

Mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenata na području Velikog jezera otoka Mljeta

Jurković, Fran

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:866889>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-08**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TLA I SEDIMENTA NA PODRUČJU
VELIKOG JEZERA OTOKA MLJETA

Diplomski rad

Fran Jurković

G-190

Zagreb, 2016.

MINERALOŠKE I GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE TLA I SEDIMENTA NA PODRUČJU
VELIKOG JEZERA OTOKA MLJETA

FRAN JURKOVIĆ

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

Sažetak

U ovom diplomskom radu istraženi su uzorci tla i sedimenta na području Velikog jezera otoka Mljeta. Terenskim istraživanjem prikupljen je uzorak smeđeg tla na vapnencu, uzorak koluvija i sediment s dna jezera u blizini istraživanog tla. Na uzorcima su provedena kemijska, mineraloška i geokemijska istraživanja u svrhu određivanja značajki tla i sedimenta. Analizama su određeni: boja, reakcija tla (pH), električna vodljivost (EC), sadržaj karbonata, kapacitet kationske zamjene (CEC), granulometrijski i mineraloški sastav te udio elemenata u tragovima. Prisutnost Fe i Mn oksihidroksida određena je tretmanom ditionita (DCB). Tretmanom zlatotopke određivani su sljedeći elementi u tragovima: Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, Cr, Pb, Co i Cd. Ekstrakti dobiveni ovim tretmanima mjereni su na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS). Mineraloški sastav određen je metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Rezultati ovog rada su pridonijeli boljem shvaćanju procesa trošenja tla i sedimenta na istraživanom lokalitetu.

Ključne riječi: smeđe tlo na vapnencu, mineraloške i geokemijske značajke, Veliko jezero, Mljet

Diplomski rad sadrži: 49 stranica, 9 tablica, 27 slika i 31 referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

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

Datum obrane: 21. prosinca 2016.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF SOIL AND SEDIMENT
NEAR THE VELIKO JEZERO LAKE ON THE ISLAND OF MLJET

FRAN JURKOVIĆ

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 thesis studies the soils and sediment near the Veliko jezero Lake on the island of Mljet. Three samples were collected: one sample of calcocambisol, one sample of colluvium and a shallow lake sediment. To determine the properties of soils, chemical, mineralogical and geochemical analyses were carried out. Laboratory analysis included: soil color determination, soil reaction (pH), electrical conductivity (EC), carbonate content, cation exchange capacity (CEC), mineralogical and particle size analysis and trace elements concentration. The presence of Fe and Mn oxides and hydroxides were determined using the dithionite treatment (DCB). Trace metals including Fe and Mn were measured by dissolving in aqua regia, and extracts from both methods have been analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS). Mineralogical characteristics were determined by X-ray diffraction method (XRD). Results of this thesis have contributed to better understanding of soil and sediment weathering on the location of research.

Keywords: calcocambisol, mineralogical and geochemical properties, Veliko jezero Lake, Mljet

Thesis contains: 49 pages, 9 tables, 27 figures and 31 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

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

Date of defense: December 21, 2016

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	2
3. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....	3
3.1. Geografski položaj.....	3
3.2. Geološka obilježja područja.....	5
4. PEDOLOGIJA PODRUČJA.....	8
4.1. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol).....	10
4.2. Crnica vapnenačko-dolomitna (kalkomelanosol).....	11
5. METODE ISTRAŽIVANJA.....	13
5.1. Terenska istraživanja.....	13
5.2. Laboratorijska istraživanja.....	14
5.2.1. Priprema uzoraka.....	14
5.2.2. Određivanje boje.....	14
5.2.3. Mjerenje pH-vrijednosti tla.....	15
5.2.4. Mjerenje električne vodljivosti (EC).....	16
5.2.5. Kalcimetrija.....	16
5.2.6. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS).....	17
5.2.7. Analiza spojeva željeza i mangana topivih u ditionitu (DCB).....	18
5.2.8. Totalno raščinjavanje u zlatotopki.....	20
5.2.9. Određivanje kapaciteta izmjene kationa u tlu (CEC).....	22
5.2.10. Granulometrijska metoda i određivanje frakcije.....	23
5.2.10.1. Granulometrijska analiza mokrim sijananjem.....	24
5.2.10.2. Izvlačenje frakcije < 2 μm pipetnom metodom.....	24
5.2.11. Analiza mineralnog sastava tla primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD).....	25
6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	27
6.1. Boja uzoraka.....	27
6.2. Fizikalno-kemijski parametri tla i sedimenata.....	28
6.3. Rezultati mjerenja atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS).....	29
6.4. Rezultati mjerenja DCB topivog željeza i mangana.....	35
6.5. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC).....	36
6.6. Rezultati granulometrijske analize.....	37
6.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu.....	38
7. DISKUSIJA.....	46
8. ZAKLJUČAK.....	49
9. POPIS LITERATURE.....	50

Popis tablica:

Tablica 5-1. Pregled terenskog istraživanja s opisom i oznakama uzoraka	13
Tablica 6-1. Prikaz rezultata određivanja boje uzoraka tla	27
Tablica 6-2. Rezultati mjerenja fizikalno-kemijskih parametara tla.....	28
Tablica 6-3. Rezultati mjerenja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS)	29
Tablica 6-4. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC).....	36
Tablica 6-5. Prikaz simbola i značenja mineralnih.....	39
Tablica 6-6. Mineralni sastav originalnih uzoraka frakcije < 2 mm [tež. %]	41
Tablica 6-7. Mineralni sastav netopivog ostatka frakcije < 2 mm uzorka 5248 [tež. %]	42
Tablica 6-8. Mineralni sastav glinovite frakcije uzoraka 5246 i 5247 [tež. %].....	42

Popis slika:

Slika 3-1. Topografska karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja.....	4
Slika 3-2. Geološka karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja.	7
Slika 4-1. Pedološka karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja	9
Slika 4-2. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)	11
Slika 5-1. pH-metar Mettler Toledo MPC 227 (foto: Tomislav Brenko).....	15
Slika 5-2. Scheibler-ov kalcimetar	17
Slika 5-3. Pojednostavljeni prikaz principa rada atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS).....	18
Slika 5-4. Uzorci sa zlatotopkom postavljeni na kupelj na 100°C u digestoru (foto: Fran Jurković).....	21
Slika 5-5. Nazivi frakcija sedimenata na temelju veličine zrna prema Wentworth-ovoj ljestvici (Tišljar, 2004)	23
Slika 5-6. Prikaz Bragg-ovog zakona (Slovenec, 2011).....	26
Slika 6-1. Koncentracija željeza (Fe) u uzorcima dobivena otapanjem u zlatotopci u mg/kg ili ppm	30
Slika 6-2. Koncentracija mangana (Mn) u uzorcima dobivena otapanjem u zlatotopci u mg/kg ili ppm	30
Slika 6-3. Koncentracija nikla (Ni) u uzorcima u mg/kg ili ppm.....	31
Slika 6-4. Koncentracija bakra (Cu) u uzorcima u mg/kg ili ppm	32
Slika 6-5. Koncentracija cinka (Zn) u uzorcima u mg/kg ili ppm.....	32
Slika 6-6. Koncentracija kroma (Cr) u uzorcima u mg/kg ili ppm.....	33
Slika 6-7. Koncentracija olova (Pb) u uzorcima u mg/kg ili ppm.....	33
Slika 6-8. Koncentracija kobalta (Co) u uzorcima u mg/kg ili ppm.....	34
Slika 6-9. Koncentracija kadmija (Cd) u uzorcima u mg/kg ili ppm	34
Slika 6-10. Rezultat mjerenja DCB topivog željeza.....	35
Slika 6-11. Rezultat mjerenja DCB topivog mangana.....	36
Slika 6-12. Rezultati granulometrijske analize, udio svih frakcija u 100%	38

Slika 6-13. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5246 frakcije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - netopivi ostatak; C – glinovita frakcija.....	43
Slika 6-14. Rendgenska difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5246; A - originalni uzorak netretirane glinovite frakcije; B - nakon tretiranja s glicerinom; C - nakon tretiranja s etilen-glikolom; D - nakon žarenja 2 sata na 650°C; E - nakon otapanja u 18 %- tnoj HCl; 060 - difrakcijska slika linije d_{060}	43
Slika 6-15. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5247 frakcije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - netopivi ostatak; C - netopivi ostatak, ponovljeno snimanje; D - glinovita frakcija	44
Slika 6-16. Rendgenska difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5247; A - originalni uzorak netretirane glinovite frakcije; B - nakon tretiranja s glicerinom; C - nakon tretiranja s etilen-glikolom; D - nakon žarenja 2 sata na 650°C; E - nakon otapanja u 18 %- tnoj HCl; 060 - difrakcijska slika linije d_{060}	44
Slika 6-17. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5248 frakcije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - nakon otapanja u vodi; C - netopivi ostatak nakon otapanja u octenoj kiselini	45

1. UVOD

Područje istraživanja u ovom radu pripada zapadnom dijelu otoka Mljeta, a obuhvatilo je analizu 3 uzorka u neposrednoj blizini Velikog jezera koje je dio Nacionalnog parka na otoku Mljetu. Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenta na području Velikog jezera.

U sklopu terenskog istraživanja prikupljeni su uzorci s tri različite lokacije: jedan uzorak smeđeg tla na vapnencu (kalkokambisol) čiju podlogu čine mezozojski vapnenci i dolomiti, uzorak koluvija te sediment s dna Velikog jezera. Prvi uzorak je uzet s izdanka pored ceste nedaleko od jezera, drugi ispod ceste u kontaktu s jezerom, a treći u jezeru na dubini od nekoliko metara.

Na prikupljenim uzorcima odrađen je niz laboratorijskih analiza da se utvrde njihove geokemijske i mineraloške značajke. Laboratorijska istraživanja su uključivala određivanje boje tla, reakcije tla (pH), električne vodljivosti (EC), sadržaj karbonata, kapaciteta izmjene kationa (CEC), granulometrijski sastav, mineralni sastav rendgenskom difrakcijom (XRD), određivanje Fe i Mn oksida i hidroksida, te koncentracije metala u tragovima pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS).

Uzorci analizirani u ovom radu su prikupljeni terenskim istraživanjem provedenim u kasno proljeće 2015. godine, a laboratorijska istraživanja su provedena u proljeće i ljeto 2016. godine u Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Prva geološka istraživanja otoka Mljeta i okolnog područja potječu iz 19. stoljeća odnosno doba Austro-ugarske monarhije. Preglednu geološku kartu Austro-ugarske monarhije u mjerilu M 1:576 000 izradio je Hauer (1867-1871), a uz Mljet je obuhvatio i Korčulu, Lastovo i Pelješac te manje otočiće. Hauer (1867-1871) je na jugozapadnom dijelu Pelješca izdvojio paleogenske naslage, a na ostalim otocima kredne naslage. Do kraja 19. stoljeća sve se karte baziraju na Hauer-ovoj karti i zapravo su samo rekognoscirane od strane različitih autora. Stache (1879) je na tim izvorima izradio geološku kartu u puno krupnijem mjerilu M 1:1 008 000 koja se ne razlikuje od karte F. Hauera (Korolija et al., 1968).

Petković (1930-1931) je u mjerilu 1:1 000 000 izradio preglednu geološku kartu Kraljevine Jugoslavije, gdje izdvaja paleogenske sedimente na Pelješcu, a na svim ostalim otocima gornjokredne sedimente. Mikinčić (1953) je također izradio preglednu kartu Jugoslavije u mjerilu 1:500 000, koja se ne razlikuje od Hauer-ove karte (Korolija et al., 1968)

Geološku kartu i profil otoka Mljeta izrađuje Milojević (1933) i smatra da otok predstavlja polegnutu antiklinalu u smjeru jugozapada. U jezgri opisuje dolomite, a na krilima vapnenice gornje krede. Geološka, geofizička i hidrogeološka istraživanja koje su proveli Anić et al. (1953) uz Lastovo su uključili otok Mljet prilikom čega su zaključili da je otok izgrađen od rudistnih vapnenaca i dolomita (turonske starosti). Vuletić (1953) je proveo sedimentacijska istraživanja dna Velikog i Malog jezera na Mljetu. Profiliranjem i prikupljanjem uzoraka sa dna jezera utvrdio je sastav i pokazalo se da dno sadrži pijesak i glinu, te je dobivena slika rasprostranjenosti faune i flore (uglavnom recentne). Detaljnija geološka istraživanja otoka proveo je Zogović (1960). Tada su po prvi puta izdvojene naslage gornje jure, koje su kasnije i mikropaleontološki dokazane. Izdvojio je i prijelazne naslage (jura - kreda) i donjo i gornjokredne te kvartarne sedimente (Korolija et al., 1968).

Nakon izrade lista Korčula (K 33-47; Korolija et al., 1968, 1976) i lista Ston (K 33-48; Raić et al., 1968, 1982) osnovne geološke karte u mjerilu M 1:100 000 u sklopu geološkog kartiranja cjelokupnog teritorija SFRJ, kreću intenzivnija istraživanja otoka.

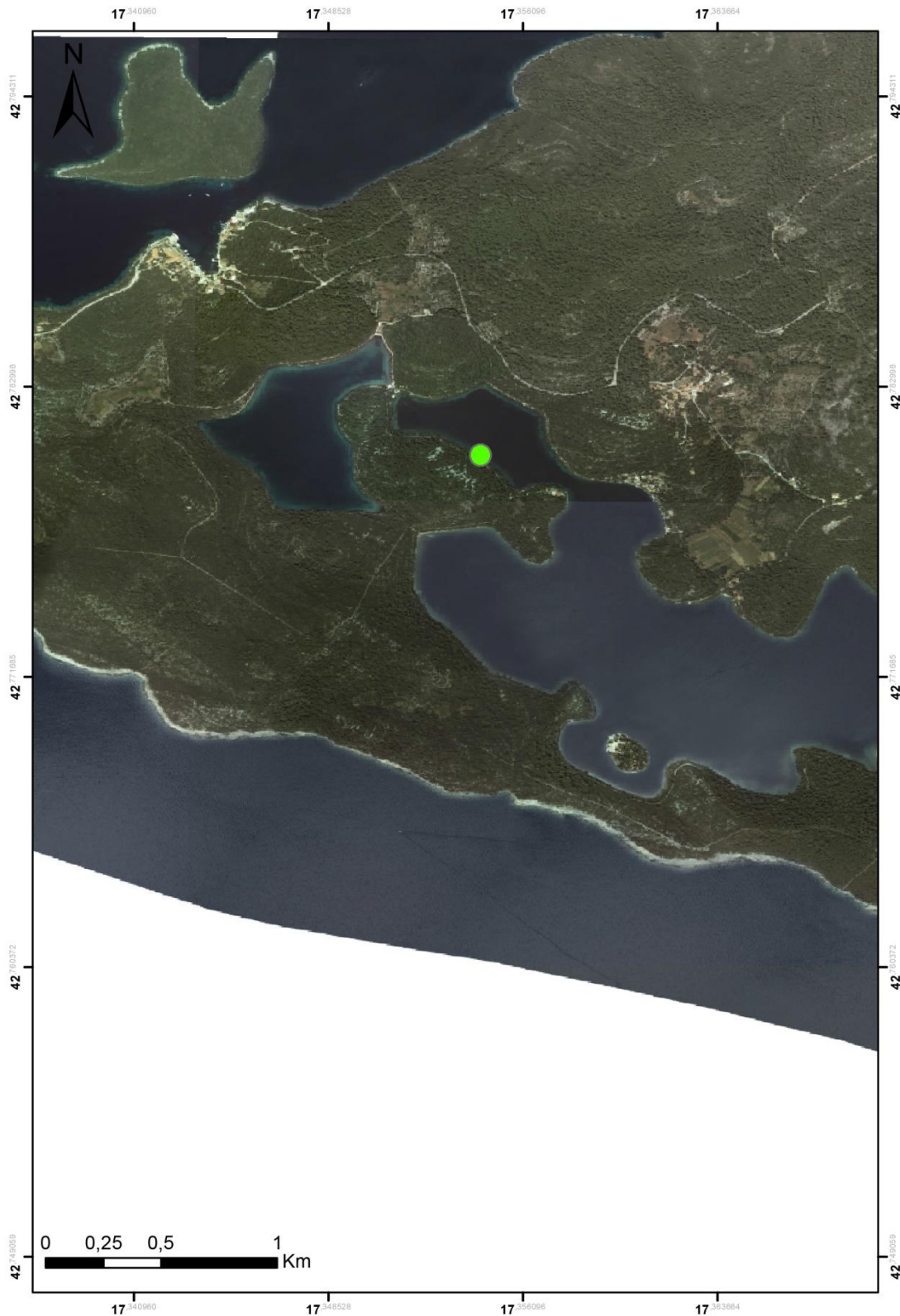
3. OPIS PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografski položaj

Otok Mljet (lat. *Melita*; tal. *Meleda*) osmi je po veličini otok Republike Hrvatske. Nalazi se na području južnog Jadrana i pripada skupini južnojadranskih otoka te pripada u cjelosti dubrovačko-neretvanskoj županiji. Pruža se približno paralelno s poluotokom Pelješcem, orijentacije ZSZ-IJI, a razdvaja ih Mljetski kanal širine od oko 9 km. Dugačak je 36 km, širok do 4,8 km (prosječno 3,3 km), te ima ukupnu površinu od 100,4 km². Obalna linija ima dužinu od 135 km, a najviša točka otoka, Veliki Grad, doseže 513 m. Mljetska su jezera zanimljiva pojava jer nisu slatkovodna nego su zapravo poluzatvoreni morski sustav. Otok pretežno krškog reljefa je poznat i po posebnim hidromorfološkim pojavama, bočatim jezerima koja povremeno presušuju, nazvanim "slatine" i "blatine". (Kudec, 2013)

Duž otoka se protežu dvije istaknute doline, a na sjeverozapadu se nalaze potopljeni dijelovi od kojih su nastala 3 morska jezera, Veliko, Malo i Soline. Veliko jezero ima površinu od 145 hektara i dubine je do 46 metara, a Malo jezero ima površinu od 24 hektara i dubinu do 29 metara. Jezera koja su nastala prije desetak tisuća godina zanimljiva su geološka pojava u krškom terenu. Prvotno su bila slatkovodna, a danas su povezana s morem ovisno o mjenama te ih nastanjuju različiti morski organizmi (Sondi i Juračić, 2010). Jezera su marinskog poluzatvorenog tipa i predstavljaju kriptodepresije potopljene u holocenu zbog rasta morske razine (Juračić et al., 1995; Surić et al., 1995). Osim jezera, koja su najpoznatija geološka i turistička atrakcija, na otoku se mogu naći brojne špilje i jame nastale u vrijeme kvartara. Mnoge od njih danas imaju urušene svodove, neke su ostale u potpunosti sačuvane, a neke se mogu prepoznati tek po ostacima siga koje upućuju na nekadašnji podzemni okoliš. Najpoznatija špilja bez svoda je Odisejeva špilja.

