

Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleolita smještenog na dnu les-paleotlo sekvence na otoku Susku

Sedak, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:010735>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geologije

**REKONSTRUKCIJA NASTAJANJA NAJSTARIJEG CRVENOG
PALEOTLA SMJEŠTENOG NA DNU LES-PALEOTLO
SEKVENCIJE NA OTOKU SUSKU**

Diplomski rad

Mateja Sedak

G 140

Zagreb, 2015.

REKONSTRUKCIJA NASTAJANJA NAJSTARIJEG CRVENOG PALEOTLA SMJEŠTENOG
NA DNU LES-PALEOTLO SEKVENCIJE NA OTOKU SUSKU

MATEJA SEDAK

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

Sažetak

Cilj ovog rada je detaljno istraživanje crvenog paleotla na vapnenačkoj podlozi u neposrednoj podlozi lesa te fosilne Terra Rosse, litificiranog paleotla koje se nalazi u pukotinama gornjokrednog vapnenca ili kao matriks vapnenačke breče. Rad se fokusira na stratigrafski najstariji dio les-paleotlo sekvencije na otoku Susku te je obrađeno 9 uzoraka. Sedam uzoraka izuzeto je na profilu BOK 1/14, jedan uzorak u neposrednoj blizini tog profila te jedan uzorak u uvali Tijesni. Uzeti su uzorci lesa (zajedno s karbonatnim konkrecijama unutar samog lesa) i paleotla (crvena paleotla i fosilne Terra Rosse). Terenskim istraživanjima detaljno je opisan profil, mjereni su i izdvajani horizonati crvenog paleotla i izuzeti su uzorci na cijelom profilu. Laboratorijskim istraživanjima napravljena je detaljna kemijska analiza, analiza spojeva željeza i mangana topivih u oksalatu i ditionitu, fizikalno-kemijska analiza tla, analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize te infracrveno stimulirana luminiscencija (IRSL). Temeljem provedenih terenskih i laboratorijskih istraživanja napravljena je rekonstrukcija pedogenetskih procesa koji su uvjetovali nastanak ovih paleotla. Četiri bitna zaključka su proizašla iz ovog rada.

- (1) Mineralni sastav glinovite frakcije lesa, crvenog paleotla i fosilnih Terra Rossa je različit i odražava uvjete u kojima su ti sedimenti/paleotla nastajali.
- (2) Dokazano je da se radi o crvenom paleotlu tipa Luvisola (prema *WRB, 2006*) s razvijenim horizontima Eb, EbBtb i Btb.
- (3) Fosilne Terra Rosse su nastale u bitno različitim uvjetima. Uzorak 4826 je bogatiji kaolinitom te se zaključuje da je ova Terra Rossa nastala u toplijim, humidnijim uvjetima. Uzorak 4861 je bogat aluminijskim oksidima i hidroksidima, iz čega proizlazi da je ova Terra Rossa, tipa Ferralsol (prema *WRB, 2006*), nastala u (sub)tropskoj klimi.
- (4) Istraživanjima u sklopu ovog rada određena je starost stratigrafski najstarijeg postojećeg lesa na otoku Susku od $115,9 \pm 12,8$ tisuća godina. Starost crvenog paleotla, tipa Luvisola, iznosi $108,7 \pm 8,4$ tisuća godina te je to zapravo minimalna starost zbog bioturbacija i pedogenetskih procesa koji su se odvijali u tlu.

Ključne riječi: otok Susak, crveno paleotlo, fosilna Terra Rossa, les, kemijska analiza, fizikalno-kemijska analiza paleotla, rendgenska difrakcijska analiza, infracrveno stimulirana luminiscencija, kvantifikacija pedogenetskih procesa

Diplomski rad sadrži: 104 stranice, 49 slika, 27 tablica, 35 referenca
Jezik izvornika: Hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb
Mentor: Prof. dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor, RGNF
Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Goran Durn, redoviti profesor, RGNF
Izv. prof. dr. sc. Marta Mileusnić, izvanredni profesor, RGNF
Dr. sc. Stanko Ružičić, docent, RGNF

Datum i mjesto obrane: 30. rujna 2015., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

RECONSTRUCTION OF EVOLUTION OF THE OLDEST RED PALEOSOL SITUATED ON
THE BOTTOM OF THE LOESS-PALEOSOL SEQUENCE ON THE SUSAK ISLAND

MATEJA SEDAK

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this Thesis is a detailed research of red paleosol, on limestone ground immediately beneath loess, and fossil Terra Rossa - lithified paleosols contained in cracks of upper Cretaceous limestone or as a matrix of limestone breccia. This Thesis is focused on the stratigraphically older most part of the loess-paleosol sequence on the Island of Susak, where 9 samples were processed. Seven samples were taken from the profile BOK 1/14, one sample was taken immediately near these profile and one sample in bay of Tijesni. Samples of loess (with carbonate concretions inside loess) and paleosols (red paleosol and fossil Terra Rossas) were taken. Detailed description of the profile was made through field exploration, horizons of red paleosol were measured, separated and then the whole profile was sampled. Laboratory work consisted of detailed chemical analysis, analysis of iron and manganese oxides as well as hydroxides soluble in oxalate and dithionite, physical and chemical analysis of paleosols, analysis of mineral composition using X-ray diffraction analysis and infrared stimulated luminescence to determine the age. Using the results of field and laboratory analyses the reconstruction of pedogenetic processes that caused the occurrence of this paleosols was made. Four important conclusions came from this Thesis.

- (1) Mineral composition of loess, red paleosol and fossil Terra Rossa is different and points to different paleoenvironments of their formation.
- (2) It is proven that the red paleosol is a Luvisol (from *WRB, 2006*) with developed Eb, EbBt and Btb horizons.
- (3) Fossil Terra Rossas were created under different conditions. Sample 4826 is richer with kaolinite and it is concluded that this Terra Rossa is created in warm, humid conditions. Sample 4861 is rich with aluminium oxides and hydroxides that points to the fact that this Terra Rossa, type Ferralsol (from *WRB, 2006*), is created in (sub)tropical climate.
- (4) It is determined that the age of the stratigraphically oldest loess on the Island of Susak is 115.9 ± 12.8 ka. The age of red paleosol, Luvisol type, is 108.7 ± 8.4 ka which is actually the minimum age because of bioturbation and pedogenetic processes inside the paleosol.

Keywords: Island of Susak, red paleosols, fossil Terra Rossa, loess, chemical analysis, physical and chemical analysis of paleosols, X-ray diffraction analysis, infrared stimulated luminescence, quantification of pedogenetic processes

Thesis contains: 104 pages, 49 figures, 27 tables, 35 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Supervisor: PhD Goran Durn, Full Professor, RGNF

Reviewers: PhD Goran Durn, Full Professor, RGNF
PhD Marta Mileusnić, Associate Professor, RGNF
PhD Stanko Ružičić, Assistant Professor, RGNF

Date and place of defense: September 30, 2015., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA OBILJEŽJA OTOKA SUSKA.....	3
3. METODE ISTRAŽIVANJA.....	7
3.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA	7
3.1.1. PROFIL.....	7
3.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA	10
3.2.1. PRIPREMA UZORAKA	11
3.2.2. KEMIJSKA ANALIZA	12
3.2.3. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	12
3.2.4. ANALIZA SPOJEVA ŽELJEZA I MANGANA TOPIVIH U OKSALATU I DITONITU.....	14
3.2.5. FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA PALEOTLA.....	19
3.2.6. ANALIZA MINERALNOG SASTAVA PRIMJENOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU.....	26
3.2.6.1. SELEKTIVNO OTAPANJE KARBONATA PRIMJENOM pH 4,5 NaOAc/HAc PUFERA	29
3.2.6.2. IZDVAJANJE FRAKCIJE < 2 µm	33
3.2.6.3. IZRADA I TRETMANI ORIJENTIRANIH PREPARATA.....	37
3.2.7. ANALIZA UZORAKA POMOĆU INFRACRVENO STIMULIRANE LUMINISCENCIJE (IRSL) U SVRHU ODREĐIVANJA STAROSTI.....	42
3.2.7.1. PRIPREMA UZORAKA	45
4. REZULTATI.....	50
4.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA	50
4.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA	54
4.2.1. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE.....	54
4.2.2. REZULTATI ANALIZE ŽELJEZA I MANGANA TOPIVIH U OKSALATU I DITONIT-CITRAT-BIKARBONATU.....	68
4.2.3. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKE ANALIZE PALEOTLA.....	76

4.2.4. REZULTATI ANALIZE MINERALNOG SASTAVA PRIMJENOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU	83
4.2.5. REZULTATI ANALIZE UZORAKA POMOĆU INFRACRVENO STIMULIRANE LUMINISCENCIJE (IRSL).....	93
5. DISKUSIJA	95
6. ZAKLJUČAK	99
7. POPIS LITERATURE	101

SLIKE

Slika 2.1. (a-d) Geografski položaj otoka Suska; (e) Položaj profila BOK1 i TIJESNI...	4
Slika 2.2. Pojednostavljena geološka karta otoka Suska.	5
Slika 3.1. Profil BOK 1/TIJESNI. Crvenom bojom su imenovani uzorci prema dosadašnjim istraživanjima i terenskim opažanjima. Terenska oznaka uzorka je napisana zelenom bojom, dok je laboratorijski broj napisan crnom bojom. Područje na kojem su izuzeti uzorci za određivanje starosti pomoću IRSL-a su označeni plavim četverokutima.	8
Slika 3.2. (a) Fosilna Terra Rossa u blizini BOK1 profila (4826); (b) Fosilna Terra Rossa u uvali Tijesni (4861).	10
Slika 3.3. (a) Dio uzoraka pripremljenih za mjerenje na AAS-u; (b) Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) Aanalyst 700 Perkin Elmer.	13
Slika 3.4. Pojednostavljeni prikaz AAS-a.	14
Slika 3.5. (a) Centrifugiranje tijekom izvođenja DCB metode; (b) Oksalatna metoda – filtriranje u mraku; (c) DCB metoda – filtriranje.....	17
Slika 3.6. Voluminozni talog u volumetrijskoj tikvici.....	18
Slika 3.7. (a-b) Uzorci, u dijaliznom crijevu, uronjeni u destiliranu vodu; (c) Mjerenje vodljivosti pomoću konduktometra.	19
Slika 3.8. (a) Ekstrakti tla iz kojih se nakon dodatne pripreme mjere koncentracije izmjenjivih kationa (Na, K, Mg, Ca); (b) Ekstrakti tla iz kojih se nakon dodatne pripreme određuje koncentracija magnezija u suvišku te se iz toga izračuna CEC.	22
Slika 3.9. Prikaz Braggovog zakona.	27
Slika 3.10. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah. I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B ₁ – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$	28
Slika 3.11. Odvage frakcije < 2 mm na kojima se radi selektivno otapanje karbonata. .	30
Slika 3.12. (a) Selektivno otapanje karbonata na kupelji; (b) Nastavljeno selektivno otapanje karbonata na magnetnoj miješalici.	32
Slika 3.13. (a) Dispergiranje čestica pomoću ultrazvučnog štapa; (b) Izdvajanje frakcije < 2 μm pomoću cilindra; (c) Izdvojena suspenzija frakcije < 2 μm stavljena na kupelj na sušenje.	35

Slika 3.14. (a) Mućkanje kiveta; (b) Pločice očišćene u acetonu i spremne za korištenje; (c) Uređaj za izradu orijentiranih preparata.	39
Slika 3.15. (a) Pločice s orijentiranim preparatima posložene po brojevima (4820-4861), nedostaje uzorak 4827. Uzorci s magnezijem su s lijeve strane, a uzorci s kalijem s desne strane.; (b) Pločice s orijentiranim preparatima u eksikatoru s etilen-glikolom.	41
Slika 3.16. Primjer krivulje doza na uzorku 3199 (Slika 3.1.). Nakon što se prirodni signal luminiscencije izmjeri i izbriše, kreće se s dodavanjem točno određenih doza radijacije različitih jačina da bi se konstruirala krivulja doze. Nakon konstrukcije interpolacijom se može očitati D_e . Ovo je primjer samo jednog diska. D_e koji se koristi za računanje starosti je srednja vrijednost više diskova.....	45
Slika 3.17. Uređaji za mjerenje luminiscencije Risø TL/OSL–DA 20 Readers u laboratoriju u LIAG-u.	47
Slika 4.1. Prikaz paleotla s naznačenim horizontima. Na slici se vide i pozicije na kojima su izuzeti uzorci Kubieninim kutijama za mikromorfološka istraživanja.	53
Slika 4.2. Omjer $\Sigma(\text{Ca,Mg,Na,K})/\text{Al}$. Uzorci su poredani po dubini.....	58
Slika 4.3. Omjer $\Sigma(\text{Ca,Mg,Na,K})/\text{Ti}$. Uzorci su poredani po dubini.	59
Slika 4.4. Omjer Al/Si . Uzorci su poredani po dubini.	60
Slika 4.5. Omjer Ti/Al . Uzorci su poredani po dubini.....	61
Slika 4.6. Omjer $(\text{K}+\text{Na})/\text{Al}$. Uzorci su poredani po dubini.	62
Slika 4.7. CIA indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.....	63
Slika 4.8. CIW indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.	64
Slika 4.9. WI-1 indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.	65
Slika 4.10. WI-2 indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.	65
Slika 4.11. Omjer Ba/Sr . Uzorci su poredani po dubini.	66
Slika 4.12. Omjer La/Ce . Uzorci su poredani po dubini.....	67
Slika 4.13. Udio željeza otopljenog DCB metodom. Uzorci su poredani po dubini.	69
Slika 4.14. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom. Uzorci su poredani po dubini.	70
Slika 4.15. Udio mangana otopljenog DCB metodom. Uzorci su poredani po dubini...	71
Slika 4.16. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom. Uzorci su poredani po dubini.	72

Slika 4.17. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom (Fe_o), DCB metodom (Fe_d) i udio ukupnog željeza (Fe_t).....	73
Slika 4.18. Omjeri Fe_d/Fe_t , Fe_o/Fe_d i Fe_o/Fe_t	74
Slika 4.19. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom (Mn_o), DCB metodom (Mn_d) i udio ukupnog mangana (Mn_t).	75
Slika 4.20. Omjeri Mn_d/Mn_t , Mn_o/Mn_d i Mn_o/Mn_t	76
Slika 4.21. CEC uzoraka. Uzorci su poredani po dubini.	77
Slika 4.22. Izmjenjivi Na u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.....	79
Slika 4.23. Izmjenjivi K u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.	79
Slika 4.24. Izmjenjivi Ca u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.	81
Slika 4.25. Izmjenjivi Mg u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.....	81
Slika 4.26. Difrakcijska slika netopivih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4822, 4826 i 4861. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K feldspat, Amp – amfibol, Ant – anatas, Gbs – gipsit, Bhm – bemit, Hem – hematit, Gt – getit, S – minerali iz niza spinela, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Chl – klorit.....	87
Slika 4.27. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4822: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl ₂ , H - uzorak tretiran s MgCl ₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl ₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl ₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Chl – klorit, P – pik pločice.....	88
Slika 4.28. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4826: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl ₂ , H - uzorak tretiran s MgCl ₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl ₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl ₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Hem – hematit,	

Gt – getit, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, M – miješanoslojni minerali, P – pik pločice. 89

Slika 4.29. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4861: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl₂, H - uzorak tretiran s MgCl₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Gbs – gibsit, Bhm – bemit, Hem – hematit, Gt – getit, M – miješanoslojni minerali, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, P – pik pločice. 90

Slika 4.30. Profil BOK 1/14 s naznačenim starostima za određeni uzorak. Crveni X označava mjesto izuzimanja uzorka, a ka označava tisuće godina. 94

