, 253-258.
- Nonveiller, E. (1981): *Mehanika tla i temeljenje građevina*, Školska knjiga, Zagreb.
- Ortolan, Ž. (1996): *Fomiranje prostornog inženjerskogeološkog modela dubokog klizišta s više kliznih ploha (Primjer klizište Kostanjek)*, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
- Ortolan, Ž. (2008): *Projekt sanacije klizišta Kostanjek – Podsused, I. etapa: geološki istražni radovi*, Inženjerskogeološki elaborat s prostornim modelom klizišta Kostanjek – Podsused, Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb.
- Ortolan, Ž., Stanić, B., Nonveiller, E., Pleško, J. (1987): *Posljedice rudarenja u laporolomu „Kostanjek“ – Podsused*, Zbornik simpozija o hidrologiji i inženjerskoj geologiji, Knjiga 2, Priština, 117-128.
- Ortolan, Ž. I Pleško, J. (1992): *Opetovana fotogrametrijska mjerenja pri oblikovanju geotehničkih modela višeslojnih ležišta*, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 4. 51-58.
- Phan Thi San Ha (1992): *Propriétés physiques et caractéristiques géotechniques des ‘Terres Noires’ du sud-est de la France*, Thèse Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Pikija, M., Šikić, K., Tišljar, J., Vrsaljko, D., Glovacki-Jernej, Ž. (1995): *Badenski sedimenti kamenoloma Bizek*, Geološki vodič Medvednice, Zagreb, Institut za geološka istraživanja, INA-Industrija nafte d.d., 44-45.
- Prelogović, E., Saftić, B., Kuk, V., Velić, J., Dragaš, M., Lučić, D. (1998): *Tectonic activity in the Croatian part of the Panonian basin*, *Tectonophysics* 197, 283-293.

- Railsback, L.B. (2006): Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia.
- Ramana, K.V. (1993): Humid Tropical Expansive Soils of Trinidad: Their Geotechnical Properties and Areal Distribution, *Engineering Geology* 34, 27-44.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale, U.S. Geological Survey Professional Paper 391-C, 38.
- Shepard, F.P. (1954): Nomenclature based on sand-silt-clay ratios, *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 24, 151-158.
- Šikić, V. (1972): Izvještaj o inženjerskogeološkim karakteristikama tla na lokaciji trafostanice i rasklopnog postrojenja u Podsusedu, Tvornica cementa „Sloboda“, Zagreb.
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1978): Osnovna geološka karta, 1:100 000, List Zagreb L 33-80, Beograd: Savezni geološki zavod.
- Skempton, A.W. (1953): Soil Mechanics in Relation to Geology: Part I, *Proc. Yorkshire Geol. Soc.* 29, 33-62.
- Skempton, A.W. i Northey, R.D. (1952): The Sensitivity of Clays, *Géotechnique* 3, 30-53.
- Slimak, Š. (1963): Seizmološka ispitivanja, tvornica cementa „Sloboda“ – Podsused, Geofizika, Zagreb.
- Slovenec, D. (1989): Mineraloške karakteristike sedimenata s lokacije T.C. „Sloboda“ u Podsusedu, Institut građevinarstva Hrvatske, Zagreb.
- Slovenec, D. i Bermanec, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata, Danona, Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, 359.
- Stanić, B. i Nonveiller, E. (1995): Veliko klizište Kostanjek, *Građevinar* 47/4, 201-209.
- Tanner, C.B. i Jackson, M.L. (1947): Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity of centrifugal acceleration, *Soil Science Society Proceedings*, 60-65.



- Taylor, R.K. i Cripps, J.C. (1984): Mineralogical controls on volume change, *Ground Movements and Their Effects on Structures*, 268-302, Surrey University, Glasgow.
- Taylor, R.K. i Smith, T.J. (1986): The engineering geology of clay minerals: swelling, shrinking and mudrock breakdown, *Clay Minerals* 21, 235-260.
- Taylor R.K. i Spears, D.A. (1970): The breakdown of British coal measure rocks, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 7, 481-501.
- Terzaghi, K. (1944): *Ends and Means in Soil Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Terzaghi, K. i Peck, R.B. (1948): *Soil Mechanics in Engineering Practice*, John Wiley & Sons, New York.
- Thorez, J. (1975): *Pylosilicates and clay minerals – a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*, Editions G. Lelotte, Liege, 579.
- Threfethen, J.M. (1950): Classification of sediments, *American Journal of Science* 248:55-62.
- Tomljenović, B. i Csontos, L. (2001): Neogene-Quaternary structures in the border zone between Alps, Dinarides and Pannonian Basin (Hrvatsko Zagorje and Karlovac Basins, Croatia), *International Journal of Earth Sciences* 90, 560-578.
- Tomljenović, B. (2002): *Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja*, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 208.
- Tributh, H. i Lagaly, G. (1986): *Aufbereitung und Identifizierung von Boden und Lagerstättentonen, I. Aufbereitung der Probe im Labor*, GIT Fachz. Lab., 30, 524-529.
- United States Department of Agriculture (1960): *Soil classification: A comprehensive system*, 7th Approximation.
- Velde, B. (1992): *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance*, London: Chapman and Hall, 198.

- Vrsaljko, D. (1997): Stratigrafija naslaga panona jugozapadnog dijela Medvednice, Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 80.
- Vrsaljko, D. (1999): The Pannonoan Paleoecology and Biostratigraphy of Molluscs from Kostanjek – Medvednica Mt., Croatia, *Geologia Croatica*, 52/1, 9-27.
- Vrsaljko, D. (2003): Biostratigrafija miocenskih naslaga Žumberačkog i Samoborskog gorja na temelju mekušaca, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 147.
- Vrsaljko, D., Pavelić, D., Bajraktarević, Z. (2005): Stratigraphy and Paleogeography of Miocene Deposits from the Marginal Area of Žumberak Mt. And the Samoborsko Gorje Mts. (Northwestern Croatia), *Geologia Croatica*, 58/2, 133-150.
- Vrsaljko, D., Pavelić, D., Mikinić, M., Brkić, M., Kovačić, M., Hećimović, I., Hajek-Tadesse, V., Avanić, R., Kurtanjek, N. (2006): Middle Miocene (Upper Badenian/Sarmatian) Paleoecology and Evolution of the Environments in the Area of Medvednica Mt. (North Croatia), *Geologia Croatica*, 59/1, 51-63.
- Vrsaljko, D., Hećimović, I., Avanić, R. (2007): Miocene Deposits of Northern Croatia, 9th International Symposium of Fossil Algae, Field Trip Guidebook and Abstracts, Zagreb, Hrvatski geološki institut, 143-153.
- Vrsaljko, D., Mihalić, S., Bošnjak, M., Krkač, M. (2012): Lithostratigraphical investigations of the Kostanjek landslide wider area: Review of existing data and planned activities, Book of proceedings of the 2nd Project Workshop of the Croatia – Japan Project on Risk Identification and Land-use Planning for Disaster Mitigation of Landslides and Floods in Croatia, University of Rijeka, Rijeka, 17-20.
- Weast, R.C. (1978): Handbook of Chemistry and Physics, 58th Edition, CRC Press, Cleveland, Ohio.
- Weaver, C.E. (1956): The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks, *American Mineralogist* 41, 202-221.

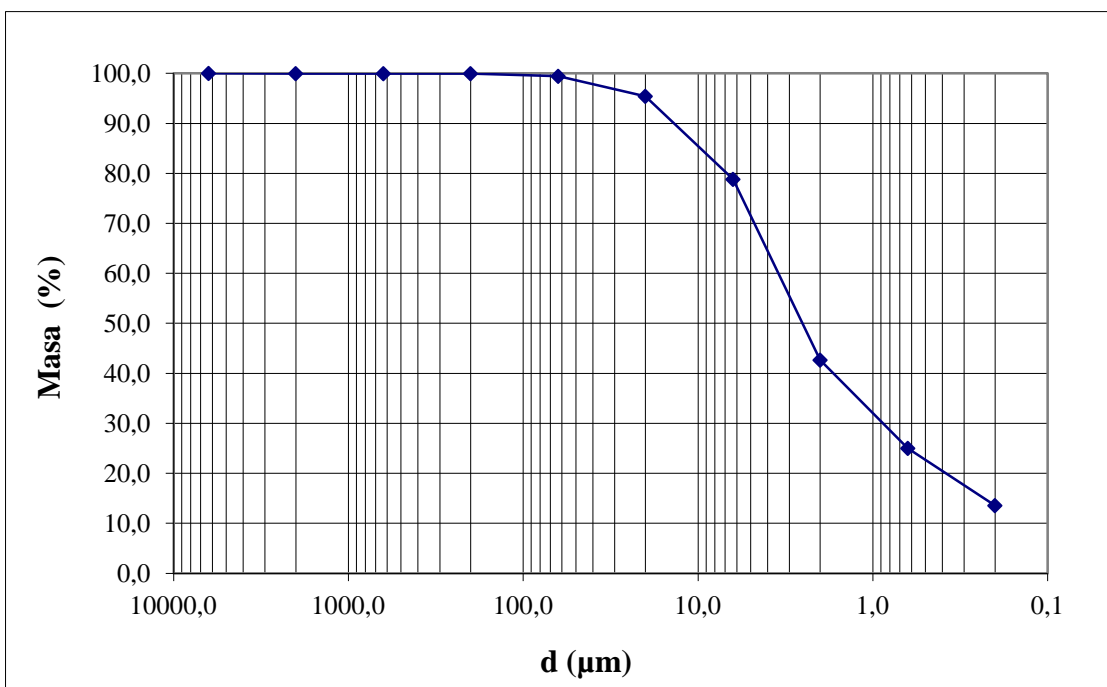
White, W.A. (1949): Atterberg Plastic Limits of Clay Minerals, *American Mineralogist* 34, 508-512.

Wilson, M.J. (1987): A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Verlag Blackie, 308, Glasgow and London.

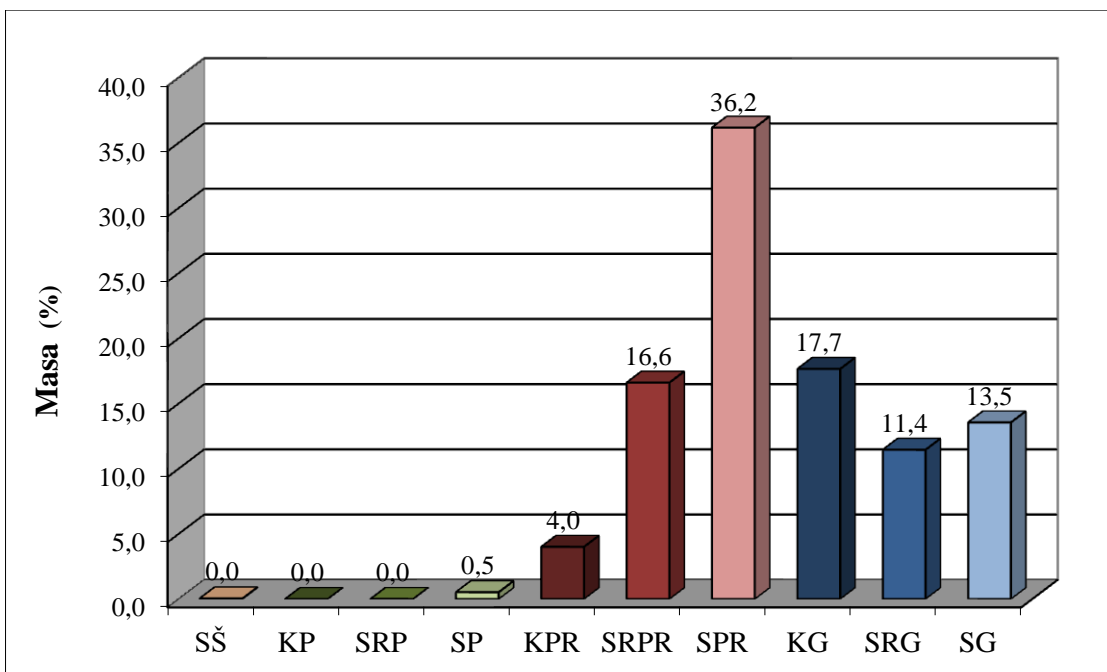
Yalcin, A. (2007): The effects of clay on landslides: A case study, *Applied Clay Science* 38, 77-85.

Zagorac, Ž. (1978/1979): Izvještaj o geofizičkim istraživanjima i kartografskim radovima na području laporoloma „Kostanjek“ kod Podsuseda, Tvornica cementa „Sloboda“, Zagreb.

**PRILOG 1:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16125 (dubina 60,50 – 60,55 m)

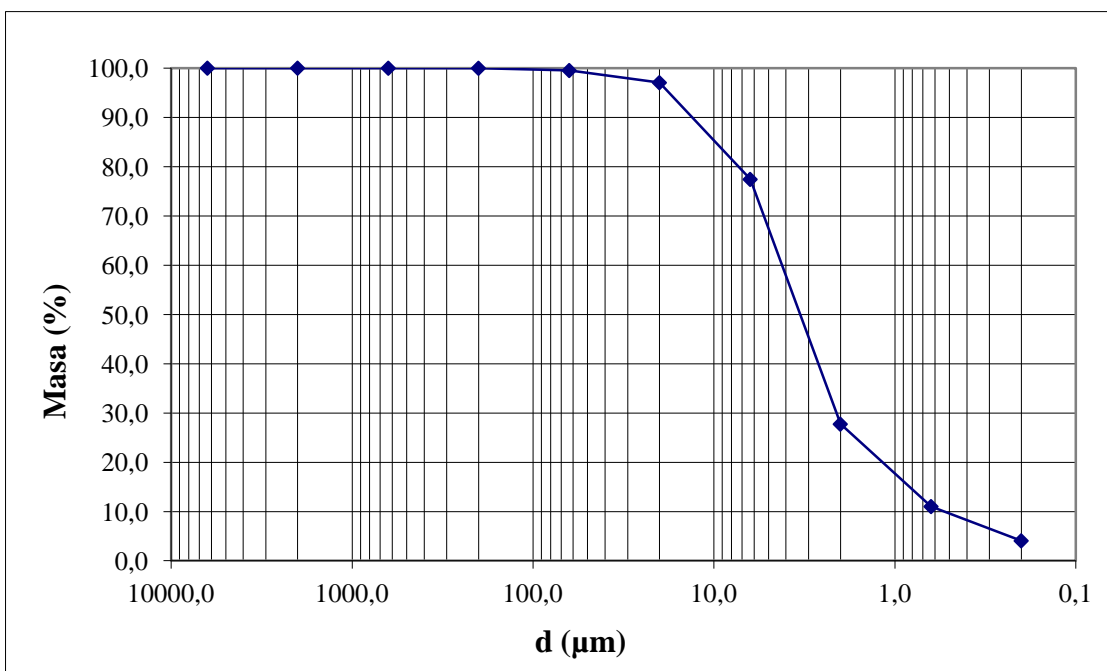


Prilog 1.1. Granulometrijska krivulja.

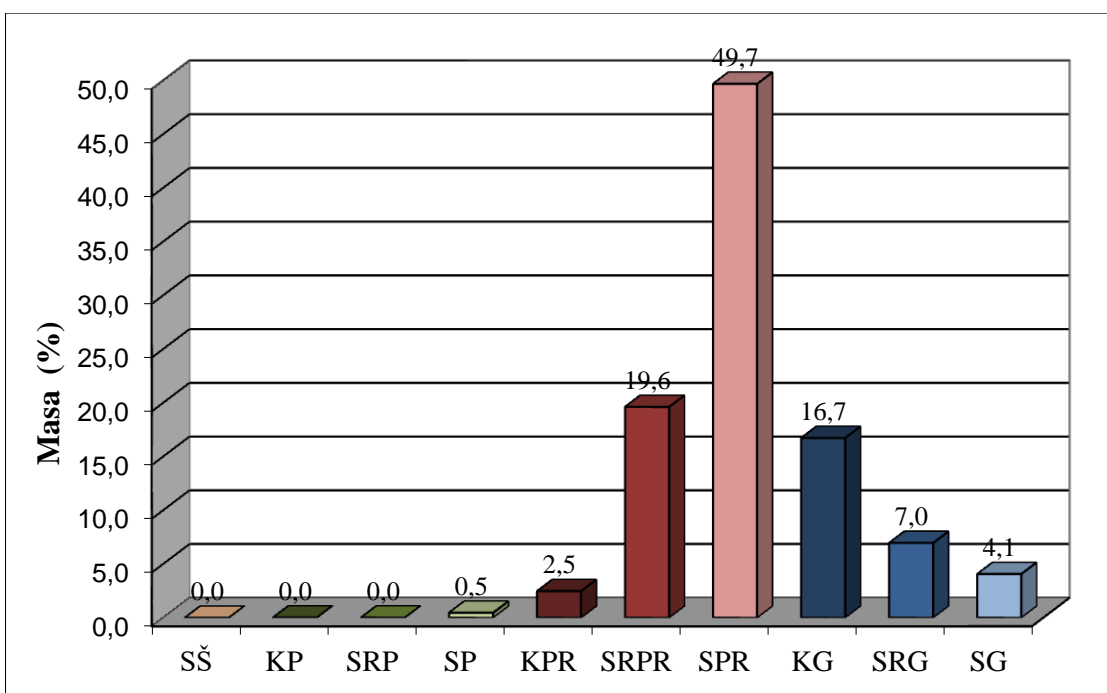


Prilog 1.2. Histogram ganulometrijskih frakcija (Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina).