Na Slici 3-1. prikazana je topografska karta zapadnog dijela otoka Mljeta, s označenom lokacijom uzorkovanja uz Veliko jezero.



Slika 3-1. Topografska karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja

3.2. Geološka obilježja područja

Geološka istraživanja otoka krenula su krajem 19. stoljeća pod vodstvom austro-ugarskih geologa i na tim osnovama su bazirana i istraživanja u 20. stoljeću, a posebno nakon izrade osnovne geološke karte u mjerilu M 1:100 000 (Korolija et al., 1968; 1976). Intenzivnija istraživanja su započela krajem 20. i početkom ovog stoljeća (Gušić et al., 1995, Velić et al., 2000, Čosović et al., 2002, Husinec i Sokač, 2006, Velić i Vlahović, 2009, Lojen et al., 2010, Sondi i Juračić, 2010).

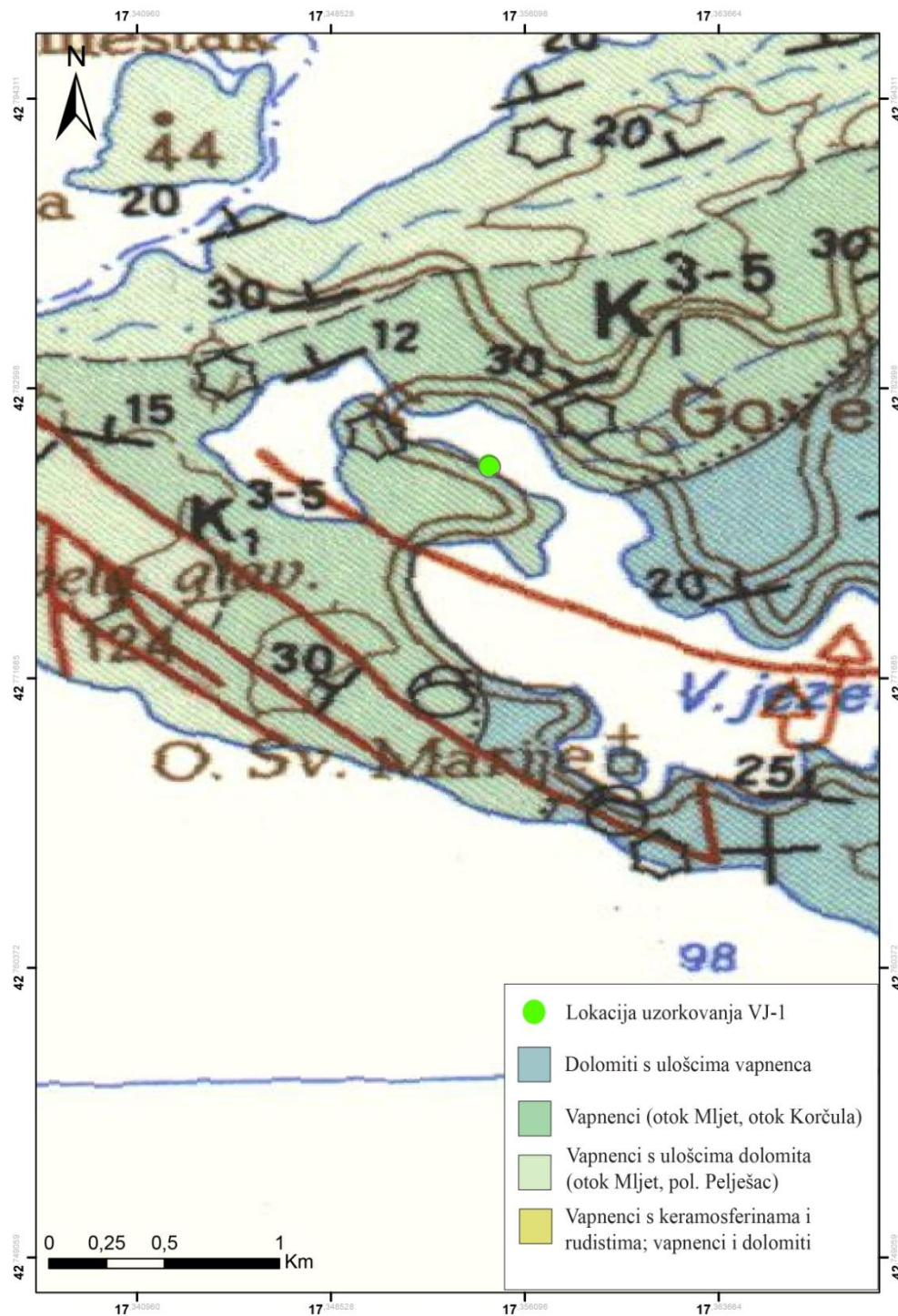
Otok Mljet je dio Jadranske karbontne platforme te se kao takav sastoji gotovo isključivo od karbonatnih stijena (vapnenaca i dolomita) mezozojske starosti taložene tijekom gornje jure i krede. U to vrijeme istraživani prostor bio je arhipelag u suptropskom moru, a taloženje se uglavnom odvijalo u plimnoj i plitkoj potplimnoj zoni, te u okolišima lagune. Najstarije stijene na otoku su stijene gornje jure odnosno titona i nalaze se kao uski pojas na južnom rubu otoka. To su dobro uslojeni vapnenci s ostacima vapnenačkih algi i drugih mikroorganizama. Taloženi su u plitkom i mirnom moru, u uvjetima okoliša lagune na karbonatnoj platformi (Čosović et al., 2002).

Prijelaz gornja jura - donja kreda predstavljaju sivi okršeni kasnodijagenetski dolomiti, debljine više od 700 m. Ovi dolomiti su masivni i deblje uslojeni te samo ponekad pokazuju laminiranu strukturu. Pod mikroskopom se uočavaju krupni kristali dolomita, a makroskopski se vide velike poligonalne strukture, zapravo fosilizirane desikacijske pukotine koje upućuju na povremene trenutke emerzije. Stijene valendisisa su deblje slojeviti svijetlo sivi vapnenci sa skeletima foraminifera, ostrakoda i peleta, dok se u otrivu također talože dobro uslojeni vapnenci u plitkim i zaštićenim uvjetima lagune. Od fosila se mogu naći bentosne foraminifere, školjkaši, puževi, ostrakodi i ostalo kršje algi. Dobra uslojenost upućuje na mirne uvjete taloženja, a šupljikavost stijena donje krede i mjestimična erozija su vjerojatno indikatori povremene emerzije i utjecaja korozije slatke vode. Apt karakteriziraju deblje uslojeni vapnenci taloženi u plićem okolišu i na prijelazu u zatvorenije lagune. U njima se mogu naći bentosne foraminifere, kršje školjkaša i algalni onkoidi. Krajem donje krede, u albu talože se pločasti, tanje slojeviti vapnenci s nepravilnim izmjenama zrnatih i muljevutih varijeteta. Zrnati varijeteti ukazuju na pokretljiviju vodu, a muljeviti su pokazatelj mirnog, plitkog okoliša. Ovdje se također mogu naći fosili foraminifera, puževa, školjkaša i vapnenačkih algi (Husinec i Sokač, 2006).

Stijene taložene u vrijeme cenomana, su laminirani i dobro uslojeni vapnenci taloženi u zatvorenom i plitkom okolišu platforme. Laminirani horizonti posljedica su djelovanja cijanobakterija, a u dobro uslojenim stijenama mogu se naći foraminifere, peloidi, intraklasti i fragmenti rudista. Ponegdje se mogu naći i tempestiti, stijene nastale taloženjem raznovrsnog materijala kojeg je s dna podigla oluja. U doba santona talože se svijetli rudistni vapnenci, a u njima se mogu naći alge i bentosne foraminifere (Husinec i Sokač, 2006).

Na Mljetu se još nalaze kvartarni sedimenti i speleološki objekti iz tog perioda na više mjesta na otoku, a manji broj špilja je ostao sačuvan do danas. Tada su nastale klastične sedimentne stijene, breče, od kojih su neke posljedica urušavanja mnogobrojnih špilja, a druge cementacije siparišnog kršja. Nalaze se i vrlo loše sortirani pješčenjaci s pretežito nekarbonatnim zrnima siliciklastičnog podrijetla, za koje se pretpostavlja da su nastali taloženjem u vodenoj sredini s donosom materijala riječnim tokom ili vjetrom. Pjeskovite naslage kvartara mogu se naći na najistočnijem dijelu otoka, a to se najbolje vidi na plažama tog dijela Mljeta (Korolija et al., 1968).

Husinec i Sokač (2006) su proveli biostratigrafska istraživanja na području otoka Mljeta i određivali biostratigrafske zone foraminifera i vapnenačkih algi. Sondi i Juračić (2010) su istraživali biološki inducirane anorganske procese taloženja recentnog aragonitnog mulja u krškim marinskim jezerima. Na Slici 3-2. nalazi se geološka karta zapadnog dijela otoka Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja.



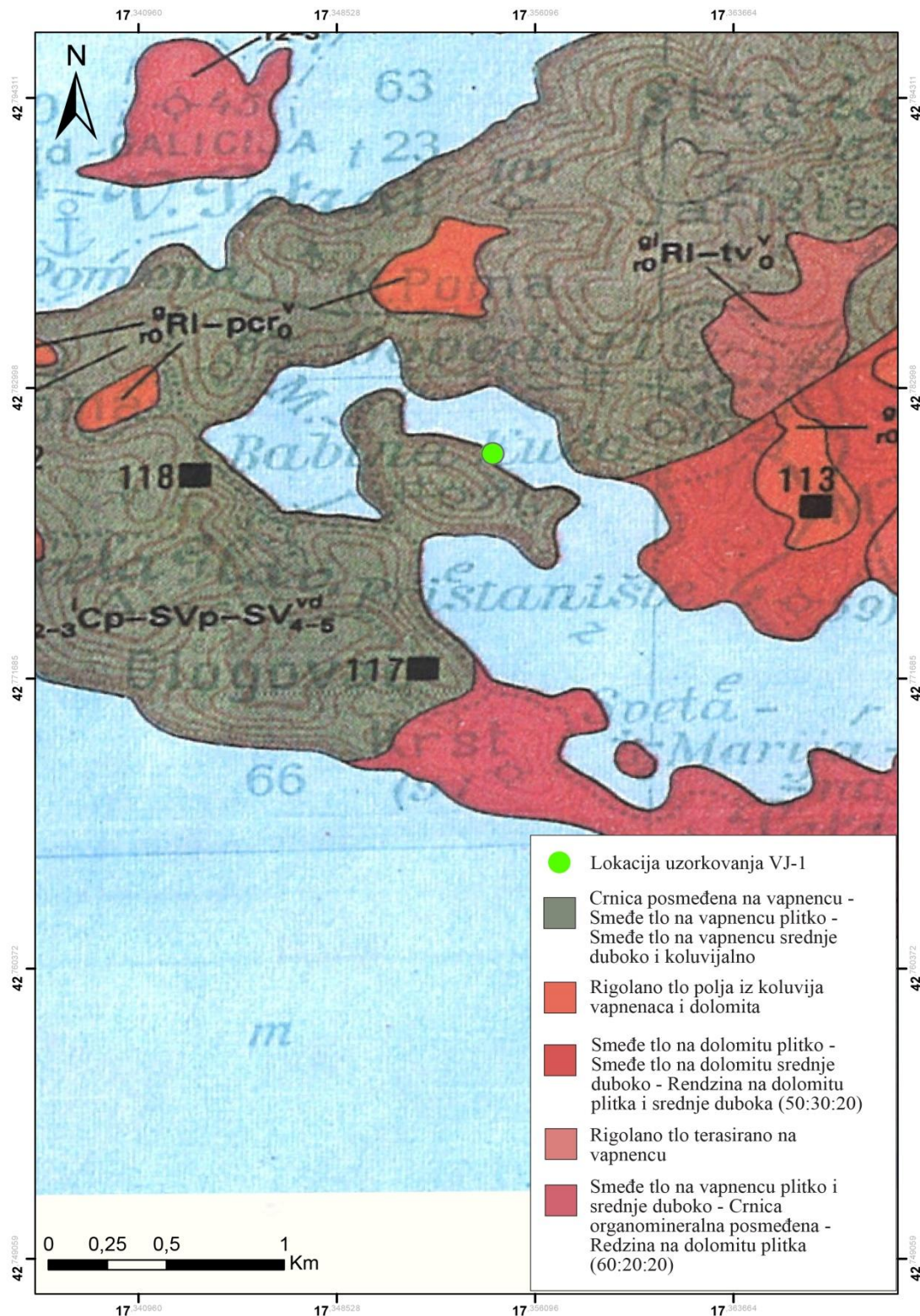
Slika 3-2. Geološka karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja (modificirano prema; Korolija et al., 1968)

4. PEDOLOGIJA PODRUČJA

Prikupljen uzorak tla determiniran je na terenu prema pedološkoj karti mjerila 1:50 000 - List Mljet 1 (Martinović, 1982) kao smeđe plitko tlo na vapnencima. Ovaj tip tla nalazi se na području cijelog otoka Mljeta, s time da je na području istraživanja dominantni član, a na drugim lokacijama ili u asocijaciji ili kao inkluzija. Na sjeverozapadnom dijelu otoka dominantno se pojavljuje još samo tip tla crnica vapnenačko-dolomitna, dakle na prostoru gdje je smeđe tlo na vapnencu manje zastupljeno (Husnjak, 2015).

Na otoku se pojavljuje još nekoliko tipova tla, ali isključivo u asocijacijama ili kao inkluzije, a to su crvenica, lesivirano tlo, sirozem, koluvij, euterično smeđe tlo, distrično smeđe tlo i rendzina. Sva navedena tla spadaju u red terestričkih tala. U ovaj su red svrstana sva tla koje karakterizira automorfni način vlaženja odnosno isključivo oborinskom vodom, do dubine najmanje 1 metar, pri čemu se voda slobodno i bez dužeg zadržavanja procjeđuje kroz solum tla. Dakle nema prekomjernog vlaženja i ne stvaraju se uvjeti za redukcijske procese (Husnjak, 2015).

Slika 4-1. prikazuje pedološku kartu zapadnog dijela otoka Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja.



Slika 4-1. Pedološka karta zapadnog dijela Mljeta s označenom lokacijom uzorkovanja (modificirano prema; Martinović, 1982)

4.1. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)

Ovaj tip tla spada u razred rezidualnih kambičnih tala. Naziv "smeđe" je hrvatskog podrijetla, a potječe od smeđe boje rezidualnog kambičnog horizonta u kojem prevladava mineral goethit koji mu daje tu karakterističnu boju. Nazivi vapnenca i dolomita kao matičnih supstrata dodani su imenu ovog tla, s obzirom da uglavnom nastaju upravo na čistim varijetetima tih stijena. Međunarodno ime za smeđe tlo na vapnencu i dolomitu je kalkokambisol.

Postanak ovog tla povezuje se sa kombinacijom pedogenetskih čimbenika koji omogućuju daljnji razvoj crnice vapnenačko dolomitne, koja pripada razredu humusno-akumulativnih tala, kao ishodišnom tlu za razvoj smeđeg tla na vapnencu i dolomitu. Uglavnom nastaju na kompaktnim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti s pretežito 2-12% netopivog ostatka, odnosno 88-98% kalcita ili dolomita. Područje nastanka tla obilježava visoki stupanj okršenosti vapnenaca, dok je znatno manji za dolomite. Klima je dominantno humidna, iako u nekim područjima Dalmacije vladaju relativno suha ljeta i vlažna zimska razdoblja. Tlo obilježava automorfni način vlaženja, odnosno vlaženje isključivo oborinskom vodom, a voda se slobodno procjeđuje kroz solum tla. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu uglavnom nastaje na područjima dobre dreniranosti. Solum nije karbonatni, a humusno-akumulativni horizont je pretežno moličan, dok je reakcija tla slabo kisela (Husnjak, 2015).

Nastanak smeđeg tla na vapnencu i dolomitu je povezan s daljnjim razvojem posmeđene crnice. Na zaravnjenim dijelovima reljefa u uvjetima vlažne i tople klime odvija se daljnje kemijsko trošenje matičnog supstrata odnosno vapnenaca i dolomita, koji se vrlo sporo troše. Otapaju se kalcit i dolomit te dolazi do nakupljanja netopivog ostatka ispod humusno-akumulativnog horizonta. Netopivi ostatak tada ulazi u pedogenezu čineći tako inicijalni rezidualni kambični (B)r horizont. Kada njegova dubina postane veća od dubine humusno-akumulativnog horizonta izdvaja se kao razvijeni rezidualni kambični horizont i to dovodi do nastanka rezidualnog kambičnog tla. S obzirom da je nastanak i razvoj ovog tla dugotrajan, a odvija se i danas, uvrštava se u reliktno-recentno tlo (Husnjak, 2015).

Kriterij za izdvajanje podtipova smeđeg tla na vapnencu i dolomitu je dostignuti stupanj razvoja, budući da taj kriterij dominantno upućuje na različitost fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava nižih jedinica.

Tekstura tla, po kojoj se tlo razdvaja u forme kao najniže jedinice klasifikacije, je uglavnom glinasta, a u tlima s većom količinom eolskog materijala je glinasto ilovasta. Struktura tla je grašasta do orašasta, a stabilnost strukturnih agregata je vrlo visoka. Tlo ima povoljan kapacitet za vodu i zrak, dobru vodopropusnost i povoljan toplinski režim. Reakcija tla je slabo kisela do kisela. Sadržaj humusa ovisi o načinima korištenja te ga tako pod prirodnom vegetacijom ima 5-10%, dok je na oraničnim površinama manje od 5%. Zbog humusa, humusno-akumulativni horizont ima tamno smeđu boju. Rezidualni kambični horizont koji ne sadrži humus ili ga ima vrlo malo, ima zbog željeznih oksida nijanse žuto smeđe do crvenkasto smeđe boje (Husnjak, 2015). Smeđe tlo na vapnencu s istraživane lokacije prikazano je na Slici 4-2.



Slika 4-2. Smeđe tlo na vapnencu i dolomitu (kalkokambisol)

4.2. Crnica vapnenačko-dolomitna (kalkomelanosol)

Crnica se svrstava u razred humusno-akumulativnih tla. Naziv tla "crnica" hrvatskog je podrijetla, koja potječe od crne boje humusno-akumulativnog horizonta. Kao i kod smeđeg tla na vapnencu i dolomitu, nazivi tih matičnih supstrata dodani su imenu ovog tla, jer nastaje isključivo na karbonatnim stijenama. Međunarodni naziv za crnicu vapnenačko-dolomitnu je kalkomelanosol (Husnjak, 2015).