TABLICE

Tablica 3.1. Laboratorijski brojevi i terenske oznake uzoraka.	12
Tablica 3.2. Odvage kod određivanje kakvoće tla.	21
Tablica 3.3. Izračun za sadržaj karbonata u uzorcima.	33
Tablica 3.4. Odvage uzoraka za izdvajanje frakcije < 2 μm	36
Tablica 3.5. Odvage uzoraka za pripremu orijentiranih preparata.	38
Tablica 4.1. Terenski zapisnik (Zavod za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrbu) za profil BOK 1/14. Sastoji se od različitih pedoloških mjerenja izvedenih na samom terenu.	50
Tablica 4.2. Udio oksida glavnih elemenata po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.	54
Tablica 4.3. Koncentracija elemenata u tragovima po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.	55
Tablica 4.4. Koncentracija rijetkih zemalja po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.	56
Tablica 4.5. Omjeri za kvantifikaciju pedogenetskih procesa.	57
Tablica 4.6. Omjeri glavnih elemenata koji kvantificiraju pedogenetske procese. Uzorci su poredani po dubini.	57
Tablica 4.7. Omjeri glavnih elemenata koji kvantificiraju trošenje (indeksi trošenja). Uzorci su poredani po dubini.	62
Tablica 4.8. Omjeri elemenata u tragovima.	66
Tablica 4.9. Rezultati mjerenja koncentracija Fe oksida i hidroksida pomoću AAS-a. .	69
Tablica 4.10. Rezultati mjerenja koncentracija Mn oksida i hidroksida pomoću AAS-a.	71
Tablica 4.11. Udio željezovih oksida i hidroksida dobivenih pomoću oksalatne i DCB metode te ukupnog željeza dobivenog kemijskom analizom te njihovi međusobni omjeri. Uzorci su poredani po dubini. Značenje omjera opisano je u poglavlju 3.2.4.	73
Tablica 4.12. Udio manganovih oksida i hidroksida dobivenih pomoću oksalatne i DCB metode te ukupnog mangana dobivenog kemijskom analizom te njihovi međusobni omjeri. Uzorci su poredani po dubini. Značenje omjera opisano je u poglavlju 3.2.4.	75

Tablica 4.13. Rezultati mjerenja CEC-a.	77
Tablica 4.14. Rezultati mjerenja izmjenjivog natrija i kalija.....	78
Tablica 4.15. Rezultati mjerenja izmjenjivog magnezija i kalcija.....	80
Tablica 4.16. Granulometrijska analiza crvenog paleotla. Tumač kratica: PrGl - praškasto glinasta ilovača, Prl - praškasta ilovača.....	82
Tablica 4.17. Fizička svojstva analiziranog paleotla. Tumač kratica: Mv - momentalna vlaga, Kv - retencijski kapacitet za vodu, ϕ_v - volumna gustoća, ϕ_c - gustoća čvrstih čestica, P - poroznost, Kz - kapacitet za zrak.....	82
Tablica 4.18. Kemijska svojstva analiziranog paleotla.....	83
Tablica 4.19. Semikvantitativni mineralni sastav globalnog uzorka. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzadano utvrđena.	84
Tablica 4.20. Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka nakon otapanja karbonata. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzadano utvrđena.....	85
Tablica 4.21. Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzadano utvrđena.	86
Tablica 4.22. Rezultati analize uzoraka pomoću IRSL i gamma-spektrometrije.	93

1. UVOD

Područje istraživanja je otok Susak koji se nalazi u sjevernom Jadranu te je dio otočne skupine Cres-Lošinj i pripada vanjskom nizu Kvarnerske grupe otoka. Otok je nepravilnog oblika, a pružanje mu je paralelno s pružanjem obale. Prema geotektonskoj podjeli podmorja Jadrana pripada paraautohtonu Vanjskih Dinarida, odnosno Istarskom autohtonu (*Bognar et al., 1983*). Prema *Vlahović et al. (2005)* Istra čini sjeverozapadni dio nekadašnje Jadranske karbonatne platforme, na kojoj su se u plitkome i toplome moru taložile karbonatne naslage. Od toarcija (donja jura) do kraja krede platforma je bila izolirana od kopnenih utjecaja, odnosno okružena oceanom Tethys. Istra je zajedno s otočnom skupinom Cres-Lošinj činila jedinstveno kopno tijekom zadnjeg glacijala. Klima na otoku je mediteranska. Podlogu otoka čini gornjokredni vapnenac koji je u razini mora na istočnom dijelu otoka, a prema zapadnoj strani se izdiže za oko 10 metara. Na njega naliježe do 90 m kvartarnih naslaga (*Slika 2.2.*). Fosilne Terra Rosse ispunjavaju pukotine gornjokrednog vapnenca i vjerojatno predstavljaju najstarija paleotla na otoku Susku nastala u (sub)tropskoj klimi. Crvena paleotla se nalaze na gornjokrednim vapnencima u neposrednoj podlozi lesa te se povezuju s humidnijim i toplijim klimatskim uvjetima. Les se povezuje s hladnijim i sušim klimatskim uvjetima.

Dosadašnja istraživanja fokusirala su se na les te se paleotlima i fosilnim Terra Rossama nije pridodavala veća pozornost. Svrha ovog rada je detaljno istraživanje crvenog paleotla na vapnenačkoj podlozi u neposrednoj podlozi lesa te fosilne Terra Rosse, litificiranog paleotla koje se nalazi u pukotinama gornjokrednog vapnenca. Cilj rada je utvrđivanje razlike u mineralnom i kemijskom sastavu tih paleotala te pedogenetskih procesa koji su uvjetovali njihov nastanak. Ovaj rad se fokusira na stratigrafski najstariji dio les-paleotlo sekvencije te je obrađeno 9 uzoraka. Sedam uzoraka izuzeto je na profilu BOK 1/14, jedan uzorak u neposrednoj blizini tog profila te jedan uzorak u uvali Tijesni. Uzeti su uzorci lesa (zajedno s karbonatnim konkrecijama unutar samog lesa) i paleotala (crvena paleotla i fosilne Terra Rosse). Profil BOK 1/14 detaljno je snimljen, a opis istoga predmjevao je geološki i pedološki pristup. Detaljan uvid u crveno paleotlo omogućio je jasno prepoznavanje pedoloških horizonata u njemu pa izuzeti uzorci crvenog paleotla reprezentiraju prepoznate horizonte.

U okviru laboratorijskih istraživanja provedeno je sljedeće: detaljna kemijska analiza, analiza spojeva željeza i mangana topivih u oksalatu i ditionitu, fizikalno-

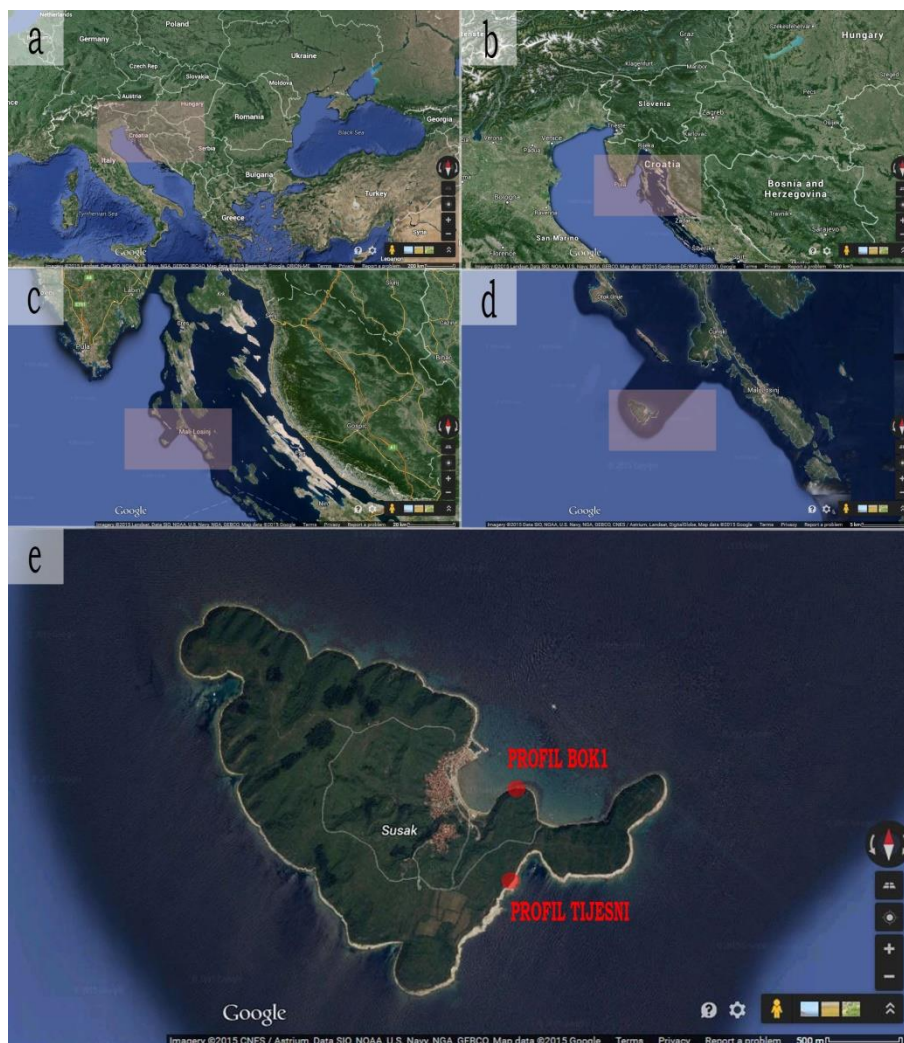
kemijska analiza tla, analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize te infracrveno stimulirana luminiscencija (IRSL).

Pomoću IRSL određena je starost lesa i uvjetno paleotala. Temeljem provedenih terenskih i laboratorijskih istraživanja napravljena je rekonstrukcija pedogenetskih procesa koji su uvjetovali nastanak ovih paleotala.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA OBILJEŽJA OTOKA SUSKA

Otok Susak smješten je u sjevernom dijelu Jadranskog mora, na zapadnom dijelu Kvarnerskog otočja (*Slika 2.1. (a-d)*). Nalazi se na 44°31' sjeverne geografske širine i 14°18' istočne geografske dužine. Površina otoka iznosi 3,8 km², a najviši vrh se nalazi na 98 m iznad morske razine (*Bognar et al., 2003*). Nepravilnog je oblika, a pružanje mu je paralelno s pružanjem obale (dalmatinski tip obale), odnosno sjeverozapad-jugoistok. Prema sjeverozapadu šelf je plići i blaži, a prema jugoistoku šelf je strmiji i dublji. Na otoku prevladava kamenita obala, a iznimke su nekoliko šljunčanih i dvije pješčane uvale. Susak je odvojen od kopna tijekom transgresije koja je slijedila nakon glacijalnog razdoblja.

Klima na otoku Susku je mediteranska. Ljeta su vruća i suha, a zime su blage i vlažne. Područje oko 45° sjeverne geografske širine tijekom eocena, oligocena i miocena nalazilo se u tropskoj, a tijekom pliocena u subtropskoj zoni (*Buedel, 1977*).

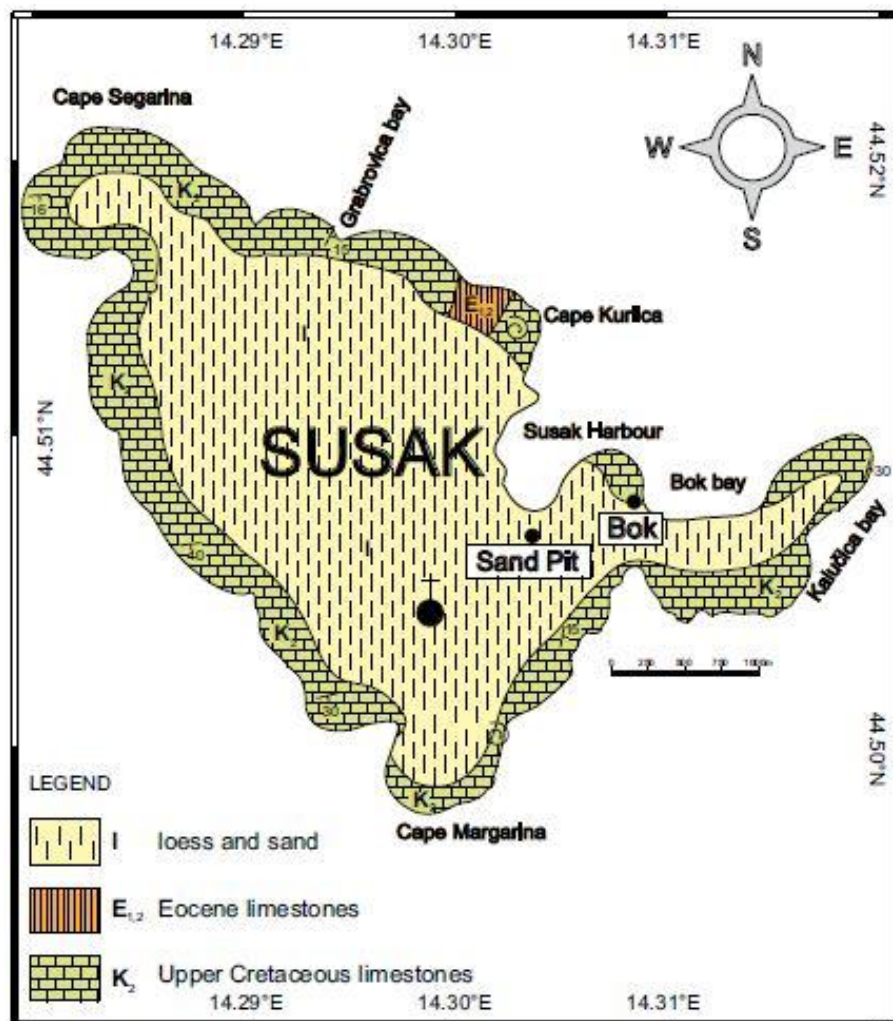


Slika 2.1. (a-d) Geografski položaj otoka Suska; **(e)** Položaj profila BOK1 i TIJESNI. (<https://www.google.hr/maps>)

Podlogu otoka čini gornjokredni vapnenac (rudistni facijes), a na njega naliježu kvartarne naslage debljine i do 90 m (*Slika 2.2.*). Kvartarne naslage na otoku su les, lesni derivati i pijesak, između kojih se nalazi nekoliko paleotala i najmanje tri tefre (*Wacha et al., 2011*). Na starijim kartama (*Mamužić, 1965*) na otoku Susku su prikazani i eocenski vapnenci, međutim novijim istraživanjima (*Fuček i dr., 2012*) utvrđeno je da eocen nije prisutan.

Fosilna Terra Rossa (litificirano paleotlo) ispunjava pukotine gornjokrednog vapnenca. Prema *Bognar et al. (2003)* stara je oko 3-4 milijuna godina te se smatra da je nastala trošenjem stijena nastalih okršavanjem tijekom subtropske klime. Paleotlo koje se nalazi na gornjokrednom vapnencu je, prema istim autorima, najvjerojatnije formirano u najstarijem pleistocenu. *Mikulčić Pavlaković et al. (2011)* su zaključili da je izvorišni materijal za to paleotlo dominantno eolskog podrijetla (les), a manjim dijelom

i netopivi ostatak nakon okršavanja vapnenca. Prema *Bognar et al. (2003)* formiranje pjeskovitog lesa u srednjem i gornjem pleistocenu, koji se nalazi na crvenom paleotlu, se povezuje s poplavnom ravnicom rijeke Po. Detaljna geokronološka istraživanja primjenom IRSL (*Wacha et al., 2011*) kojom je datiran les koji se nalazi na crvenom paleotlu dobivene su starosti između $93,3 \pm 7,0$ i $79,1 \pm 5,7$ tisuća godina što odgovara gornjem pleistocenu (OIS (*Oxygen isotope stage*) 5). Sastav lesa je identičan sastavu sedimenata na morskom dnu sjevernog Jadrana, uzorkovanih u blizini Istarskog poluotoka, a to područje je tijekom zadnjeg glacijala bilo dio ravnice rijeke Po (*Cremaschi, 1990*). Izvorišni materijal za les su glacijalni i fluvijalno glacijalni nanosi, koji su prvo transportirani rijekom Po iz Alpa i istaloženi na naplavnoj ravnici te potom transportirani vjetrom. Crvena paleotla nastaju u humidnim, toplim intervalima (*Durn, 2003*), dok pjeskoviti les nastaje u suhim i hladnijim klimatskim uvjetima.



Slika 2.2. Pojednostavljena geološka karta otoka Suska.
(*Wacha et al. (2011)*); prema *Mamužić (1965)*)

Prema *Bognar et al. (2003)* se, tijekom zadnjih 4 milijuna godina, razlikuje 5 klimatskih ciklusa na području Karpatskog bazena i sjevernojadranskih otoka, koji su opisani dalje u tekstu. Prije 3 do 4 milijuna godina klima je bila humidna i topla te se u tom razdoblju formirala već prije spomenuta fosilna Terra Rossa. Također bilo je prisutno i okršavanje. Potom se, u razdoblju od 3 do 1,8 milijuna godina prije sadašnjosti, klima promijenila u toplu i suhu. U tom razdoblju su rijeke taložile krupnije sedimente. Prvi znak hlađenja pojavio se u razdoblju od prije 1,8 do prije 700 tisuća godina. Na početku četvrtog ciklusa (prije oko 800 tisuća godina) dolazi do širenja Alpskog ledenog pokrova na ovo područje. Kao rezultat regresije Jadranskog mora, u ovakvim hladnim i suhim uvjetima, počinje formiranje lesa. Zadnji klimatski ciklus se odnosi na vrijeme prije oko 400 tisuća godina kada dolazi do taloženja pjeskovitog lesa na ovom području.