**PRILOG 2:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16126 (dubina 61,47 – 61,70 m)

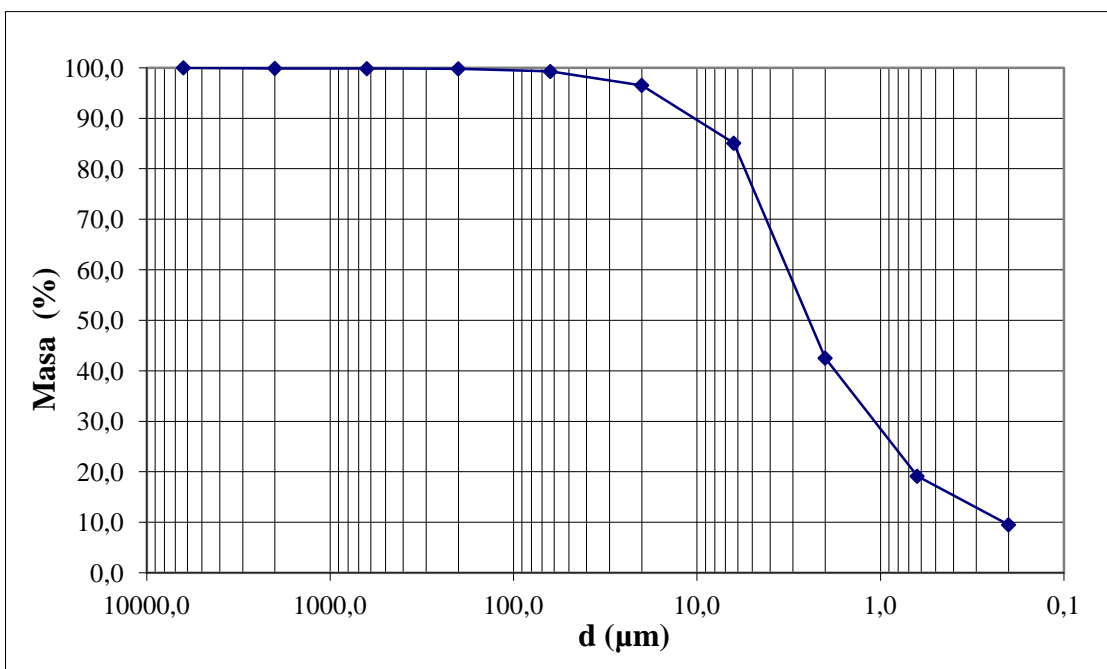


Prilog 2.1. Granulometrijska krivulja.

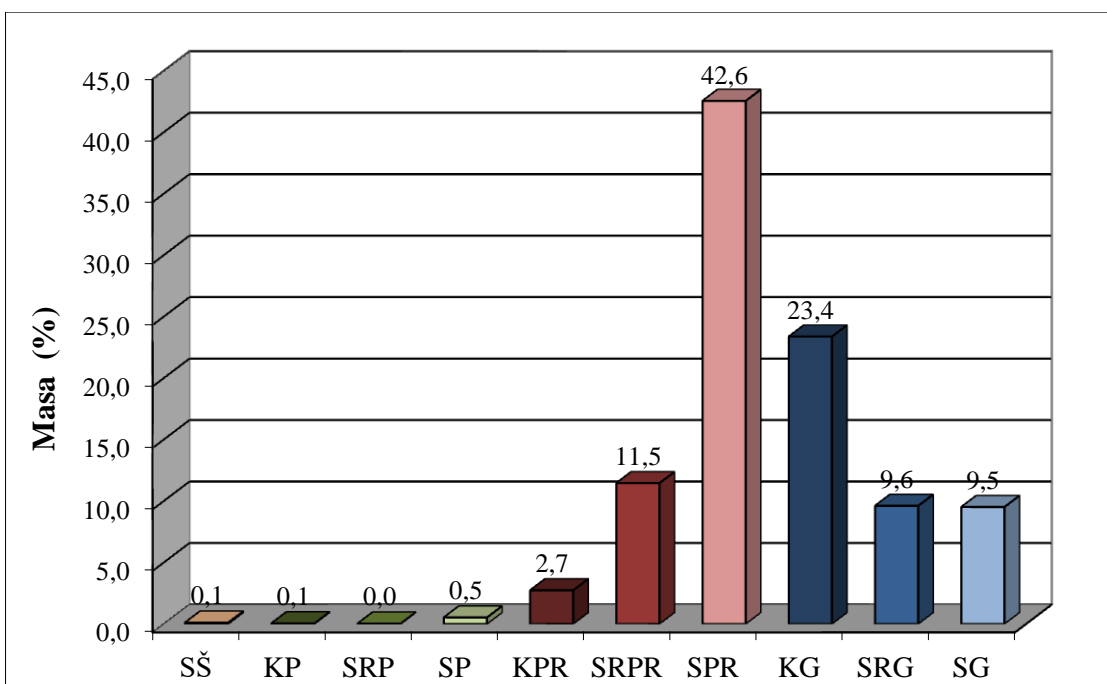


Prilog 2.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina*).

**PRILOG 3: Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16127 (dubina 62,10 – 62,40 m)**

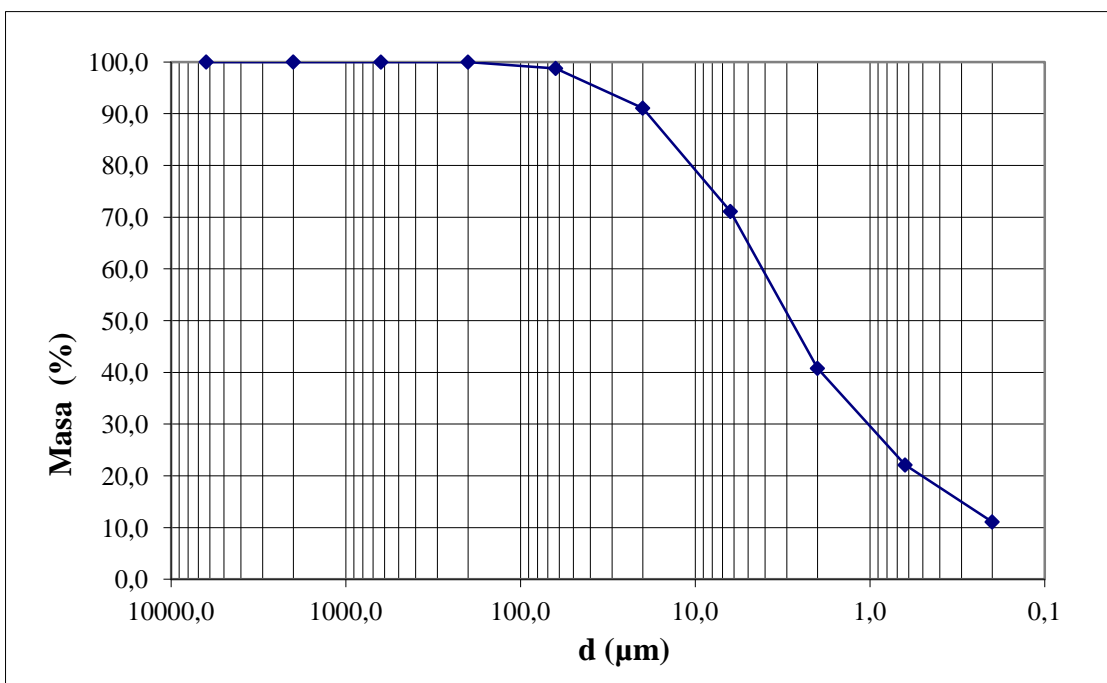


Prilog 3.1. Granulometrijska krivulja.

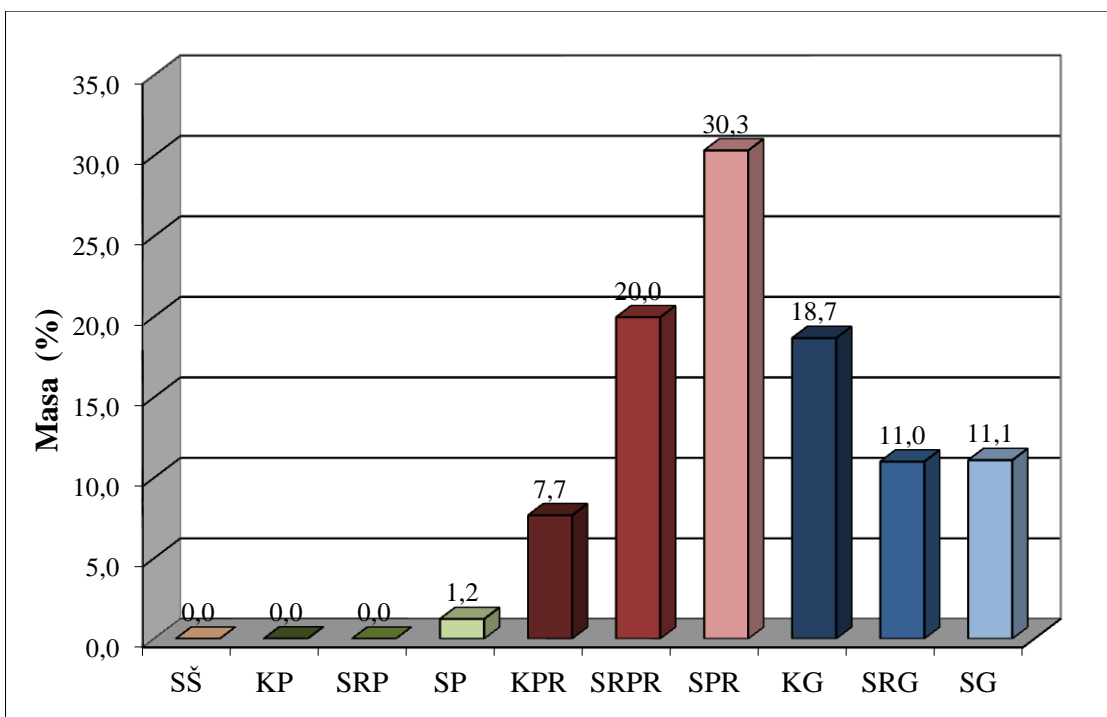


Prilog 3.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina*).

**PRILOG 4:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16128 (dubina 62,42 – 62,46 m)

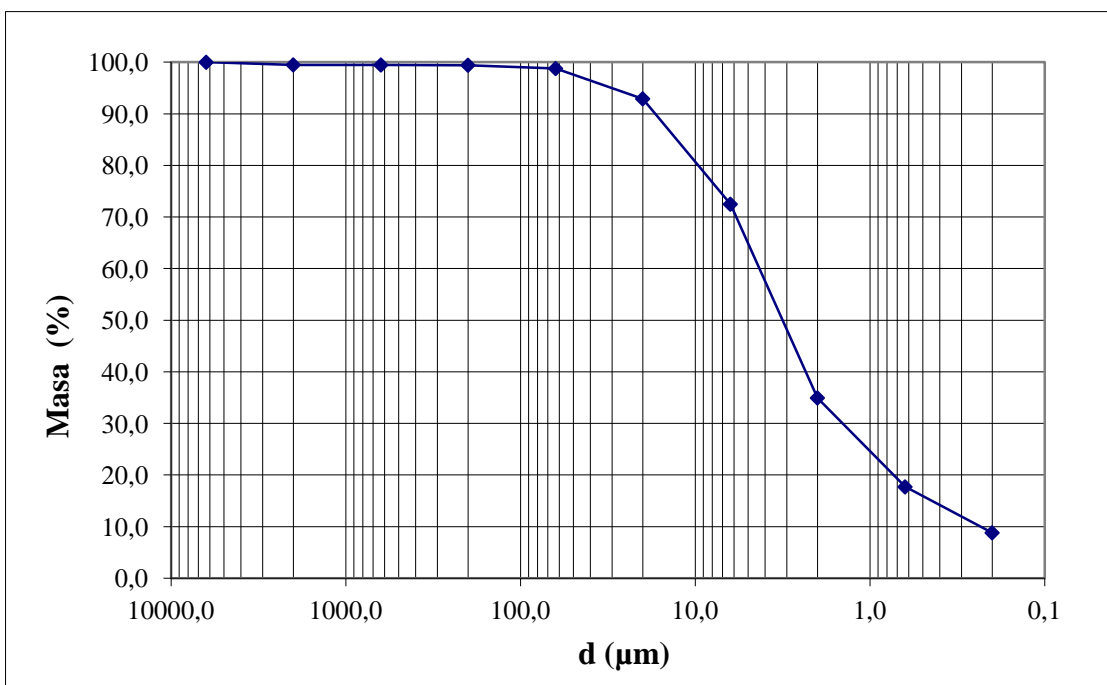


Prilog 4.1. Granulometrijska krivulja.

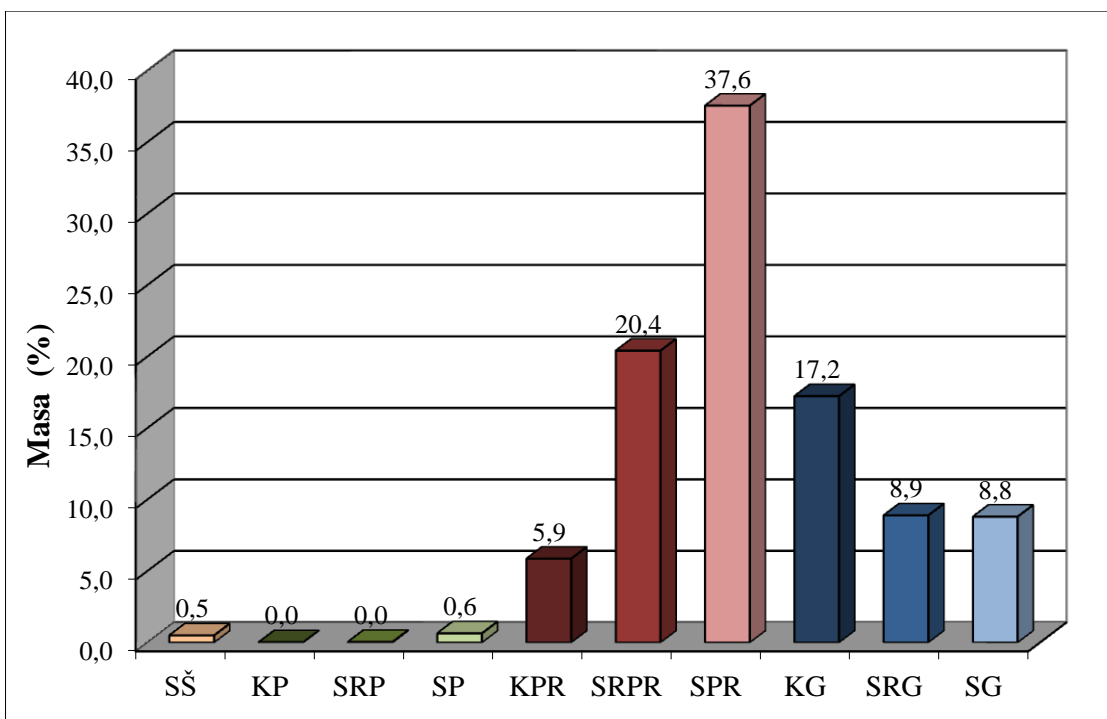


Prilog 4.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina.*)

**PRILOG 5:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16129 (dubina 62,57 – 62,60 m)



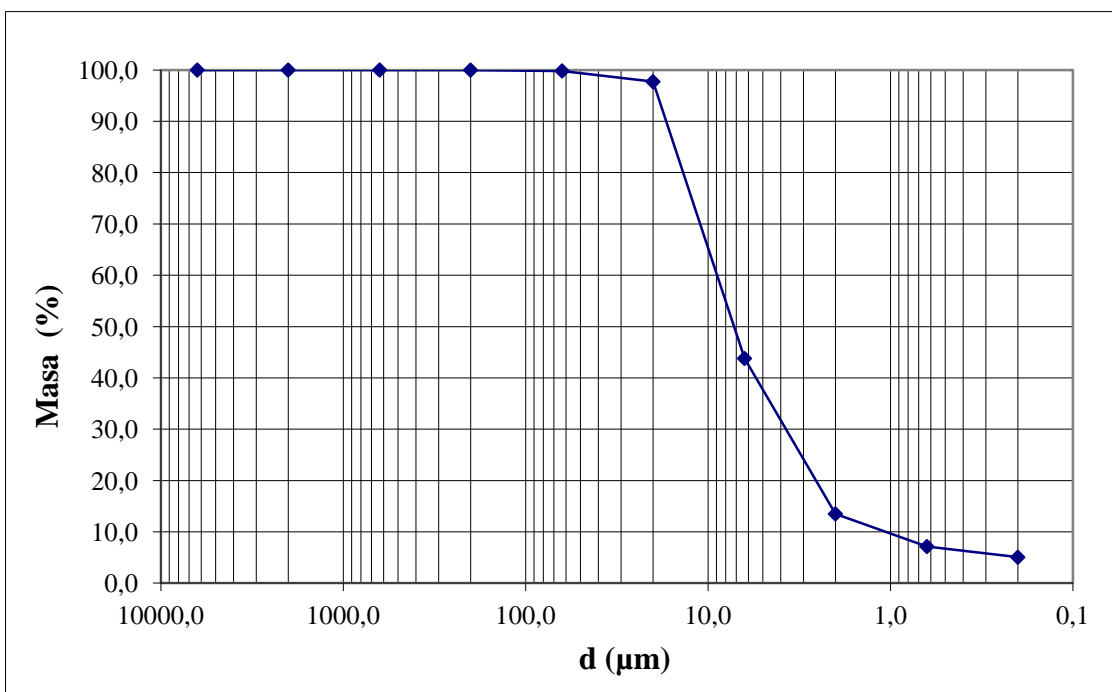
Prilog 5.1. Granulometrijska krivulja.