Crnica vapnenačko-dolomitna nastaje daljnim razvojem nerazvijenog tipa tla kamenjar (litosol), podtipa na vapnencu i dolomitu. Isključivo se razvija na tvrdim i čistim vapnencima i dolomitima paleozojske i mezozojske starosti, sa < 2% netopivog ostatka odnosno > 98% kalcita ili dolomita. Mineralnu komponentu tla čine netopivi ostaci otopljenog kalcita i dolomita, koji zaostaju zbog sporog kemijskog trošenja tih minerala. Na taj način netopivi ostaci ulaze u pedogenezu. Izrazito suha ljeta i obilje oborina tijekom zimskog razdoblja karakteriziraju područje nastanka u Primorju i Dalmaciji, iako je klima humidna do semihumidna. Crnica ima automorfni način vlaženja, dakle oborinskom vodom, humusno-akumulativni horizont nije karbonatni, vrlo je humozan i crne do tamno smeđe boje, te dubine rijetko veće od 30 cm. Profil je građe Amo-R (Husnjak, 2015).

Podtipovi crnice izdvajaju se na temelju dostignutog stupnja razvoja, pa crnica može biti tipična, posmeđena, ocrveničena i koluvijalna. Posmeđena crnica je podtip u kojem se nalazi kambični horizont (B)no smeđe boje u dubini manjoj od A horizonta, a to upućuje na prisutnost procesa posmeđivanja crnice i njezin razvoj prema kambičnom smeđem tlu na vapnencu i dolomitu.

Crnica je, dakle, nekarbonatno tlo, jer karbonatni minerali nestaju otapanjem i tlo čini netopivi ostatak. Reakcija tla je neutralna do slabo kisela, a sadržaj humusa je vrlo visok i utječe na boju tla. Dubina crnice rijetko prelazi 30 cm, ima povoljan kapacitet za vodu i zrak, rahlo je i propusno. Tekstura tla je uglavnom ilovasta do praškasto glinasto ilovasta. Struktura je dosta stabilna, praškasta do mrvičasta, djelomično zbog visokog sadržaja humusa (Husnjak, 2015).

5. METODE ISTRAŽIVANJA

U poglavlju koje slijedi biti će opisane sve metode koje su se koristile za potrebe ovog rada. Metode se mogu podijeliti u dva dijela. Prvi dio predstavlja terenska, a drugi predstavlja laboratorijska istraživanja.

5.1. Terenska istraživanja

Uzorci tla i sedimenta analizirani u ovom radu prikupljeni su u sklopu terenskog istraživanja Otoka Mljeta u razdoblju od 8. do 13. 6. 2015. godine, koje su proveli prof. dr. sc. Marta Mileusnić i doc. dr. sc. Stanko Ružičić. U ovom radu obrađeni su uzorci uzeti s lokacije VJ-2, točnije njih 3 nazvani VJ-2A, VJ-2B i VJ-2C. Pregled oznaka uzoraka i njihov kratki opis prikazan je u Tablici 5-1.

Tablica 5-1. Pregled terenskog istraživanja s opisom i oznakama uzoraka

PREGLED TERENSKOG ISTRAŽIVANJA			
Lokacija uzorkovanja	Oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka	Opis uzorka
VJ-2	VJ-2A	5246	Smeđe tlo na vapnencu
	VJ-2B	5247	Koluvij smeđeg tla
	VJ-2C	5248	Sediment s dna jezera

U sklopu terenskih istraživanja potrebno je bilo odrediti područje istraživanja. Odabrano područje je sjeverozapadni dio otoka Mljeta, neposredno uz Veliko jezero, koje je dio Nacionalnog parka Mljet. Uzorci analizirani u ovom radu su prikupljeni s lokacije VJ-2 pored Velikog jezera, na njegovom zapadnom dijelu. Određene su 3 mikrolokacije za uzorkovanje. Prvi uzorak je slabo razvijeno tlo na vapnencima koje je smješteno ispod ceste (VJ-2A). Drugi uzorak (VJ-2B) je tlo potrošeno s mjesta uzorkovanja prethodnog uzorka i u kontaktu s jezerom (koluvij). Treći uzorak je sediment uzet s dna jezera u blizini prva 2 uzorka (VJ-2C).

5.2. Laboratorijska istraživanja

Laboratorijska istraživanja su u cijelosti provedena na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. Ovdje će biti opisane sve metode i načini njihova provođenja. Prije svih laboratorijskih analiza i metoda potrebno je bilo pripremiti uzorke.

5.2.1. Priprema uzoraka

Prikupljene uzorke s terena trebalo je pripremiti za laboratorijsku obradu, te im dodijeliti laboratorijske brojeve. Laboratorijski nazivi uzoraka su 5246, 5247 i 5248. Uzorci su prvo homogenizirani, četvrtani te potom osušeni. Poslije sušenja ponovno su homogenizirani i četvrtani te se od tako pripremljene mase tla odvojilo 300 g svakog uzorka. Zadnji postupak pripreme je suho sijanje na situ veličine < 2 mm. Za sve daljnje analize koristila se tako priređena smjesa, tj. na prahu veličine čestica manje od 2 milimetra. Preostala količina sva tri uzorka spremljena je u zaštitnu PVC vreću te odvojena za arhivu.

5.2.2. Određivanje boje

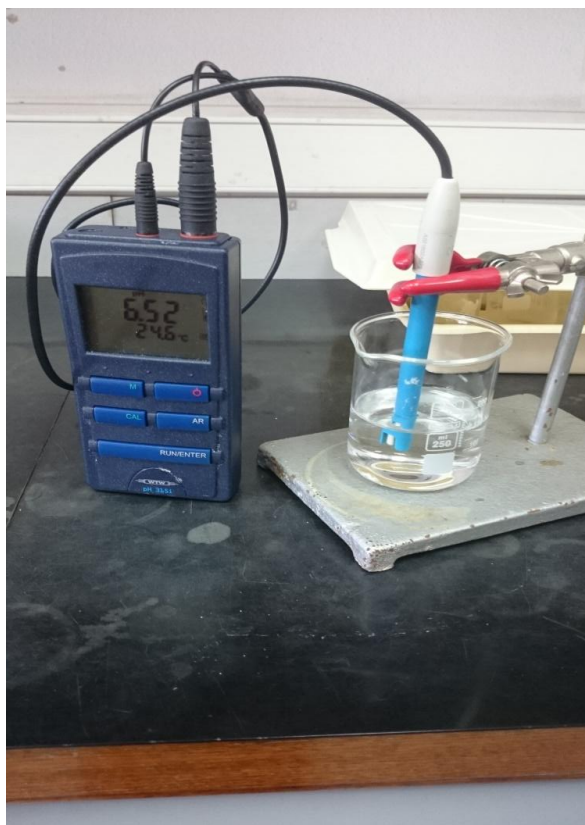
Boja tla je jedan od vizualnih parametara koji vrlo često mogu ukazivati na svojstva tla. Na prvi pogled može se pretpostaviti kakvog je sastava tlo, kakvi su uvjeti u okolišu u kojem se tlo nalazi ili pak geneza tla odnosno pedogeneza. Kao primjer mogu se spomenuti željezni oksidi koji već u malim koncentracijama imaju izraženu sposobnost pigmentacije tla, pa tako crvena, žuta i smeđa upućuju na neki od oksida.

Boja se određuje pomoću Munsell-ove skale (engl. *Munsell soil color chart*), unaprijed definirane ljestvice vrijednosti boja. To je knjižica s listovima različitih boja koje se mogu naći u tlima, od vrlo svijetlih i sivih do crvenih, smeđih i jako tamnih varijeteta. Postoje 3 parametra kojima se definira boja po Munsellu. To su *hue*, *value* i *chroma*. *Hue* predstavlja kvalitetu pigmentacije ili boje spektra, odnosno saturaciju glavnih boja. To je naziv za boje spektra i dijele se na 5 glavnih (crvena, žuta, zelena, plava i ljubičasta), a između njih su ostalih 5 (npr. žuto-crvena ili YR: yellow-red). *Value* označuje svjetlinu, odnosno koliko je boja svjetla ili tamna. Varira od 0 (čista crna) do 10 (potpuno bijela). *Chroma* označava čistoću ili izraženost boje i veća vrijednost je zapravo veći odmak od neutralnih tonova koje opisuje *Value*, a povezana je sa saturacijom. Oznaka boje navodi se kao *Hue - Value/Chroma* (npr. 5 YR 4/4)

5.2.3. Mjerenje pH-vrijednosti tla

Reakcija tla ili vrijednost pH (engl. p - *potential* ; H - *hydrogen*) opisuje kiselost ili bazičnost sredine, a predstavlja negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u otopini. Raspon vrijednosti pH je od 0 do 14. Kisela sredina ima pH od 0 do 7, a bazična od 7 do 14.

Određivanje pH tla izvršeno je prema međunarodnom standardu pod nazivom ISO 10390:2005, koji propisuje instrumentalnu metodu mjerenja pomoću staklene elektrode u 1:5 (vol.) suspenziji uzorka u vodi, kalijevom kloridu i kalcijevom kloridu. U sklopu ovog rada određivanje je izvedeno s otopinom kalijevog klorida (KCl), pomoću instrumenta Mettler Toledo MPC 227 (Slika 5-1).



Slika 5-1. pH-metar Mettler Toledo MPC 227 (foto: Tomislav Brenko)

Kivete s 5 grama uzorka i 25 ml otapala se postavi na tresilicu i ostavi 1 sat. Nakon toga treba ostaviti suspenziju da se taloži 1-3 sata. Uređaj sadrži staklenu elektrodu koja se uranja u tekući uzorak i pomoću koje se dobiva očitavanje, a rezultat je razlika u električnom potencijalu ovisno o aktivitetu H^+ iona.

5.2.4. Mjerenje električne vodljivosti (EC)

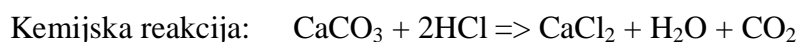
Za provođenje mjerenja električne vodljivosti (EC) koristi se destilirana voda, jer je obična voda dobar električni vodič, dok destilirana voda ima električnu vodljivost ne više od 11 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i ne predstavlja problem pri mjerenju. Korištena destilirana voda ima vodljivost oko 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vrijednost vodljivosti tla proporcionalan je sadržaju lako topivih soli i izmjenjivih kationa koji su prisutni u samom tlu. Njihovim oslobađanjem odnosno otapanjem u vodi dolazi do povećanja njene vrijednosti.

Suhom uzorku se dodaje 25 ml destilirane vode (omjer mase tla i destilirane vode je 5:1) i promiješa. Kivete se postavljaju na tresilicu sat vremena i nakon toga se mjeri konduktometrom. Korišteni instrument je mjerenje EC je Mettler Toledo MPC 227. Uređaj mora biti kalibriran, a između mjerenja se mora oprati s destiliranom vodom te osušiti, da se izbjegne kontaminacija.

5.2.5. Kalcimetrija

Kalcimetrija (engl. *Calcimetry*) je brza i jednostavna metoda za kvantitativno određivanje udjela karbonatnih minerala odnosno kalcita, točnije kalcijevog karbonata (CaCO_3). Bitno je naglasiti da se kalcimetrijom dobiva samo udio kalcita, a ne dolomita, zato što se dolomit otapa vrlo sporo i ova metoda nije dobra za takvu analizu.

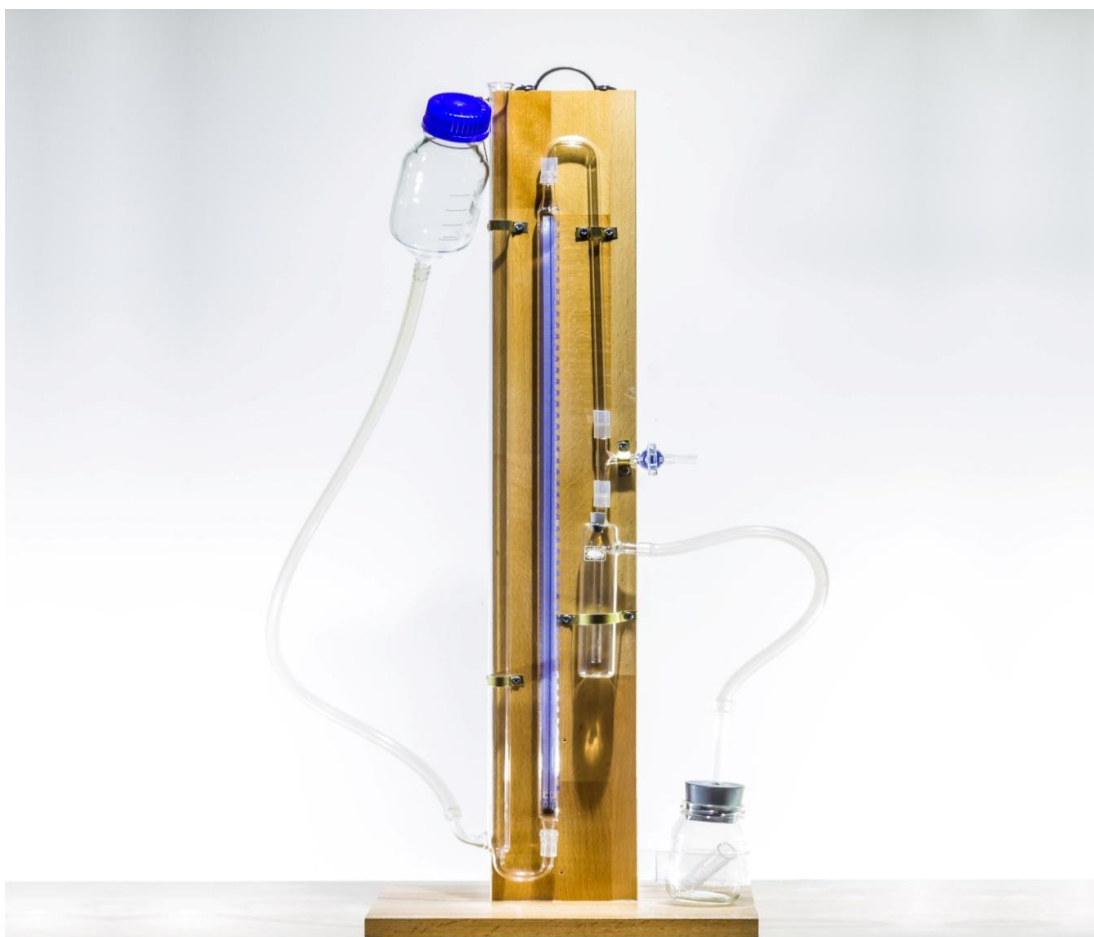
Kvantitativno mjerenje može se izvoditi volumetrijski mjerenjem volumena oslobođenog CaCO_3 i gravimetrijski mjerenjem oslobođene mase. Aparatura koja se koristi za metodu volumetrijskog određivanja CaCO_3 je Scheibler-ov kalcimetar (Slika 5-2). Mjerenje se odvija na principu otapanja uzorka, koji se tretira sa 10%-tnom klorovodičnom kiselinom (HCl ; konc. 10%) u zatvorenom cilindru. Otapanjem uzorka oslobađa se ugljikov dioksid, a pritisak koji se stvori tom reakcijom je proporcionalan udjelu kalcijevog karbonata. Kemijska reakcija i matematički izraz za računanje postotka CaCO_3 su sljedeći:



$$\% \text{CaCO}_3 = V(\text{CO}_2) [\text{ml}] * \text{Koef.} / \text{odvaga} [\text{g}] * 10000$$

$$\text{Koef.} = 4284 \quad [P = 1013,6 \text{ hPa} ; t = 19^\circ\text{C}]$$

Odvaga za mjerenje iznosi 5 grama. Na aparaturi se mjeri količina otopljenog plina i dobije se vrijednost $V(\text{CO}_2)$. Koeficijent predstavlja P/t uvjete u prostoriji mjerenja. Njegova vrijednost se dobije na način da se precizno izmjeri tlak i temperatura u prostoriji neposredno prije mjerenja i koristeći te podatke u tablicama potraži broj koji odgovara tim uvjetima. Prema tablici korekcije temperature i pritiska kod kalcimetriranja, uz uvjete $P = 1013,6 \text{ hPa}$ i $t = 19^\circ\text{C}$, koeficijent iznosi Koef. = 4284.

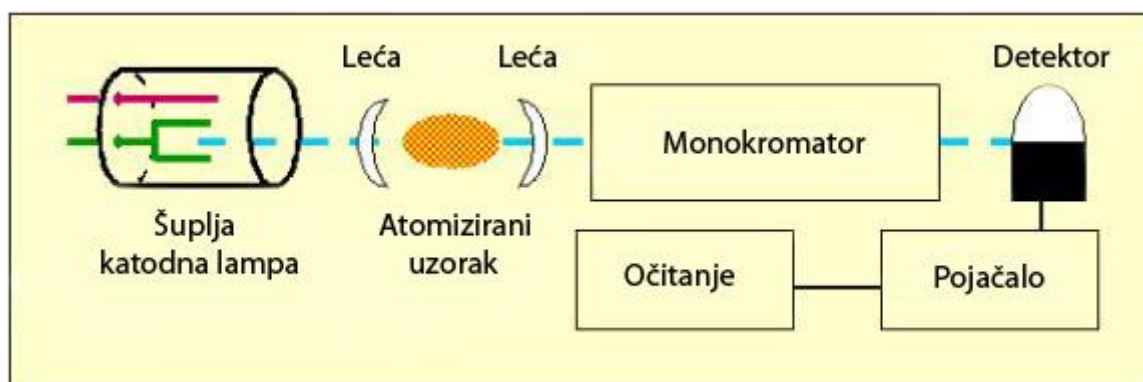


Slika 5-2. Scheibler-ov kalcimetar (izvor: litaanalytical.com)

5.2.6. Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS)

Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS; engl. *Atomic absorption spectroscopy*) je instrumentalna analitička metoda koja se koristi za kvantitativno određivanje sadržaja kemijskih elemenata u tragovima, na principu apsorpcije optičkog zračenja odnosno svjetla slobodnih atoma u plinovitom stanju. U ovom radu je za analizu korištena plamena atomska apsorpcijska metoda (FAAS; engl. *Flame atomic absorption spectroscopy*).

Da bi se analiziralo uzorak, on mora biti atomiziran. Kod plamene metode je atomizer (engl. *Atomizer*) zapravo stlačena smjesa plinova, zraka i acetilena (C_2H_2) na temperaturi od 2000-2700°C. Tekući uzorak se atomizira u 3 koraka. Prvi korak je desolvacija, odnosno isparavanje otapala, a ostaje suhi uzorak. Vaporizacija je drugi korak, u kojem se suhi uzorak pretvara u plin. Zadnji korak je volatilizacija, prilikom čega dolazi do pretvaranja komponenata u slobodne atome prikladne za mjerenje. Pojednostavljeni prikaz principa rada spektrometra nalazi se na Slici 5-3.