Ova rekonstrukcija se bazira na temelju spoznaja iz uzoraka lesa iz Panonskog bazena te nije u potpunosti primjenjiva na otok Susak. Detaljnim geokronološkim istraživanjima pomoću IRSL utvrđena je starost lesa od $98,3 \pm 7,0$ do $18,1 \pm 1,4$ tisuća godina što se može korelirati s OIS 5e – OIS 2, odnosno s gornjim pleistocenom (*Wacha et al., 2011; Mikulčić Pavlaković et al., 2011*). Uzimajući u obzir da je crveno paleotlo nastalo iz lesa, može se zaključiti da je postojao i stariji les koji je bio izložen pedogenetskim procesima.

3. METODE ISTRAŽIVANJA

Prikazane su metode istraživanja koje su se koristile za potrebe ovog rada. Metode su podijeljene u dvije skupine. Prva skupina su terenska istraživanja, a druga skupina su laboratorijska istraživanja.

3.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA

Terenska istraživanja odrađena su na otoku Susku u razdoblju od 6. do 11. travnja 2014. godine.

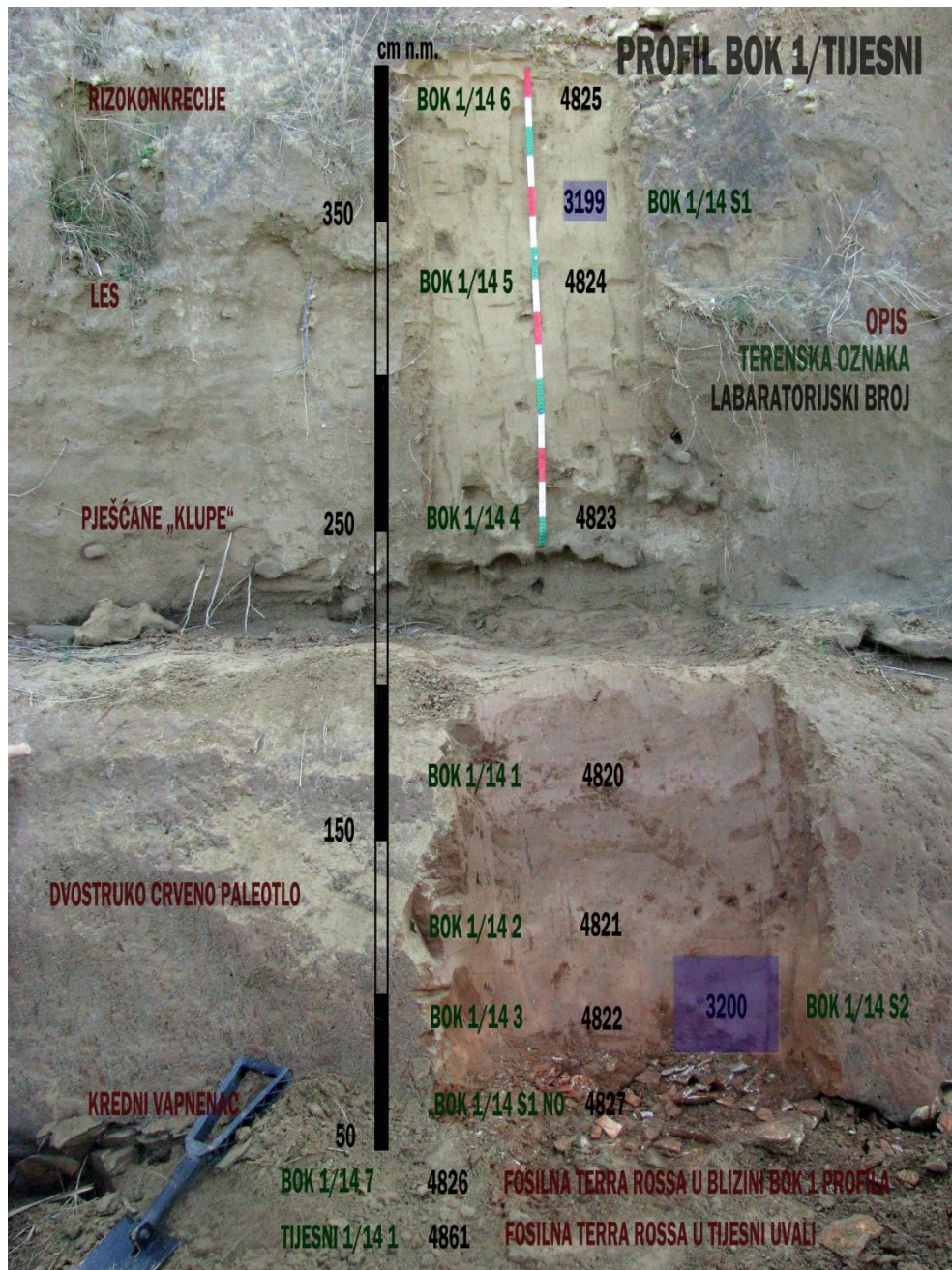
Terenska istraživanja podrazumijevala su detaljan opis profila, mjerenje i izdvajanje horizonata, skiciranje stupova te, na kraju, uzorkovanje. Sve je detaljno dokumentirano i fotografirano.

Prikupljeni su uzorci sa cijele les-paleotlo sekvencije. Diplomski rad je fokusiran samo na najstariji dio les-paleotlo sekvencije. Ostali uzorci obrađeni su u sklopu bilateralnog hrvatsko-njemačkog projekta NALPS (North Adriatic Loess-Paleosol Sequences).

3.1.1. PROFIL

Slika 3.1. prikazuje profil BOK 1/14 nakon terenskog istraživanja, uz koji je vezan diplomski rad, te su prikazana mjesta uzorkovanja s terenskim i laboratorijskim oznakama samih uzoraka. U ovom radu analizirano je 9 uzoraka prikupljenih na najstarijem dijelu les-paleotlo sekvencije otoka Suska, odnosno sedam uzoraka na profilu BOK 1/14 te dva uzorka fosilne Terra Rosse, od kojih je jedan uzet u neposrednoj blizini profila BOK 1/14, a drugi u uvali Tijesni (*Slika 2.1. (e)*). Profil BOK 1/14 detaljno je snimljen, a opis istoga predmjevao je geološki i pedološki pristup. Detaljan uvid u crveno paleotlo omogućio je jasno prepoznavanje pedoloških horizonata u njemu pa izuzeti uzorci crvenog paleotla reprezentiraju prepoznate horizonte. Na profilu BOK 1/14 izuzeti su uzorci paleotla i lesa te uzorci karbonatnih konkreција i karbonatne podloge. Uzorak fosilne Terra Rosse (BOK 1/14 7) uzet u blizini profila BOK 1/14 je crvenkaste boje, kompaktan i predstavlja matriks karbonatne breče u paleookršnim gornjokrednim vapnencima. Drugi uzorak fosilne Terra Rosse (TIJESNI

1/14 1) je izuzet u uvali Tijesni. Također je kompaktan, nalazi se u pukotini unutar karbonatne podloge te je izrazitije crvene boje nego prethodni.



Slika 3.1. Profil BOK 1/TIJESNI. Crvenom bojom su imenovani uzorci prema dosadašnjim istraživanjima i terenskim opažanjima. Terenska oznaka uzorka je napisana zelenom bojom, dok je laboratorijski broj napisan crnom bojom. Područje na kojem su izuzeti uzorci za određivanje starosti pomoću IRSL-a su označeni plavim četverokutima.

Podina je gornjokredni vapnenac bijele boje. U pukotinama vapnenca nalazi se fosilna Terra Rossa izrazite crvene boje (*Slika 3.2. (a-b)*). Na krednoj podlozi nalazi se dvostruko crveno paleotlo (*Mikulčić Pavlaković et al., 2011*) debljine oko 140 cm. Na paleotlu se nalaze pješćane „klupe“ („Sandstone bench“ prema *Mikulčić Pavlaković et al., 2011*), odnosno karbonatne konkrecije nastale percipitacijom ispranih karbonata iz lesa. Iznad sloja konkrecija nalazi se oko 150 cm debeo sloj lesa, a na vrhu profila pojavljuju se rizokonkrecije unutar samog lesa.

Terenskim promatranjem zaključeno je da najdonji dio paleotla, ujedno i s najizrazitijom crvenom bojom, ima malo više gline u odnosu na druge uzorke paleotla. Unutar horizonta dvostrukog paleotla nalazimo i crne Mn/Fe nodule, koje su oko 1 mm u promjeru. Boje su određene pomoću *Munsell-ovih kartica*: BOK 1/14 1 - 7.5YR 4/4; BOK 1/14 2 – 7.5YR 5/4; BOK 1/14 3 – 5YR 4/6. Unutar lesa su pronađeni pseudomiceli (ostaci korijenja). Zaključeno je da u samom lesu ima manje karbonata nego u paleotlima (paleotla su bogata sekundarnim karbonatima).

Izuzeti su i orijentirani uzorci paleotla pomoću Kubijeninih kutija za mikromorfološku analizu (nisu predmet istraživanja u okviru ovog rada jer su preparati još u izradi), te uzorci za određivanje starosti pomoću optički stimulirane luminiscencije. Način uzimanja uzoraka za IRSL opisan je u poglavlju 3.2.7.1.



Slika 3.2. (a) Fosilna Terra Rossa u blizini BOK1 profila (4826); (b) Fosilna Terra Rossa u uvali Tijesni (4861).

Detaljan terenski zapisnik prikazan je kao *Tablica 4.1*. U zapisniku se nalaze osnovni podaci o profilu te niz pedoloških mjerenja koja su provedena na samom terenu i jednim dijelom u laboratoriju Zavoda za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu.

3.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA

Laboratorijska istraživanja provedena su na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu, na Leibniz institutu za primijenjenu geofiziku (LIAG) u Hannoveru te na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu. Kemijska

analiza uzoraka (glavni elementi, elementi u tragovima i rijetke zemlje) provedena je u komercijalnom ACME laboratoriju u Kanadi.

Na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu, Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, uzorci su pripremljeni, otapani oksalatnom i ditionit-citrat-bikarbonatnom metodom te je u ekstraktima određena koncentracija željeza i mangana pomoću AAS-a. Određena je kakvoća tla (kapacitet kationske zamjene i sadržaji izmjenjivog natrija, kalija, kalcija i magnezija u tlu), pripremljeni su teksturni preparati i snimani rendgenogrami.

Na Leibniz institutu za primijenjenu geofiziku u Hannoveru, u Zavodu za geokronologiju i izotopnu hidrologiju su pripremljeni uzorci za mjerenje infracrveno stimulirane luminiscencije i izvedeno je mjerenje da bi se utvrdila starost uzoraka.

Na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu su određena kemijska svojstva paleotala (pH, udio karbonata, humusa te ukupnog i organskog ugljika), fizička svojstva paleotala (momentalna vlaga, retencijski kapacitet za vodu, volumna gustoća, gustoća čvrstih čestica, poroznost i kapacitet za zrak) i granulometrija.

3.2.1. PRIPREMA UZORAKA

Uzorcima je dodijeljen laboratorijski broj (*Tablica 3.1.*). Svi uzorci su homogenizirani, četvrtani te osušeni. Osušeni uzorci su ponovno homogenizirani i četvrtani te je približno 100 g uzorka mljeveno 4 minute u ahatnom mlinu na 710 okretaja po minuti. Uzorci 4823, 4825 i 4827 su mljeveni 2 minute u željeznom tarioniku na 960 okretaja po minuti. Da ne bi došlo do kontaminacije željezom u željeznom tarioniku, uzorci za kemijsku analizu u ACME laboratoriju u Kanadi uprašeni su u ahatnom tarioniku.

Tablica 3.1. Laboratorijski brojevi i terenske oznake uzoraka.

UZORAK	
Laboratorijski broj	Naziv
4820	BOK 1/14 1
4821	BOK 1/14 2
4822	BOK 1/14 3
4823	BOK 1/14 4
4824	BOK 1/14 5
4825	BOK 1/14 6
4826	BOK 1/14 7
4827	BOK 1/14 S1 NO
4861	TIJESNI 1/14 1

3.2.2. KEMIJSKA ANALIZA

Od svakog uzorka izvagano je 10 g prahovitog uzorka te poslano u Kanadu u ACME laboratorij na detaljnu kemijsku analizu (osim uzorka podine (4827) i kongrecija (4823 i 4825)). U ACME laboratoriju napravljena je analiza uzoraka pod šifrom LF202 naziva *Total Whole Rock Characterization*. Analiza je napravljena kombinacijom otapanja i određivanja sadržaja analita pomoću ICP-ES (*Inductively coupled plasma - emission spectroscopy*), ICP-MS (*Inductively coupled plasma - mass spectrometry*) te XRF (*X-ray fluorescence*).

Rezultati analize su prikazani u *Tablicama 4.2., 4.3. i 4.4.* Pomoću ovih podataka moguće je kvantitativno opisati pedogenetske procese i okolišne uvjete koji su bili prisutni kada je dolazilo do formiranja paleotala.

3.2.3. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

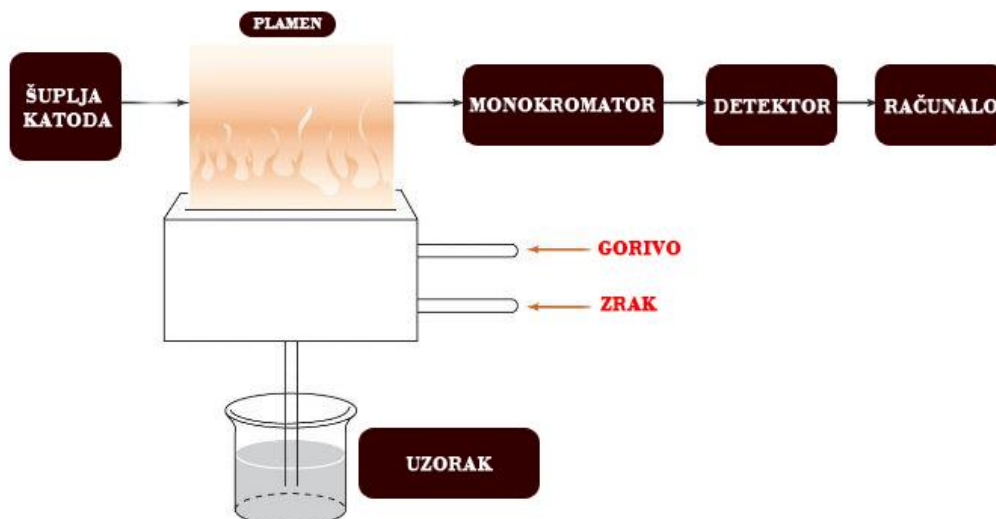
Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) je analitička metoda visoke osjetljivosti koja se koristi za kvantitativno određivanje sadržaja elemenata u tragovima (*Slika 3.3. (a-b)*). Za analizu eluata korištena je plamena atomska apsorpcijska spektroskopija (F-AAS). Tekući uzorak uvodi se strujom plinova u plamen (korištena smjesa plinova: zrak-acetilen) te se atomizira u tri koraka. Prvi je desolvacija kod koje dolazi do isparavanja otapala te ostaje samo suhi uzorak; drugi je vaporizacija, odnosno

pretvaranje suhog (krutog) uzorka u plin; treći je volatilizacija, gdje dolazi do pretvaranja komponenata koje tvore uzorak u slobodne atome.



Slika 3.3. (a) Dio uzoraka pripremljenih za mjerenje na AAS-u; (b) Atomski apsorpcijski spektrometar (AAS) Aanalyst 700 Perkin Elmer.

Na *Slici 3.4.* prikazana je pojednostavljena shema AAS-a. Kroz plamen se propušta monokromatska svjetlost koja odgovara rezonantnoj liniji određenog elementa. Svjetlost nastaje u lampi unutar koje se nalazi katoda od metala koji se pobuđuje i anoda (princip rada korištene HCL lampe). Elektroni analiziranog metala mogu se pobuditi apsorpiranjem točno određenih paketa energije (kvanti) karakterističnih za pojedine elektronske prijelaze. Poznata je količina energije koja ulazi u plamen, a detektorom se bilježi količina energije koja izlazi iz plamena. Na osnovu toga je moguće odrediti koliko se elektronskih prijelaza dogodilo pri prolasku kroz analizirani uzorak. Odnosno, nakon baždarenja AAS-a, moguće je odrediti koncentraciju analiziranog elementa.



Slika 3.4. Pojednostavljeni prikaz AAS-a.