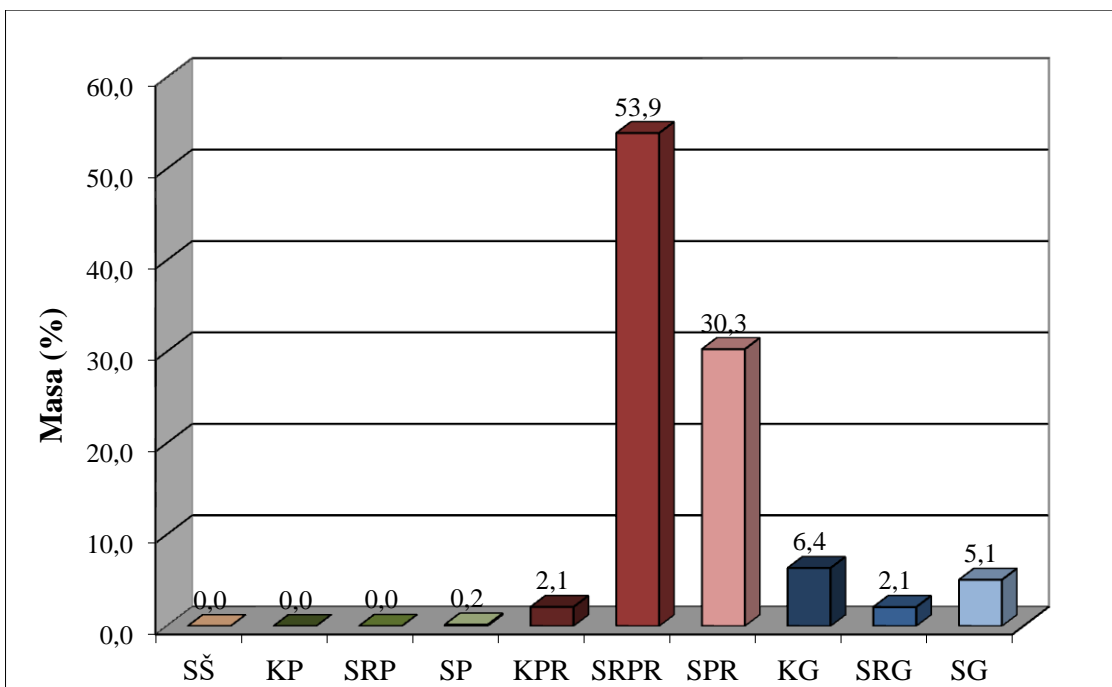
Prilog 5.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina.*)



**PRILOG 6:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16130 (dubina 62,75 – 62,80 m)

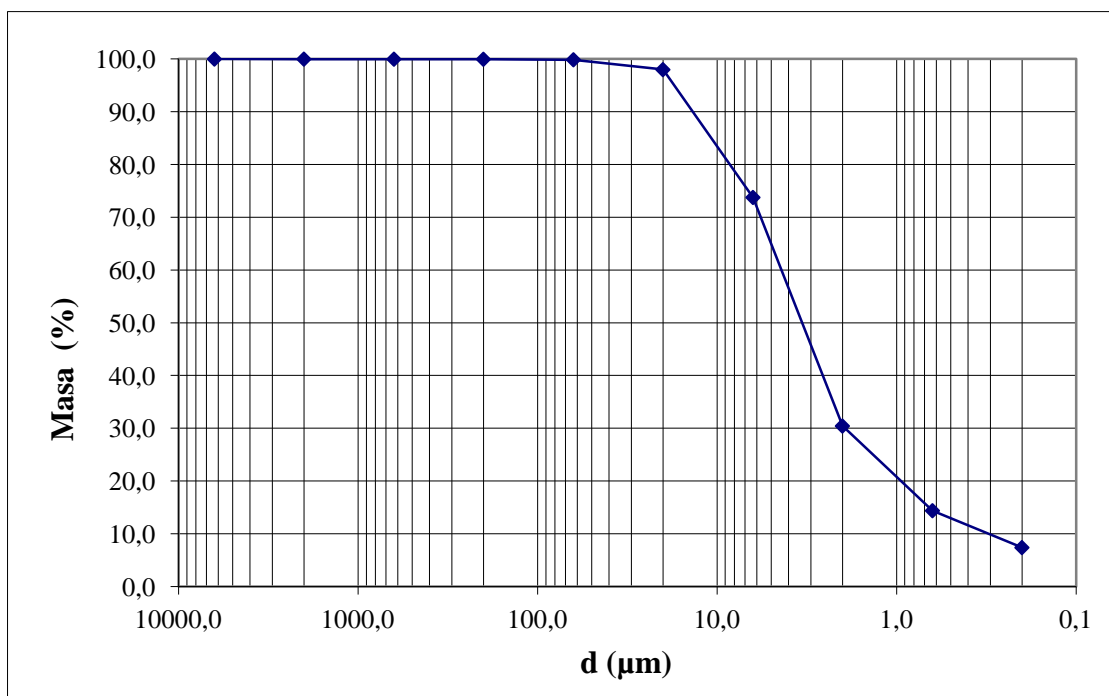


Prilog 6.1. Granulometrijska krivulja.

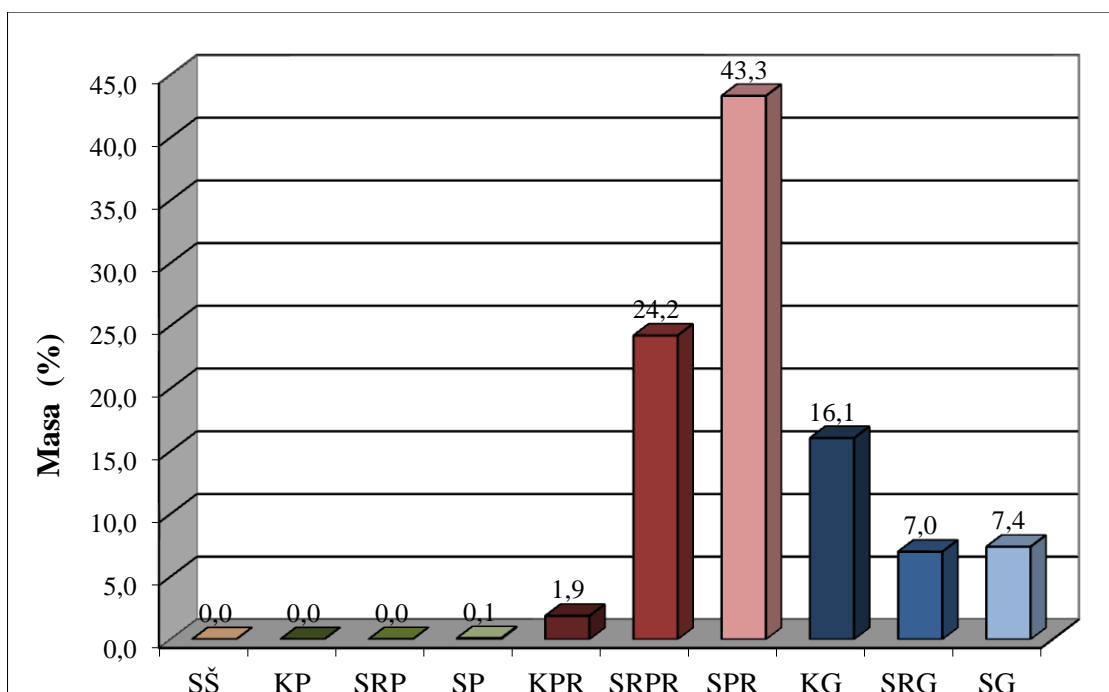


Pirlog 6.2. Histogram granulometrijskih frakcija (Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina).

**PRILOG 7:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16131 (dubina 62,85 – 62,95 m)

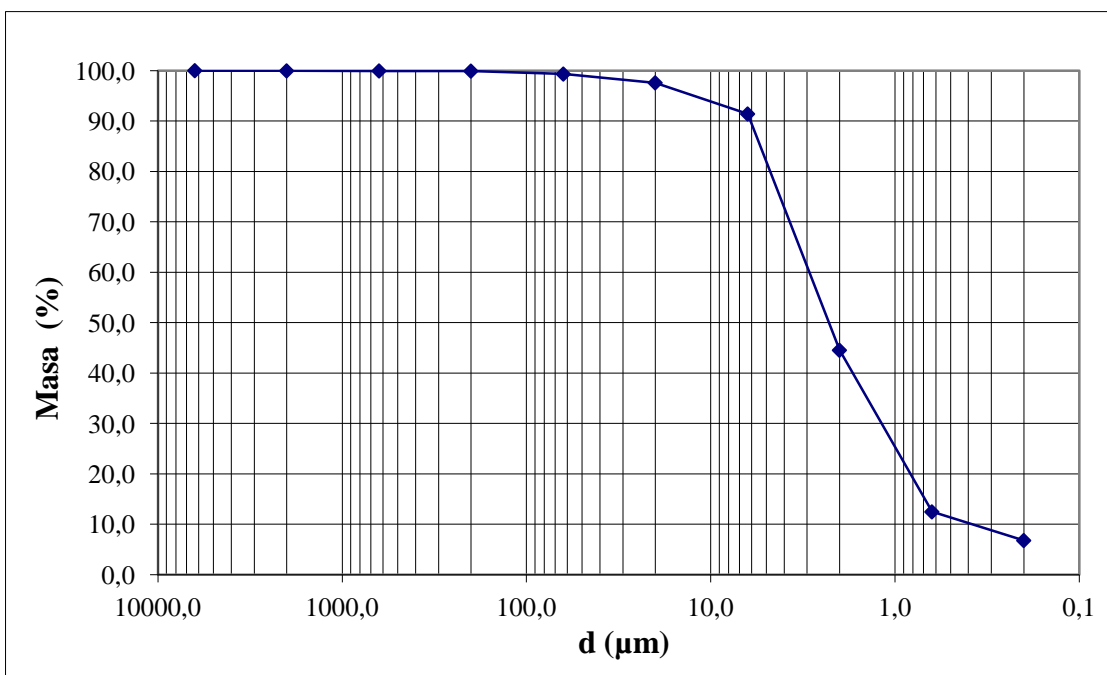


Prilog 7.1. Granulometrijska krivulja.

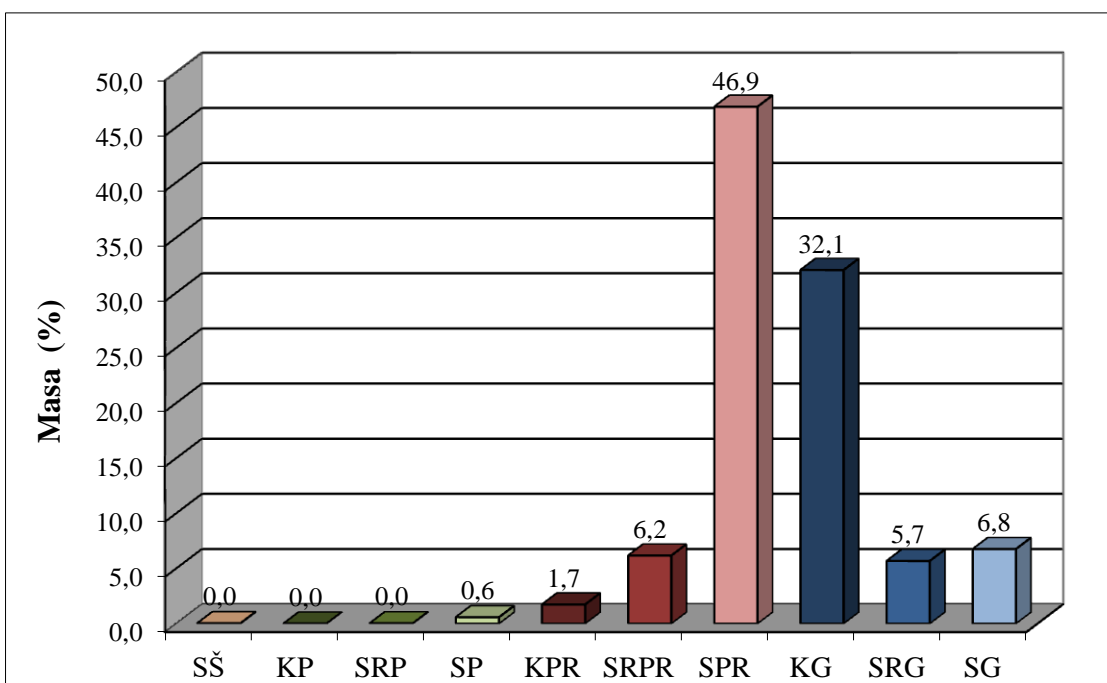


Prilog 7.2. Histogram granulometrijskih frakcija (Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina).

**PRILOG 8:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16132 (dubina 62,40 – 63,50 m)

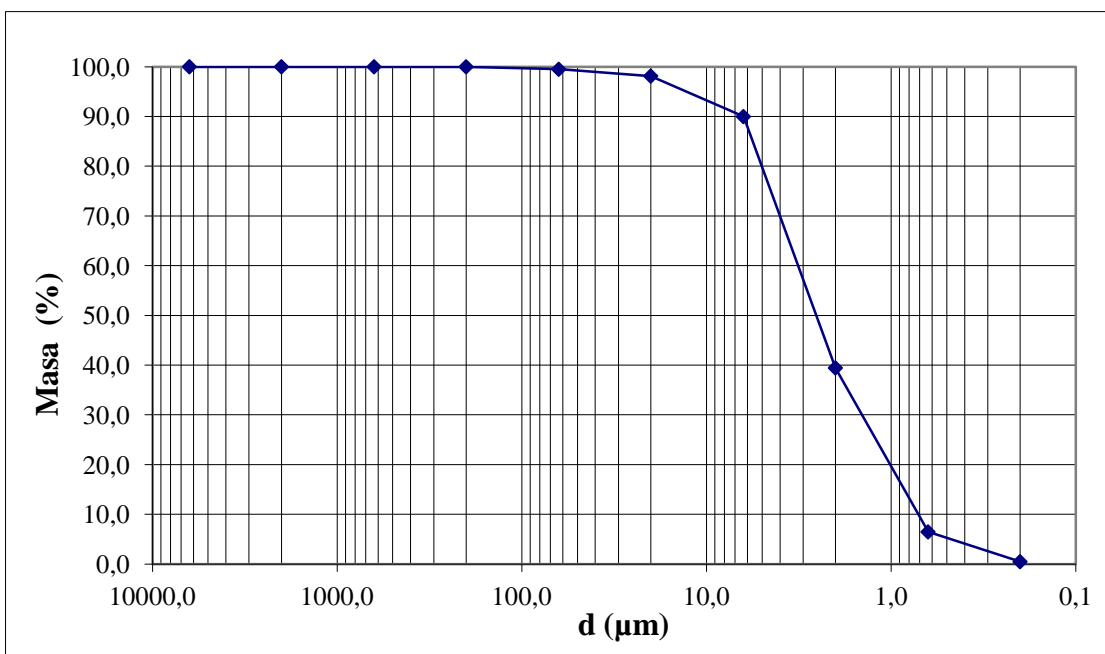


Prilog 8.1. Granulometrijska krivulja.