Slika 5-3. Pojednostavljeni prikaz principa rada atomskog apsorpcijskog spektrometra (modificirano prema; izvor: <https://web.nmsu.edu/~esevostischeme.htm>)

U ovom radu mjerene su koncentracije ukupno 9 elemenata: Fe, Mn, Pb, Cr, Co, Ni, Zn, Cu i Cd. Za svaki uzorak rade se tri primjerka za mjerenje po svakom metalu i još dva slijepa uzorka, što znači da je sveukupno po metalu napravljeno 11 mjerenja. Za analizu uzoraka u ovom radu korišten je plameni atomski apsorpcijski spektrometar PerkinElmer AAnalyst 700.

5.2.7. Analiza spojeva željeza i mangana topivih u ditionitu (DCB)

DCB (ditionit-citrat-bikarbonat) metoda koju su predložili Mehra i Jackson (1960) ekstrahira iz uzorka sve vrste željeznih i manganskih mineralnih komponenti, oksida i hidroksida, ali i željeza koje nije u strukturama primarnih silikatnih minerala. Ditionit $[S_2O_4]^{2-}$ reducira željezne katione i na taj način otapa željezne okside, dobro kristalizirane (hematit i goethit) i nekristalizirane, ali ne i slabo kristalizirane (ferihidrit i schwertmannit)

koji se ekstrahiraju oksalatnom metodom (Schwertmann, 1964). Također otapa i organske komplekse željeza, aluminijske i manganske okside. Prosječno male količine Mn oksida i hidroksida u tlu ne mogu se sa sigurnošću determinirati metodom rendgenske difrakcije, pa su podaci o udjelu mangana dobiveni ovom metodom vrlo važni (Durn, 1996).

Priprema uzoraka radi se prema metodi Mehre i Jacksona (1960), a modificiranoj prema Schwertmannu (1964). Za tretman DCB-a koristi se originalni uzorak frakcije < 2 mm koji se samelje u ahatnom tarioniku. Tada se 1 g uzorka stavlja u kivete od 100 ml i dodaje 40 ml 0,3 M otopine natrij-citrat-dihidrata i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Kivete se stavljaju na vodenu kupelj i lagano promiješaju reagensi. Uzorci se griju na temperaturi od 80°C u trajanju od 15 minuta, a nakon toga se dodaje 0,5 grama natrijevog ditionita i ponovno dobro promiješa. Dok se reagensi miješaju, treba pripremiti još jednu porciju ditionita i ubaciti u kivete, te ostaviti na kupelji još 15 minuta. Prah natrijevog ditionita je iznimno hlapljiv, pa se zato odvage rade neposredno prije samog mjerenja i odmah dodaju otopini.

Nakon grijanja na kupelji, kivete se izvade i puste da se ohlade na sobnoj temperaturi. Potom se centrifugira 10 minuta na 3800 okretaja, a bistra otopina se prenese u poli-bočicu. Uzorak se ispere s 20 ml 0,1 N MgCl₂, također centrifugira i ta se bistra otopina pridružuje ostatku u poli-bočici. Uz to potrebno je imati i slijepu probu svakog uzorka, tzv. *blank sample*. Tako priređena otopina spremna je za mjerenje AAS metodom za određivanje sadržaja željeza i mangana.

5.2.8. Totalno raščinjavanje u zlatotopki

Zlatotopka (lat. *Aqua Regia*) je snažna otopina koja se dobije miješanjem klorovodične kiseline (HCl) i dušične kiseline (HNO₃), optimalno u molarnom omjeru 3:1 (HNO₃ + 3 HCl). Metoda se izvodi u digestijskom bloku (Slika 5-4), jer se otopina vrlo brzo raspada u nekoliko različitih plinova. Brzo gubi i svoju reaktivnu snagu, ali ne i nagrizajuće i korozivne sposobnosti. Zato se priprema otopine odvija neposredno prije samog mjerenja.

Po 1 g uzorka stavi se u kivete i doda im se 7 ml klorovodične kiseline (HCl). Suspenzija se dobro zamuti i počne se dodavati 3 ml dušične kiseline (HNO₃). Kivete se ostavljaju jedan dan da reagiraju pri sobnoj temperaturi. Nakon toga postavljaju se u digestor na vodenu kupelj uz 100°C, u vremenu od 8 sati. Tada se centrifugira 20 minuta pri 3000 okretaja, a ekstrakt se odvaja od krute tvari dekantiranjem supernatanta u volumetrijsku tikvicu od 50 ml. Do te oznake se doda destilirana voda i prenese u polietilensku kivetu. Uzorak je potrebno spremati u hladnjak na skladištenje pri 4°C.



Slika 5-4. Uzorci sa zlatotopkom postavljeni na kupelj od 100°C u digestoru

(foto: Fran Jurković)

5.2.9. Određivanje kapaciteta izmjene kationa u tlu (CEC)

Kapacitet izmjene kationa (CEC; engl. *Cation exchange capacity*) nekog tla je zapravo negativni naboj čestica tla koji nastoji vezati pozitivne katione sprečavajući njihovo izluživanje. To je procjena broja iona apsorbiranih između slojeva minerala glina i iona na vanjskim površinama. Odnosno, to je mjera sadržaja ili kapaciteta izmjene negativnih naboja vezanih za sastavnice tla, uglavnom različiti minerali glina, oksidi i hidroksidi ili humus. Kapacitet izmjene kationa određen je prema ISO međunarodnom standardu, pod nazivom International Standard ISO 112600:1994. Standard opisuje metodu za određivanje kapaciteta izmjene uz prirodan pH tla, te sadržaja izmjenjivog natrija, kalija, magnezija te kalcija.

Kapacitet izmjene kationa može se izraziti u mmol⁺/100g (milimol kationa na 100 grama suhog uzorka) ili cmol⁺/kg (jedinica SI sustava). Može se izraziti kao meq/100g (miliiekvivalent na 100 grama suhog uzorka). Jedinica meq/100g odgovara jedinici cmol⁺/100g (centimol kationa na 100 grama suhog uzorka).

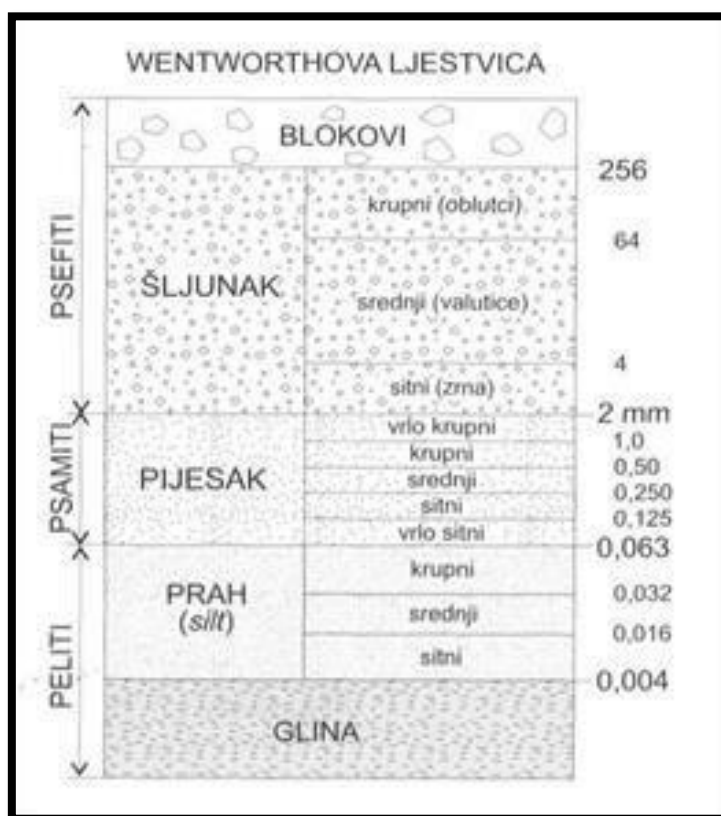
Uzorcima odvage 2,5 grama se doda 30 ml otopine barijevog klorida koncentracije 0,1 mol/l (0,1M) te su stavljeni na tresilicu 1 sat. Nakon toga slijedi centrifugiranje 10 minuta na 3800 okretaja. Poslije filtracije, supernatant se skuplja u volumetrijsku tikvicu volumena 100 ml. Korak se ponavlja još dva puta. Potom se tikvica napuni s reagensom (BaCl₂) do oznake (100 ml) i promiješa.

Nakon saturacije u uzorak se dodaje 30 ml otopine barijevog klorida, koncentracije 0,0025 mol/l i ostavlja na tresilici preko noći. Drugog dana ponavlja se centrifuga (3800 okretaja na 10 minuta) i dekantiranje.

Uzorku se dodaje 30 ml magnezijevog sulfata koncentracije 0,020 mol/l i ostavlja preko noći na tresilici. Dodavanjem ovog reagensa dolazi do obaranja iona barija iz međuslojnog prostora te se postiže saturacija ionima magnezija. Slijedi centrifugiranje pri 3800 okretaja na 10 minuta i dekantiranje supernatanta u tikvicu. Tikvica se sprema za određivanje koncentracije suviška magnezija atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS metodom).

5.2.10. Granulometrijska metoda i određivanje frakcije

Za određivanje veličine i količine određenih čestica koje uzorak sadrži provodi se postupak mokrog sijanja i sedimentacijske analize, tj. obavlja se granulometrijska analiza. To vrijedi za veličinu zrna do 32 mikrometra. Rezultat metode je intervalni prikaz veličine čestica tla, odnosno udio tih čestica u ukupnom uzorku. Čestice koje su manje od 32 mikrometra određuju se posebno, pipetnom metodom za izvlačenje frakcije. Za potrebe ove analize korištena je Wentworthova skala veličina čestica koja se nalazi na Slici 5-5.



Slika 5-5. Nazivi frakcija sedimenata na temelju veličine zrna prema Wentworth-ovoj ljestvici (Tišljarić, 2004)

Određivane frakcije su: sitni šljunak (> 2 mm), vrlo krupni pijesak (2 mm - 1 mm), krupni pijesak (1 mm - 0,5 mm), srednji pijesak (0,5 mm - 0,25 mm), sitni pijesak (0,25 mm - 0,125 mm), vrlo sitni pijesak (0,125 mm - 0,063 mm), krupni prah (0,063 mm - 0,032 mm), srednji prah (0,032 mm - 0,016 mm), sitni prah (0,016 mm - 0,004 mm), vrlo sitni prah (0,004 mm - 0,002 mm) i glina ($< 0,002$ mm). Za potrebe ovog rada i pipetne metode,

granica frakcije gline pomaknuta je na čestice $< 0,002$ mm ($2 \mu\text{m}$), za razliku od prikazane Wentworth-ove skale. Također je dodan novi interval, veličine čestica $0,004 - 0,002$ mm ($4 - 2 \mu\text{m}$) i određen kao interval vrlo sitnog praha.

5.2.10.1. Granulometrijska analiza mokrim sijanjem

Postupak mokrog sijanja (engl. *wet sieving*) počinje vaganjem 50 grama suhog uzorka. Prije sijanja potrebno je odstraniti organsku tvar pomoću 10%-tnog vodikovog peroksida ($\text{H}_2\text{O}_2 : 2 \text{H}_2\text{O}$). Uzorcima se dodaje peroksid do prestanka reakcije i stavljaju se na vodenu kupelj na 60°C . Suspenziju treba dobro izmiješati na magnetnoj miješalici i potom dispergirati čestice koristeći ultrazvučnu kupelj, koja služi za razdvajanje slijepljenih čestica, uglavnom gline i praha.

Uzorak se stavlja na niz sita počevši od sita s najvećim dimenzijama otvora, koja predstavljaju granice intervala svake frakcije. Korištena su sita od 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,025 mm, 0,125 mm, 0,063 mm i 0,032 mm. Na zadnjem situ ostaju čestice krupnog praha, a ostatak koji prođe je suspenzija s česticama od srednjeg praha do najsitnije gline i koristi se dalje za pipetnu metodu. Čestice koje ostanu na svakom situ treba oprezno pokupiti i potom osušiti te izmjeriti njihovu masu.

5.2.10.2. Izvlačenje frakcije $< 2 \mu\text{m}$ pipetnom metodom

Frakcija koja prolazi kroz sva sita u postupku mokrog sijanja naziva se prosjev i odvaja se za pipetnu metodu. Čestice prosjeva nalaze se u tekućini u obliku suspenzije i one se određuju pipetiranjem dijela suspenzije u preciznim vremenskim intervalima. Proces se temelji na Stokes-ovom zakonu koji definira brzinu taloženja čestica u mirnoj tekućini. Brzina ovisi o veličini čestica, one veće se talože brže dok se manje talože sporije. Zakon se može primijeniti u granulometrijskoj analizi petpostavljajući da su sve čestice sferične i jednake gustoće. U obzir se uzima temperatura u prostoriji mjerenja i veličina čestica i za to je točno propisano vrijeme kada se i na kojoj dubini posude vadi suspenzija.

U ovom radu pipetirane su frakcije $< 16 \mu\text{m}$, $< 4 \mu\text{m}$ i $< 2 \mu\text{m}$. Prvo se uzima najveća željena frakcija s obzirom na to da se veće čestice brže talože iz suspenzije.

5.2.11. Analiza mineralnog sastava tla primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Za potrebe određivanja mineralnog sastava tla korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu (XRD; engl. *X-Ray Diffraction Method*), koja daje prilično točne i precizne podatke u kratkom vremenu. To je nedestruktivna i relativno jeftina metoda. Rendgenogrami su snimljeni pomoću Philipsovog difraktometra s $CuK\alpha$ zračenjem.

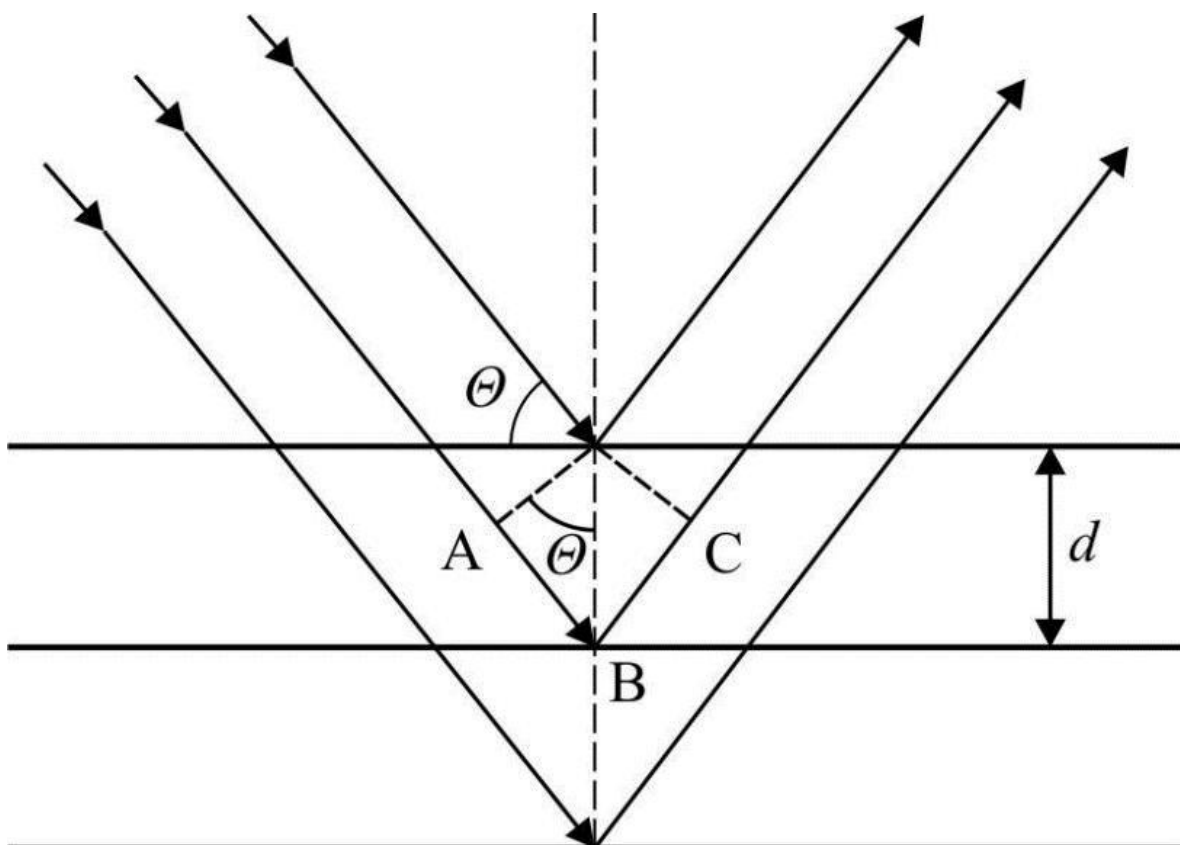
Kod većine metoda rendgenske difrakcije koristi se monokromatsko $K\alpha$ zračenje (valna duljina $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Za dobivanje monokromatiziranog zračenja koriste se određeni filtri, što ovisi o materijalu anode. Uglavnom se koristi Cu-anoda ($CuK\alpha$ zračenje), a za to zračenje najbolji je Ni-filtar, tj. tanka folija metala nikla na prozoru rendgenske cijevi. Filtar značajno apsorbira bijelo zračenje i gotovo u potpunosti $K\beta$ zračenje. Tako dobiveno monokromatizirano $CuK\alpha$ zračenje se koristi u rendgenskoj difrakcijskoj analizi.

U trodimenzionalnoj rešetki kristala do difrakcije dolazi kada su zadovoljene tri jednadžbe odnosno uvjeti, tj. Laueove jednadžbe, koje određuju stošce difraktiranog zračenja duž odgovarajuće osi (X, Y, Z). To zapravo znači da će u trodimenzionalnom kristalu (kristalna rešetka) do difrakcije doći samo kod tih određenih valnih duljina, ili u slučaju monokromatskog zračenja kod specifičnih orijentacija kristala (rešetke) prema upadnom snopu (Slovenec, 2011).