(Uređeno prema: http://www.fizika.unios.hr/afs/wp-content/uploads/sites/79/2014/10/5_Atomic_Absorption_Spectroscopy.PDF)

Tada podatke dobivamo u zadanoj jedinici (npr. mg/l), a kod izračuna potrebno je u obzir uzeti i razrjeđenja, ako ih je bilo.

3.2.4. ANALIZA SPOJEVA ŽELJEZA I MANGANA TOPIVIH U OKSALATU I DITIONITU

Željezo je četvrti element po zastupljenosti u Zemljinoj kori, a mangan dvanaesti. Kada se izloži aerobnim uvjetima, Fe^{2+} se oksidira u Fe^{3+} , koji se najčešće u tlima odmah hidrolizira i formira Fe^{III} okside. Omjer Fe u matičnom supstratu i trošenjem nastalih Fe^{III} oksida uzima se kao mjera stupnja trošenja. Taj stupanj trošenja može biti od nekoliko postotaka za mlada tla do 100% za stara tla. U normalnim pH uvjetima Fe^{III} oksidi imaju nisku topivost te slobodne Fe^{3+} ione nalazimo samo u ekstremno kiselim tlima. Topivost im se smanjuje i sa smanjenjem veličine kristala. (Schwertmann, 1991)

Obojenost tla ukazuje na postojanje željezovih i manganskih oksida i hidroksida. Čak i male količine željeza i mangana daju izrazitu boju tlu; željezo boji tlo u žuto do crveno, a mangan u crno. Najčešći pedogenetski željezni oksidi u tlu su getit i hematit, dok su lepidokrokrit, maghemit i ferihidrit manje zastupljeni. Željezovi oksidi se sastoje od velikih O i OH aniona i malih Fe^{III} kationa koji se nalaze između aniona. Česte su

izomorfne zamjene Al i Fe (*Schwertmann & Taylor, 1989*). Prema *McKenzie (1989)* najčešće kristalizirani pedogenetski manganski oksidi i hidroksidi su birnesit, vernasit, lithiophorit i holandit. Mn je mobilniji od Fe, osjetljiviji je na promjene redoks potencijala te je zbog toga topljiviji.

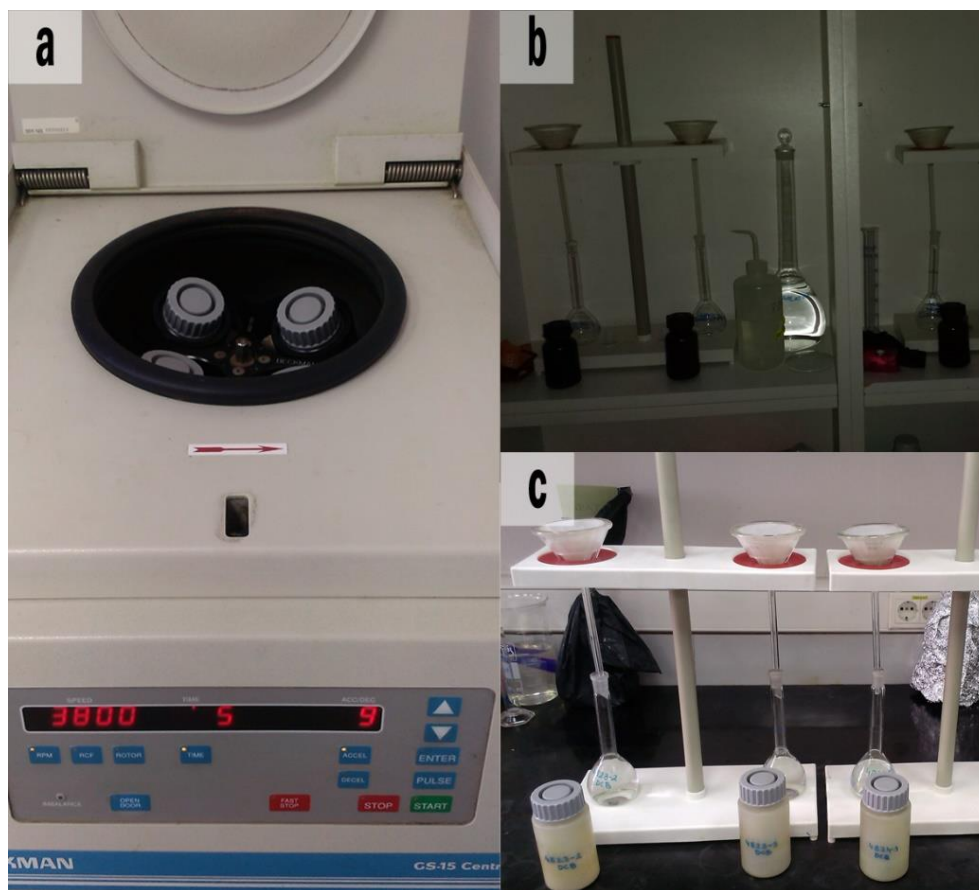
Tip željezovog oksida u tlu i stupanj kristaliniteta ukazuju na pedogenetski okoliš, odnosno na uvjete u kojima su nastali. Tropska i subtropska tla često sadrže više hematita nego getita te su zbog toga crvenkasta. Više hematita, u odnosu na getit, se formira kako klima postaje toplija i suša. Tla umjerenih klima nemaju toliko hematita, nego je dominantniji getit te su žućkasto-smeđa. (*Schwertmann & Taylor, 1989*)

Spojevi željeza i mangana su otapani pomoću dvije metode te je na kraju njihova koncentracija u ekstraktima mjerena pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Razlika između ove dvije metode je da DCB metoda otapa sve Fe i Mn okside i hidrokside, dok oksalatna metoda otapa samo loše kristalizirane forme.

U oksalatnoj metodi korišteni su oksalatna kiselina ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a., Merck) i amonijev oksalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, p.a., Alkaloid). Otopina za analizu se priprema otapanjem 2,18 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i 3,22 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ u 200 ml deionizirane vode. 2 g praškastog uzorka izvaže se u zatamnjenu poli-bočicu. U mraku (koristi se samo slabo crveno svjetlo) se u bočicu dodaje 50 ml oksalatne otopine (na svjetlu dolazi do brze redukcije te bi se mogli otopiti i dobro kristalizirani spojevi željeza i mangana). Nakon dodavanja otopine, uzorak se dva sata trese i slijedi centrifugiranje (5 minuta na 3800 okretaja/minuti). Poslije centrifugiranja se supernatant odvaja i filtrira pomoću prethodno izvaganog filter papira plave vrpce. Filtriranje se također odvija u mraku (*Slika 3.5. (b)*). Filtrat se skuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml. Nakon prvog centrifugiranja, se uzorak ispiri pomoću 10 ml deionizirane vode i ponovno centrifugira. Postupak ispiranja se ponavlja. Nakon zadnjeg centrifugiranja, uzorak se kvantitativno prenese na filter papir, ispire, a volumetrijska tikvica se do oznake nadopuni deioniziranom vodom. Tako pripremljen filtrat potrebno je promućkati 3-5 puta i prenijeti u plastičnu bočicu te čuvati u hladnjaku. U filtratu se mjeri koncentracija otopljenih Fe i Mn pomoću F-AAS-a. Filter papir s talogom se suši te se iz razlike odvage računa gubitak uzorka na težini.

U DCB metodi korišteni su tri-natrij-citrat-dihidrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., TTT), natrij-hidrogenkarbonat (NaHCO_3 , p.a., Kemika) te natrij-ditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, p.a., Fischer Scientific). 0,3M otopina tri-natrij-citrat-dihidrata priprema se otapanjem 17,6 g soli u 200 ml deionizirane vode. 1 M otopina Na-hidrogenkarbonata se priprema

otapanjem 4,21 g u 50 ml deionizirane vode. 1 g praškastog uzorka izvaže se u 100 ml kivetu. U kivetu se dodaje 40 ml 0,3 M otopine tri-natrij-citrat-dihidrata i 10 ml 1 M otopine natrija-hidrogenkarbonata. Sadržaj kivete se promiješa staklenim štapićem te se sve zajedno stavlja na vodenu kupelj ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Neposredno prije svakog dodavanja izvaže se po 0,5 g natrij-ditionita (kemikalija je jako reduktivno sredstvo te se brzo oksidira na zraku i gubi svoja svojstva). Nakon 15 minuta se uz miješanje dodaje 0,5 g Na-ditionita. Kiveta se ostavlja na vodenoj kupelji te se postupak ponovi nakon 15 minuta. Ako uzorak ni nakon drugog dodavanja natrij-ditionita nije izblijedio, postupak se ponavlja još jednom nakon 15 minuta. 15 minuta nakon zadnjeg dodavanja Na-ditionita, kiveta se vadi iz vodene kupelji te se ostavlja hladiti, a štapić, korišten za miješanje sadržaja kivete, se kvantitativno ispere u kivetu. Ohlađena kiveta s uzorkom se centrifugira 5 minuta na 3800 okretaja/minuti (*Slika 3.5. (a)*). Nakon centrifugiranja, bistra otopina se profiltrira kroz filter papir plave vrpce, koji je prethodno izvagan. Filtrat se skuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml (*Slika 3.5. (c)*). Nakon odvajanja bistre otopine, dodaje se 10 ml deionizirane vode i uzorak se ispire. Slijedi centrifugiranje i filtracija te spajanje filtrata. Ovaj postupak se ponovi još dva puta. Nakon zadnjeg ispiranja, uzorak se kvantitativno prenese na filter papir i dodatno ispere. Volumetrijska tikvica se do oznake nadopuni deioniziranom vodom. Tako pripremljen filtrat potrebno je promućkati 3-5 puta i prenijeti u plastičnu bočicu te čuvati u hladnjaku. U filtratu se mjeri koncentracija Fe i Mn pomoću F-AAS-a. Filter papir s talogom se suši te se iz razlike odvage izračuna gubitak uzorka na težini.



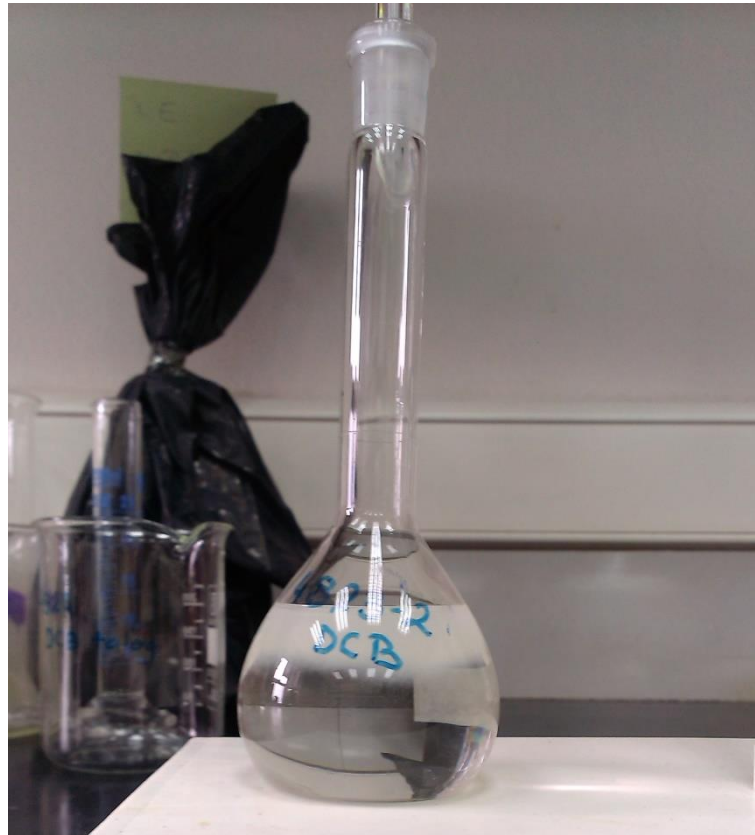
Slika 3.5. (a) Centrifugiranje tijekom izvođenja DCB metode; (b) Oksalatna metoda – filtriranje u mraku; (c) DCB metoda – filtriranje.

Otopanje Fe i Mn oksida i hidroksida oksalatnom i DCB metodom je za svaki uzorak izvršeno na tri istovjetna uzorka. Za svaku metodu i seriju napravljeno je nekoliko slijepih proba.

Za oksalatnu metodu vagano je 2 g praškastog uzorka. Iz rezultata dobivenih nakon prvog dana otapanja uočeno je povećanje mase uzorka, umjesto smanjenja. Zaključeno je da uzorak nije dobro ispran. Također, filtrat nije bio bistar, već je u njemu bio vidljiv voluminozan talog čija boja je odgovarala boji taloga na filter papiru. Radi navedenih činjenica je odlučeno da se ispiranje nastavi pomoću dijalize uzorka (*Slika 3.7. (a-c)*). Ali niti dijalizom nisu postignuti zadovoljavajući rezultati.

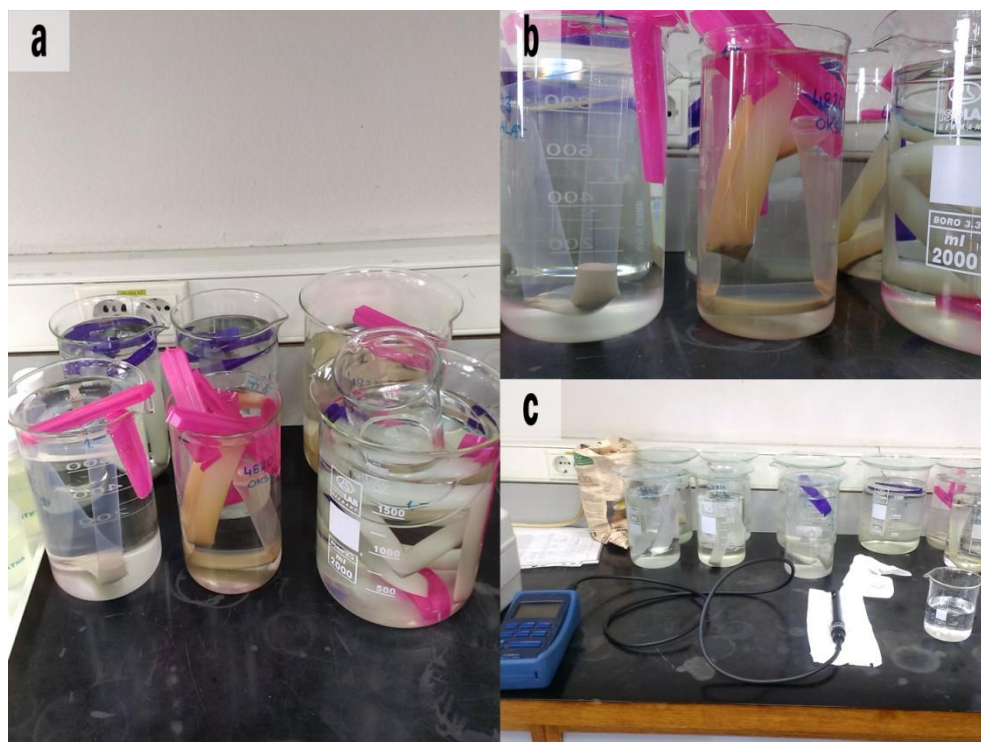
Za DCB metodu vagan je 1 g praškastog uzorka. Iz rezultata dobivenih nakon prvog dana otapanja dobiven je prevelik maseni udio otopljenih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorku. Uočeno je замуćenje filtrata i vidljiv voluminozan talog (koloidni talog) čija boja je odgovarala boji taloga na filter papiru (*Slika 3.6.*). Zaključeno je da su dobiveni preveliki maseni udjeli otopljenih Fe i Mn oksida i hidroksida u uzorku.

Također se provodila dijaliza uzoraka čiji rezultati ponovno nisu bili zadovoljavajući (Slika 3.7. (a-c)).



Slika 3.6. Voluminozni talog u volumetrijskoj tikvici.

Usprkos navedenim problemima s odvagama uzoraka nakon otapanja spojeva mangana i željeza, dobiveni filtrati su dobri za analizu te je pomoću F-AAS-a određena koncentracija željeza i mangana u uzorcima. Dobivene vrijednosti su pouzdane te se mogu dalje koristiti.



Slika 3.7. (a-b) Uzorci, u dijaliznom crijevu, uronjeni u destiliranu vodu; **(c)** Mjerenje vodljivosti pomoću konduktometra.