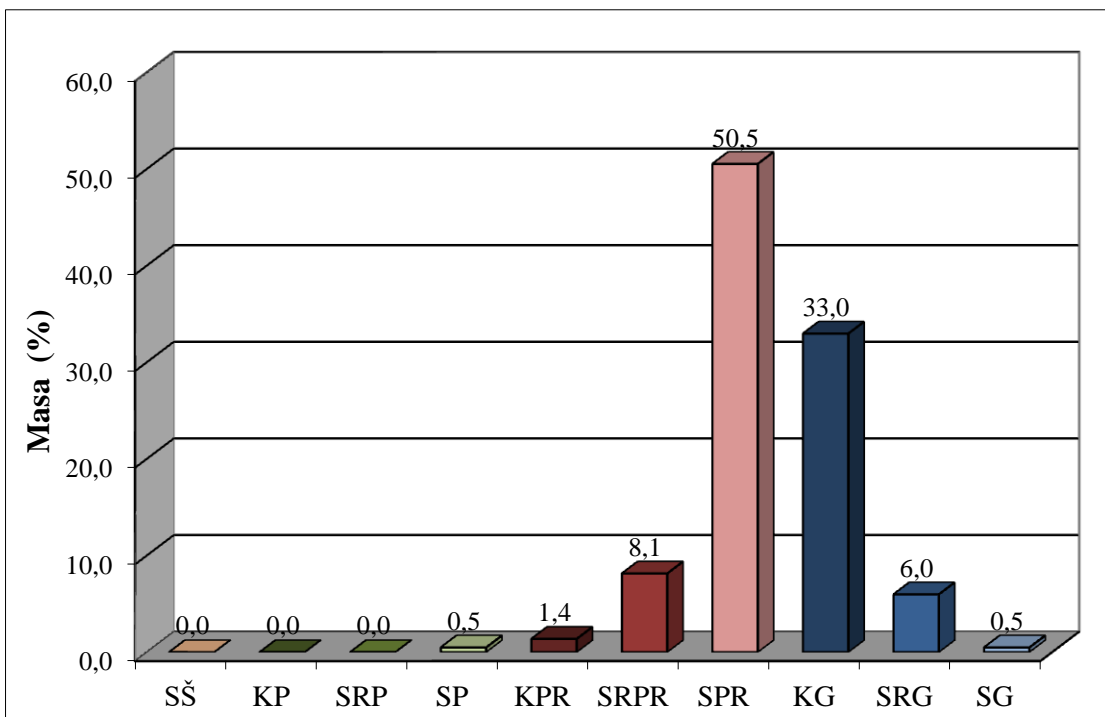


Prilog 8.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina*).

**PRILOG 9:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16133 (dubina 63,47 – 63,50 m)

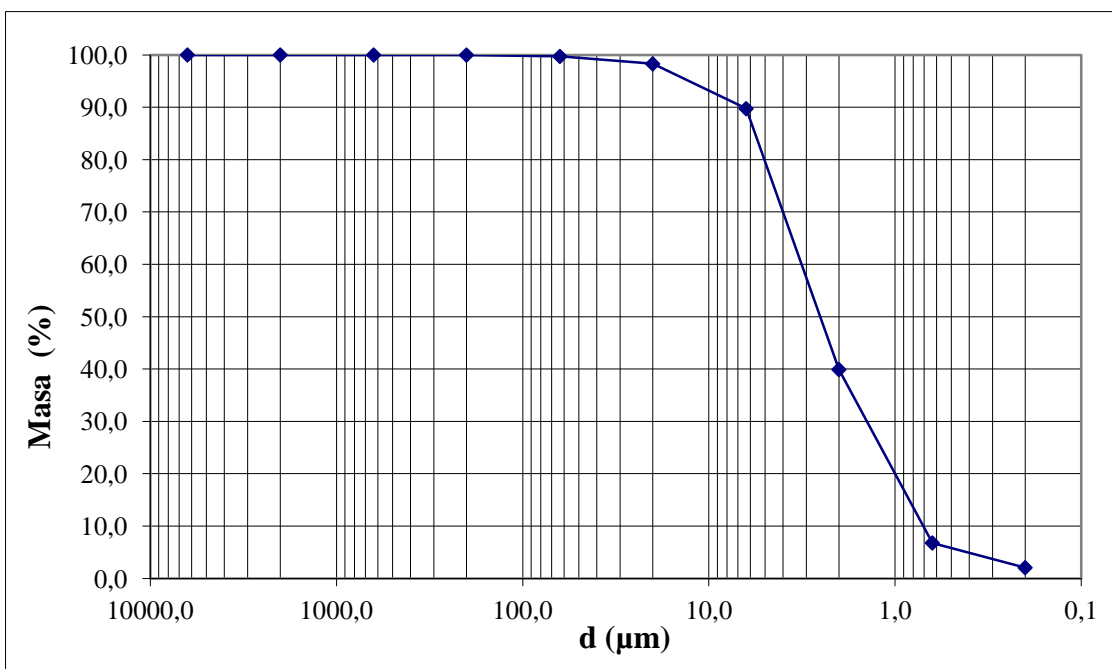


Pirlog 9.1. Granulometrijska krivulja.

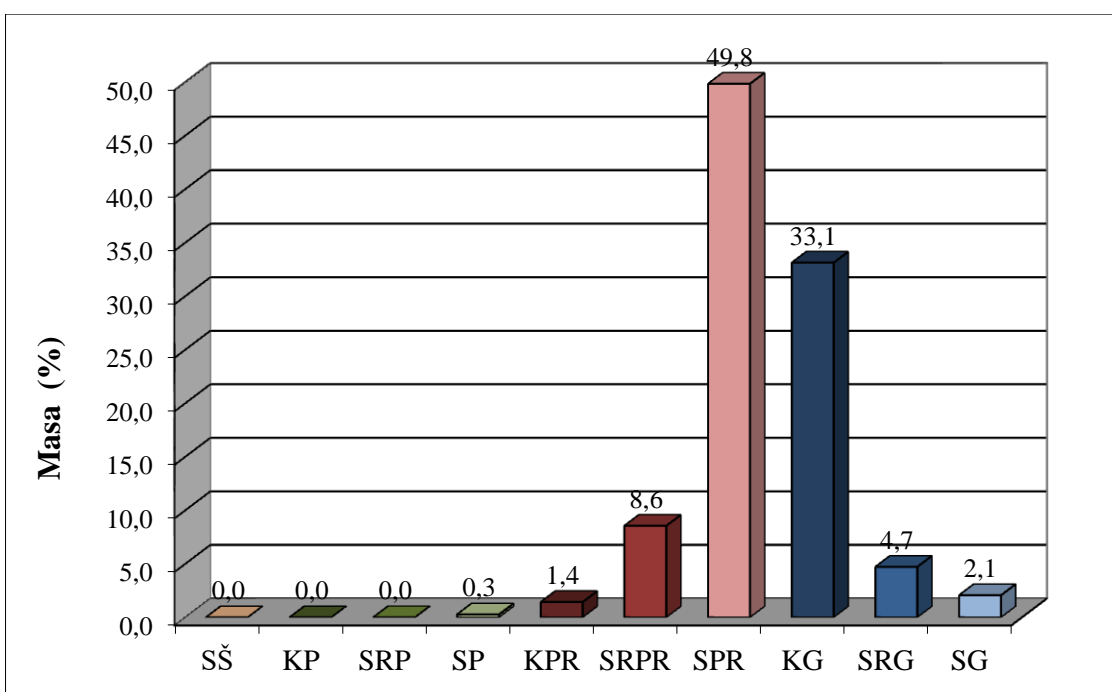


Prilog 9.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina*).

**PRILOG 10:** Granulometrijska krivulja i histogram uzorka 16134 (dubina 63,50 – 63,51 m)



Prilog 10.1. Granulometrijska krivulja.



Prilog 10.2. Histogram granulometrijskih frakcija (*Tumač oznaka: SŠ – sitni šljunak; KP – krupni pijesak; SRP – srednji pijesak; SP – sitni pijesak; KPR – krupni prah; SRPR – srednji prah; SPR – sitni prah; KG – krupna glina; SRG – srednja glina; SG – sitna glina*).

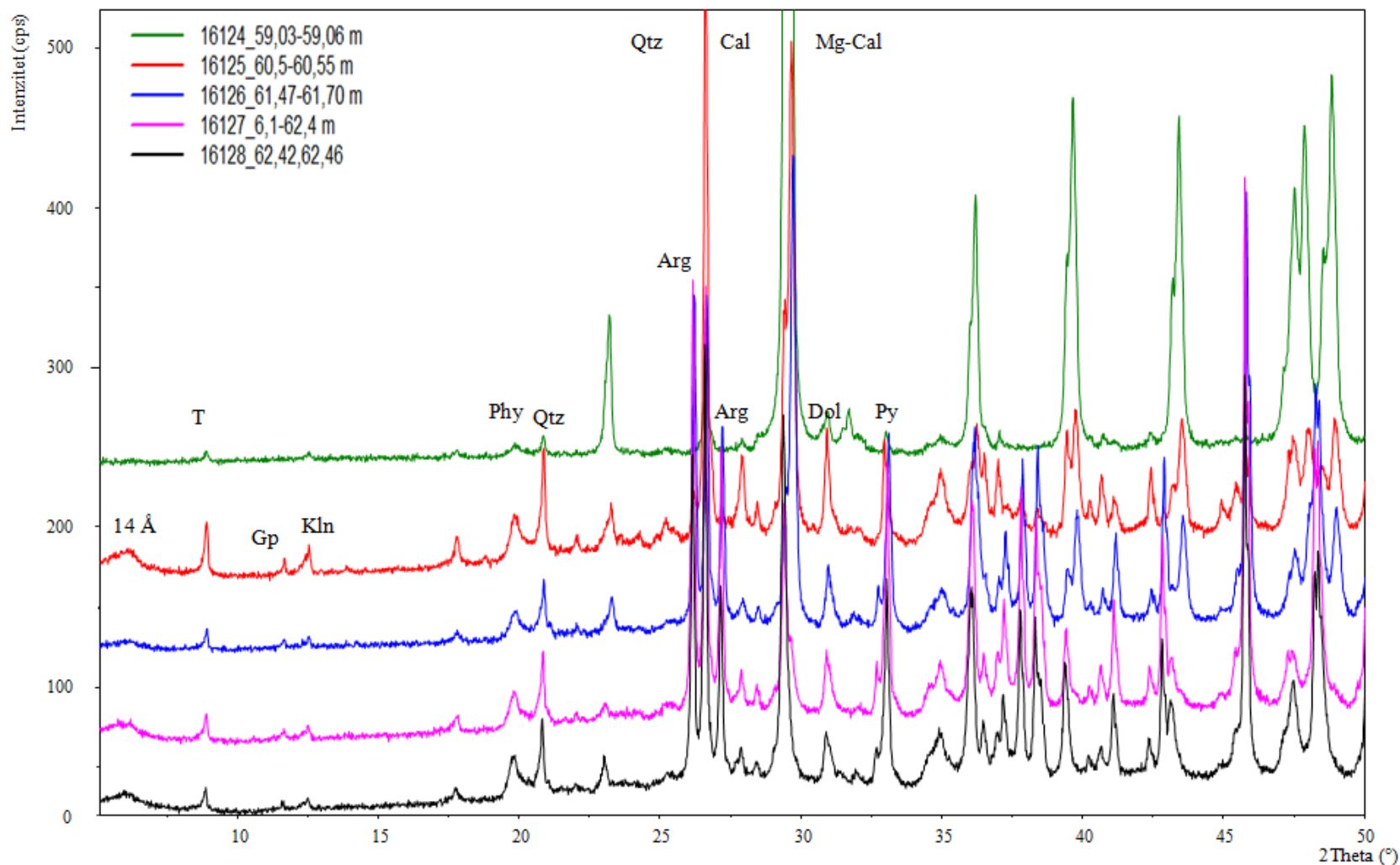
**PRILOG 11:** Rezultati kalcimetrije Scheiblerovom metodom.

*Napomena: Udio kalcita i dolomita određen je u kombinaciji s rezultatima rendgenske difrakcije.*

Uzorak	%CC	pt faktor	Stehiometrijski faktor	ml CO <sub>2</sub>	Odvaga uzorka (mg)	Udio karbonata (%)	Korigirani udio karbonata (%)	Udio anorganskog C (%)	Korigirani udio anorganskog C (%)	Kalcijev karbonat	Dolomit
<b>16124</b>	1,00	1,7668	2,274	136	669	81,68	<b>74,69</b>	9,80	8,96	<b>74,7</b>	<b>0,0</b>
<b>16125</b>	0,90	1,7668	2,265	54	625	34,58	<b>31,62</b>	4,15	3,79	<b>28,5</b>	<b>3,2</b>
<b>16126</b>	0,90	1,7668	2,265	90	602	59,83	<b>54,71</b>	7,18	6,57	<b>49,2</b>	<b>5,5</b>
<b>16127</b>	0,90	1,7668	2,265	86	643	53,52	<b>48,95</b>	6,42	5,87	<b>44,1</b>	<b>4,9</b>
<b>16128</b>	0,90	1,7668	2,265	77	614	50,19	<b>45,89</b>	6,02	5,51	<b>41,3</b>	<b>4,6</b>
<b>16129</b>	0,90	1,7668	2,265	157	1004	62,58	<b>57,23</b>	7,51	6,87	<b>51,5</b>	<b>5,7</b>
<b>16130</b>	0,90	1,7668	2,265	139	774	71,87	<b>65,72</b>	8,62	7,89	<b>59,2</b>	<b>6,6</b>
<b>16131</b>	0,90	1,7668	2,265	112	1009	44,42	<b>40,62</b>	5,33	4,87	<b>36,6</b>	<b>4,1</b>
<b>16132</b>	0,90	1,7668	2,265	127	613	82,91	<b>75,82</b>	9,95	9,10	<b>68,2</b>	<b>7,6</b>
<b>16133</b>	0,90	1,7668	2,265	159	833	76,38	<b>69,85</b>	9,17	8,38	<b>62,9</b>	<b>7,0</b>
<b>16134</b>	0,90	1,7668	2,265	159	865	73,56	<b>67,27</b>	8,83	8,07	<b>60,5</b>	<b>6,7</b>
CaCO <sub>3</sub>	1,00	1,7668	2,274	56	202	111,38	100,00	13,37	12,00	100,0	0,0
CaCO <sub>3</sub>	1,00	1,7668	2,274	57	203	112,81	100,00	13,54	12,00	100,0	0,0
CaCO <sub>3</sub>	1,00	1,7668	2,274	55	212	104,23	100,00	1,5	12,00	100,0	0,0

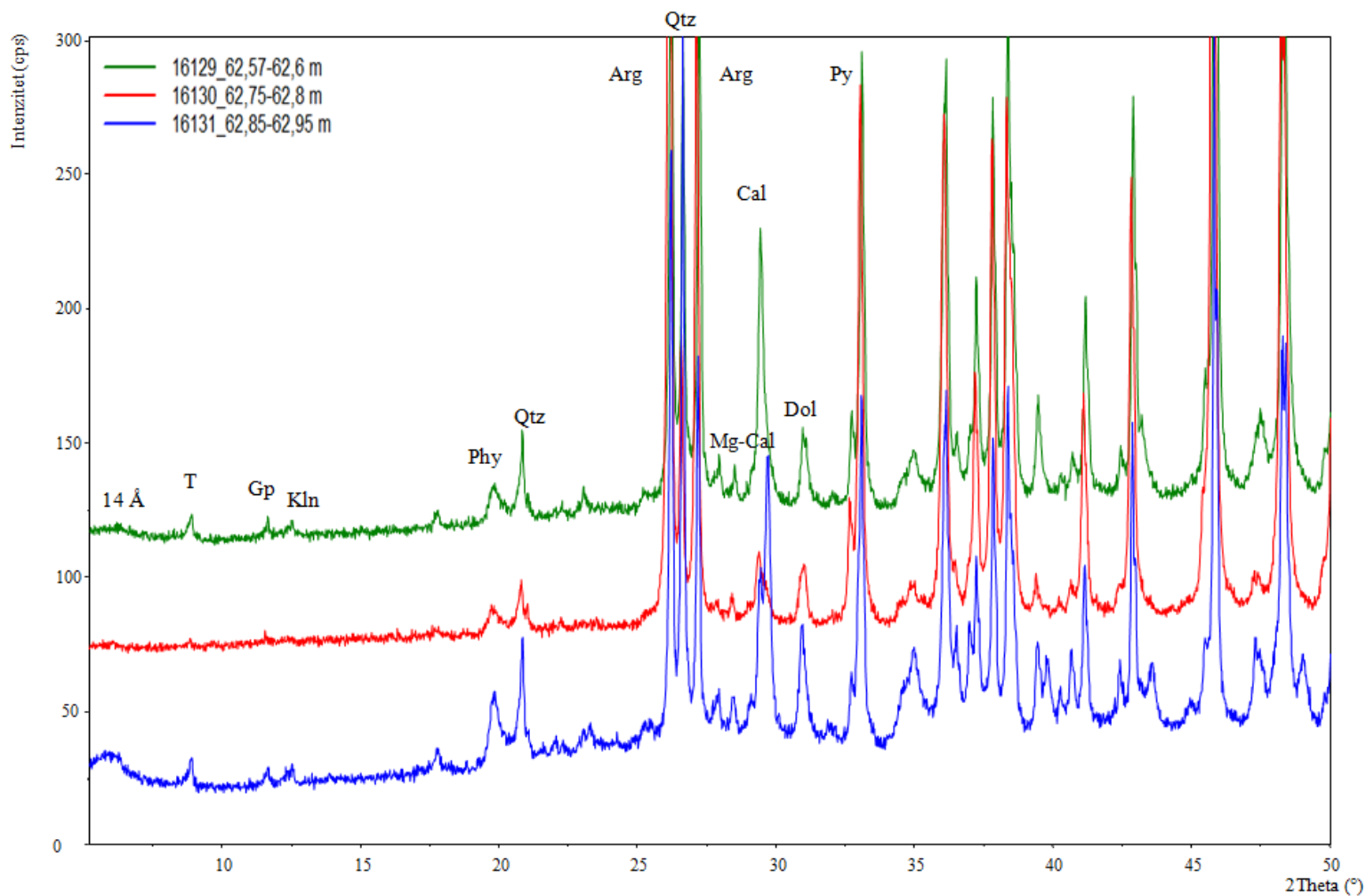
**PRILOG 12:** Difraktogrami globalnih uzoraka 16124-16128.