Pojava difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina. Do difrakcije na određenom skupu mrežnih ravnina (hkl) s određenim međumrežnim razmakom (d_{hkl}) može doći samo uz određeni kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka višekratniku valnih duljina. (Slovenec, 2011). Taj je uvjet ili zakon poznat kao Bragg-ov zakon (Slika 5-6), za koji vrijedi sljedeća relacija;

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

- hkl -- skup mrežnih ravnina
- d_{hkl} -- međumrežni razmak
- θ_{hkl} -- Braggov kut; kut između upadnih zraka i mrežnih ravnina
- $n\lambda$ -- cjelobrojni višekratnik valne duljine



Slika 5-6. Prikaz Bragg-ovog zakona (Slovenec, 2011)

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U ovom dijelu rada su prikazani rezultati svih provedenih mjerenja, kako su navedeni u metodama istraživanja. Za provedbu laboratorijskih analiza vodilo se računa o točnosti i preciznosti izlaznih podataka, a mjerenja su se ponavljala i nekoliko puta u slučaju nezadovoljavanja tih kriterija. Bitni su bili matematički odnosno statistički parametri, a to su aritmetička sredina, standardna devijacija, minimum i maksimum vrijednosti dobivenih mjerenja.

6.1. Boja uzoraka

Boja tla se određuje pomoću Munsellove ljestvice, na način da se uzorak prisloni na neki od listova s bojama koji najviše odgovara boji uzorka. Boja uzorka direktno ovisi o njegovom sastavu, pa su uzorci s visokim udjelom karbonata bijele i sive boje. Za uzorke u kojima prevladavaju oksidi i hidroksidi željeza i aluminija i možda nekih drugih metala, karakteristične boje su crvena, smeđa i narančasta.

Uzorci koji su analizirani za potrebe ovog rada pokazuju karakterističnu boju. Iako se po nazivu boje iz Munsellove ljestvice razlikuju, uzorci 5246 i 5247 imaju vrlo sličnu boju, gotovo identičnu, ali preciznijim mjerenjem se može uočiti razlika. Ta tla su smeđa, možda malo i crvena, što upućuje na prisutnost željeznih oksida i hidroksida. Uzorak 5248 je sive boje, te to upućuje na dominantno karbonatni sastav. Dobiveni rezultati određivanja boje nalaze se u Tablici 6-1.

Tablica 6-1. Prikaz rezultata određivanja boje uzoraka tla i sedimenta

REZULTATI ODREĐIVANJA BOJE		
Naziv uzorka	Dobivena vrijednost HUE - VALUE/CHROMA	Boja
5246	7.5 YR 4/4	Smeđa
5247	7.5 YR 3/3	Tamno smeđa
5248	5 Y 7/2	Svijetlo siva

6.2. Fizikalno-kemijski parametri tla i sedimenata

Kemijska analiza uzoraka obuhvatila je mjerenje nekoliko parametara. Uzorcima je određena pH-vrijednost ili reakcija tla, električna vodljivost (EC) i udio karbonata odnosno kalcita (CaCO_3). Za mjerenje pH uzorci su otapani u kalijevom kloridu (KCl), a za mjerenje električne provodljivosti u destiliranoj vodi. Karbonati su otapani s 10%-tnom klorovodičnom kiselinom (HCl, konc. 10%). Dobivene vrijednosti su aritmetička sredina od 3 neovisna mjerenja. Rezultati fizikalno-kemijske analize prikazani su u Tablici 6-2.

Tablica 6-2. Rezultati mjerenja fizikalno-kemijskih parametara tla i sedimenata

FIZIKALNO-KEMIJSKI PARAMETRI UZORAKA TLA I SEDIMENATA			
Laboratorijski broj	Reakcija tla (pH)	Električna provodljivost (EC) [mS/cm]	Udio karbonata (CaCO_3) [%]
5246	7,41	0,424	1,14
5247	7,62	9,44	1,99
5248	9,02	7,52	85,25

Uzorak smeđeg tla i koluvija pokazuju blago bazičnu reakciju, s vrijednosti pH tek nešto više od granice intervala neutralnosti kod tala, a jezerski sediment ima visoku razinu bazičnosti s pH vrijednosti preko 9.

Vrijednost električne provodljivosti znatno varira između uzorka smeđeg tla i koluvija, 5247 ima 9,44 mS/cm, a 5246 samo 0,424 mS/cm odnosno 424 $\mu\text{S/cm}$.

Iz tablice 6-2. jasno se može zaključiti da uzorak 5248 količinom karbonata znatno odstupa od druga dva uzorka. Kalcimetrija je pokazala da uzorak smeđeg tla i uzorak koluvija imaju 1,14 i 1,99 % karbonata odnosno kalcita. Sediment s dna jezera očekivano ima visoki udio kalcita, te po mjerenju ima 85,25 % CaCO_3 .

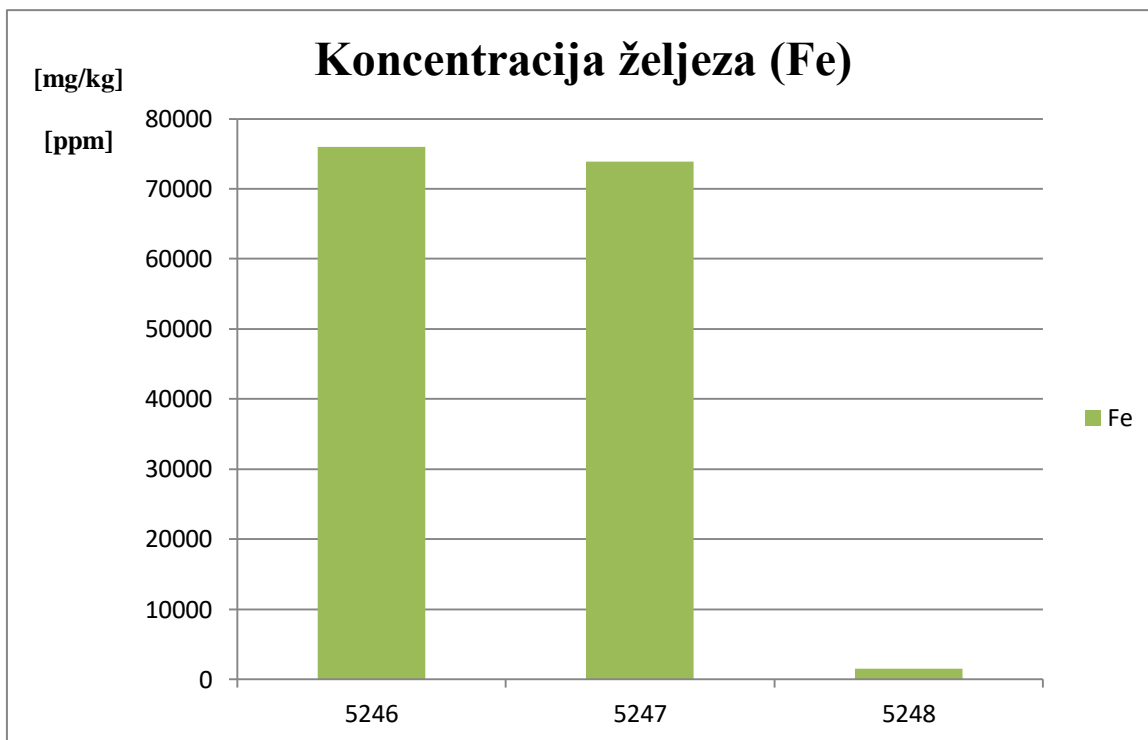
6.3. Rezultati mjerenja atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS)

Atomskom apsorpcijskom spektroskopijom mjereni su elementi u tragovima u uzorcima. Tretmanom otapanja u zlatotopki mjereni su Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Co i Cd. Rezultati mjerenja koncentracije elemenata nalaze se u Tablici 6-3.

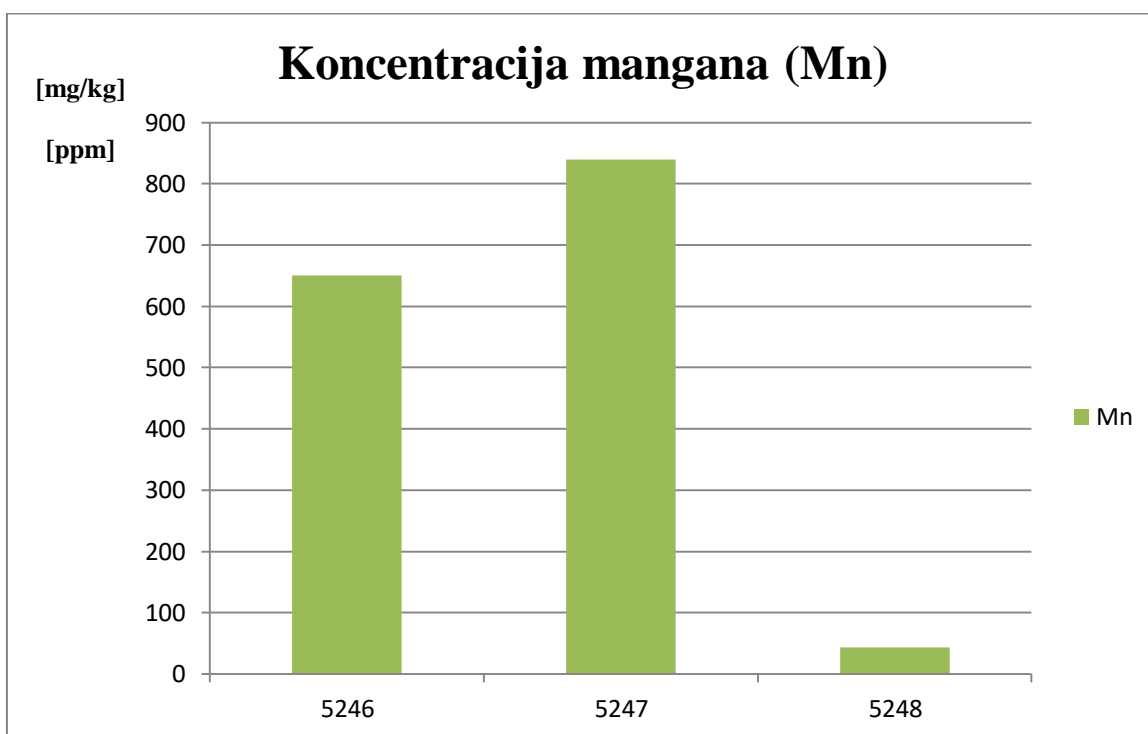
Tablica 6-3. Rezultati mjerenja atomskom apsorpcijskom spektroskopijom (AAS)

REZULTATI ATOMSKE APSORPCIJSKE SPEKTROSKOPIJE			
Udio elemenata [mg/kg]	5246	5247	5248
Fe	75963,99	73867,92	1473,73
Mn	650,79	839,87	44,27
Ni	86,87	73,32	6,53
Cu	35,76	42,02	11,46
Zn	86,69	87,14	9,48
Cr	58,42	62,54	10,66
Pb	20,88	21,17	2,51
Co	21,52	27,67	4,22
Cd	0,64	0,11	1,41

Otapanjem u zlatotopki smeđe tlo ima koncentraciju Fe 75963,99 mg/kg, a koluvij 73867,92 mg/kg. Uzorak sedimenta ima vrlo nisku koncentraciju Fe s izmjerenih 1473,73 mg/kg. Koncentracija Mn po metodi zlatotopke je 650,79 mg/kg za uzorak smeđeg tla, a 839,87 mg/kg za uzorak koluvija. Koncentracija Mn u uzorku sedimenta je kao i Fe također vrlo niska, izmjereno je samo 44,27 mg/kg. Slike 6-1. i 6-2. prikazuju koncentracije Fe i Mn otapanjem u zlatotopci.

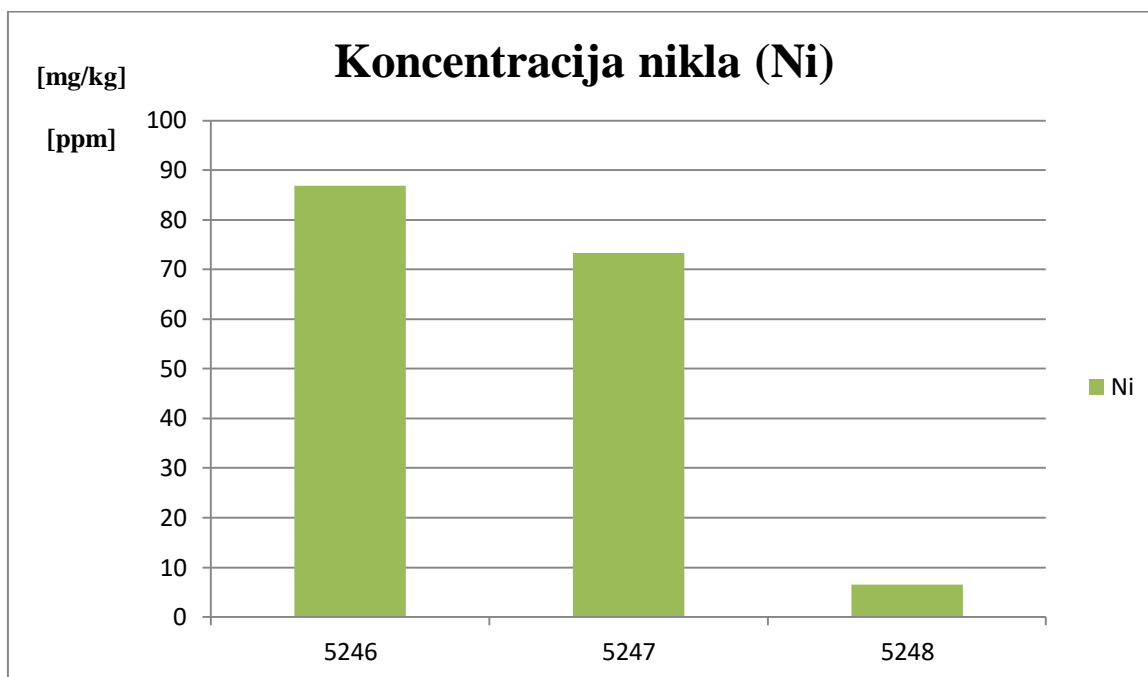


Slika 6-1. Koncentracija željeza (Fe) u uzorcima dobivena otapanjem u zlatotopci u mg/kg ili ppm

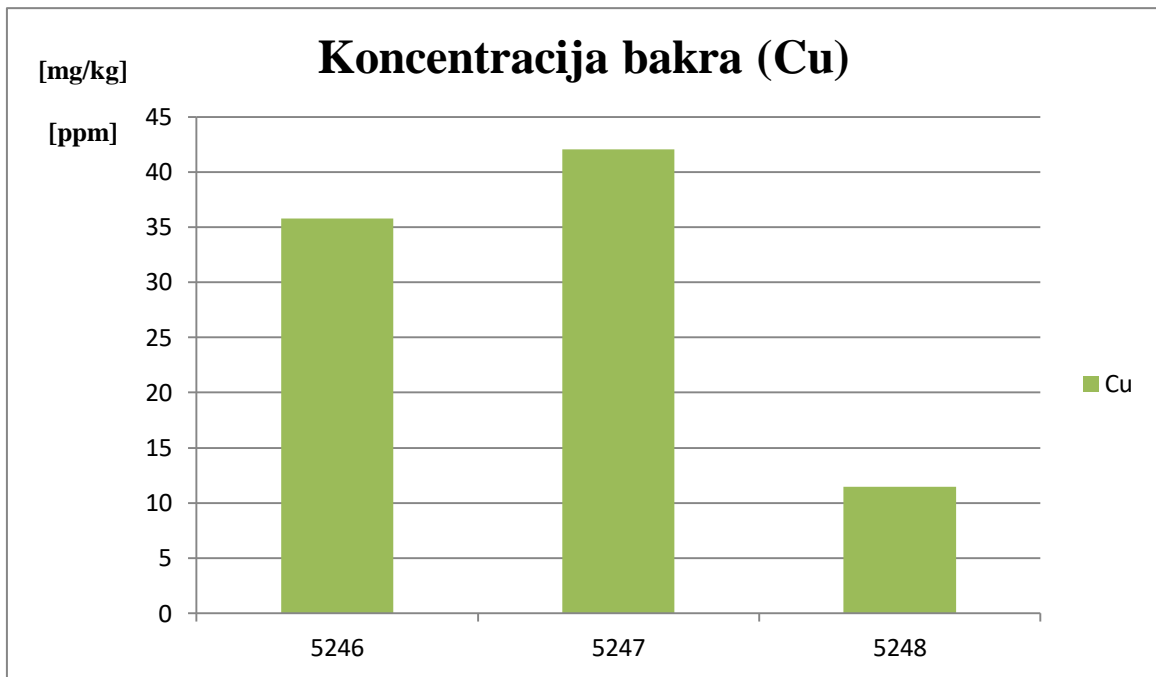


Slika 6-2. Koncentracija mangana (Mn) u uzorcima dobivena otapanjem u zlatotopci u mg/kg ili ppm

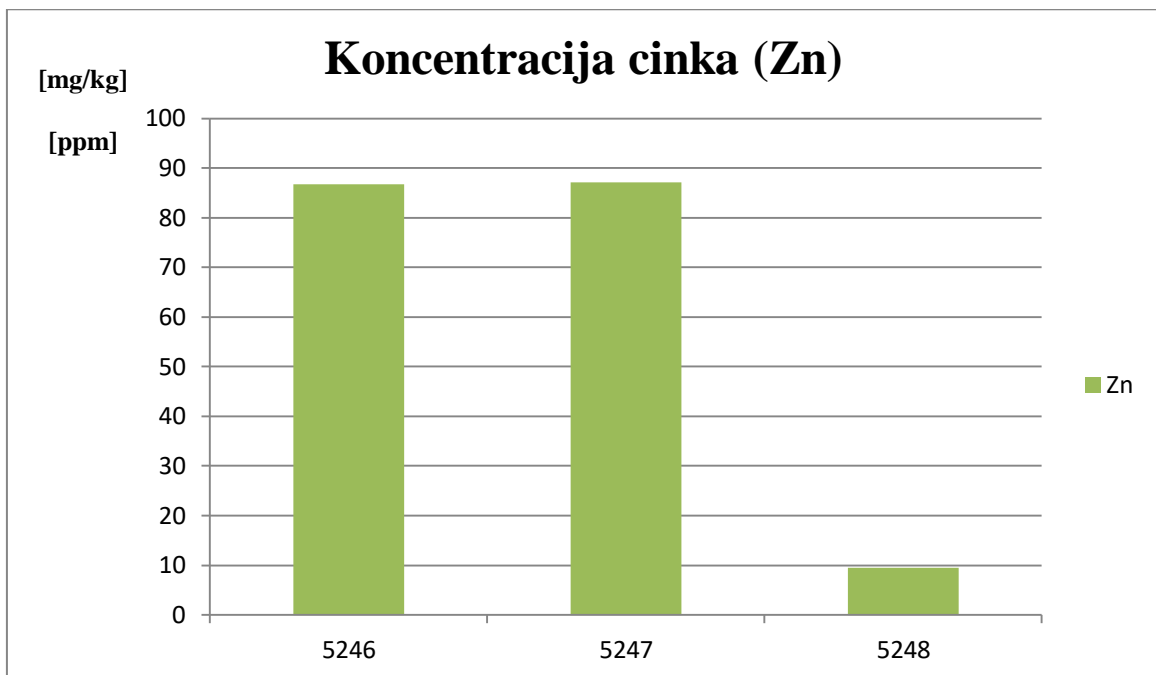
Razlika je međutim u odnosu koncentracija Fe i Mn između dvije metode. Kod mjerenja Fe uzorci imaju puno veću vrijednost otapanjem u zlatotopki, dok kod mjerenja Mn uzorci imaju puno manju vrijednost s ovom metodom. Slike od 6-3. do 6-9. prikazuju koncentracije Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, Co i Cd otapanjem u zlatotopki.