Oksalatom izdvojeni željezni i manganski oksidi i hidroksidi označavaju se Fe_o i Mn_o , a DCB-om izdvojeni željezni i manganski oksidi i hidroksidi se označavaju Fe_d i Mn_d . Ti parametri u usporedbi s ukupnim željezom i manganom (Fe_t i Mn_t ; dobiveni kemijskom analizom u ACME laboratoriju, Kanada) mogu nam ukazati na postanak tla u kojem nalazimo te minerale (Durn, 2001). Omjer Fe_o/Fe_d se često koristi kako bi se pokazalo koliko ima hematita i getita u uzorku, s obzirom da oni nisu topivi u oksalatnoj otopini (Schwertmann, 1991).

3.2.5. FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA PALEOTLA

Određivanje kakvoće tla se provodilo prema međunarodnom standardu ISO 112600:1994 (E) na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Određen je kapacitet kationske zamjene (cation exchange capacity = CEC) uz prirodan pH tla te su određeni sadržaji izmjenjivog natrija, kalija, kalcija i magnezija u tlu. CEC predstavlja procjenu broja iona apsorbiranih između slojeva strukture glina i broja iona adsorbiranih na vanjskim površinama. To je zapravo mjera kapaciteta izmjene, odnosno mjera sadržaja „negativnih naboja“ vezanih za

konstituente tla: minerale glina, alofane, okside i humus. Izražava se u mmol/100g (milimol kationa na 100 g suhog uzorka) ili meq/100g (miliiekvivalent na 100g suhog uzorka). Jedinica cmol+/kg (centimol kationa na 1 kg suhog uzorka) ekvivalentna je meq/100g. CEC kod minerala glina ovisi o tipu gline. Najviši je kod vermikulita i smektita, niži kod illita i najniži kod kaolinita. Humus ima visok CEC.

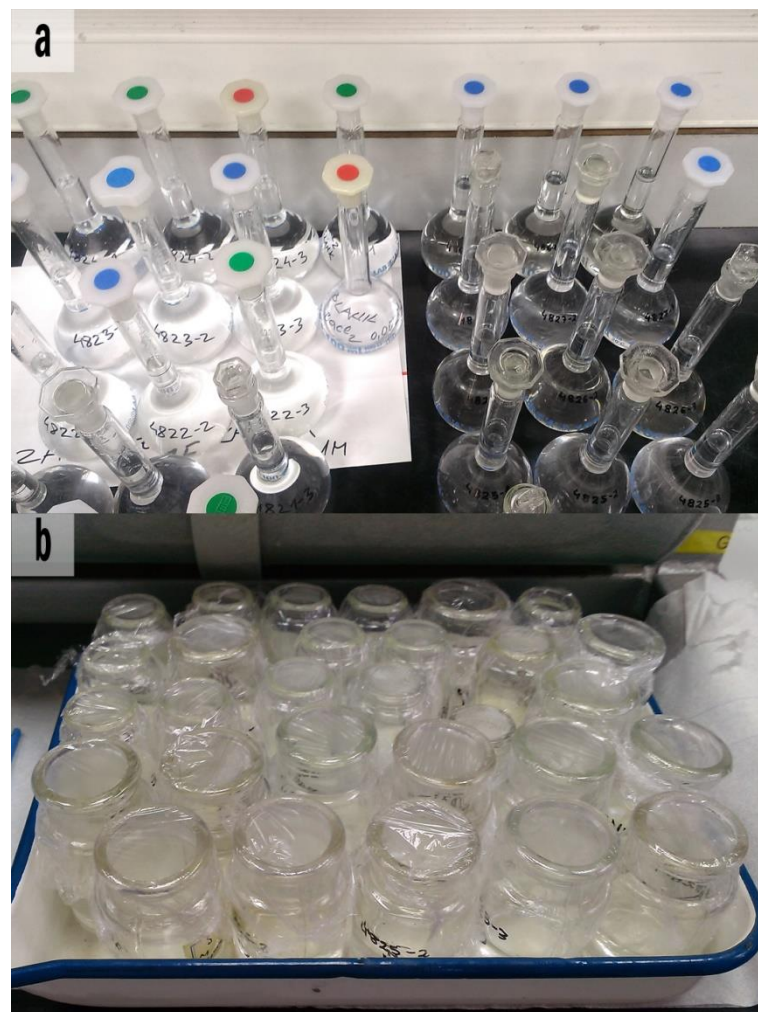
Za proceduru luženja korištena su tri reagensa. Otopina barijevog klorida ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a., Alkaloid) koncentracije 0,1 mol/l, otopina barijevog klorida koncentracije 0,0025 mol/l i otopina magnezijevog sulfata ($\text{MgO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.a., Sigma-Aldrich) koncentracije 0,020 mol/l. Tijekom cijelog postupka korištena je deionizirana voda. Izvagano je približno 2,50 g uzorka (frakcija < 2 mm) osušenog na zraku i prenesen je u kivetu za centrifugu (volumen kivete je 50 ml). Zapisana je masa zatvorene kivete sa uzorkom i označeno je kao m_1 (Tablica 3.2.). Uzorci su pripremani u tri istovjetna primjerka i pripremljene su odgovarajuće slijepo probe.

Tablica 3.2. Odvage kod određivanja kakvoće tla.

Uzorak	Masa prazne kivete s čepom (g)	Masa kivete s čepom i uzorkom m_1 (g)	Masa uzorka (g)	Masa kivete s čepom i uzorkom nakon BaCl_2 m_2 (g)
4820-1	14,5174	17,0124	2,4950	18,4445
4820-2	14,5332	17,0392	2,5060	18,6830
4820-3	14,5262	17,0305	2,5043	18,7186
4821-1	13,5122	16,0202	2,5080	17,5424
4821-2	13,3957	15,8947	2,4990	17,5814
4821-3	14,5470	17,0532	2,5062	18,6304
4822-1	13,4781	15,9869	2,5088	17,7676
4822-2	13,4657	15,9716	2,5059	17,5485
4822-3	13,4457	15,9506	2,5049	17,3726
4823-1	14,5651	17,0701	2,5050	18,2022
4823-2	13,5235	16,0195	2,4960	17,1340
4823-3	13,4875	15,9941	2,5066	17,0371
4824-1	14,4751	16,9741	2,4990	18,2710
4824-2	13,4582	15,9632	2,5050	17,5384
4824-3	14,4317	16,9307	2,4990	18,1058
4825-1	13,5180	16,0130	2,4950	17,2962
4825-2	13,5146	16,0158	2,5012	17,4188
4825-3	13,4587	15,9528	2,4941	17,2000
4826-1	13,4733	15,9740	2,5007	17,4631
4826-2	13,4535	15,9542	2,5007	17,3137
4826-3	13,5200	16,0266	2,5066	17,1908
4827-1	13,4785	15,9763	2,4978	18,1736
4827-2	13,4662	15,9793	2,5131	17,8724
4827-3	13,4764	15,9818	2,5054	17,9823
4861-1	13,5461	16,0403	2,4942	17,5461
4861-2	13,5370	16,0270	2,4900	17,6370
4861-3	13,4782	15,9776	2,4994	17,4944
BLANK	13,5603	13,5603	0,0000	13,8820

U sljedećem koraku dodano je 30 ml otopine barijevog klorida koncentracije 0,1 mol/l te su uzorci miješani 1 sat na tresilici. Nakon toga su uzorci centrifugirani (3800 okretaja po minuti) na 10 minuta. Supernatant se nakon filtracije sakuplja u 100 ml volumetrijsku tikvicu. Kod dekantiranja dolazilo je do zamućenja dijela uzoraka

(vjerojatno uzorci nisu dovoljno sabijeni centrifugiranjem) te je dio uzorka ostao na filter papiru. Talog je sa filter papira ispran u kivetu pomoću 0,1 M otopine BaCl_2 . Korak saturacije s Ba^{2+} je ponovljen još dva puta. Supernatant se sprema u istu volumetrijsku tikvicu. Nakon toga volumetrijska tikvica se dopuni do oznake s otopinom barijevog klorida koncentracije 0,1 mol/l. Sadržaj tikvice se dobro promiješa i ekstrakt se skladišti za potrebe određivanja koncentracije natrija, kalija, kalcija i magnezija (Slika 3.8. (a)).



Slika 3.8. (a) Ekstrakti tla iz kojih se nakon dodatne pripreme mjere koncentracije izmjenjivih kationa (Na, K, Mg, Ca); (b) Ekstrakti tla iz kojih se nakon dodatne pripreme određuje koncentracija magnezija u suvišku te se iz toga izračuna CEC.

Nakon saturacije u uzorak dodajemo 30 ml otopine barijevog klorida koncentracije 0,0025 mol/l i ostavljamo na tresilici preko noći. Drugi dan

centrifugiramo (3800 okretaja u minuti) na 10 minuta i dekantiramo supernatant. Kivete sa sadržajem i poklopcem su izvagane i označene kao m_2 (Tablica 3.2.).

Dodajemo 30 ml otopine magnezijevog sulfata koncentracije 0,020 mol/l i ostavljamo na tresilici preko noći. U ovom koraku dolazi do obaranja iona barija iz međuslojnog prostora i saturacije s ionima magnezija. Suvišak magnezijevih iona se određuje pomoću AAS tehnike. Drugi dan slijedi centrifugacija (3800 okretaja u minuti) na 10 minuta. Supernatant je dekantiran kroz grubi filter papir (crna vrpca) u staklenu posudicu i spremljen za određivanje koncentracije suviška magnezija (Slika 3.8. (b)).

Paralelno s uzorcima tala pripremane su i slijepe probe.

Kod određivanja suviška magnezijevog kationa korištena je klorovodična kiselina (HCl, p.a., Carlo Erba) koncentracije 12 mol/l, magnezijev standard (AAS multi standard, Merck) koncentracije 0,0010 mol/l i zakiseljena otopina lantanovog nitrata ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., Alfa Aesar). Zakiseljena otopina lantanovog nitrata se dodaje zbog sprečavanja stvaranja vatrostalnih spojeva magnezija s fosfatima, odnosno smanjenja ionizacije. Kalibracijske otopine su pripremljene pipetiranjem 0, 1, 2, 3, 4 i 5 ml otopine magnezijevog standarda u seriju volumetrijskih tikvica od 100 ml. U svaku tikvicu je dodano 10 ml zakiseljene otopine lantanovog nitrata te je potom tikvica nadopunjena do oznake s deioniziranom vodom i promućkana. Time su napravljene kalibracijske otopine koncentracija 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 i 0,05 mmol/l. Uzorci se pripremaju iz filtrata dobivenih nakon saturacije uzorka s magnezijem. Pipetira se 0,200 ml iz svakog filtrata uzorka i slijepih proba u 100 ml volumetrijske tikvice. Potom se u tikvice doda 0,3 ml otopine barijevog klorida i 10 ml zakiseljene otopine lantanovog nitrata te se nadopune do oznake sa deioniziranom vodom.

Kod određivanja CEC-a sadržaj magnezija se određuje u razrijeđenim ekstraktima uzoraka i slijepim probama. Prilikom izračuna prvi korak je korekcija koncentracije magnezija za preostali barijev klorid (0,0025 mol/l), koji potječe iz volumena otopine zadržane u sedimentu u koraku ispiranja.

$$c_2 = \frac{c_1 * (30 + m_2 - m_1)}{30}$$

c_2 – korigirana koncentracija magnezijevih iona u uzorku u mili-molima na litru

c_1 – određena koncentracija magnezijevih iona u uzorku u mili-molima na litru

m_1 – masa zatvorene kivete sa suhim uzorkom u gramima

m_2 – masa zatvorene kivete i dekantirane otopine u gramima.

Potom se izračunava CEC iz navedene formule.

$$CEC = \frac{(c_{b1} - c_2) * 3000}{m}$$

CEC – kapacitet kationske zamjene uzorka tla u centimolima pozitivnog naboja na

kilogram

c_2 – korigirana koncentracija magnezijevih iona u uzorku u milimolima na litru

c_{b1} – određena koncentracija magnezijevih iona u uzorku u milimolima na litru

m – masa na zraku sušenog uzorka u gramima

Reagensi korišteni za mjerenje izmjenjivog kalija i natrija su zakiseljena otopina cezijeveg klorida (10 g/l CsCl + 100 g/l LaCl₃, Merck), razrijeđena standardna otopina kalija i natrija ($\rho(K) = 100$ mg/l, $\rho(Na) = 40$ mg/l, AAS multi standard, Merck) i otopina barijevog klorida koncentracije 0,1 mol/l. Zakiseljena otopina cezijeveg klorida se dodaje za smanjenje ionizacijske interferencije. Kalibracijske otopine su pripravljene pipetiranjem 0; 5; 10; 15; 20 i 25 ml razrijeđene standardne otopine kalija i natrija u volumetrijske tikvice od 50 ml. Dodaje se 10 ml otopine barijevog klorida koncentracije 0,1 mol/l i 5 ml zakiseljene otopine cezijeveg klorida. Tikvice se do oznake nadopune s deioniziranom vodom. Tako pripravljene kalibracijske otopine odgovaraju sadržaju kalija u koncentracijama 0; 10; 20; 30; 40 i 50 mg/l te natrija u koncentracijama 0; 4; 8; 12; 16 i 20 mg/l. Uzorci za mjerenje izmjenjivog Na i K se pripremaju iz filtrata iz koraka saturacije barijevim kloridom koncentracije 0,1 mol/l. Pipetira se 2 ml od svakog ekstrakta tla i slijepe probe u epruvete. Dodaje se 1 ml zakiseljene otopine cezijeveg klorida i 7 ml deionizirane vode.

Kod mjerenja izmjenjivog natrija i kalija koriste se pripravljeni zakiseljeni ekstrakti tla i slijepe probe. Sadržaj Na i K u uzorcima tla izračuna se prema navedenim formulama.

$$b(\text{Na}, \text{exch}) = \frac{2,1749 (\rho_3 - \rho_{b2})}{m}$$

$$b(\text{K}, \text{exch}) = \frac{1,2788 (\rho_3 - \rho_{b2})}{m}$$

$b(\text{Na}, \text{exch})$ – sadržaj izmjenjivog natrija u tlima, u centimolima pozitivnog naboja na

kilogram

$b(\text{K}, \text{exch})$ – sadržaj izmjenjivog kalija u tlima, u centimolima pozitivnog naboja na

kilogram

ρ_3 – određena koncentracija natrija ili kalija u razrijeđenim ekstraktima u miligramima na litru

ρ_{b2} – određena koncentracija natrija ili kalija u slijepoj probi u miligramima na litru

m – masa uzorka sušenog na zraku u gramima

Kod pripreme uzoraka za mjerenje izmjenjivog kalcija i magnezija korišteni su klorovodična kiselina, miješana standardna otopina magnezija i kalcija ($\rho(\text{Mg}) = 5 \text{ mg/l}$, $\rho(\text{Ca}) = 50 \text{ mg/l}$, AAS multi standard, Merck), zakiseljena otopina lantanovog nitrata i otopina barijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol/l}$. Da bi se spriječilo stvaranje stabilnih spojeva kalcija i magnezija s fosfatnim anionima i aluminijem dodaje se suvišak lantanovih kationa, koji zauzimaju mjesto kalcija i magnezija u navedenim spojevima. Kalibracijske otopine su pripravljene pipetiranjem 0; 2; 4; 6; 8 i 10 ml miješanog standarda magnezija i kalcija u volumetrijske tikvice od 100 ml. Dodaje se 10 ml otopine barijevog klorida koncentracije $0,1 \text{ mol/l}$ i 10 ml zakiseljene otopine lantanovog nitrata. Tikvice se do oznake nadopune s deioniziranom vodom. Kalibracijske otopine odgovaraju koncentracijama od 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 mg/l magnezija te koncentracijama od 0; 1; 2; 3; 4 i 5 mg/l kalcija. Uzorci za mjerenje izmjenjivog Mg i Ca se pripremaju iz filtrata dobivenih u koraku saturacije barijevim kloridom koncentracije $0,1 \text{ mol/l}$. Pipetira se 1 ml od svakog ekstrakta tla i slijepe probe u epruvete. Dodaje se 1 ml zakiseljene otopine lantanovog nitrata i 8 ml deionizirane vode.