Tumač oznaka: *T* - tinjčasti minerali, *Phy* – filosilikati, *Qtz* – kvarc, *Arg* – aragonit, *Mg-Cal* – magnezijev kalcit, *Dol* – dolomit, *Py* – pirit, *14Å* – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), *Gp* – gips, *Kln* - kaolinit; Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.



**PRILOG 13:** Difraktogrami globalnih uzoraka 16129-16131.

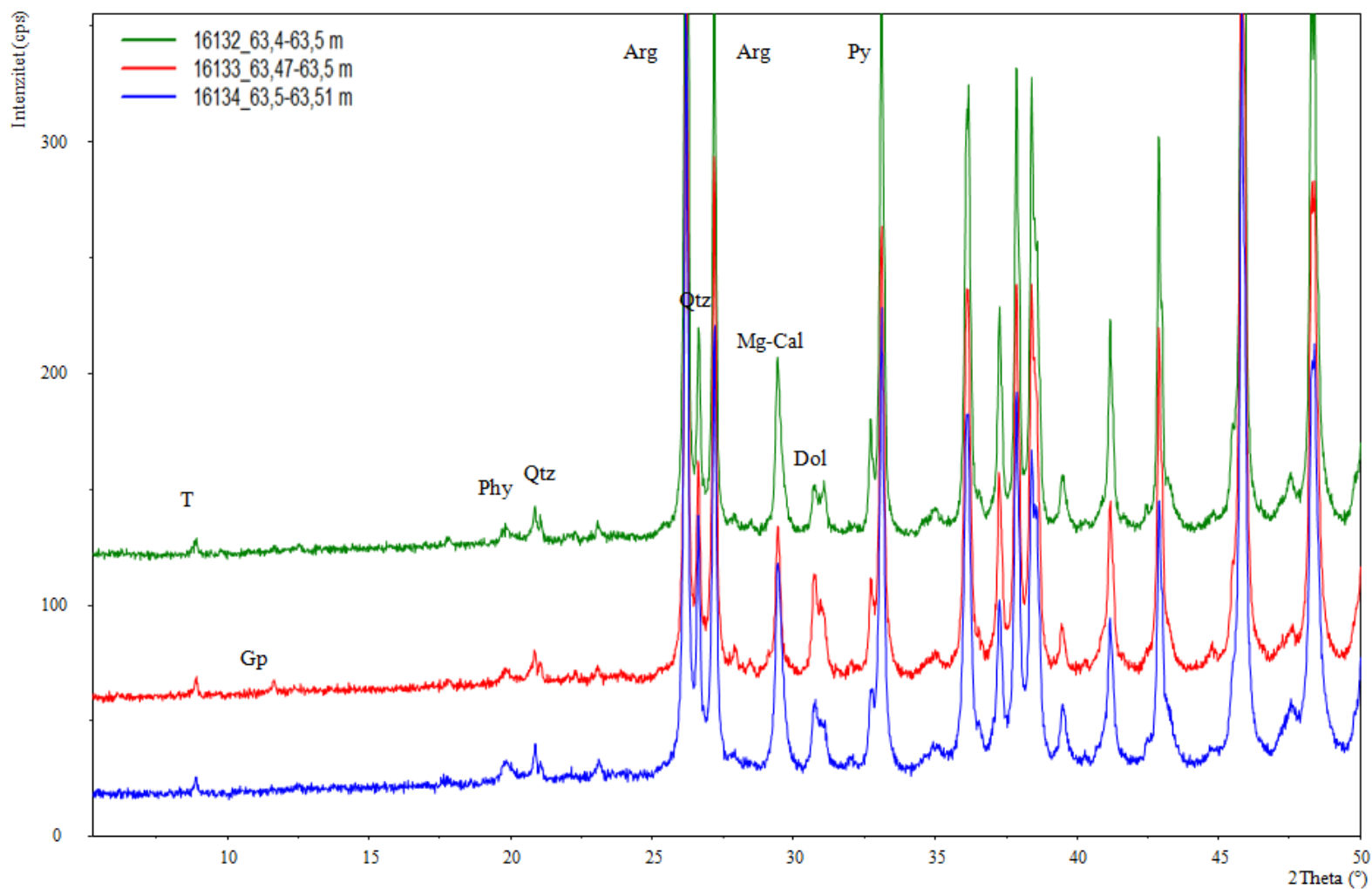
*Tumač oznaka: T - tinjčasti minerali, Phy – filosilikati, Qtz – kvarc, Arg – aragonit, Mg-Cal – magnezijev kalcit, Dol – dolomit, Py – pirit, 14Å – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), Gp – gips, Kln - kaolinit; Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.*





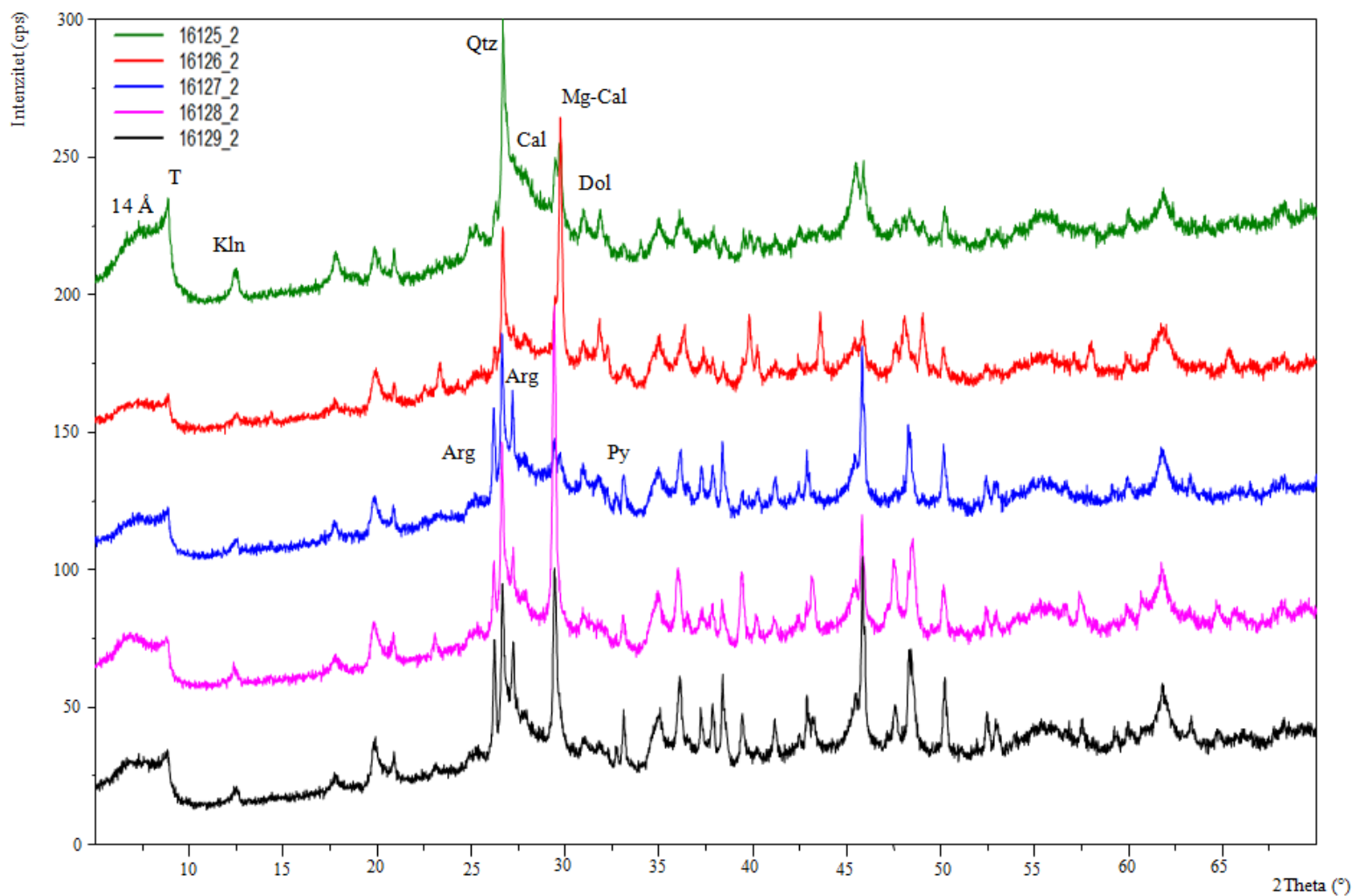
**PRILOG 14:** Difraktogrami globalnih uzoraka 16132-16134.

Tumač oznaka: *T* - tinjčasti minerali, *Phy* – filosilikati, *Qtz* – kvarc, *Arg* – aragonit, *Mg-Cal* – magnezijev kalcit, *Dol* – dolomit, *Py* – pirit, *14Å* – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), *Gp* – gips, *Kln* - kaolinit; Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.



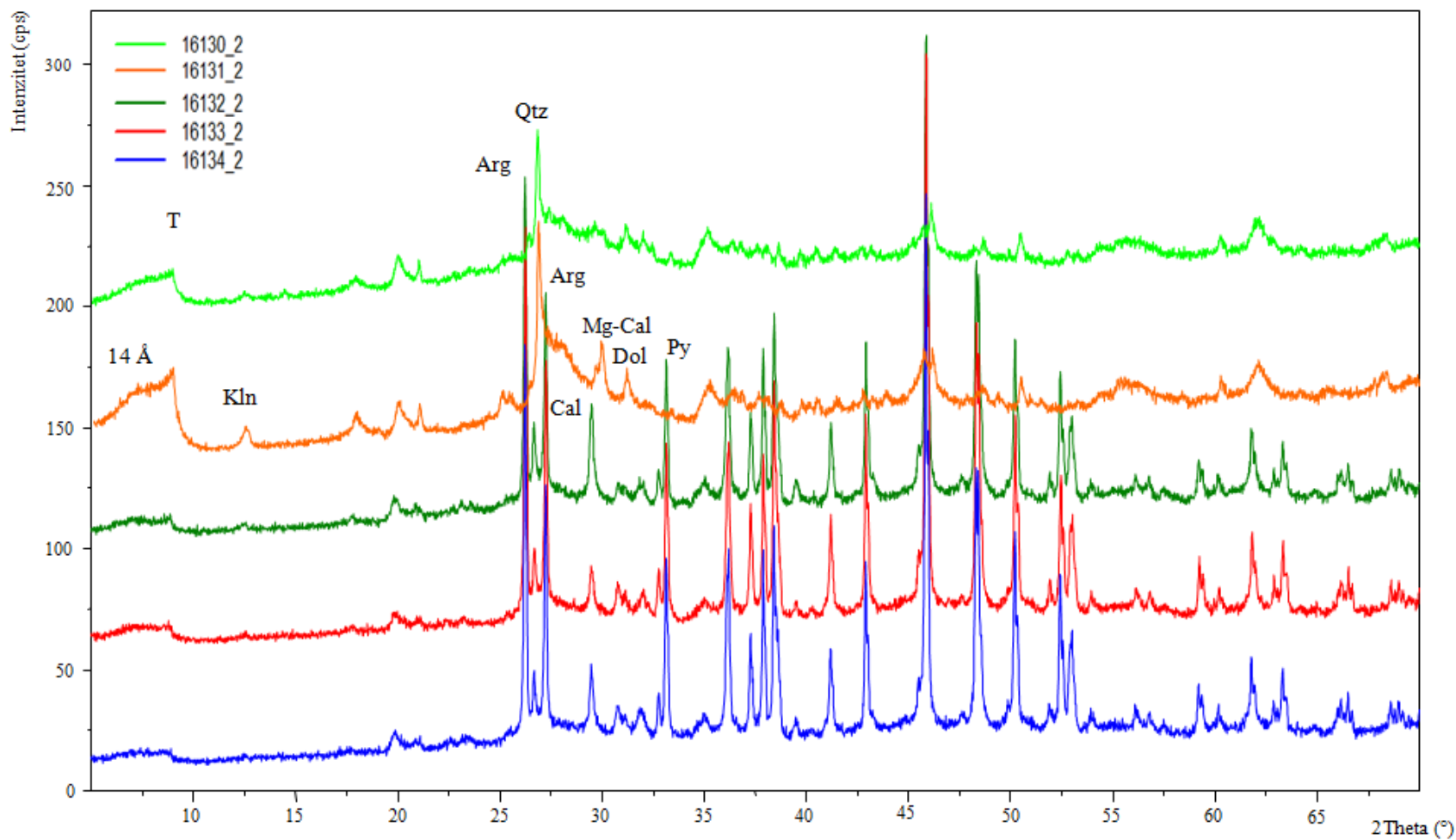
## PRILOG 15: Difraktogrami frakcije <2 μm uzoraka 16125-16129.

Tumač oznaka: *T* - tinjčasti minerali, *Qtz* – kvarc, *Arg* – aragonit, *Mg-Cal* – magnezijev kalcit, *Dol* – dolomit, *Py* – pirit, 14Å – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), *Kln* - kaolinit; Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.



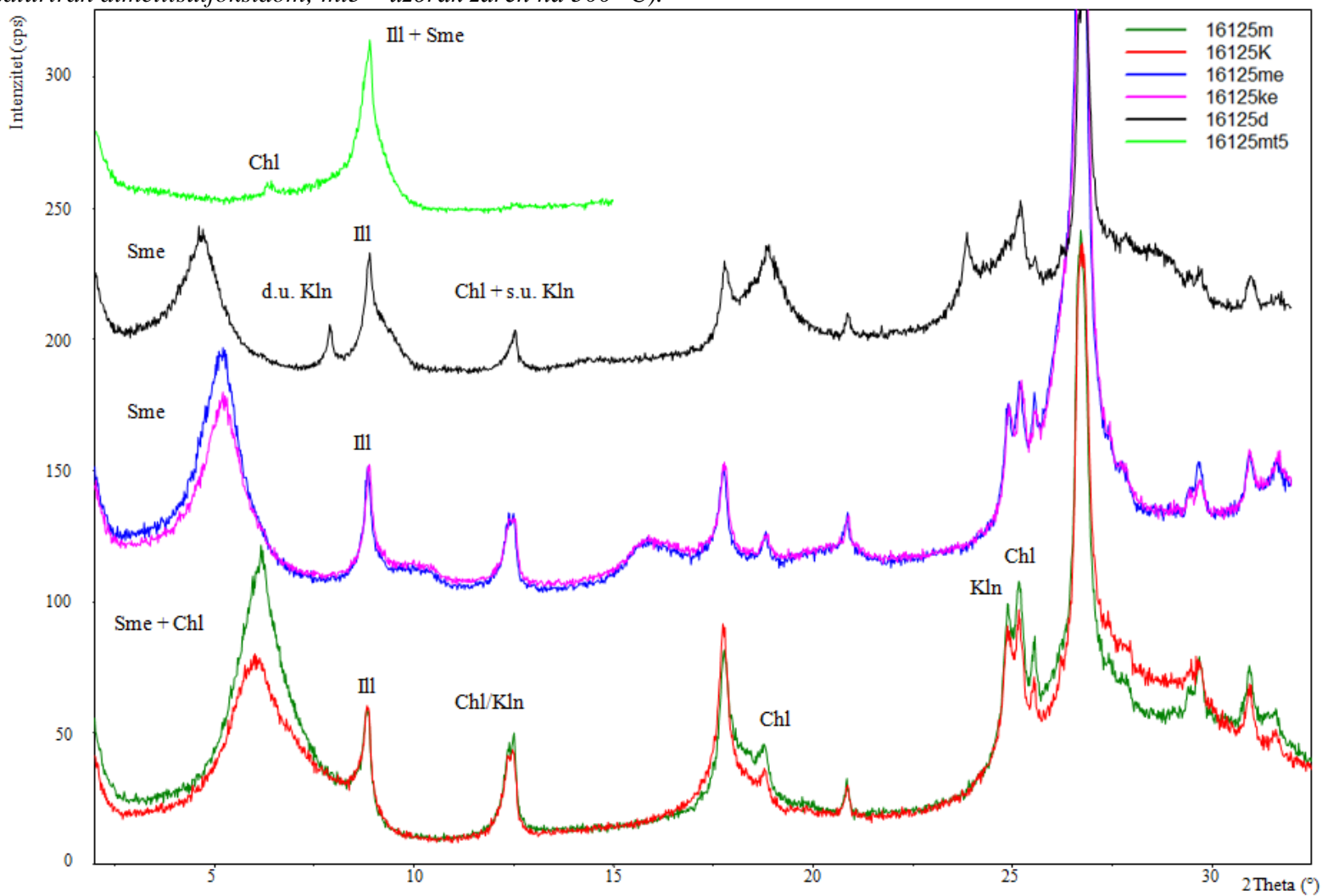
**PRILOG 16:** Difraktogrami frakcije <2 $\mu\text{m}$  uzoraka 16130-16134.