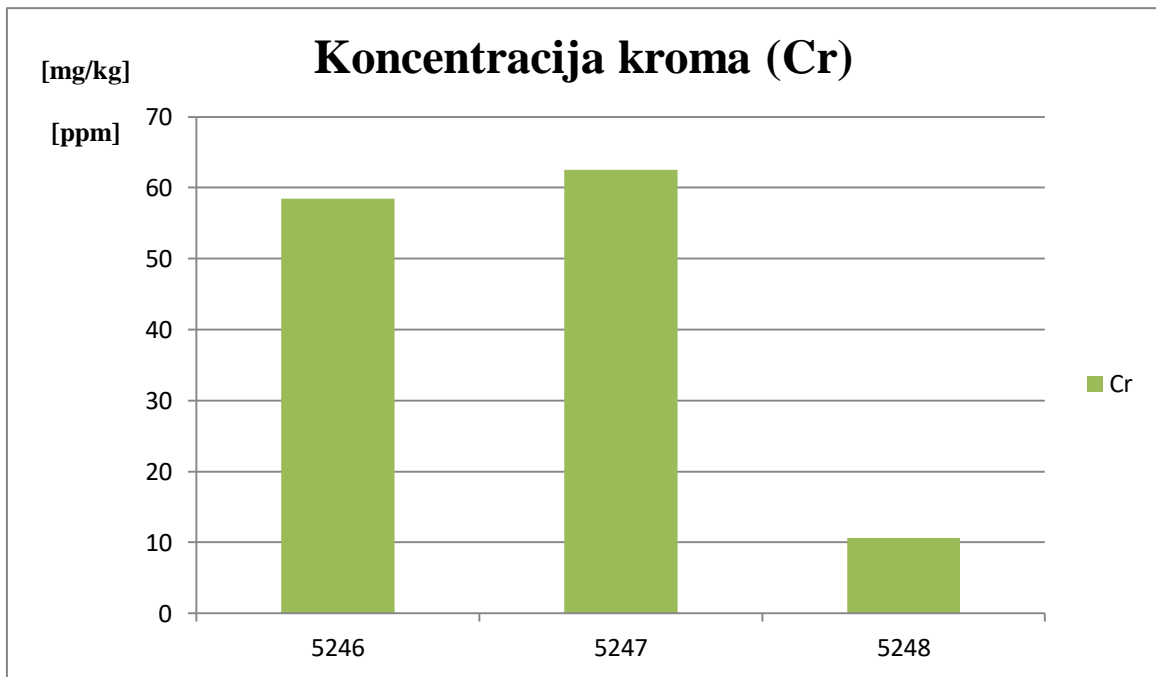
Slika 6-3. Koncentracija nikla (Ni) u uzorcima u mg/kg ili ppm



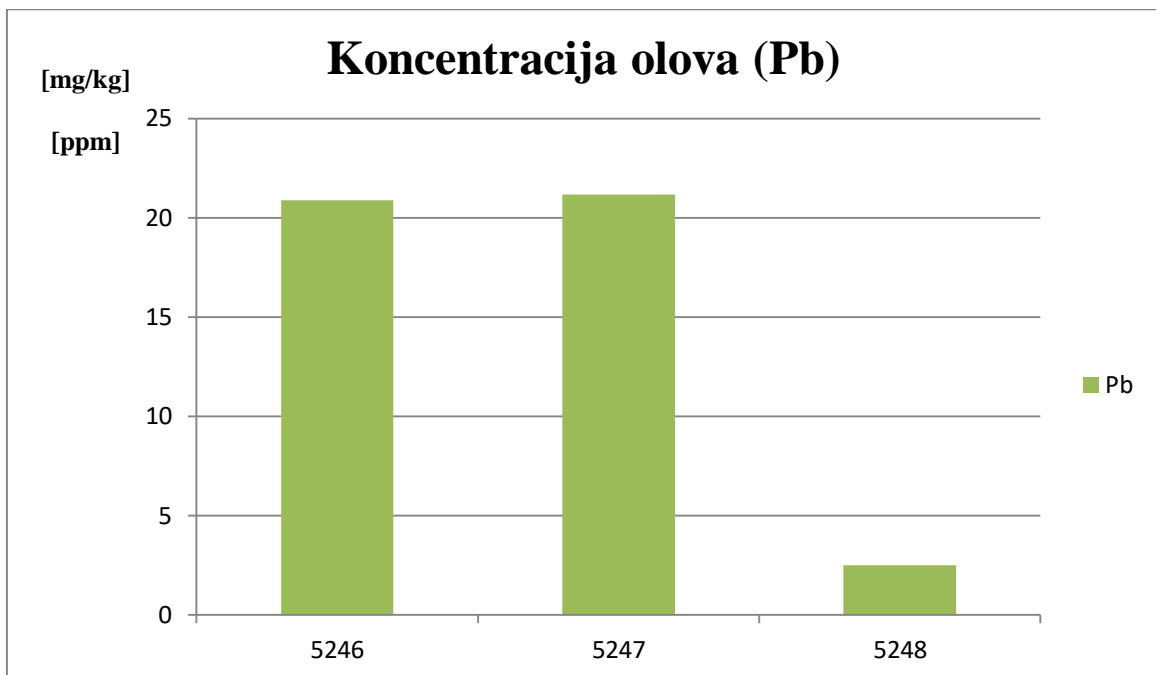
Slika 6-4. Koncentracija bakra (Cu) u uzorcima u mg/kg ili ppm



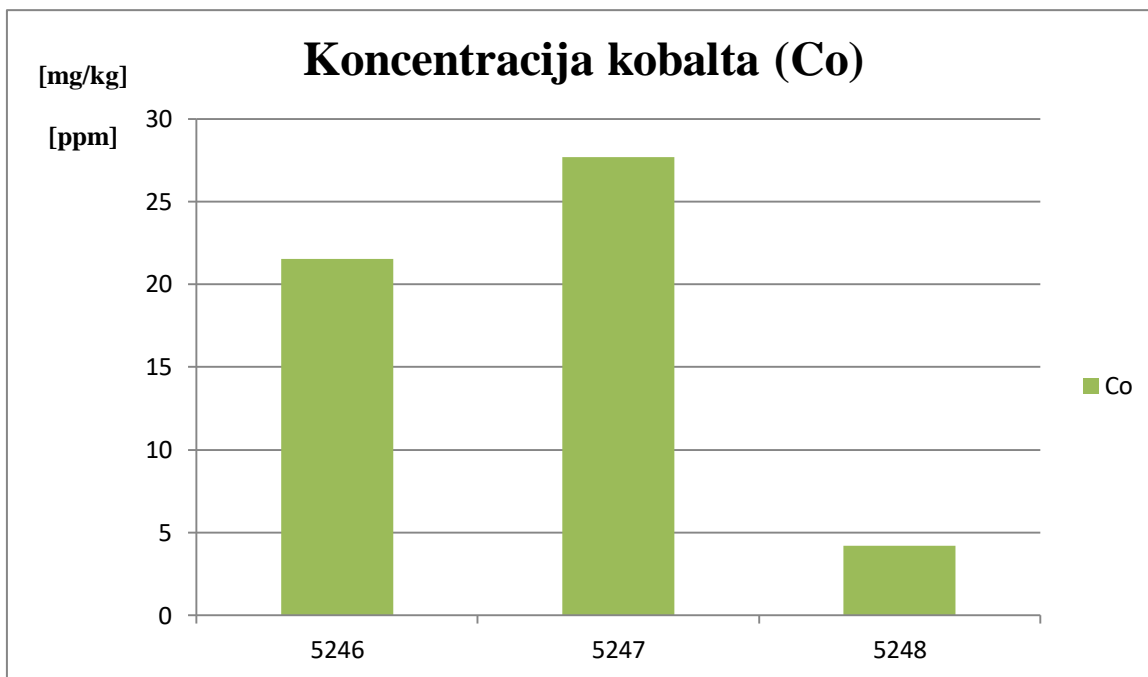
Slika 6-5. Koncentracija cinka (Zn) u uzorcima u mg/kg ili ppm



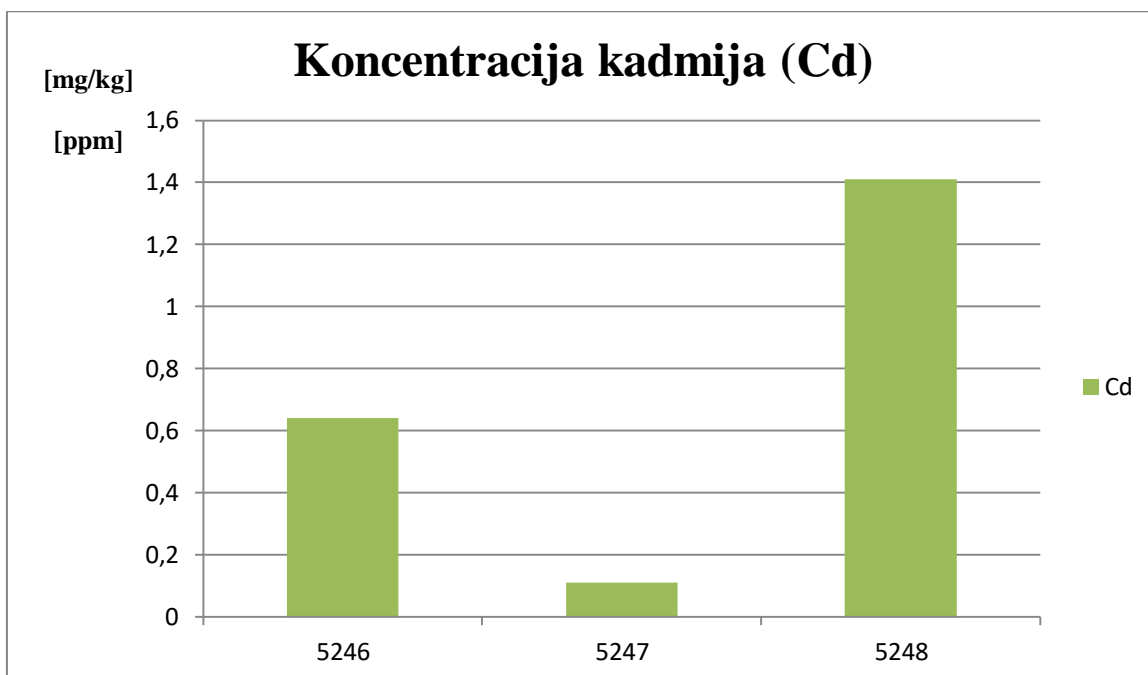
Slika 6-6. Koncentracija kroma (Cr) u uzorcima u mg/kg ili ppm



Slika 6-7. Koncentracija olova (Pb) u uzorcima u mg/kg ili ppm



Slika 6-8. Koncentracija kobalta (Co) u uzorcima u mg/kg ili ppm



Slika 6-9. Koncentracija kadmija (Cd) u uzorcima u mg/kg ili ppm

Trend promjene koncentracija od uzorka 5246 do 5248 je takav da koncentracija blago raste u 5247 u odnosu na prethodni uzorak, a da se potom znatno smanjuje za 5248. Odstupanje se vidi kod metala nikla i kadmija. Količina nikla se postepeno smanjuje od prvog uzorka prema zadnjem. Kadmij također pada u 5247, ali u uzorku 5248 ponovno raste. Iz izmjerenih koncentracija može se vidjeti da se svi elementi odnosno metali u uzorku 5248 nalaze u vrlo malim količinama. Vrijednosti elemenata u tragovima iznose od svega 1,4 mg/kg za kadmij do 11,5 mg/kg za bakar.

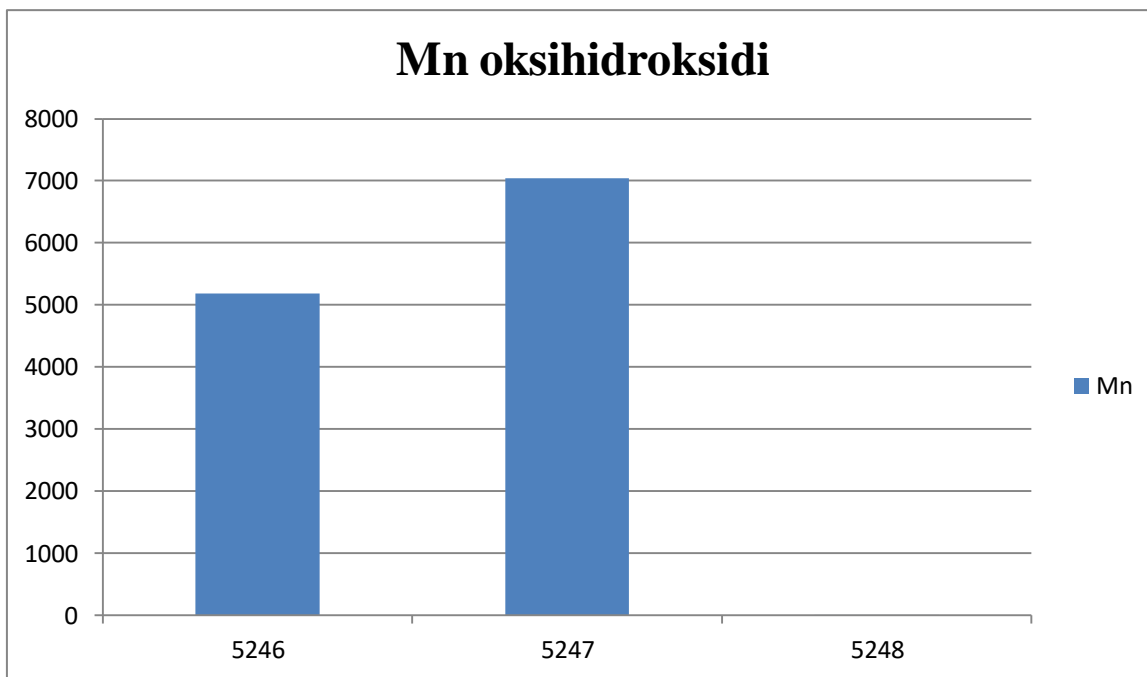
6.4. Rezultati mjerenja DCB topivog željeza i mangana

Koncentracija Fe izmjerena DCB metodom pokazuje da smeđe tlo ima 44207,76 mg/kg, a koluvij 42491,98 mg/kg. Razlike u koncentraciji željeza između uzorka smeđeg tla i uzorka koluvija su vrlo male, s time da koluvij ima nešto nižu vrijednost. Koncentracija Mn po DCB metodi varira znatnije između prva dva uzorka. Smeđe tlo ima koncentraciju 5189,65 mg/kg, a koluvij 7042,21 mg/kg.

Jezerski sediment očekivano ima vrlo malu količinu oksihidroksida željeza i mangana. Po DCB metodi ima 345,72 mg/kg Fe, a samo 5,16 mg/kg Mn. Slike 6-10. i 6-11. prikazuju rezultat mjerenja Fe i Mn oksihidroksida u uzorcima.



Slika 6-10. Rezultat mjerenja DCB topivog željeza



Slika 6-11. Rezultat mjerenja DCB topivog mangana

6.5. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC)

Mjereni uzorci imaju međusobno sličnu i visoku vrijednost kationske zamjene, što je posljedica njihovog sastava. Uzorak smeđeg tla ima vrijednost CEC-a od 24,24 meq/100g. Koluvij ima CEC od 22,17 meq/100g. Na uzorku 5248, zbog nedovoljne količine materijala, nije obavljena analiza CEC-a. Rezultati određivanja kapaciteta izmjene kationa uzoraka izraženi u meq/100g prikazani su u Tablici 6-4.

Tablica 6-4. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC)

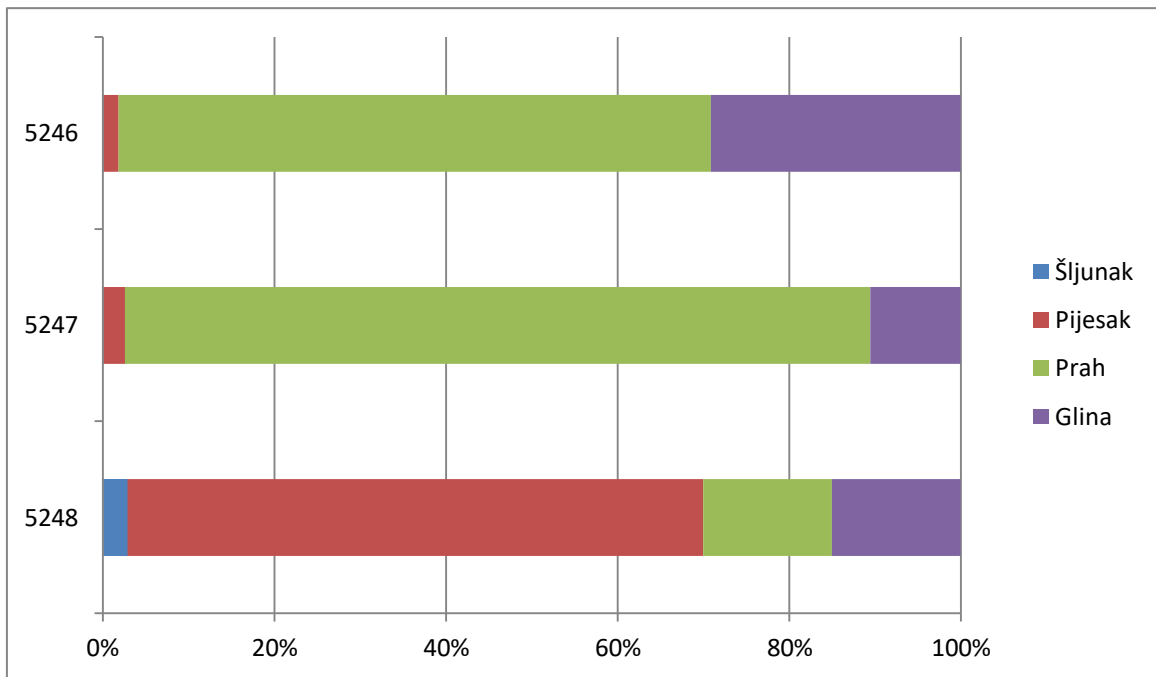
REZULTATI MJERENJA CEC-a	
Uzorak	Kapacitet izmjene kationa [meq/100g]
5246	24,24
5247	22,17

6.6. Rezultati granulometrijske analize

Postupkom mokrog sijanja određen je niz frakcija uzoraka i postotak njihovog udjela u ukupnoj masi tla. Početna odvaga uzoraka za mokro sijanje je 50 grama. Prilikom sijanja uzoraka 5246 i 5247 vrlo malo mase tla je ostalo na sitima, dakle glavni udio predstavljaju čestice $< 0,063$ mm. Kod zadnjeg uzorka većina je preostala, te je samo manji dio prošao. Pipetnom metodom dobivene su količine frakcija < 32 μm . Posebno su mjerene čestice praha veličine < 16 μm , < 4 μm i čestice gline < 2 μm . Za uzorak 5248 nije bilo moguće izvesti ovu metodu jer je nakon mokrog sijanja bilo premalo mase za adekvatno mjerenje.