Kod mjerenja izmjenjivog magnezija i kalcija koriste se pripremljeni zakiseljeni ekstrakti tla i slijepe probe. Sadržaj Mg i Ca u uzorcima tla izračuna se prema navedenim formulama.

$$b(Mg, \text{exch}) = \frac{8,2288 (\rho_4 - \rho_{b3})}{m}$$

$$b(Ca, \text{exch}) = \frac{4,9903 (\rho_4 - \rho_{b3})}{m}$$

$b(Mg, \text{exch})$ – sadržaj izmjenjivog magnezija u tlima, u centimolima pozitivnog naboja na kilogram

$b(Ca, \text{exch})$ – sadržaj izmjenjivog kalcija u tlima, u centimolima pozitivnog naboja na

kilogram

ρ_4 – određena koncentracija magnezija ili kalcija u razrijeđenim ekstraktima u miligramima na litru

ρ_{b3} – određena koncentracija magnezija ili kalcija u slijepoj probi u miligramima na

litru

m – masa uzorka sušenog na zraku u gramima

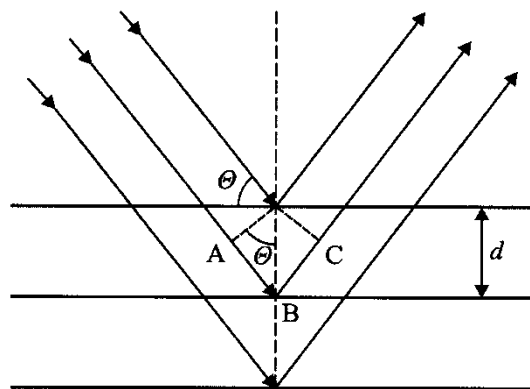
3.2.6. ANALIZA MINERALNOG SASTAVA PRIMJENOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU

Mineralni sastav uzoraka određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu pomoću *Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom*, $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($U=40 \text{ kV}$, $I=30\text{mA}$).

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m ($= 0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$). Rendgenske zrake se dobivaju pomoću rendgenske cijevi. Elektroni izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala (naponom) i velikom brzinom udaraju u anodu. Kada elektroni svoju energiju ne gube odjednom, već se sudaraju s nekoliko atoma nastaje „bijelo zračenje“, tj. kontinuirani spektar. Osim kontinuiranog spektra nastaje i linijski spektar, a to je karakteristično zračenje za materijal anode.

U većini metoda rendgenske difrakcijske analize koristi se CuK_α zračenje ($\lambda_{\text{K}_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), koje se dobiva pomoću odgovarajućeg filtra. Za zračenje Cu-anode najpogodniji je Ni-filtar, koji znatno apsorpira „bijelo zračenje“ i gotovo potpuno apsorpira K_β zračenje. Na taj način se dobije znatno monokromatizirano CuK_α zračenje koje se koristi kod rendgenske difrakcijske analize. Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala pojavljuju se difrakcijski maksimumidovoljnog intenziteta da se mogu detektirati. Do difrakcije na prostornoj, trodimenzionalnoj rešetki dolazi samo kod određenih valnih duljina ili kod određenih orijentacija rešetke (kristala) prema upadnom snopu (uz monokromatsko zračenje). Do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelobrojnom umnošku valnih duljina, odnosno uz uvjet poznat kao Braggov zakon (Slika 3.9.) : $2d_{\text{hkl}} \sin\theta_{\text{hkl}} = n\lambda$ ($n = 1,2,3,\dots$).

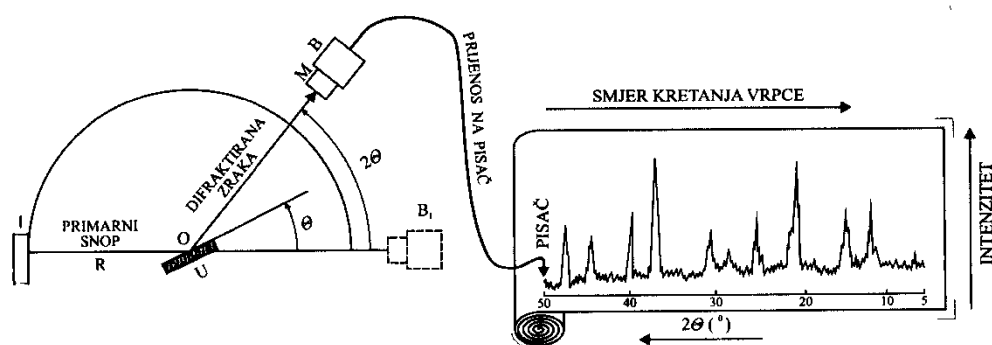
Kristalne plohe i mrežne ravnine označujemo indeksima (hkl), a refleksije s tih ravnina označujemo indeksima hkl. Refleks n-tog reda na ravninama (hkl) ima indekse $n_h n_k n_l$. Svakom refleksu odgovara međumrežni razmak $d_{n_h n_k n_l}$. Međumrežni razmak za n-ti red refleksa je veličina d_{hkl}/n i može se odrediti iz Bragrove jednadžbe. Refleksi s različitih mrežnih ravnina (hkl) i refleksi raznih redova s istih mrežnih ravnina (hkl) istog uzorka biti će različitog intenziteta. Kod difrakcije u polikristalu uzorak predstavlja prah u kojem su statistički orijentirani kristaliti dovoljno sitni da sve orijentacije približno jednako budu zastupljene u volumenu obasjanom snopom rendgenskih zraka.



Slika 3.9. Prikaz Braggovog zakona.

(Slovenec, 2011)

Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika. Difrakcijska slika se snima pomoću difraktometra za prah, kod kojeg se intenziteti difrakcijskih maksimuma registriraju pomoću proporcionalnog ili scinilacijskog brojača (Slika 3.10.). Uzorak praha oblikuje se u tanku pločicu površine oko 2 cm^3 te se postavlja u nosač tako da tangira os goniometra i da je orijentiran simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu. Goniometar osigurava da se u ravni okomitoj na os goniometra pokreće brojač i uzorak, pri čemu je kutna brzina goniometra dva puta veća od kutne brzine pločastog uzorka. Ispred pukotine brojača nalazi se grafitni monokromator koji osigurava da u brojač ulazi samo monokromatsko difraktirano K_{α} zračenje, čime se smanjuje šum. Brojač nailazi na pojedine reflekse koji se registriraju digitalno računalom (Slovenec, 2011).



Slika 3.10. Prikaz snimanja difrakcijske slike pomoću difraktometra za prah. I – izvor zračenja, R – radijus goniometra, O – os goniometra, U – uzorak, M – grafitni monokromator, B – brojač, B₁ – brojač u položaju $2\theta = 0^\circ$ (Slovenec, 2011)

Prednost rendgenske difrakcije na prahu je da je to ne destruktivna metoda, relativno jeftina, pruža precizne i točne rezultate.

Pomoću rendgenske difrakcije na prahu snimljen je globalni uzorak, netopivi ostatak nakon selektivnog otapanja karbonata, frakcija čestica $< 2 \mu\text{m}$, netretirani orijentirani preparat frakcije čestica $< 2 \mu\text{m}$ (zbog preferirane orijentacije dominantni su 001 te refleksi viših redova) te orijentirani preparati frakcije čestica $< 2 \mu\text{m}$ na kojima su rađeni različiti tretmani.

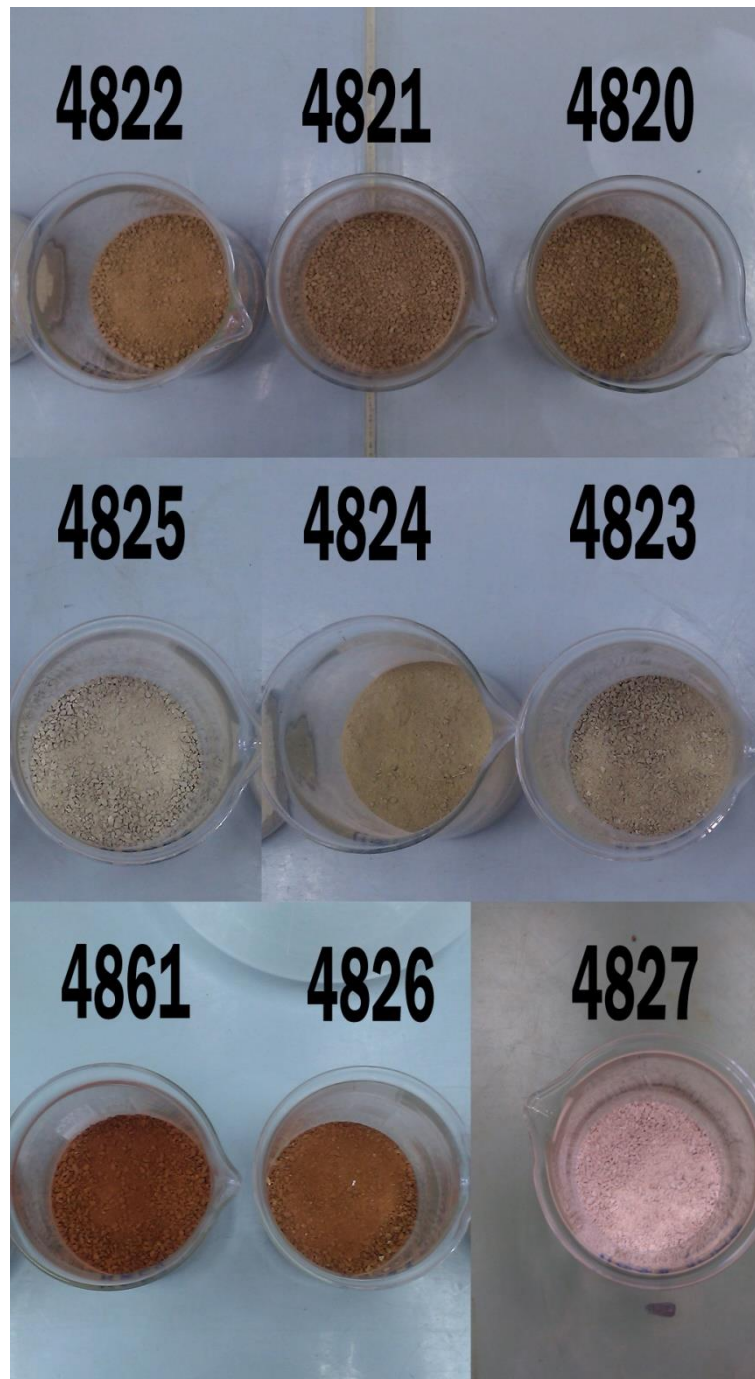
Raspored difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika. Difrakcijska slika se obično snima od $2^\circ 2\theta$ (oko 30 \AA) do $40^\circ 2\theta$ (oko 2 \AA). 060 refleks se nalazi na približno $1,5 \text{ \AA}$ ili $60^\circ 2\theta$ (kod Cu zračenja), a koristi se za određivanje sastava ili za razlikovanje dioktaedrijskih od trioktaedrijskih minerala. $d_{060} > 1,54 \text{ \AA}$ ukazuje na prisutnost trioktaedrijskog bubrećeg minerala, a $d_{060} < 1,54 \text{ \AA}$ ukazuje na prisutnost dioktaedrijskog bubrećeg minerala. Za dobro kristalizirane uzorke, u kojima postoji prostorna uređenost rešetke, difrakcijske linije su oštre i gotovo simetrične. Svaka kristalna tvar ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku praha i zbog toga je metoda rendgenske difrakcije na prahu najtočnija metoda identifikacije kristalnih tvari. Difrakcijska slika amorfne tvari sastoji se od ekstremno širokog difuznog maksimuma raspršenog zračenja. Kod identifikacije, difrakcijska slika uzorka se uspoređuje s difrakcijskim podacima pojedinačnih kristalnih tvari u Powder Diffraction File (PDF). Intenziteti difrakcijskih linija minerala u smjesi ovise o udjelima pojedinih minerala (Slovenec, 2011).

3.2.6.1. SELEKTIVNO OTAPANJE KARBONATA PRIMJENOM pH 4,5 NaOAc/HAc PUFERA

Prema podacima rendgenske difrakcije na prahu globalnog uzorka, svi uzorci sadrže karbonatnu komponentu koju je prije daljnjih obrada potrebno otopiti.

Prilikom otapanja karbonata korištene su octena kiselina, ledena (CH_3COOH , p.a., TTT) i natrijev acetat, bezvodni (NaOOCCH_3 , p.a., Kemika) te destilirana voda. Za pripremu 1 M octene kiseline potrebno je 400 ml destilirane vode i 57 ml ledene octene kiseline koji se prenesu u volumetrijsku tikvicu od 500 ml. Sadržaj tikvice se nadopuni do oznake s destiliranom vodom i dobro se promućka. Priprema pH 4,5 NaOAc/HAc pufera se odvija u dva koraka. U prvom koraku se otopi 50 g natrijevog acetata (p.a.) u 50 ml destilirane vode. Otopina se prenese u volumetrijsku tikvicu od 500 ml i tikvica se potom nadopuni do oznake s destiliranom vodom te dobro promućka. U drugom koraku se u tikvicu od 500 ml ulije oko 250 ml destilirane vode te se iz ledene octene kiseline odpipetira 57 ml i prenese se u volumetrijsku tikvicu. Tikvica se nadopuni do oznake s destiliranom vodom i dobro promućka. Na kraju se otopine iz oba koraka pomiješaju.

Izvagani uzorak (oko 100 g) se stavlja u staklenu čašu od 5 litara. Važe se frakcija prosijana na < 2 mm (*Slika 3.11.*). Odvage uzoraka su prikazane u *Tablici 3.3.* Kod uzoraka kod kojih je bilo potrebno otapati više od 100 g, ukupna masa potrebna za otapanje je otapana prema propisu, a na kraju su netopivi ostaci združeni. Izvagani uzorak se navlaži s destiliranom vodom da se ne praši te se stavlja na kupelj.

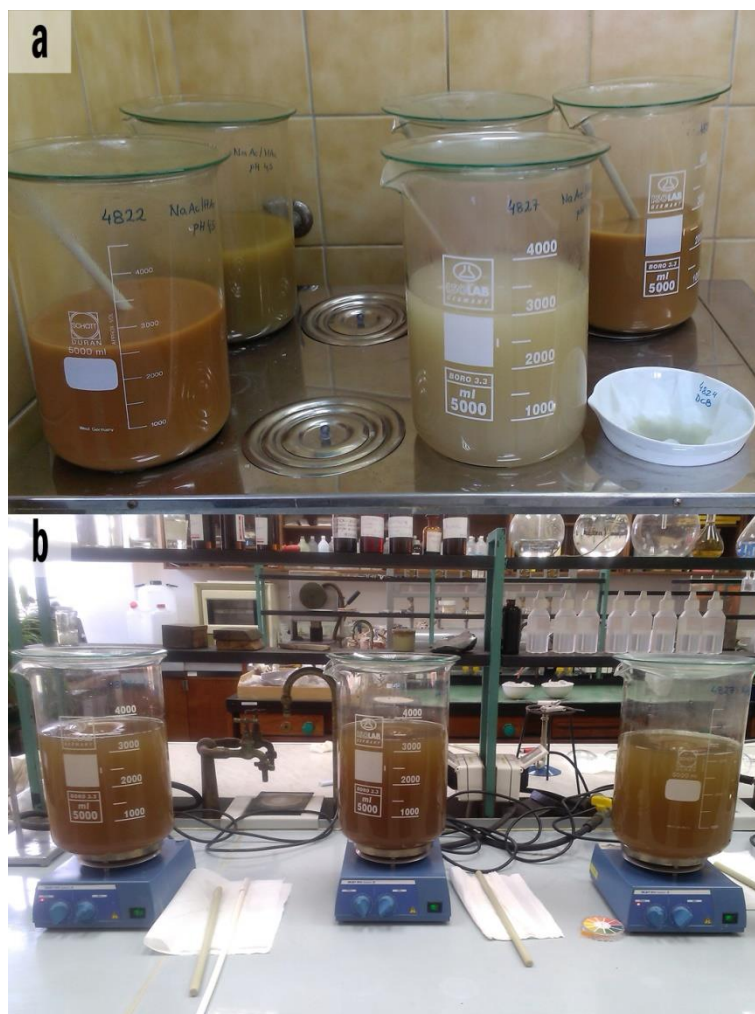


Slika 3.11. Odvage frakcije < 2 mm na kojima se radi selektivno otapanje karbonata.

Uzorku se prvo dodaje mala količina pufera uz miješanje te kad reakcija oslabi se dodaje ostatak (ukupno 1 l pufera). Tokom cijelog postupka potrebno je kontrolirati pH suspenzije. Nakon pufera dodaje se 1 L kiseline te se uzorak promiješa (*Slika 3.12. (a)*). Nakon slabljenja reakcije, dodaje se još 1 L kiseline uz ponovno miješanje. Kod dodavanja kiseline uzorku dolazi do reakcije s karbonatima i stvaranja ugljičnog dioksida (CO₂). Otapanje karbonata je gotovo kada više ne dolazi do stvaranja plina.

Uzorci se potom maknu s kupelji i provjerava se prisutnost karbonatne komponente. Ako je reakcija kiseline s karbonatima i dalje prisutna, znači da i dalje ima karbonata u uzorku te se vraćaju na magnetnu miješalicu (T = 3, okretaji = 3) i dodaje se još 1 l kiseline uz miješanje (*Slika 3.12. (b)*).