Tumač oznaka: *T* - tinjčasti minerali, *Qtz* – kvarc, *Arg* – aragonit, *Mg-Cal* – magnezijev kalcit, *Dol* – dolomit, *Py* – pirit, 14Å – minerali glina s difrakcijskim maksimumom na 14 Å (smektit, vermikulit, klorit), *Kln* - kaolinit; Napomena: tinjčasti minerali uključuju muskovit, illitični materijal i miješanoslojni illit/smektit.



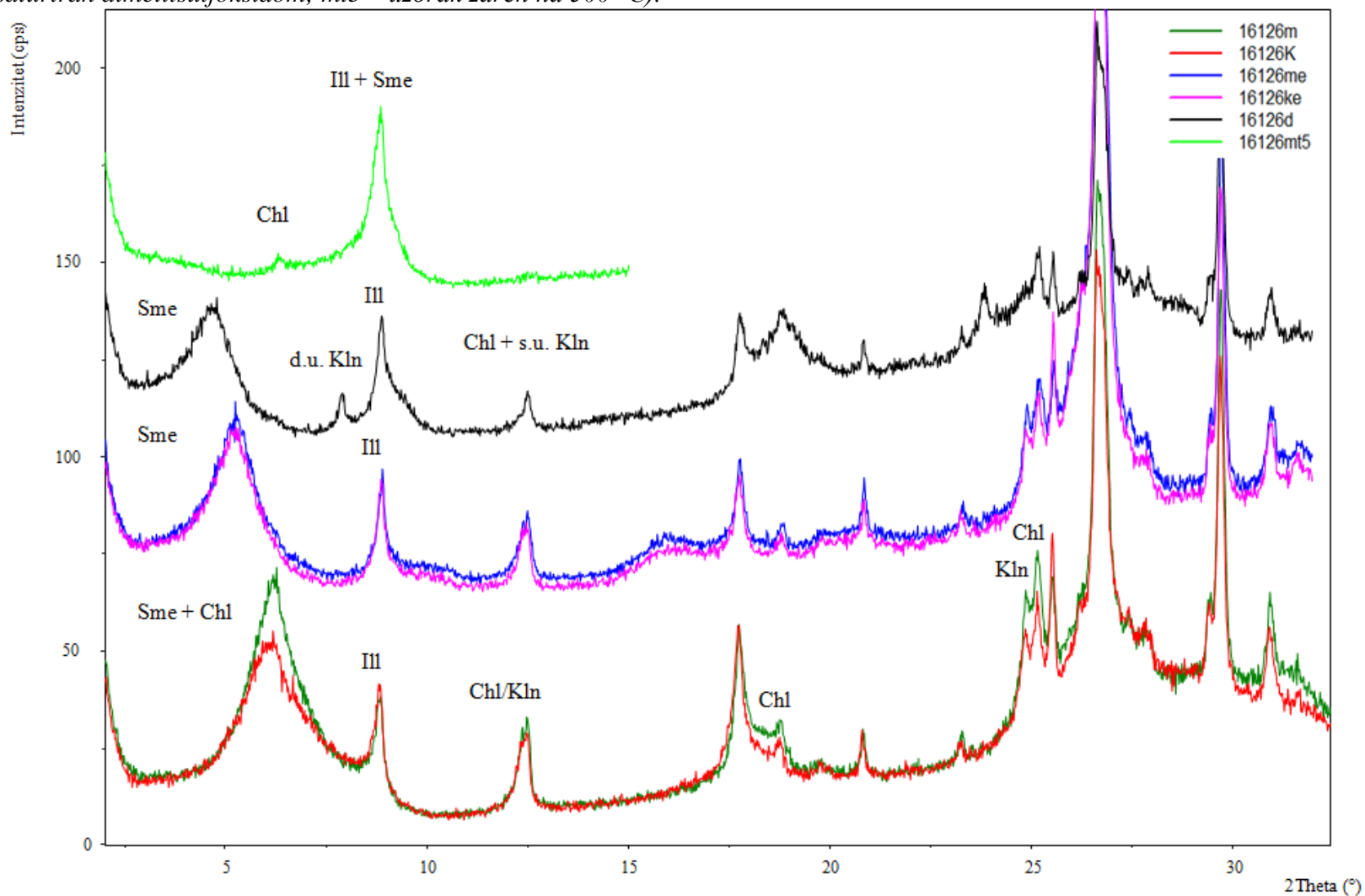
**PRILOG 17:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16125 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



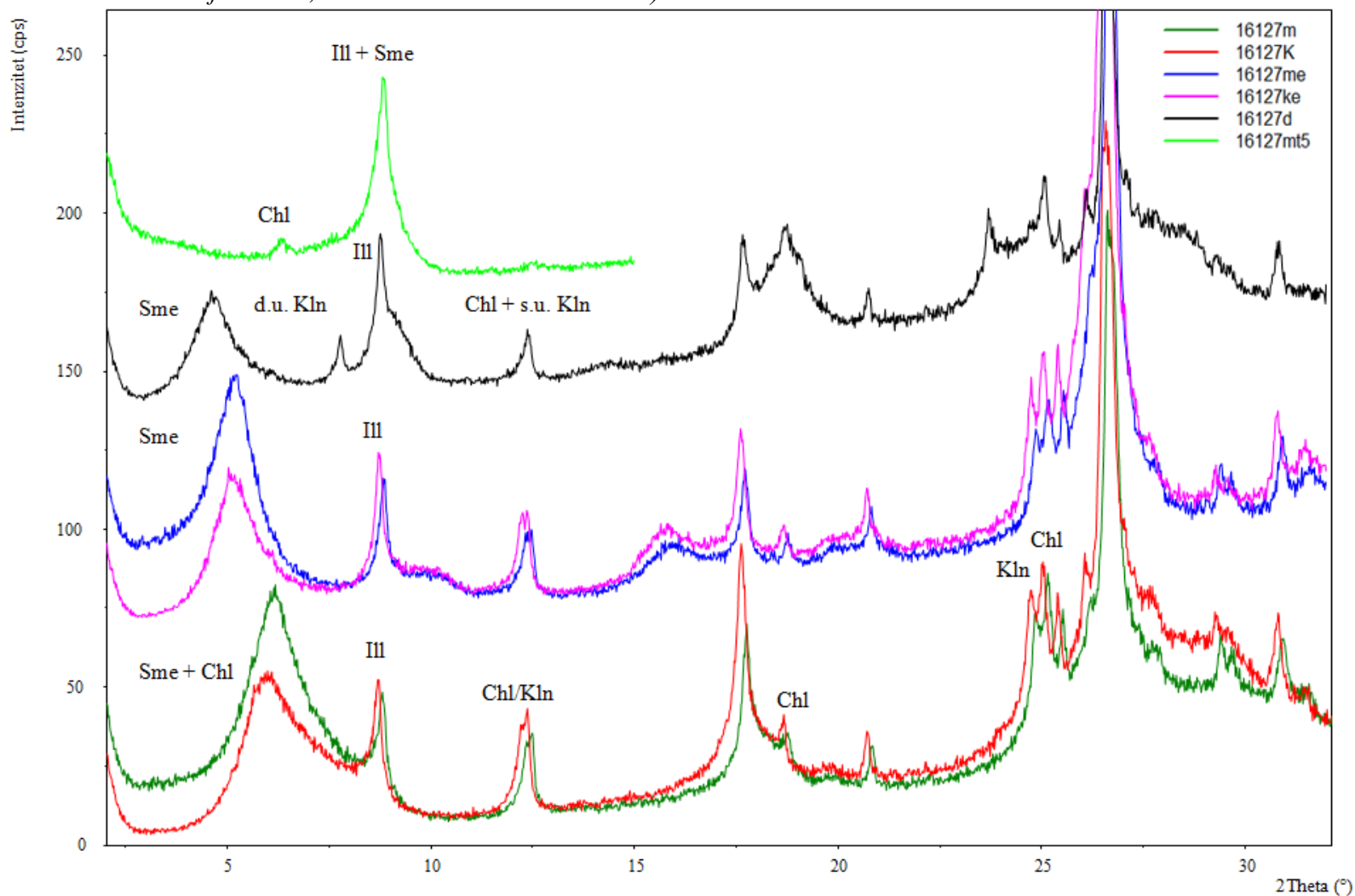
**PRILOG 18:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16126 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



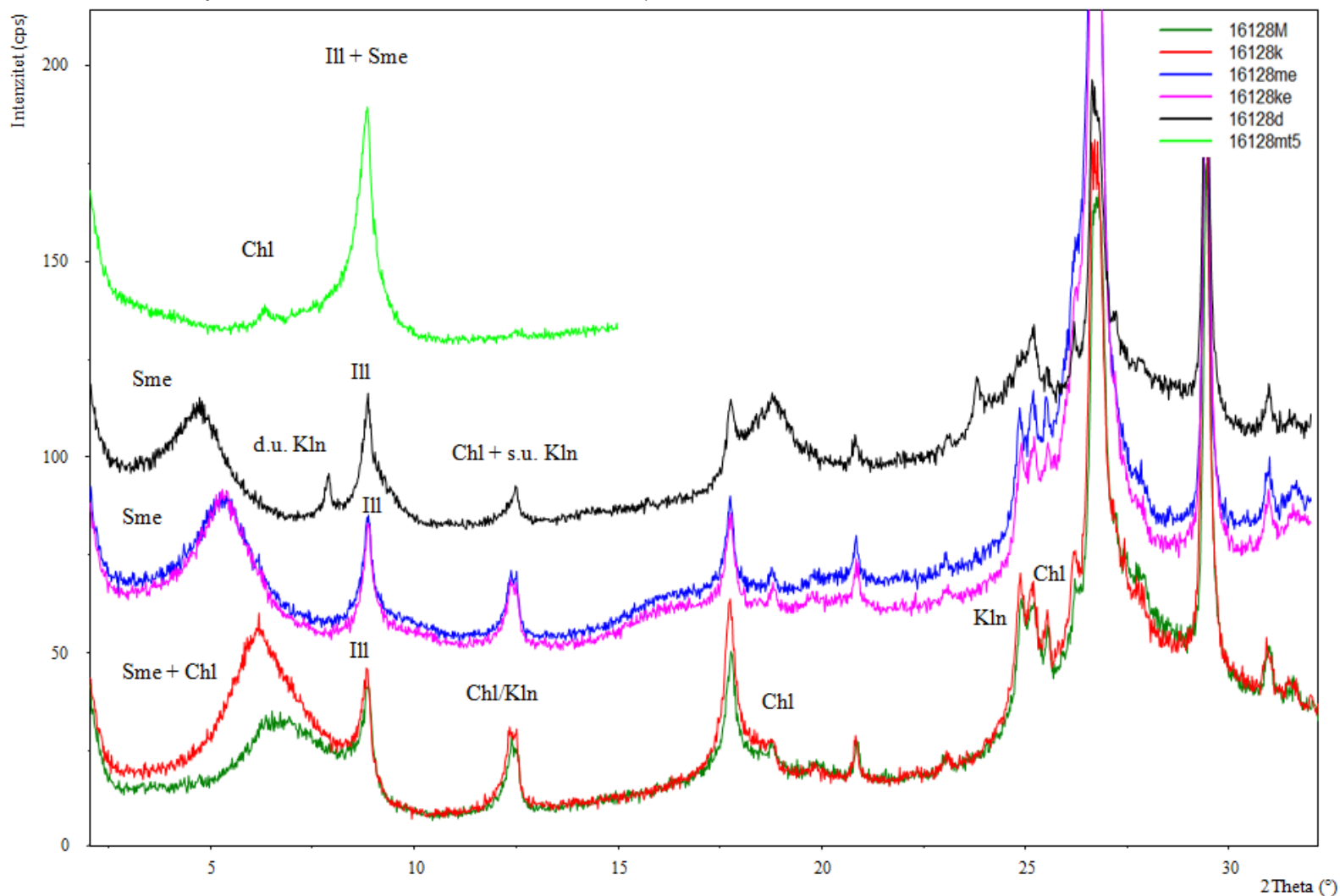
**PRILOG 19:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16127 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* – dobro uređen; *s.u.* – slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



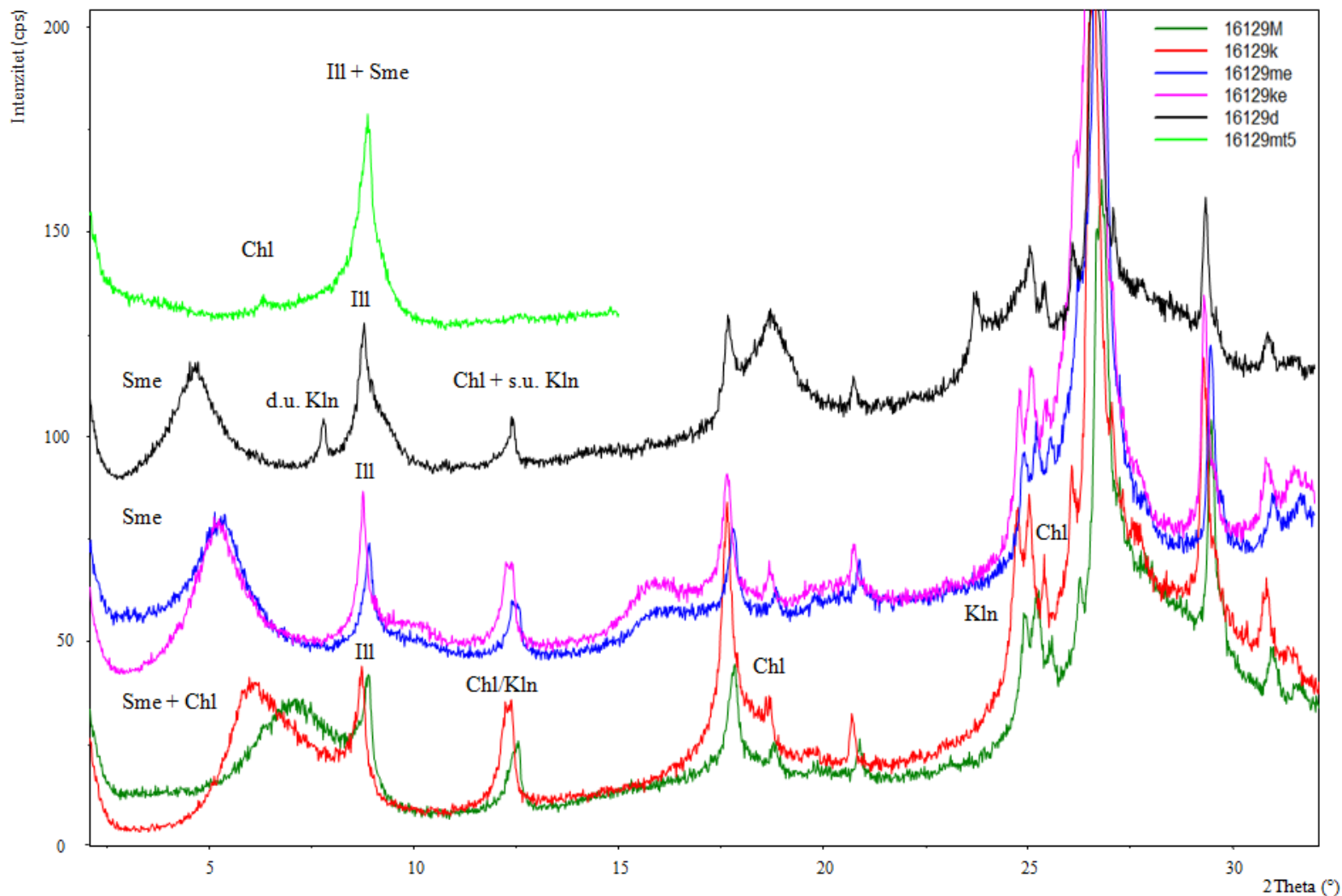
**PRILOG 20:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16128 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