U uzorku koluvija znatno dominiraju čestice praha koji ima 86,81 % svih čestica u intervalu praha (0,063 - 0,002 mm), a gline 10,58 %. Smeđe tlo ima 68,96 % praha, ali ima tri puta više gline odnosno 29,17 %. Zajedno ove dvije frakcije čine gotovo cijelu masu tla, te predstavljaju čak 98,13 % (5246) i 97,39 % (5247) sveukupne količine. Frakcija šljunka u potpunosti nedostaje, a frakcija pijeska čini svega par posto kod oba uzorka.

Jezerski sediment ima drugačiji granulometrijski sastav. Dominantna frakcija je pijesak, koji predstavlja 67,14 % mase. Šljunka u ovom uzorku ima, ali vrlo malo odnosno 2,87 %. S obzirom da značajni udio otpada na pijesak, nije bilo moguće napraviti pipetnu metodu i odrediti količine posebno praha i gline. Šljunak i pijesak zajedno čine 70,01 % mase, tako da se može samo reći da na čestice manje od 0,063 mm otpada oko 30 % uzorka. Na Slici 6-12. prikazani su udjeli pojedinih frakcija dobiveni granulometrijskom analizom.



Slika 6-12. Rezultati granulometrijske analize, udio svih frakcija u 100 %

6.7. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Za određivanje mineralnog sastava korištena je metoda rendgenske difrakcije na prahu. Rezultat metode je kvalitativni i semikvantitativni prikaz mineralnih faza i drugih komponenti koje uzorci sadrže. Snimljene su difrakcijske slike originalnih uzoraka, netopivog ostatka nakon otapanja u 5%-tnoj octenoj kiselini i glinovite frakcije ($< 2 \mu\text{m}$). Značenje simbola i kratica pojedinih mineralnih faza i komponenti prikazani su u Tablici 6-5.

Tablica 6-5. Prikaz simbola i značenja mineralnih faza

SIMBOL	ZNAČENJE SIMBOLA
Cal 1	Kalcit
Cal 2	Magnezijski kalcit
Arg	Aragonit
Dol	Dolomit
Hl	Halit
Qtz	Kvarc
Pl	Plagioklas
Kfs	K-feldspat
Gt	Goethit
Hem	Hematit
Py	Pirit
Px	Piroksen
Am	Amfibol
Chl	Klorit
Kln	Kaolinit
Ill	Illit
T	Tinjčasti minerali
AC	Amorfna komponenta
MM	Miješanoslojni minerali
NIM	Nepravilno interstratificirani minerali
14 Å	14 Å filosilikati

Prisutnost mineralnih faza i komponenti u uzorcima prikazani su u težinskim postocima. S obzirom da je rezultat ove metode semikvantitativan, za količinu sastavnica uzoraka korištene su dalje navedene oznake. U slučaju da je komponenta sigurno prisutna u uzorku stavlja se plus ovisno o količini, ako navedene komponente nisu utvrđene stavlja se minus, a moguća prisutnost označava se s upitnikom. Korištene oznake pri određivanju mineralnog sastava su sljedeće:

- + - mineralna faza je prisutna u malim količinama (< 10 tež. %)
- ++ - znatan udio mineralne faze u uzorku (10-20 tež. %)
- +++ - dominantan udio mineralne faze u uzorku (> 20 tež. %)
- - mineralna faza nije uočena u uzorku
- ? - prisutnost mineralne faze ne može se sa sigurnošću utvrditi (zbog malog udjela u uzorku i/ili zbog preklapanja difrakcijske slike s difrakcijskim slikama drugih mineralnih faza)

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u sljedeće 3 tablice. Tablica 6-6. prikazuje analizu originalnog uzorka i semikvantitativni mineralni sastav na svim uzorcima. Tablica 6-7. prikazuje analizu netopivog ostatka, gdje su karbonati odstranjeni u 5%-tnoj octenoj kiselini, samo za uzorak 5248. Tablica 6-8. prikazuje analizu glinovite frakcije, za uzorke 5246 i 5247.

Kao što je već iz Tablice 6-7. vidljivo, uzorci 5246 i 5247 imaju sličan mineralni sastav. Oba uzorka imaju mali udio (do 10%) amorfne komponente. Kvarc sadrže u približno istoj količini, oko 13%. Tinjci i kaolinit su dominantno zastupljeni. Halita i karbonata ima tek neznatno, ali su oni odstranjeni odnosno otopljeni da se dobije jasnija difrakcijska slika.

U globalnom uzorku 5248 izmjereno je 96,83% karbonatne materije i soli, koji su kasnije otopljeni te je analiza provedena na netopivom ostatku. Na snimci se vide dvije linije kalcita, jedna je pravilni CaCO_3 (Cal 1), dok druga (Cal 2) vjerojatno predstavlja magnezijски kalcit, u kojem je određena količina kalcija zamijenjena s magnezijem supstitucijom na strukturnim pozicijama. Aragonit je zastupljen do oko 30 mas. %. Uzorak sadrži kvarc, plagioklas i kalijски feldspat u malim količinama, s time da je plagioklasa nešto manje od feldspata. U malom udjelu nalazi se i pirit, koji je vjerojatno zaslužan za tamno sivu boju netopivog ostatka. Na snimci se mogu vidjeti linije koje možda pripadaju piroksenu ili amfibolu, ali se to ne može točno potvrditi. Kaolinit je najvjerojatnije prisutan u uzorku, ali sličnu sliku pokazuje i klorit, tako da nije sigurno nalaze li se oba ili samo jedan od njih. Snimak globalnog uzorka pokazuje i tinjce i nepravilno interstratificirane minerale u malim udjelima, a također i amorfnu komponentu.

Tablica 6-6. Mineralni sastav originalnih uzoraka, frakcije < 2 mm, [tež. %]

UZORAK	5246	5247	5248
Cal	+	?	≥ 60 Cal 1 > Cal 2
Arg	?	-	≤ 30
Dol	+	?	+
Qtz	13	14	+
Pl	3	4	+
Kfs	+	?	+
Gt	+	+	-
Hem	+	?	-
Py	-	-	+
Am	-	-	?
Px	-	-	?
T	+++	+++	+
Kln	+++	+++	+
14Å	?	-	-
NIM	+++	++	+
AC	+	+	+

Jedino na uzorku 5248 analiza je izvedena na netopivom ostatku, s obzirom da materijal u znatnoj količini sadrži karbonatne minerale. Tek nešto više od 3% predstavlja sve ostale izmjerene komponente. Razlika koja je uočljiva je da su tinjci i nepravilno interstratificirani minerali ovdje dominantno zastupljeni. Kaolinit i klorit se niti sada ne mogu razdvojiti, iako je njihov udio sada znatniji nego na globalnom uzorku. Piroksen i/ili amfibol se također ne mogu precizno odrediti niti na ovoj snimci. Amorfnu komponentu je ovdje jednako prisutna kao i u globalnom uzorku, isto kao i pirit, čiji se udjeli nisu znatnije mijenjali.

Tablica 6-7. Mineralni sastav netopivog ostatka frakcije < 2 mm uzorka 5248 [tež. %]

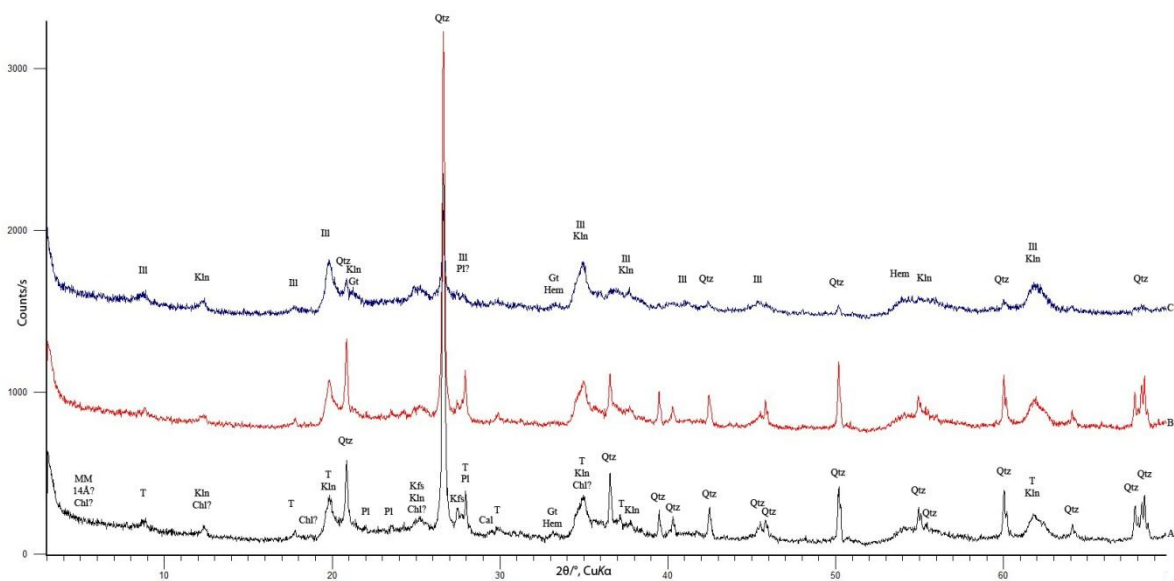
Uzorak	Qtz	Pl	Kfs	Gt	Hem	Py	Am	Px	T	Kln	NIM	AC
5248	14	≤ 5	≥ 5	-	-	+	?	?	+++	++	+++	+
		Pl < Kfs					Nije moguće odrediti		Kln i/ili Chl			

Snimanje glinovite frakcije izvedeno je na uzorcima 5246 i 5247. Smeđa tla na vapnencu imaju sličan mineraloški sastav i globalnog uzorka i glinovite frakcije. Prema granulometrijskoj analizi, 5246 ima 29,17 % glinovite komponente, a 5247 ima 10,58 % glinovite frakcije. Dominantne mineralne faze su tinjčasti minerali, kaolinit i nepravilno interstratificirani minerali. Od filosilikata se možda nalaze još samo 14 Å filosilikati, ali nisu dokazani u uzorku 5246. Ostale faze se nalaze u malim količinama. Kvarc je određen u uzorku 5246 s 3 tež. %, a u uzorku 5247 s 2 tež. %. K-feldspata nema, a plagioklas se možda nalazi u 5246. Mineral goethit, koji je zaslužan za boju ovog tla, prisutan je također u malim količinama. Hematit se ne može sigurno potvrditi, vjerojatno ga ima jako malo u uzorku 5247. Amorfne komponente ima do 10 tež. % u oba uzorka.

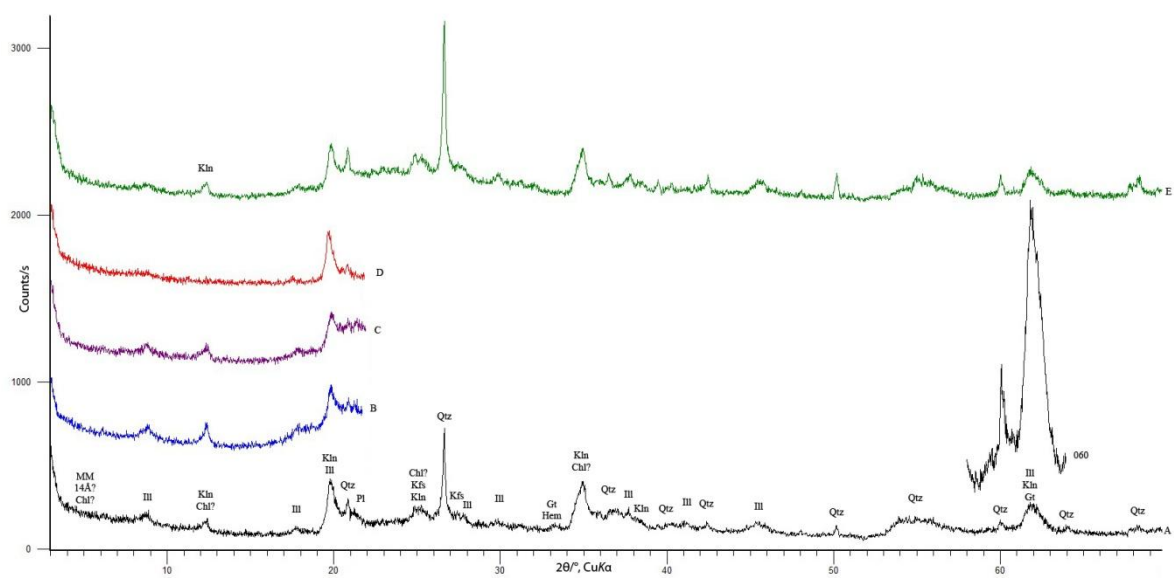
Tablica 6-8. Mineralni sastav glinovite frakcije uzoraka 5246 i 5247 [tež. %]

Uzorak	Qtz	Pl	Kfs	Gt	Hem	T	Kln	14Å	NIM	AC
5246	3	?	-	+	+	+++	+++	?	+++	+
5247	2	-	-	+	?	+++	+++	-	++	+

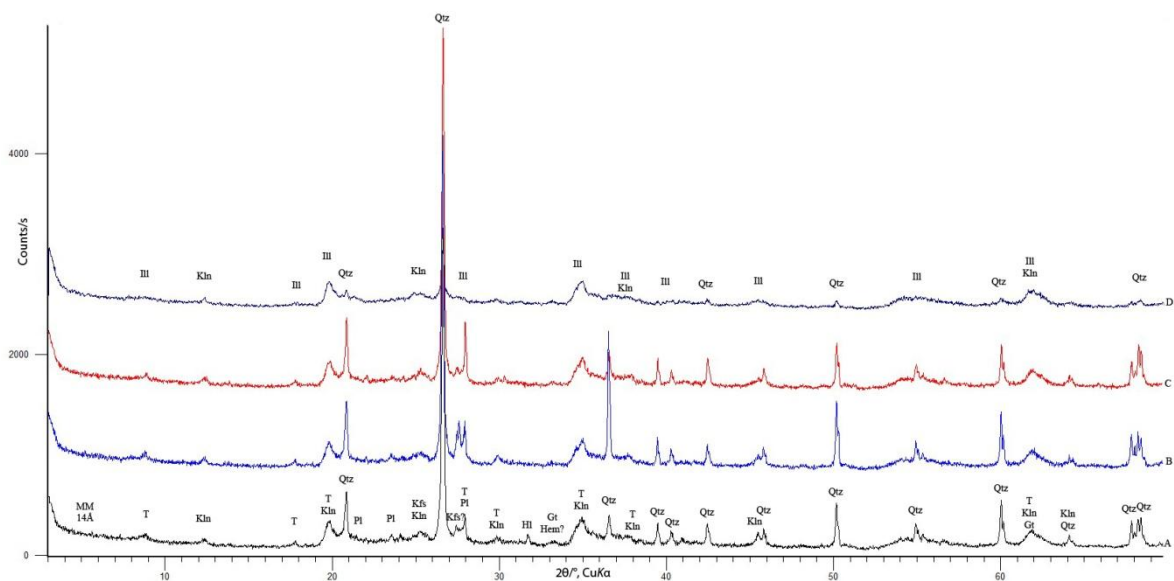
Na Slikama 6-13. do 6-17. nalaze se difrakcijske slike uzoraka 5246, 5247 i 5248.



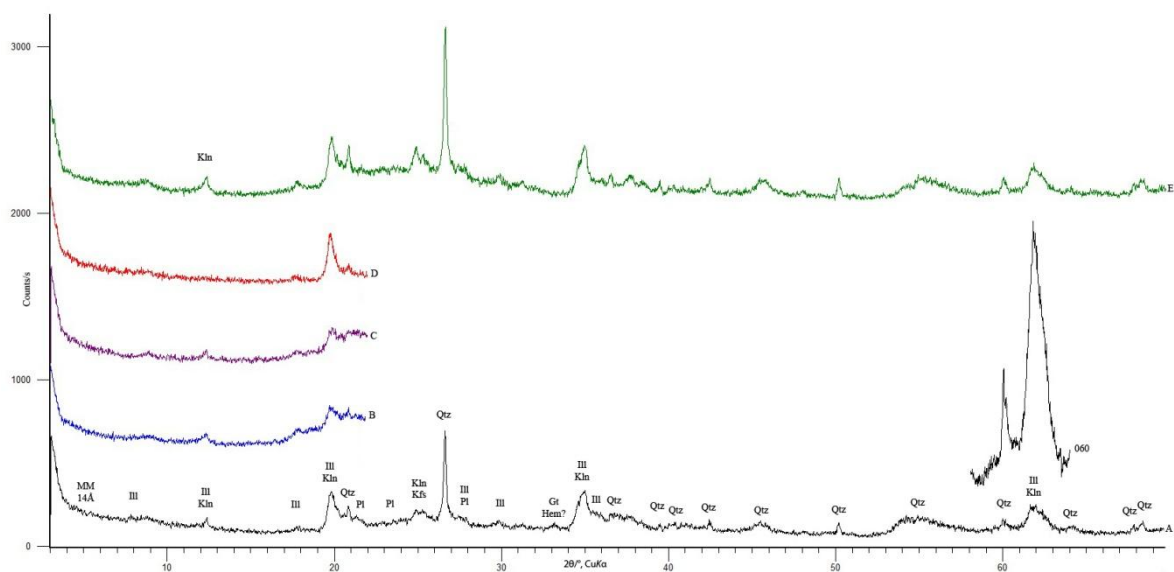
Slika 6-13. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5246 frakcije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - netopivi ostatak; C - glinovita frakcija.