Kada je otapanje završeno, suspenzija se ostavlja preko noći da se istaloži. Sljedeći dan se dekantira bistra otopina iznad istaloženog uzorka, uzorak se kvantitativno prenese u kivete i ispire. U kivete se dolije destilirana voda, centrifugira se 10 minuta i nakon toga se bistra otopina dekantira. Postupak ispiranja se ponavlja sve dok pH bistre otopine nakon centrifugiranja nije 7. Tada se uzorak kvantitativno prenese na foliju i stavlja se na kupelj da se osuši. Osušeni uzorak se izvaže te se posprema za daljnje obrade.



Slika 3.12. (a) Selektivno otapanje karbonata na kupelji; (b) Nastavljeno selektivno otapanje karbonata na magnetnoj miješalici.

Iz odvaga uzoraka prije i nakon otapanja karbonata, može se izračunati sadržaj karbonata u uzorku. Izračun je prikazan u *Tablici 3.3*.

Tablica 3.3. Izračun za sadržaj karbonata u uzorcima

Uzorak	Masa uzorka prije otapanja (g)	Masa folije (g)	Masa uzorka nakon otapanja (g)	Masa netopivog ostatka (g)	Masa otopljenih karbonata (g)	Maseni udio karbonata u uzorku (%)
4820	100,0157	2,0534	92,6377	90,5843	9,4314	9,43
4821	100,0022	2,8106	86,3502	83,5396	16,4626	16,46
4822	100,0565	2,2237	82,4705	80,2468	19,8097	19,80
4823	140,0433	2,4188	67,6079	65,1891	74,8542	53,45
4824	100,2995	2,3323	87,5545	85,2222	15,0773	15,03
4825	150,2691	2,2529	48,0248	45,7719	104,4972	69,54
4826	150,4101	2,6167	63,1105	60,4938	89,9163	59,78
4827	2660,8037	6,6778	17,9497	11,2719	2649,5318	99,58
4861	150,0656	5,4981	84,7843	79,2862	70,7794	47,17

3.2.6.2. IZDVAJANJE FRAKCIJE < 2 μ m

Nakon što su iz uzoraka odstranjeni karbonati i sami uzorci osušeni, prelazi se na izdvajanje glinovite frakcije. Ne postoji univerzalna granica između veličine čestice glinovitih i neglinovitih minerala, ali veliki broj analiza pokazuje da se minerali glina koncentriraju u frakciji < 2 μ m. Stoga se glinovitom frakcijom smatra frakcija čestica < 2 μ m.

Separacija čestica < 2 μ m je rađena na temelju Stokesova zakona s ubrzanjem sedimentacije pomoću centrifugalne snage. U 4 kivete za centrifugu važe se oko 12,50 g uzorka i dodaje se destilirana voda. Uzorci se preko noći ostave na namakanju. Drugi dan se kivete prvo stavljaju na UZV štap na 3 min da bi se razbile slijepljene čestice (*Slika 3.13. (a)*). Kivete se centrifugiraju na 4000 okretaja na 26 minuta. Prema izračunu, potrebno je dekantirati suspenziju do dubine 5 cm iznad dna kivete. U kivetu se ponovno dodaje destilirana voda te se postupak ponavlja dok ne dobijemo dovoljnu količinu frakcije. Dekantirana suspenzija se stavlja na sušenje na kupelj (*Slika 3.13. (c)*). Kod uzorka 4823 je dekantirana otopina nakon centrifugiranja bila bistra pa su dodane po dvije kapi amonijaka u svaku kivetu. Također je ponovljen tretman s UZV štapom da bi se čestice oslobodile, no uzorak je i dalje je poprilično bistar. Isti postupak je primjenjen i kod uzorka 4824 i 4861.

Kod svih uzoraka se jedan dan glinovita frakcija separirala pomoću centrifuge, a nakon toga je ostatak stavljen u cilindar od 1 l i nastavljeno je izdvajanje frakcije

pomoću Stokesovog zakona u gravitacijskom polju. Glinovita frakcija uzorka 4827 je izdvajana samo iz cilindra. Uzorak je dispergirani pomoću UZV sonde na 2 – 3 min prije stavljanja u cilindar te je cilindar nadopunjen s destiliranom vodom do 1 l (Slika 3.13. (b)). Pomoću štapa s gumenim nastavkom suspenzija je dobro zamućena.

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

d_p – promjer čestice (m)

r_p – polumjer čestice (m)

η – dinamički viskozitet tekućine (Pa*s = kg/(m*s))

H – dubina na kojoj se nalazi sedimentirana čestica (m)

ρ_l – gustoća tekućine/medija (kg/m³)

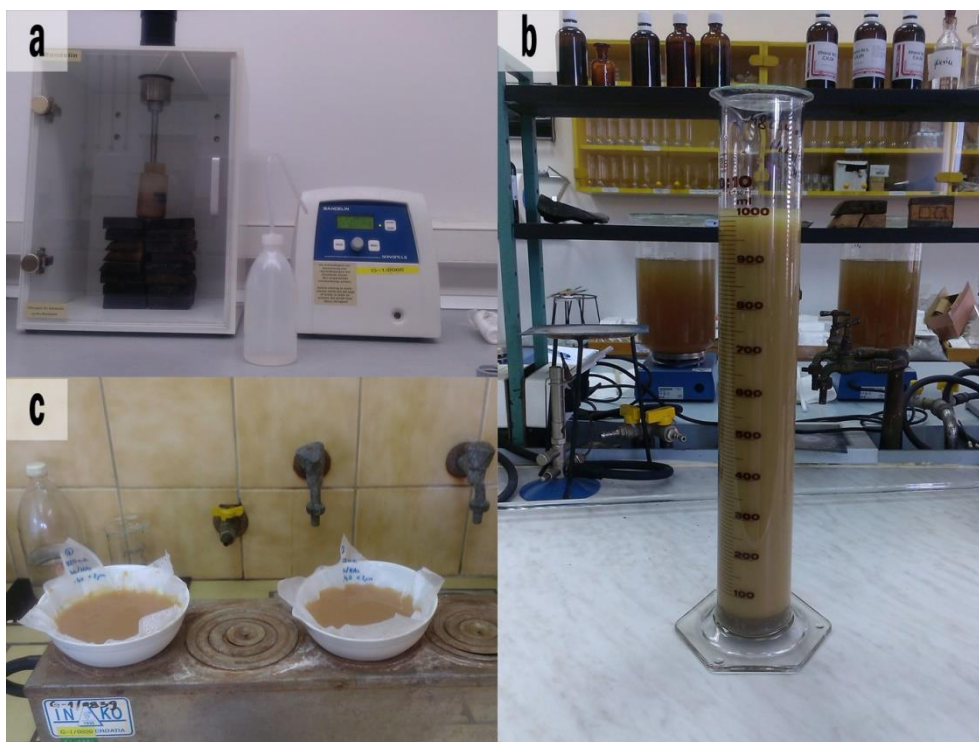
ρ_p – gustoća krutih čestica (kg/m³)

a – ubrzanje u gravitacijskom polju Zemlje (9,81 m/s²)

t – vrijeme od početka sedimentacije

Za gustoću čestica glina uzima se vrijednost od 2,6 g/cm³, a gustoća vode je 1 g/cm³. Dinamički viskozitet vode je približno 1x10⁻³ Pa*s. Nakon isteka izračunatog vremena se dekantiralo gornjih 10 cm suspenzije u keramičku zdjelicu i stavilo se na sušenje na kupelj.

Frakcija nije izdvojena kvantitativno, nego samo onoliko koliko je bilo potrebno da daljnje obrade.



Slika 3.13. (a) Dispergiranje čestica pomoću ultrazvučnog štapa; (b) Izdvajanje frakcije $< 2 \mu\text{m}$ pomoću cilindra; (c) Izdvojena suspenzija frakcije $< 2 \mu\text{m}$ stavljena na kupelj na sušenje.

Početne odvage za kivete prikazane su u *Tablici 3.4.*

Tablica 3.4. Odvage uzoraka za izdvajanje frakcije < 2 μm

Uzorak	Masa uzorka uzeta za izdvajanje frakcije < 2μm (g)
4820	12,5019
	12,5025
	12,5065
	12,5041
4821	12,5019
	12,5063
	12,5010
	12,5025
4822	12,5012
	12,5071
	12,5073
	12,5057
4823	12,5077
	12,5026
	12,5001
	12,5070
4824	12,5074
	12,5057
	12,5023
	12,5051
4825	10,0031
	10,0016
	10,0011
	10,0016
4826	12,5013
	12,5002
	12,5002
	12,5009
4827	7,5299
4861	12,5000
	12,5102
	12,5018
	12,5036

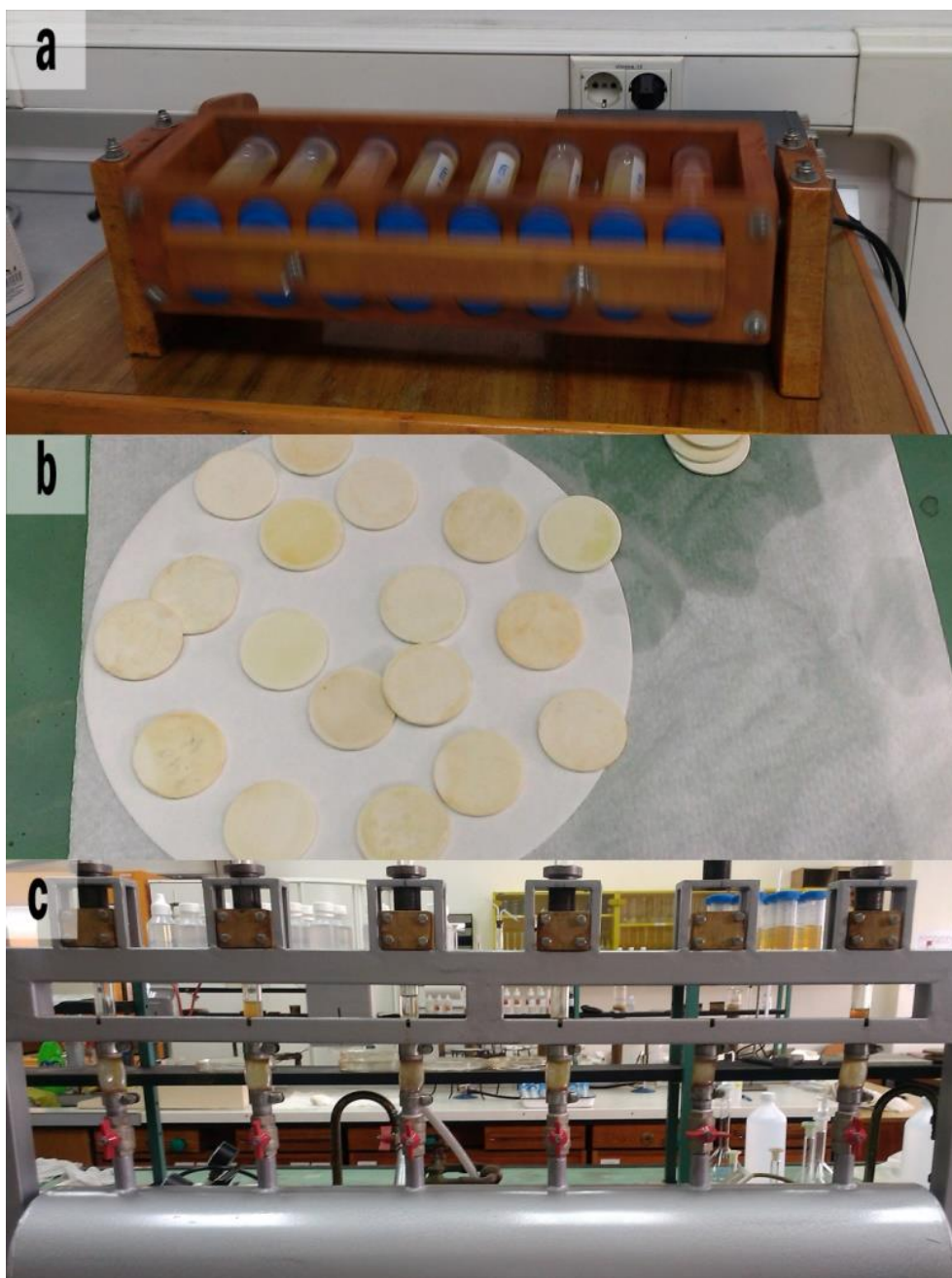
3.2.6.3. IZRADA I TRETMANI ORIJENTIRANIH PREPARATA

Orijentirani preparati se izrađuju za frakciju čestica gline ($< 2 \mu\text{m}$) dobivenu sedimentiranjem (pomoću cilindra) ili centrifugiranjem. Za svaki orijentirani uzorak napravljeni su sljedeći tretmani (ukupno njih 9): (1) Tretiranje uzorka s MgCl_2 ili KCl , (3) Saturacija s etilen-glikolom uzoraka tretiranih s magnezijem, (4) Saturacija s etilen-glikolom uzoraka tretiranih s kalijem, (5) saturacija s dimetilsulfoksidom uzoraka tretiranih s kalijem, (6) Žarenje uzoraka tretiranih s magnezijem na 350°C , (7) Žarenje uzoraka tretiranih s kalijem na 350°C , (8) Žarenje uzoraka tretiranih s magnezijem na 550°C i (9) Žarenje uzoraka tretiranih s kalijem na 550°C .

U dvije kivete od 50 ml se izvaže po 40 mg osušenog uzorka frakcije gline (*Tablica 3.5.*). Doliže se destilirane vode do 40 ml. Kivete se označe laboratorijskim brojem. Nakon toga se uzorci dobro dispergiraju u UZV kupelji (2 puta po 15 minuta). U jednu kivetu dodamo 10 ml 4 M magnezijev klorid (MgCl_2 , p.a., Fluka) i na kivetu stavimo oznaku +M, a u drugu kivetu dodamo 10 ml 4 M kalijev klorid (KCl , p.a., Lach-Ner) i na kivetu stavimo oznaku +K. Kivete se zatvore i nekoliko minuta se ostave okrenute na poklopac radi provjere na curenje. Kivete se dobro promućkaju, stave na UZV kupelj na još 15 minuta te se preko noći stavljaju na miješalicu (*Slika 3.14. (a)*).

Tablica 3.5. Odvage uzoraka za pripremu orijentiranih preparata

Uzorak	Masa uzoraka izvaganih u kivete (g)
4820M	0,0404
4821M	0,0408
4822M	0,0417
4823M	0,0406
4824M	0,042
4825M	0,0403
4826M	0,0415
4827M	0,0408
4861M	0,0401
4820K	0,0416
4821K	0,0425
4822K	0,0416
4823K	0,0406
4824K	0,0417
4825K	0,0413
4826K	0,0409
4827K	0,0421
4861K	0,0415



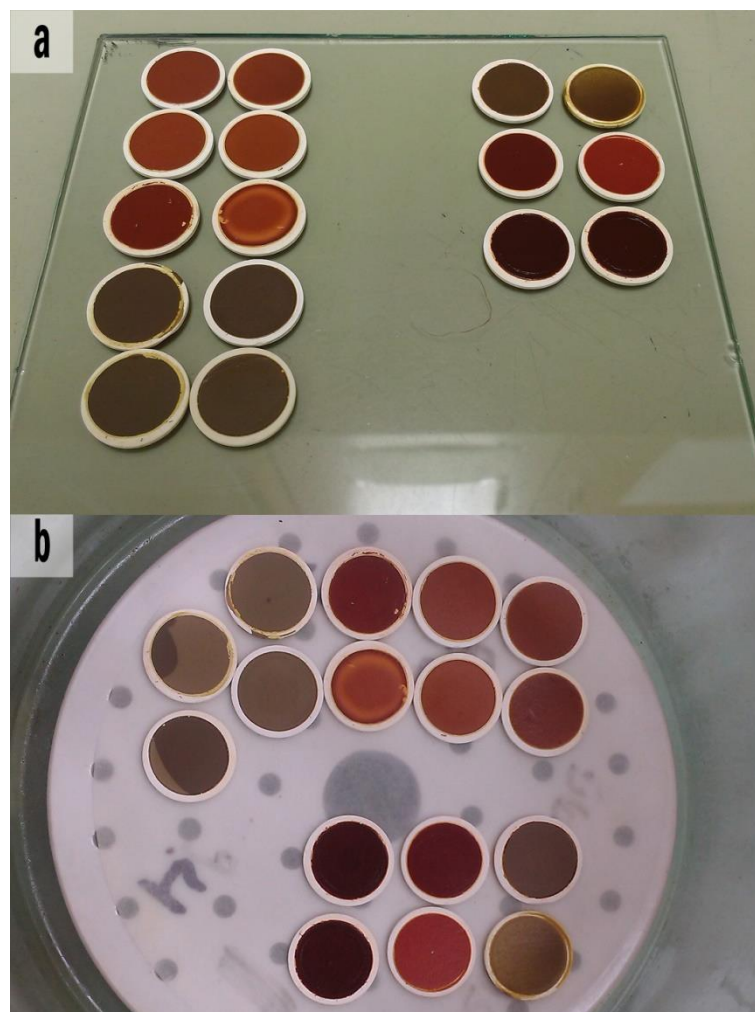
Slika 3.14. (a) Mućkanje kiveta; (b) Pločice očišćene u acetonu i spremne za korištenje; (c) Uređaj za izradu orijentiranih preparata.