**PRILOG 21:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16129 nakon pojedinih tretmana.

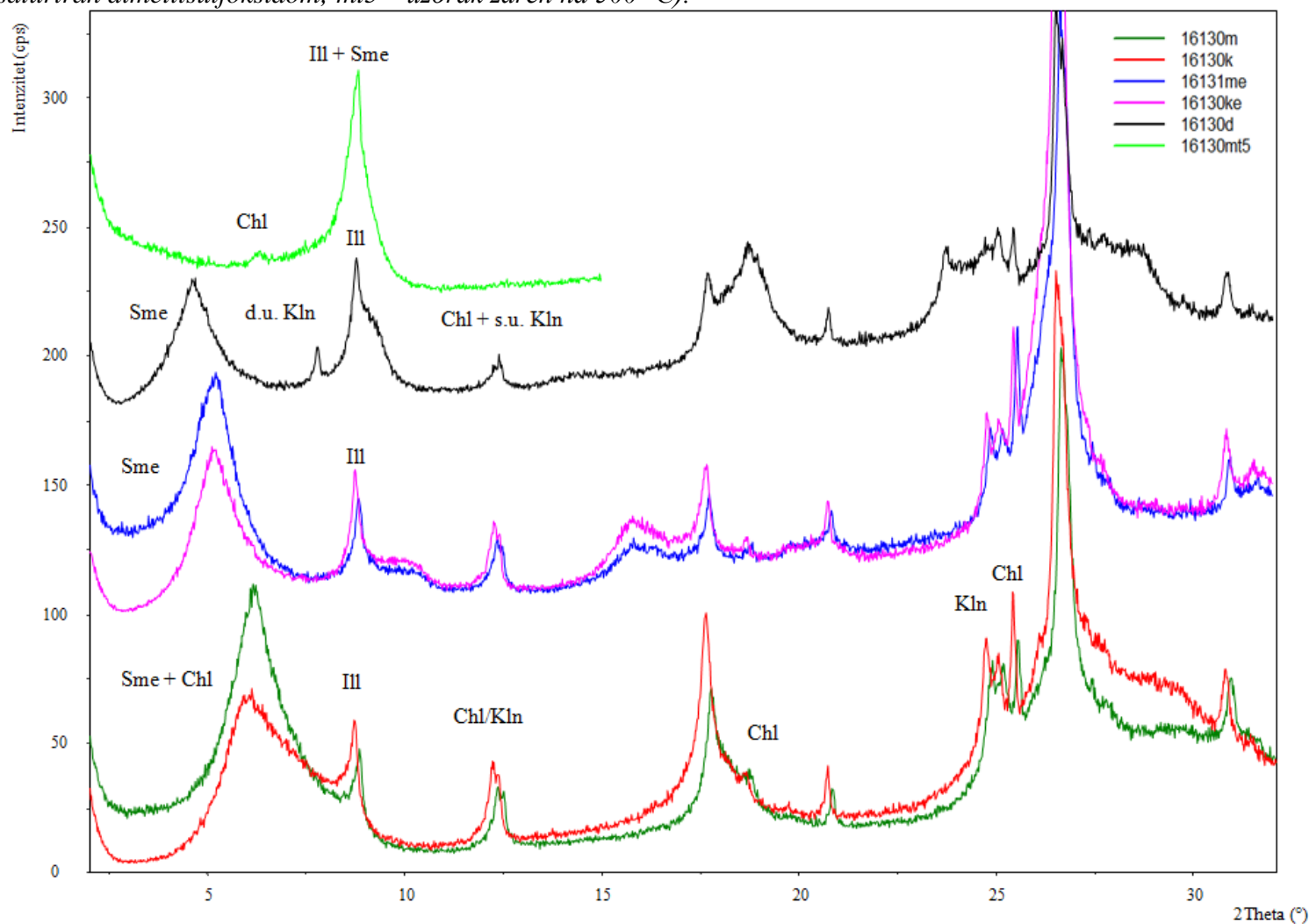
Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).





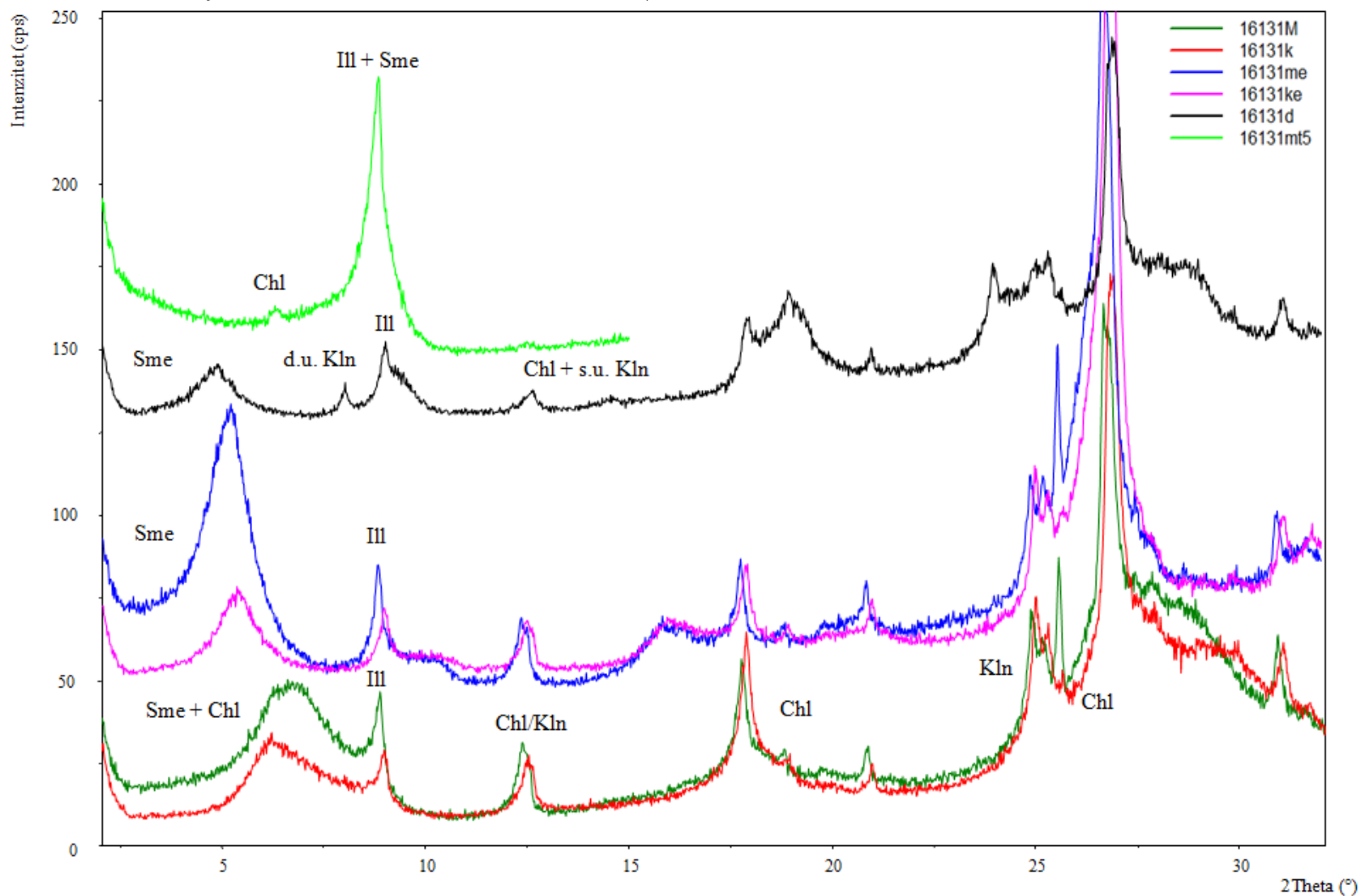
**PRILOG 22:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16130 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



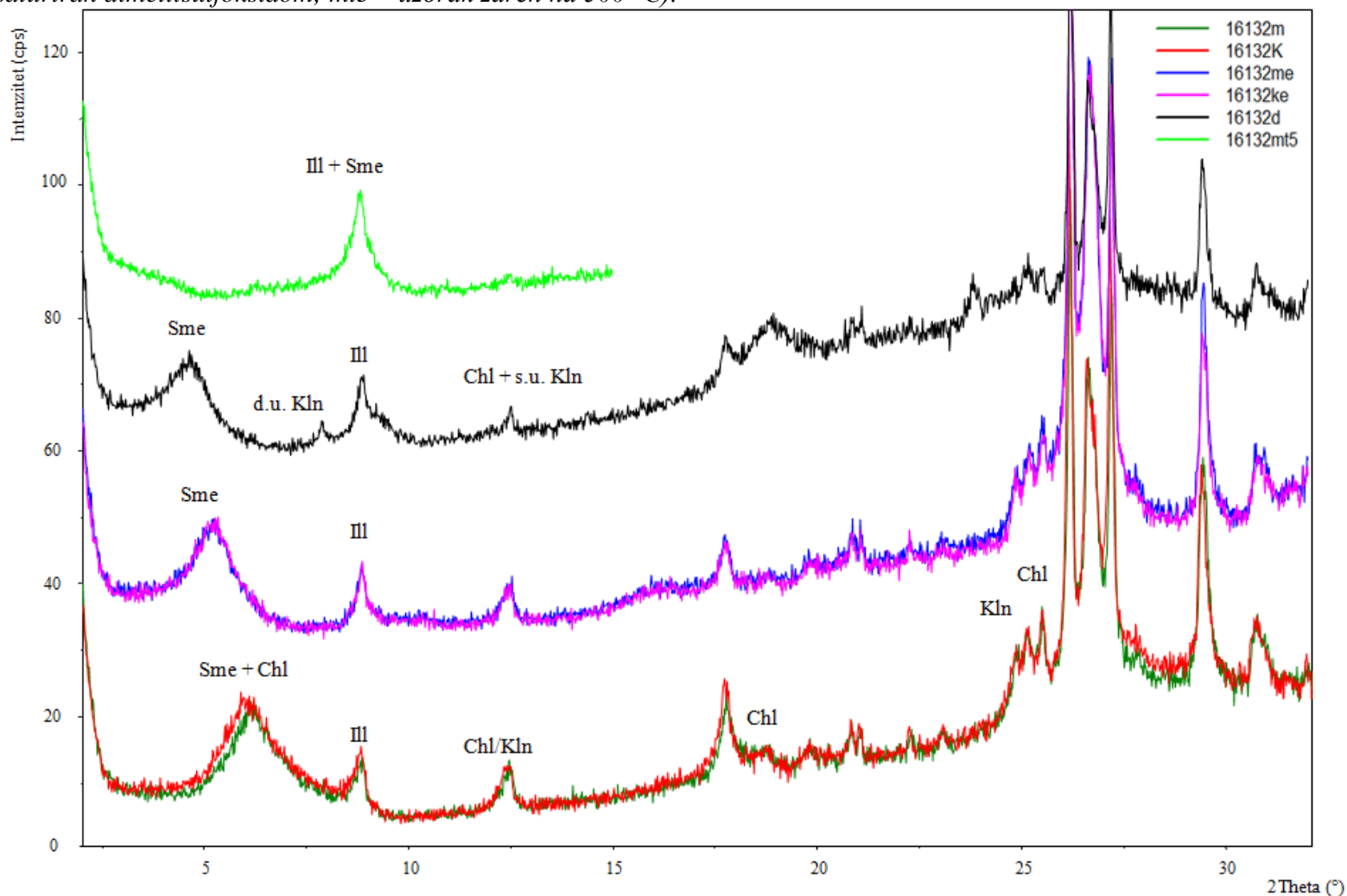
**PRILOG 23:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16131 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



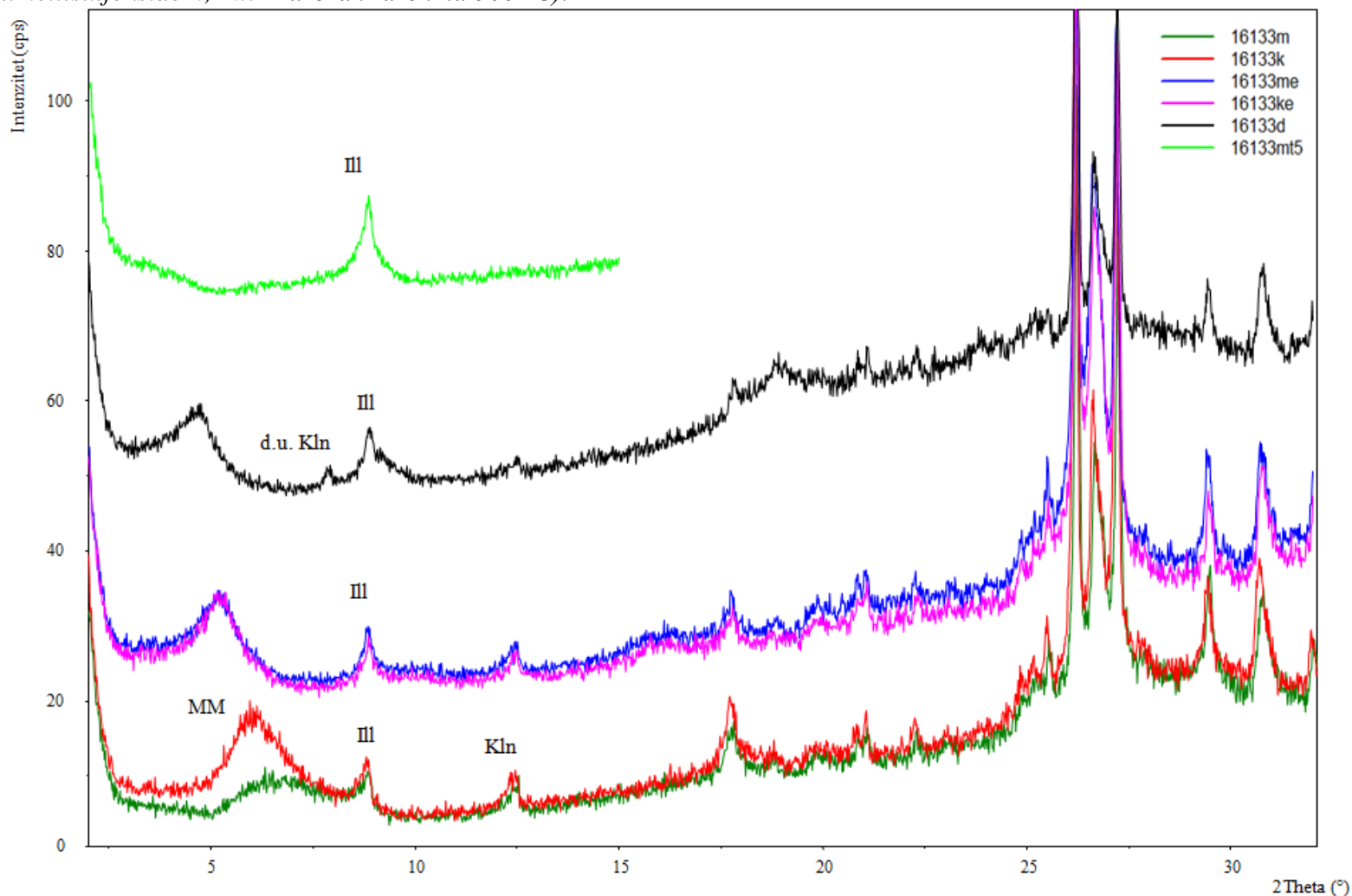
**PRILOG 24:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16132 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: *Chl* – klorit; *Ill* – illit; *Kln* – kaolinit; *Sme* – smektit; *d.u.* –dobro uređen; *s.u.* –slabo uređen; *m* – uzorak saturiran Mg; *k* – uzorak saturiran K; *me* – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; *ke* – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; *d* – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; *mt5* – uzorak žaren na 500 °C).



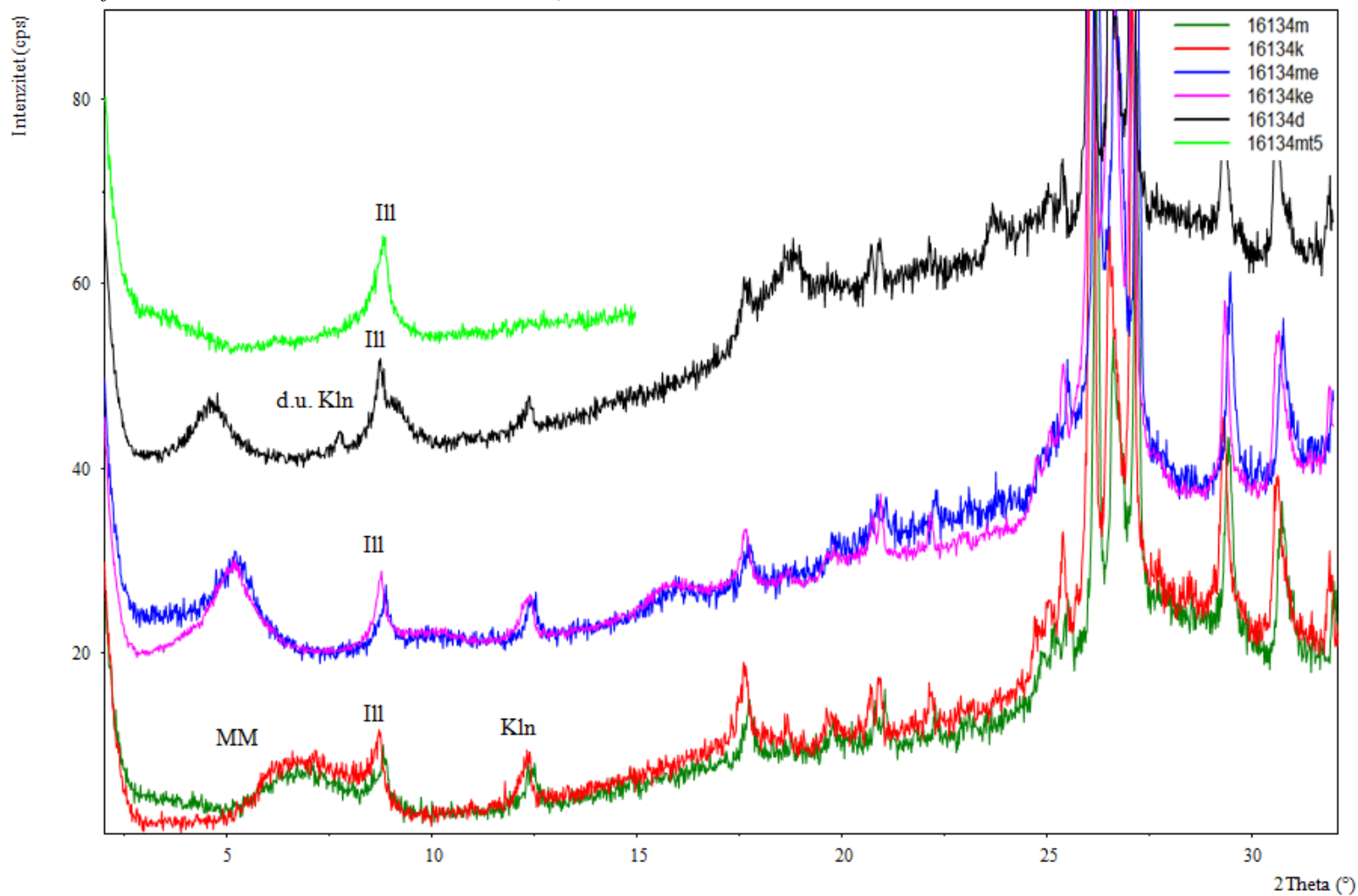
**PRILOG 25:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16133 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: Ill – illit; Kln – kaolinit; MM – miješanoslojni mineral; d.u. – dobro uređen; m – uzorak saturiran Mg; k – uzorak saturiran K; me – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; ke – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; d – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; mt5 – uzorak žaren na 500 °C).