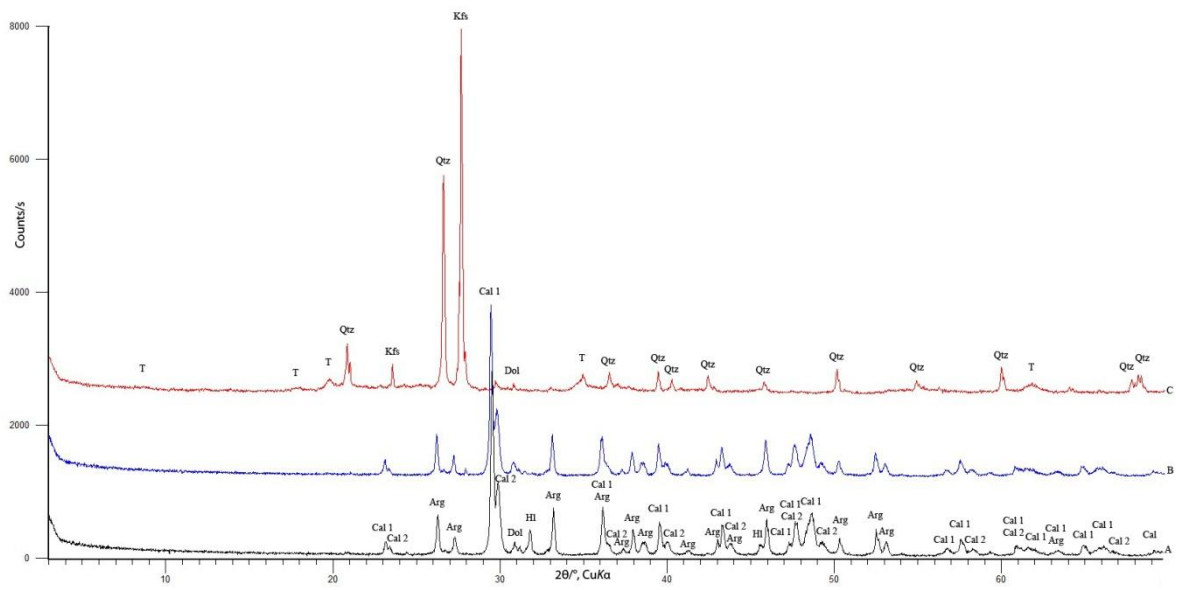
Slika 6-14. Rendgenska difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5246; A - originalni uzorak netretirane glinovite frakcije; B - nakon tretiranja s glicerinom; C - nakon tretiranja s etilen-glikolom; D - nakon žarenja 2 sata na 650°C; E - nakon otapanja u 18 %-tnoj HCl; 060 - difrakcijska slika linije d_{060} .



Slika 6-15. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5247 fracije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - netopivi ostatak; C - netopivi ostatak, ponovljeno snimanje; D - glinovita frakcija.



Slika 6-16. Rendgenska difrakcijska slika glinovite frakcije uzorka 5247; A - originalni uzorak netretirane glinovite frakcije; B - nakon tretiranja s glicerinom; C - nakon tretiranja s etilen-glikolom; D - nakon žarenja 2 sata na 650°C; E - nakon otapanja u 18 %-tnoj HCl; 060 - difrakcijska slika linije d_{060} .



Slika 6-17. Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka 5248 frakcije čestica < 2 mm; A - originalni uzorak; B - nakon otapanja u vodi; C - netopivi ostatak nakon otapanja u octenoj kiselini.

7. DISKUSIJA

Istraživanje mineraloških i geokemijskih značajki tla i sedimenta na području Velikog jezera otoka Mljeta ovim radom doprinose boljem razumijevanju procesa trošenja stijena te postanku novih mineralnih faza. Boja uzoraka je jedini subjektivno određeni parametar jer je određivanje podložno različitim interpretacijama. Ipak, boja često ukazuje kakvi minerali prevladavaju u uzorku ili što općenito može sadržavati s obzirom na svoju lokaciju, na genezu uzoraka pa čak i na procese alteracije ili izmjene. Goethit (α -FeOOH) daje žuto smeđu boju, ali ga može prekriti hematit (Fe_2O_3) koji čak i u dosta manjem udjelu od goethita prekriva njegovu boju i daje tlu crvenu boju. Lepidokrokit (γ -FeOOH) primjerice daje narančastu boju. Važno je spomenuti da se različiti oksidi javljaju u različitim uvjetima i/ili oblicima, te osim zrnatih agregata mogu biti i veći kristali, prevlake i konkreције. Zato je boja važan parametar za klasifikaciju tala. Smeđa boja je upućivala na visoki sadržaj Fe i Al oksida i hidroksida, a svijetlo siva na dominantno karbonatni sastav, što je kasnije i potvrđeno drugim metodama. Uzorci u ovom radu imaju te karakteristične boje. Uzorak jezerskog sedimenta koji je gotovo isključivo karbonatnog sastava je svijetlo sive boje, a uzorci smeđeg tla i koluvija su smeđe i tamno smeđe boje, iako na prvi pogled imaju istu boju.

Vrijednosti pH za uzorak smeđeg tla na vapnencu i koluvija su blago bazične s obzirom na interval neutralnosti tala, dok je za uzorak jezerskog sedimenta dosta bazična. Veća bazičnost sedimenta vjerojatno potječe od prisutnosti karbonata i bikarbonata, koji su izvor OH^- iona. U tlima neutralnost nije točno 7, nego raspon vrijednosti između 6,7 i 7,3, a pH se obično nalazi između 5,6 i 7,2 (Ružičić, 2013). Promjena pH uzrokuje promjenu saliniteta i topivosti oksida, a i kapacitet izmjene kationa (Zwahlen, 2004). Sediment ima vrlo visoki udio karbonata od oko 85 %. Uzorci smeđeg tla i koluvija sadrže malu količinu karbonata, od samo nekoliko postotaka, a to je posljedica samog nastanka ovog tla koje je rezidualno i sadrži netopivi ostatak, a karbonatni minerali se otapaju za vrijeme pedogeneze. Salinitet smeđeg tla na vapnencu je vrlo nizak, vrijednost vodljivosti je samo 0,424 mS/cm. Uzorak koluvija koji je prikupljen iz područja ispod uzorka smeđeg tla pokazuje znatno veću vrijednost vodljivosti od 9,44 mS/cm. Koluvij je u kontaktu s jezerom i na tom mjestu postoji koncentracija soli koje su otopljene iz višeg područja, gdje je prikupljen uzorak smeđeg tla, te su protjecanjem oborinske vode u obliku otopine dospjele u niže područje. S obzirom da je 5247 uzet s mjesta ispiranja prvog uzorka, visoka razina vodljivosti je posljedica otopljenih soli. 5246 ima kristalizirane soli i to

smanjuje vodljivost, a utjecajem oborinskih voda soli prelaze u otopinu koja se procjeđuje prema jezeru i uzrokuje znatno veću vodljivost kod 5247. Jezerski sediment također ima visoku razinu vodljivosti, oko 7,5 mS/cm, ali nešto manju nego uzorak koluvija.

Kapacitet kationske zamjene jedan je od važnih parametara tla i o njemu ovise mnoga druga svojstva tla. Na vrijednost CEC-a značajno utječu pH-vrijednost i odnos čvrste faze tla i otopine tla, pogotovo ako tlo sadrži Al i Fe okside i hidrokside. Tlo s blago bazičnom reakcijom uvjetuje i višu razinu CEC-a. Organska tvar ima visoku vrijednost kationske zamjene, a i glina ovisno o vrsti minerala. Najviši je u horizontu gdje se akumulira organska tvar ili na vrhu B horizonta gdje je sadržaj glina najveći. Humus može imati dva do tri puta veću vrijednost od bilo koje mineralne faze. Pijesak ima nisku vrijednost CEC-a. Dobivene vrijednosti CEC-a su 24,24 meq/100g za smeđe tlo i 22,17 meq/100g za koluvij. U uzorcima postoje povoljni uvjeti kationske zamjene, pa je uzrok visokoj razini CEC-a. Mineraloškom analizom potvrđeno je da se u uzorku smeđeg tla dominantno nalaze minerali glina što se podudara sa vrijednostima CEC-a.

Granulometrijski sastav smeđeg tla i koluvija je prilično sličan. Frakcija šljunka u potpunosti nedostaje u oba uzorka. Frakcije pijeska ima jako malo, oko 2 %, pa velika većina otpada na sitnije frakcije. Razlikuju se međutim po udjelu praha i glinovite frakcije, pa su rezultati obrnuti. Smeđe tlo ima 68,96 % praha i 29,17 % udjela glinovite frakcije, a koluvij ima 86,81 % praha i 10,58 % glinovite komponente. Jezerski sediment ima drugačiji granulometrijski sastav. Dominantna frakcija je pijesak, koji predstavlja 67,14 % mase. Rezultati analize metala pokazuju da su se zadržali u uzorcima tla i koluvija koji imaju manju dimenziju čestica, a time i veću mogućnost njihova vezanja za te čestice. Uzorak jezerskog sedimenta ukazuje najveći postotak karbonata što je potvrđeno i mineraloškom analizom. Kadmij je najviše izmjeren u jezerskom sedimentu što može biti posljedica vezanja kadmija u strukturu karbonata umjesto kalcija. Željezovih oksihidroksida ima više od manganskih u svim uzorcima, dok su njihove količine u uzorku jezerskog sedimenta shodno frakciji čestica jako male.

Uzorci smeđeg tla na vapnencu i koluvija su mineraloški vrlo slični. U smeđem tlu na vapnencu i koluviju dominantni sastojci su filosilikati. Prisutni su tinjčasti minerali, kaolinit i miješanoslojni minerali glina, uglavnom nepravilno miješani (interstratificirani) minerali. Kvarca imaju do 15 tež. %, a plagioklasa do 5 tež. %. Nekoliko mineralnih faza je sigurno prisutno u smeđem tlu, dok se oni rendgenskom difrakcijom ne mogu potvrditi u

uzorku koluvija. To su kalcit, dolomit, kalijski feldspat i hematit. Goethit, koji je zaslužan za smeđu boju istraživanog tla, je prisutan u oba uzorka u maloj količini do 10 tež. %, a također i amorfna komponenta. Goethit je svakako prisutan u oba uzorka, a hematit je s njim u asocijaciji u smeđem tlu, dok se u koluviju ne može sigurno potvrditi. Jezerski sediment je dominantno sastavljen od karbonatnih minerala, ≥ 60 tež. % otpada na kalcit, a ≤ 30 tež. % na mineral aragonit. To znači da više od 90 % uzorka čini karbonatna materija, a svi su ostali minerali zastupljeni u malim količinama, odnosno do 10 tež. %. Od ostalih mineralnih faza nalaze se dolomit, kvarc, kalijski feldspat, plagioklas, pirit, tinčasti minerali, nepravilno miješanoslojni minerali i amorfna komponenta. Uzorak možda sadrži piroksen i amfibol, ali se ne mogu potvrditi ni nakon snimanja netopivog ostatka. Kaolinit i klorit se nalaze u uzorku, ali se ne može odrediti nalaze li se oba ili samo jedan od njih, niti koji od njih prevladava.

8. ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja ovog diplomskog rada bio je odrediti mineraloške i geokemijske značajke tla i sedimenta na zapadnom dijelu otoka Mljeta neposredno uz Veliko jezero. U tu svrhu provedena su terenska i laboratorijska istraživanja.

Vrijednosti pH su za uzorak smeđeg tla na vapnencu i koluvija blago bazična, a za uzorak jezerskog sedimenta povišeno bazičan. Salinitet smeđeg tla na vapnencu je nizak, te po tom kriteriju spada u klasu neslanih tla. Uzorak koluvija ima visoki salinitet, što je posljedica otapanja soli oborinskim vodama iz tla koja se nalaze iznad. Nizak udio soli ima jezerski sediment. Sadržaj karbonata u smeđem tlu na vapnencu i koluviju je vrlo mali, dok je sediment s dna jezera gotovo isključivo karbonatnog sastava.

Analizom uzoraka atomskom apsorpcijskom spektroskopijom pokazalo se da je udio mjerenih elemenata vrlo sličan za uzorke smeđeg tla na vapnencu, te da postoji trend povećanja njihovih udjela u smjeru jezera, osim željeza i nikla. U jezerskom sedimentu svi mjereni elementi se nalaze u vrlo niskim udjelima, značajno manjim od uzorka smeđeg tla. U jezerskom sedimentu samo kadmija ima više nego u smeđem tlu, što može biti posljedica zamjene kadmija s kalcijem u rešetki karbonata.

Mineralni sastav uzoraka smeđeg tla na vapnencu je vrlo sličan. Oba se uzorka sastoje dominantno od filosilikata, sadrže značajnu količinu tinjaca, kaolinita i nepravilno interstratificiranih minerala. U malim količinama pojavljuju se feldspati, kvarc, željezni oksidi i amorfna komponenta. Jezerski sediment dominantno sadrži karbonate minerale, kalcit i aragonit. U malim količinama sadrži kvarc, feldspate, tinjce i amorfnu komponentu.

Granulometrijski sastav uzoraka smeđeg tla na vapnencu pokazuje da je prah dominantna frakcija s preko dvije trećine udjela. Šljunka uopće nema, a pijeska nekoliko postotaka. Glina je znatno zastupljena s udjelom od 10 do 30 %. Jezerski sediment ima mali udio šljunka, dominantno je izgrađen od čestica pijeska, dok trećina otpada na sve manje čestice.

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

9. POPIS LITERATURE

ĆOSOVIĆ, V., JURAČIĆ, M., BAJRAKTAREVIĆ, Z., VANIČEK, V. (2002): Benthic foraminifers of the Mljet Lakes (Croatia) - potential for (paleo)environmental interpretation. *Memorie della Societa Geologica Italiana* 57, 533-541.

DURN, G. (1996): Podrijetlo, sastav i uvjeti nastanka terra rosse Istra. Doktorska disertacija. Zagreb. RGNF.

HUSINEC, A., SOKAČ, B. (2006): Early Cretaceous benthic associations (foraminifera and calcareous algae) of a shallow tropical-water platform environment (Mljet Island, southern Croatia). *Cretaceous Research* 27, 418-441.

HUSNJAK, S. (2015): *Sistematika tala Hrvatske*. Zagreb: Hrvatska sveučilišna naklada.

JURAČIĆ, M., SONDI, I., BARIŠIĆ, D., VIDOVIĆ, N. I PRAVDIĆ, V. (1995): Sedimenti i sedimentacija u mljetskim jezerima (Hrvatska). U: Priopćenje sa simpozija "Prirodne značajke i društvena valorizacija otoka Mljeta", Pomena, otok Mljet, 4-10. rujna 1995. Zagreb: Hrvatsko ekološko društvo, Državna uprava za kulturne i prirodne baštine i Nacionalni park Mljet, 1995, 107-116.

KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I., GRIMANI, I., MARINČIĆ, S. (1976): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Korčula L33-47. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967-1968), Savezni geološki zavod, Beograd.

KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I., GRIMANI, I., MARINČIĆ, S., JAGAČIĆ, N., MAGAŠ, N., MILANOVIĆ, M. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za listove Lastovo K33-46, Korčula K33-47, Palagruža K33-57. Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1968), Savezni geološki institut, Beograd.

KUDEK, S. (2013): Mineraloške značajke recentnih sedimenata mljetskih jezera, Diplomski rad. Zagreb, Arhiva knjižnice Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta.

MANDARINO, J.A., BACK, M.E. (2004): *Fleischer's Glossary of Mineral Species 2004*. Ninth Edition, 2004. The Mineralogical Record Inc., Tucson, Arizona, USA.

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

MEHRA, O. P., JACKSON, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. U: *Clays and clay minerals* 7 (1): 317-327.

RAIĆ, V., PAPEŠ, J., AHAC, A., KOROLIJA, B., BOROVIĆ, I., GRIMANI, I., MARINČIĆ, S. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Ston K33-48. Geoinženjering-OOUR Institut za geologiju, Sarajevo (1972-1980), Institut za geološka istraživanja, Zagreb (1967-1968), Savezni geološki institut, Beograd.

RAIĆ, V., PAPEŠ, J. (1982): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Ston K33-48. Geoinženjering-OOUR Institut za geologiju, Sarajevo, Geološki zavod, Zagreb (1980), Savezni geološki institut, Beograd.

ROBERTSON, G. P., COLEMAN D. C., BLEDSOE, C. S., SOLLINS, P. (1999): *Standard soil methods for long-term ecological research*, New York, Oxford, Oxford University press.

SCHWERTMANN, U. (1964): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat - Lösung. *Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk.* 105, 194-202.

SLOVENEK, D. (2011): *Opća mineralogija*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

SLOVENEK, D., BERMANEC, V. (2003): *Sistematska mineralogija - mineralogija silikata*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Udžbenici geoznanosti, Denona d.o.o., Zagreb.

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

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

SREMAC, J., FIO, K. (2010): Geološki lokalitet i poučne staze u Nacionalnom parku Mljet. U: Durbešić, P., Benović, A. (2010): *Zbornik radova simpozija "Dani Branimira Gušića"*, nove spoznaje iz prirodoslovlja otoka Mljeta, 368-369.

SURIĆ, M., JURAČIĆ, M., HORVATINČIĆ, N., BRONIĆ, K. I. (1995): Late Pleistocene-Holocene sea-level changes and the pattern of coastal karst inundation:

Records from submerged speleothems along the Eastern Adriatic Coast (Croatia), *Marine geology* 214 (1-3), 163-175.

ŠKORIĆ, A. (1986): *Postanak, razvoj i sistematika tla*. Zagreb, Fakultet poljoprivrednih znanosti.

TIŠLJAR, J. (2001): *Sedimentologija karbonata i evaporita*, Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

TIŠLJAR, J. (2004): *Sedimentologija klastičnih i silicijskih taložina*, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 409.

VELIĆ, I., VLAHOVIĆ, I. (2009): *Geološka karta Republike Hrvatske 1:300 000*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.

VELIĆ, I., VLAHOVIĆ, I. (2009): *Tumač geološke karte Republike Hrvatske 1:300 000*, Hrvatski geološki institut, Zagreb.

ZWAHLEN, F. (2004): *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers*, EUR 20912. Brussels 7 European Commission, Directorate-General XII Science, Research and Development, 297.

WWW Izvori:

URL: <httpsweb.nmsu.edu~esevostischeme.htm> (pristupljeno: 03.06.2016.)

URL: <litaanalytical.com> (pristupljeno: 28.5.2016.)

URL: www.medp.unist.hr/moduli/pedologija/predavanja/Kemijska_svojstva_tla.pdf

(pristupljeno: 07.09.2016.)

URL: www.panoramio.com/photo/3118812 (pristupljeno: 12.09.2016.)