**PRILOG 26:** Difraktogrami teksturnih preparata uzorka 16134 nakon pojedinih tretmana.

Tumač oznaka: Ill – illit; Kln – kaolinit; MM – miješanoslojni mineral; d.u. – dobro uređen; m – uzorak saturiran Mg; k – uzorak saturiran K; me – uzorak saturiran Mg i etilen-glikolom; ke – uzorak saturiran K i etilen-glikolom; d – uzorak saturiran dimetilsulfoksidom; mt5 – uzorak žaren na 500 °C).



**PRILOG 27:** Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene metodom Ag tiourea.

Lab. br. uzorka	m (g)	n (mmol)	c (Ag) (mg/l)	CEC (meq/100g)	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	Interval pouzdanosti
16125-1	1,0000	0,57	12,320	57,11	50,17	6,10	8,45
16125-2	1,0001	0,46	9,853	45,67			
16125-3	1,0001	0,48	10,300	47,74			
16126-1	0,9994	0,36	7,779	36,08	40,41	7,40	10,25
16126-2	0,9991	0,49	10,550	48,95			
16126-3	1,0009	0,36	7,816	36,20			
16127-1	0,9990	0,40	8,574	39,78	40,45	0,76	0,86
16127-2	0,9992	0,41	8,899	41,28			
16127-3	0,9998	0,40	8,690	40,29			
16128-1	0,9999	0,43	9,283	43,03	43,20	1,49	1,69
16128-2	0,9993	0,45	9,653	44,78			
16128-3	0,9999	0,42	9,018	41,81			
16129-1	0,9991	0,36	7,738	35,90	35,98	0,13	0,15
16129-2	0,9999	0,36	7,747	35,91			
16129-3	0,9999	0,36	7,795	36,14			
16130-1	1,0002	0,24	5,121	23,73	23,95	0,27	0,30
16130-2	1,0006	0,24	5,235	24,25			
16130-3	1,0009	0,24	5,154	23,87			
16131-1	1,0004	0,37	8,057	37,33	37,09	0,24	0,27
16131-2	1,0003	0,37	7,952	36,85			
16131-3	1,0007	0,37	8,005	37,08			
16132	2,0008	0,27	5,821	13,49	-	-	-
16133	2,0002	0,27	5,817	13,48	-	-	-
16134	0,9155	0,21	4,548	23,03	-	-	-

**PRILOG 28:** Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene metodom Cu-trien.

Lab. br. uzorka	m (g)	A	c (Cu) (mol/l)	n (mol)	CEC (mmol/100g)	CEC (meq/100g)	Srednja vrijednost	Standardna devijacija	Interval pouzdanosti
16125-1	0,0997	0,280	0,00172	1,38E-05	13,86	27,72	23,94	3,32	4,16
16125-2	0,1007	0,288	0,00177	1,14E-05	11,28	22,56			
16125-3	0,0998	0,290	0,00179	1,07E-05	10,76	21,53			
16126-1	0,0996	0,295	0,00182	9,2E-06	9,24	18,48	16,56	1,88	2,35
16126-2	0,1005	0,298	0,00183	8,28E-06	8,24	16,48			
16126-3	0,0999	0,301	0,00185	7,36E-06	7,36	14,73			
16127-1	0,0997	0,141	0,00081	9,56E-06	9,59	19,19	20,28	8,68	10,87
16127-2	0,1004	0,153	0,00088	6,12E-06	6,10	12,20			
16127-3	0,1000	0,123	0,00071	1,47E-05	14,73	29,45			
16128-1	0,0994	0,146	0,00084	8,13E-06	8,18	16,36	15,60	1,36	1,70
16128-2	0,0995	0,150	0,00086	6,98E-06	7,02	14,04			
16128-3	0,0991	0,146	0,00084	8,13E-06	8,20	16,41			
16129-1	0,0997	0,154	0,00081	9,55E-06	9,58	19,16	10,73	7,30	9,15
16129-2	0,0999	0,178	0,00094	3,25E-06	3,25	6,50			
16129-3	0,0997	0,178	0,00094	3,25E-06	3,26	6,52			
16130-1	0,0995	0,180	0,00095	2,72E-06	2,74	5,47	5,28	0,31	0,39
16130-2	0,1001	0,180	0,00095	2,72E-06	2,72	5,44			
16130-3	0,1001	0,181	0,00095	2,46E-06	2,46	4,92			
16131-1	0,0992	0,146	0,00091	4,61E-06	4,65	9,30	9,28	1,87	2,34
16131-2	0,0994	0,149	0,00093	3,68E-06	3,70	7,40			
16131-3	0,0996	0,143	0,00089	5,54E-06	5,57	11,13			
16132-1	0,0997	0,175	0,00109	-4,4E-06	-4,42	-8,84	-4,27	4,15	5,20
16132-2	0,0998	0,162	0,00101	-3,6E-07	-0,36	-0,73			
16132-3	0,0994	0,166	0,00103	-1,6E-06	-1,62	-3,23			
16133-1	0,1005	0,158	0,00105	-2,5E-06	-2,46	-4,92	4,36	8,06	10,10
16133-2	0,1000	0,136	0,00090	4,84E-06	4,84	9,67			
16133-3	0,1001	0,138	0,00092	4,17E-06	4,17	8,33			
16134-1	0,0993	0,142	0,00094	2,84E-06	2,86	5,73	-0,07	5,19	6,51
16134-2	0,0994	0,157	0,00104	-2,1E-06	-2,15	-4,30			
16134-3	0,0996	0,153	0,00102	-8,1E-07	-0,81	-1,63			

**PRILOG 29:** Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene pomoću ion-selektivne amonijeve elektrode.

1. Mjerenje	Lab. br. uzorka	c (mg/l)	c (mol/l)	m (mg)	CEC (meq/100g)
	<b>16125</b>	0,192	1,0643E-05	96,1	<b>5,54E-04</b>
	<b>16126</b>	0,405	2,24501E-05	96,1	<b>1,17E-03</b>
	<b>16127</b>	0,104	5,76497E-06	103,4	<b>2,79E-04</b>
	<b>16128</b>	0,124	6,87361E-06	97,0	<b>3,54E-04</b>
	<b>16129</b>	0,168	9,31264E-06	94,3	<b>4,94E-04</b>
	<b>16130</b>	0,084	4,65632E-06	99,8	<b>2,33E-04</b>
	<b>16131</b>	0,103	5,70953E-06	97,6	<b>2,92E-04</b>
	<b>16132</b>	0,076	4,21286E-06	102,4	<b>2,06E-04</b>
	<b>16133</b>	0,153	8,48115E-06	98,7	<b>4,30E-04</b>
	<b>16134</b>	0,084	4,65632E-06	100,4	<b>2,32E-04</b>
2. Mjerenje	<b>16125</b>	0,086	4,76718E-06	100,5	<b>2,37E-04</b>
	<b>16126</b>	0,097	5,37694E-06	100,9	<b>2,66E-04</b>
	<b>16127</b>	0,073	4,04656E-06	99,8	<b>2,03E-04</b>
	<b>16128</b>	0,096	5,32151E-06	100,9	<b>2,64E-04</b>
	<b>16129</b>	0,152	8,42572E-06	100,4	<b>4,20E-04</b>
	<b>16130</b>	0,063	3,49224E-06	99,7	<b>1,75E-04</b>
	<b>16131</b>	0,053	2,93792E-06	99,7	<b>1,47E-04</b>
	<b>16132</b>	0,093	5,15521E-06	100,4	<b>2,57E-04</b>
	<b>16133</b>	0,060	3,32594E-06	100,6	<b>1,65E-04</b>
	<b>16134</b>	0,153	8,48115E-06	99,8	<b>4,25E-04</b>
3. Mjerenje	<b>16125</b>	1,643	9,10754E-05	99,3	<b>4,59E-03</b>
	<b>16126</b>	1,264	7,00665E-05	99,3	<b>3,53E-03</b>
	<b>16127</b>	0,611	3,38692E-05	100,6	<b>1,68E-03</b>
	<b>16128</b>	1,259	6,97894E-05	100,3	<b>3,48E-03</b>
	<b>16129</b>	0,669	3,70843E-05	99,7	<b>1,86E-03</b>
	<b>16130</b>	1,341	7,43348E-05	100,7	<b>3,69E-03</b>
	<b>16131</b>	1,387	7,68847E-05	99,0	<b>3,88E-03</b>
	<b>16132</b>	0,881	4,88359E-05	99,5	<b>2,45E-03</b>
	<b>16133</b>	1,100	6,09756E-05	99,0	<b>3,08E-03</b>
	<b>16134</b>	1,449	8,03215E-05	99,6	<b>4,03E-03</b>



**PRILOG 30:** Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl<sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Mg pomoću F-AAS.

<b>Lab. br. uzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>m1 (g)</b>	<b>m2 (g)</b>	<b>c1 (mg/l)</b>	<b>c1 (mmol/l)</b>	<b>c2 (mmol/l)</b>	<b>CEC (meq/100g)</b>
<b>16124</b>	0,4995	14,93	15,69	226,40	9,31	9,55	<b>1143837,11</b>
<b>16125</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>16126</b>	0,4999	15,01	15,94	297,60	12,24	12,62	<b>1124481,32</b>
<b>16127</b>	0,5005	14,89	15,60	526,00	21,64	22,15	<b>1066023,16</b>
<b>16128</b>	0,4996	14,89	15,64	272,20	11,20	11,48	<b>1132024,96</b>
<b>16129</b>	0,5003	14,91	15,71	241,90	9,95	10,22	<b>1138021,19</b>
<b>16130</b>	0,4996	14,96	15,66	270,80	11,14	11,40	<b>1132489,69</b>
<b>16131</b>	0,4999	14,95	15,74	295,10	12,14	12,46	<b>1125441,73</b>
<b>16132</b>	0,5003	14,89	15,57	295,00	12,14	12,41	<b>1124840,66</b>
<b>16133</b>	0,5004	14,96	15,60	252,30	10,38	10,60	<b>1135489,79</b>
<b>16134</b>	-	-	-		-	-	-

**PRILOG 31:** Izmjerne i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl<sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Mg na ionskom kromatografu.

<b>Lab. br. uzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>m1 (g)</b>	<b>m2 (g)</b>	<b>c1 (mg/l)</b>	<b>c1 (mmol/l)</b>	<b>c2 (mmol/l)</b>	<b>CEC (meq/100g)</b>
<b>16124_1</b>	0,4995	14,93	15,69	233,37	9,60	9,85	<b>1142071,95</b>
<b>16124_2</b>	0,4995	14,93	15,69	243,94	10,04	10,29	<b>1139394,15</b>
<b>16124_3</b>	0,4995	14,93	15,69	195,40	8,04	8,24	<b>1151692,25</b>
<b>16125</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>16126</b>	0,4999	15,01	15,94	235,75	9,70	10,00	<b>1140225,68</b>
<b>16127</b>	0,5005	14,89	15,60	219,27	9,02	9,23	<b>1143451,18</b>
<b>16128</b>	0,4996	14,89	15,64	206,53	8,50	8,71	<b>1148657,00</b>
<b>16129</b>	0,5003	14,91	15,71	200,68	8,26	8,48	<b>1148459,03</b>
<b>16130</b>	0,4996	14,96	15,66	200,40	8,25	8,44	<b>1150289,46</b>
<b>16131</b>	0,4999	14,95	15,74	198,10	8,15	8,37	<b>1150028,28</b>
<b>16132</b>	0,5003	14,89	15,57	196,60	8,09	8,27	<b>1149670,00</b>
<b>16133</b>	0,5004	14,96	15,60	195,07	8,03	8,20	<b>1149904,80</b>
<b>16134</b>	-	-	-	-	-	-	-

**PRILOG 32:** Izmjerene i izračunate vrijednosti pri određivanju kapaciteta kationske zamjene BaCl<sub>2</sub> metodom mjerenjem koncentracije Ba pomoću F-AAS.

<b>Lab. br. uzorka.</b>	<b>m (g)</b>	<b>c (mg/l)</b>	<b>c (mmol/l)</b>	<b>CEC (mg/100g)</b>	<b>CEC (meq/100g)</b>
<b>16124</b>	0,4995	5120,00	37,28	746,41	<b>1492,82</b>
<b>16125</b>	-	-	-	-	-
<b>16126</b>	0,4999	3667,77	26,71	534,27	<b>1068,54</b>
<b>16127</b>	0,5005	5257,00	38,28	764,85	<b>1529,71</b>
<b>16128</b>	0,4996	5506,00	40,09	802,52	<b>1605,05</b>
<b>16129</b>	0,5003	5622,00	40,94	818,28	<b>1636,57</b>
<b>16130</b>	0,4996	5079,00	36,98	740,29	<b>1480,57</b>
<b>16131</b>	0,4999	5545,00	40,38	807,72	<b>1615,45</b>
<b>16132</b>	0,5003	5800,07	42,24	844,20	<b>1688,40</b>
<b>16133</b>	0,5004	1669,10	12,15	242,89	<b>485,78</b>
<b>16134</b>	-	-	-	-	-

**PRILOG 33:** Izmjerne i izračunate vrijednosti pri određivanju zamjenjivih kationa.

Lab. br. uzorka	m (g)	Na			K			Ca			Mg		
		c (mg/l)	b (cmol+/kg)	b (meq/100g)	c (mg/l)	b (cmol+/kg)	b (meq/100g)	c (mg/l)	b (cmol+/kg)	b (meq/100g)	c (mg/l)	b (cmol+/kg)	b (meq/100g)
16124	0,4995	0,79	3,46	<b>3,46</b>	1,68	4,30	<b>4,30</b>	-34,92	-	-	7,74	127,56	<b>255,12</b>
16125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16126	0,4999	0,78	3,40	<b>3,40</b>	3,12	7,98	<b>7,98</b>	20,41	2037,45	<b>4074,90</b>	6,38	105,07	<b>210,14</b>
16127	0,5005	0,93	4,05	<b>4,05</b>	2,96	7,56	<b>7,56</b>	74,07	738,52	<b>1477,05</b>	3,33	54,70	<b>109,40</b>
16128	0,4996	0,84	3,65	<b>3,65</b>	3,29	8,41	<b>8,41</b>	18,79	1876,86	<b>3753,71</b>	3,19	52,61	<b>105,22</b>
16129	0,5003	1,08	4,68	<b>4,68</b>	3,79	9,69	<b>9,69</b>	12,10	2413,86	<b>4827,71</b>	3,12	51,33	<b>102,67</b>
16130	0,4996	1,14	4,96	<b>4,96</b>	1,93	4,93	<b>4,93</b>	21,39	2136,56	<b>4273,12</b>	2,25	37,09	<b>74,18</b>
16131	0,4999	0,65	2,82	<b>2,82</b>	3,07	7,85	<b>7,85</b>	71,58	714,55	<b>1429,11</b>	4,77	78,45	<b>156,91</b>
16132	0,5003	1,02	4,43	<b>4,43</b>	1,58	4,03	<b>4,03</b>	69,22	690,44	<b>1380,89</b>	1,43	23,54	<b>47,07</b>
16133	0,5004	1,89	8,23	<b>8,23</b>	2,09	5,33	<b>5,33</b>	21,76	2170,04	<b>4340,09</b>	2,06	33,92	<b>67,85</b>
16134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-