Nakon saturacije (pretpostavka je da se dogodila većim dijelom izmjena s K i Mg) je potrebno suspenziju isprati od suviška $MgCl_2$ i KCl. Uzorak se taloži centrifugiranjem 15 minuta pri brzini od 3000 okretaja po minuti. Bistra otopina se nakon centrifugiranja dekantira i dolije se destilirane vode do 25 ml, dobro se promućka i dispergira se na UZV štapu 3 minute. Drugo centrifugiranje traje 30 minuta pri brzini od 3800 okretaja po minuti. Ponovno se dekantira bistra otopina, kiveta se nadopuni s

destiliranom vodom do 25 ml i dispergira 1 minutu na UZV štapu. Potom se kiveta nadopuni do 50 ml s destiliranom vodom.

Keramičke pločice za orijentirani preparat trebaju imati homogenu debljinu 1,25 mm (+/- 0,01 mm), a osobito za isti uzorak s različitim tretmanima. Pločice se mjere, ispiru u ultrazvučnoj kupelji (da se otvore pore) i umaču u aceton da bi se odstranile masnoće. Nakon toga su spremne za uporabu (*Slika 3.14. (b)*).

Pločica se stavlja u uređaj za izradu orijentiranih preparata (*Slika 3.14. (c)*). Uređaj filtrira suspenziju kroz pločicu, a uzorak se orijentirano sedimentira na pločicu. Za jednu pločicu potroši se 25 ml pripremljene suspenzije, a ostatak ostaje za eventualno ponavljanje. Kod uzorka 4822M su zbog nezgode uneseni na orijentirani uzorak fragmenti stakla. Napravljene pločice se stavljaju u eksikator s amonijevim nitratom kako bi ostale u vlažnoj atmosferi. Pripremljene pločice trebaju stajati 1 dan (*Slika 3.15. (a)*).



Slika 3.15. (a) Pločice s orijentiranim preparatima posložene po brojevima (4820-4861), nedostaje uzorak 4827. Uzorci s magnezijem su s lijeve strane, a uzorci s kalijem s desne strane.; (b) Pločice s orijentiranim preparatima u eksikatoru s etilen-glikolom.

Na pripremljenim orijentiranim preparatima se potom rade tretmani. XXXX označava laboratorijski broj uzorka. Napravljena pločica s uzorkom se snima u programu tm40 (oznake: XXXXM i XXXXK). Nakon mjerenja pločice s uzorcima stavlja se u eksikator s etilen-glikolom ($C_2H_4(OH)_2$, p.a., Kemika) (Slika 3.15. (b)) i preko noći se ostavljaju u sušioniku na $70^\circ C$. Sljedeći dan se radi mjerenje na programu tm32 (oznake: XXXXME i XXXXKE). Pločice se moraju vaditi iz eksikatora neposredno prije mjerenja zbog toga što etilen-glikol brzo hlapi. Pomoću te difrakcijske slike se utvrđuje da li je došlo do promjene položaja difrakcijskog maksimuma 001 kod kaolinita (debljina međuslojnog prostora ispunjenog etilen-glikolom iznosi oko 7 \AA). Nakon mjerenja pločice se ostavljaju preko noći na zraku da potpuno ishlapi etilen-glikol. Nakon toga se pločice s uzorkom tretiranim kalijem stavlja u petrijevu zdjelicu

na filter papir natopljen s DMSO (dimetilsulfoksid, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, p.a., Reachim-Pharm). Petrijeva zdjelica se oblaže aluminijskom folijom i ostavlja 24 h u sušioniku na 70°C te još 24 h u sobnim uvjetima. Nakon toga se pločice izvade te se ostavljaju na filter papiru par sati dok se ne osuše. Snimaju se na programu tm26 (oznaka: XXXXKD). Pločice s kalijem tretiranim uzorkom se nakon toga ostavljaju preko noći u sušioniku na 70°C da DMSO potpuno ishlapi. Potom se stavljaju zajedno s pločicama s uzorcima tretiranim magnezijem na žarenje na 350°C u peć na 2 h. Snimaju se na programu tm14 (oznake: XXXXMT3 i XXXXKT3). Nakon mjerenja pločice s uzorcima se ponovno žare u peći na 2 h na temperaturi od 550°C te se snimaju na programu tm14 (oznake: XXXXMT5 i XXXXKT5).

3.2.7. ANALIZA UZORAKA POMOĆU INFRACRVENO STIMULIRANE LUMINISCENCIJE (IRSL) U SVRHU ODREĐIVANJA STAROSTI

Datiranje luminiscencijom je metoda datiranja koja se koristi intenzivno u arheologiji te u geoznanostima. Bazira se na emisiji svjetlosti, odnosno luminiscenciji nekih minerala, npr. kvarca i feldspata. Metoda se može primijeniti na široki spektar materijala (npr. keramika i cigle u geoarheologiji; les i pijesak u geologiji) koji sadrže navedene minerale. Često se koristi u datiranju sedimenata, na način da se datira njihovo zadnje izlaganje svjetlosti, što u geologiji predstavlja trenutak kada se materijal nakon transporta istaloži te dolazi do taloženja mlađih sedimenata na njega. Datirati se mogu materijali stari od nekoliko stoljeća do preko sto tisuća godina (*Duller, 2008*).

Prirodna radioaktivnost je sveprisutna u okolišu, a rezultat je radioaktivnog raspada U, Th i K, koji su prisutni u sedimentima. Prirodno prisutni minerali u sedimentima, poput kvarca i feldspata, se ponašaju poput dozimetra. Ti minerali, kada su izloženi zračenju od radioaktivnog raspadanja iz okoline, mogu unutar svoje kristalne strukture pohraniti malu količinu energije donešene radijacijom. Što je zrno dulje izloženo toj ionizirajućoj radijaciji, količina te pohranjene energije raste. Kada se mineralna zrna izlažu svjetlosti (npr. eolski transport) ili se zagrijavaju na temperature veće od 300°C (npr. pečenje keramike), zarobljeni elektroni se otpuštaju (tzv. *bleaching* – dolazi do brisanja luminiscirajućeg signala). Nakon tog termalnog ili svjetlosnog utjecaja materijal ponovno može pohranjivati energiju. Sediment može imati nekoliko takvih ciklusa (punjenje i pražnjenje dozimetra), a datira se zadnji ciklus. U laboratoriju

se mineralna zrna stimuliraju da otpuste sakupljenu energiju u obliku emisije svjetlosti. Jačina svjetlosti tog luminiscentnog signala, koji se registrira, može se povezati s količinom energije koja se sačuvala u mineralu od trenutka zadnjeg transporta, taloženja i zatrpavanja. Ako se taj podatak podijeli s količinom radijacije koju taj uzorak dobiva od okoline kroz godinu (podatak dobiven pomoću gamma-spektrometrije) dobije se vrijeme kroz koje je uzorak dobivao energiju, odnosno starost sedimenta. SI jedinica za apsorbiranu radijaciju je Gray (Gy).

Laboratorijskim mjerenjem luminiscencije se izračunava ukupna apsorbirana doza, odnosno ekvivalentna doza (D_e). Količina energije koja se preko radijacije iz okoline apsorbira tijekom godine naziva se godišnja doza te se izražava u Gray na godinu.

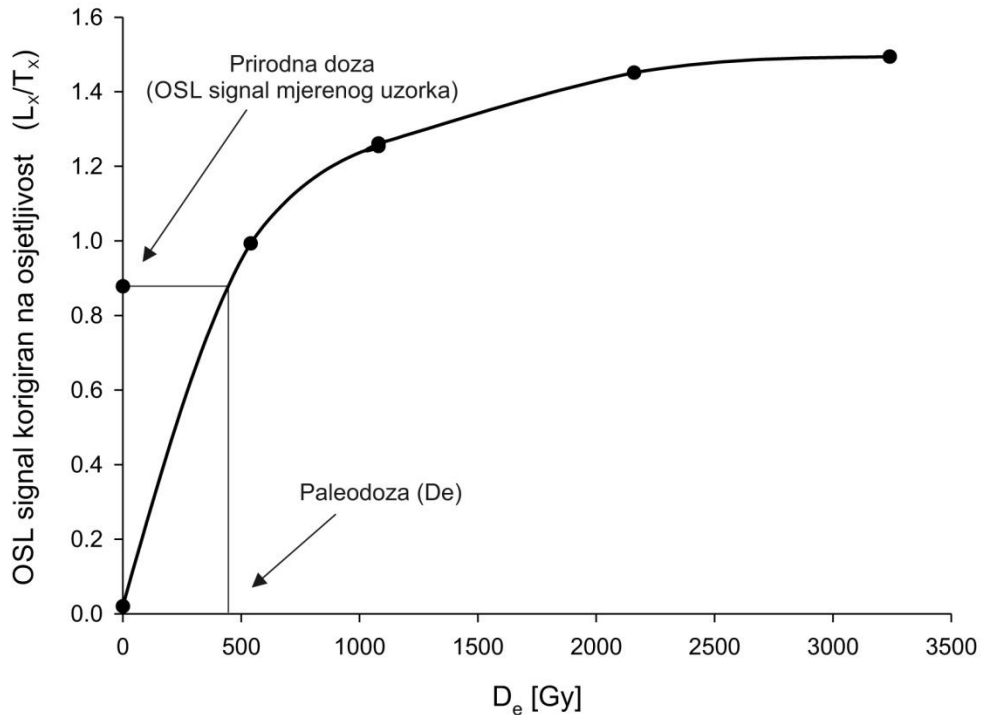
$$\text{Starost (godina)} = \frac{\text{ekvivalentna doza}}{\text{godišnja doza}} \left(\frac{\text{Gray (Gy)}}{\frac{\text{Gray (Gy)}}{\text{godina (g)}}} \right)$$

Jedan od načina, ujedno i najčešći način kod datiranja sedimenata luminiscencijom, na koji se u laboratoriju može potaknuti oslobađanje elektrona je pomoću svjetlosti (Duller, 2008). Nakon izlaganja uzorka svjetlosti određene valne duljine, dolazi do oslobađanja zarobljene energije u mineralnom zrnu. Ta se energija oslobađa u obliku oslobođene svjetlosti (luminiscencije) koja se zabilježi u laboratoriju. Kako mjerenje traje, oslobađa se sva zarobljena energija sve dok se ne isprazni dozimetar (zrno kvarca ili feldspata). Signal se naziva optički stimulirana luminiscencija (OSL, *Optically stimulated luminescence*). Bitno je da stimulirajuća svjetlost bude na različitoj valnoj dužini od luminiscencije koju daje mineralno zrno. Diode koje emitiraju svjetlost u plavom dijelu spektra se često koriste kao stimulacijsko svjetlo te mogu generirati OSL signal i od kvarca i od feldspata. Također se koriste i diode koje emitiraju infracrvenu svjetlost pa se dobiveni signal naziva infracrveno stimulirana luminiscencija (IRSL, *Infrared stimulated luminescence*). IRSL signal daju samo feldspati, dok kvarc ne daje taj isti signal na sobnoj temperaturi (Duller, 2008).

Kada se koristi feldspat kao dozimetar, potrebno je pripaziti na anomalno isčezavanje (*anomalus fading*), odnosno pojave postupnog isčezavanja signala feldspata s vremenom (Duller, 2008). Zbog te pojave se često dobije kriva, odnosno premlada, starost. Da bismo riješili taj problem u laboratoriju se tijekom mjerenja radi test isčezavanja (*fading test* – Auclair et al., 2003) i korekcija isčezavanja (*fading*

corrections – Huntley & Lamothe, 2001). U novije vrijeme, da bi se izbjegli dugotrajni testovi i korekcije isčezavanja, mjere se stabilniji signali dobiveni na povišenim temperaturama (npr. *Wacha & Frechen, 2011*).

Kod mjerenja D_e se koristi regeneracijski pristup, odnosno SAR (*Single aliquot regenerative dose*) protokol. SAR protokol se sastoji od serija ciklusa. Prvim ciklusom se mjeri prirodna doza radijacije, tj. nepoznata ekvivalentna doza (D_e) našeg uzorka, dok se u svakom novom ciklusu dodaje točno određena doza radijacije (regenerativne doze) te se pomoću tih doza gradi krivulja doza (*Slika 3.16.*) iz koje se interpolacijom očita ekvivalentna doza našeg uzorka. Svakim novim ciklusom su doze radijacije sve veće, da bi se mogla napraviti krivulja doza. Na apscisi se nalazi D_e , a na ordinati se nalazi OSL signal korigiran na osjetljivost. Korekcija na osjetljivost se provodi tako da se test doza (koja je konstanta tokom cijelog mjerenja, T_x) mjeri nakon svakog mjerenja regenerativne doze, a potom se intenzitet signala luminiscencije (L_x) za pojedinu regenerativnu dozu podijeli s intenzitetom sljedeće test doze.



Slika 3.16. Primjer krivulje doza na uzorku 3199 (*Slika 3.1.*). Nakon što se prirodni signal luminiscencije izmjeri i izbriše, kreće se s dodavanjem točno određenih doza radijacije različitih jačina da bi se konstruirala krivulja doze. Nakon konstrukcije interpolacijom se može očitati D_e . Ovo je primjer samo jednog diska. D_e koji se koristi za računanje starosti je srednja vrijednost više diskova.

Da bi se odredila starost uzorka, D_e se mora podijeliti s godišnjom dozom (doza radijacije koju je uzorak primio kroz cijelu godinu). Godišnja doza je izračunata mjerenjem radioaktivnog raspada U, Th i K pomoću gamma-spektrometrije u LIAG u Hannoveru.

3.2.7.1. PRIPREMA UZORAKA

Prilikom uzorkovanja treba se paziti da uzorak ne dođe u kontakt sa svjetlosti. Za uzorkovanje se koriste cijevi (cilindri) koje ne propuštaju svjetlost. Prvo je potrebno dobro očistiti izdanak (uklanjanje površinskog sloja koji je duže vrijeme u dodiru s vanjskim čimbenicima, kao što je svjetlost) te se cilindar zabije u sediment. Nakon toga se pažljivo izvlači van i zatvara se s poklopcem koji je također svjetlo nepropusan te se dobro zamota da se osigura izolacija od osvjetljavanja. Na profilu BOK 1/14 na opisani način je uzet uzorak stratigrafski najstarijeg lesa (3199). Drugi uzorak (3200) je uzorak

pretpostavljeno najstarijeg crvenog paleotla u lesu te ga nije bilo moguće uzeti pomoću cilindra zbog tvrdoće. Iz tog razloga se iskopao dovoljno velik blok paleotla koji se stavio u dvije svjetlo nepropusne vrećice. Mjesta uzorkovanja su prikazana na *Slici 3.2*. Zasebno su, na istim mjestima u plastične vrećice, uzeti uzorci za gama-spektrometrijsko mjerenje.

Prvi korak u laboratoriju je raspakiravanje uzoraka te potom i priprema. U laboratoriju se radi pod infracrvenim svjetlom (*Slika 3.17.*), pošto uzorci ne smiju doći u dodir s prirodnim, tj. bijelim svjetlom. Kod oba uzorka odstranjena su 2 cm materijala sa svake strane te je za daljnju analizu uzeta sredina. Na taj način dodatno se osiguravamo od mogućeg osvjetljenja uzorka. Oko 80 g svakog uzorka stavljeno je u čaše za daljnje obrade, a ostatak se pohrani za eventualno ponavljanje. Čaše s uzorcima za daljnju obradu se suše na 40°C preko noći. Drugi dan se kreće s uklanjanjem karbonata iz uzorka dodavanjem klorovodične kiseline (HCl 32%, p.a., Merck) 1:3 te se promatra reakcija. Kada više nema reakcije, uzorak se ostavlja 30 min da stoji te se nakon toga provjerava pH koji bi trebao biti u kiselom području (što znači da se otopio sav karbonat). Dekantira se otopina iznad taloga koliko je moguće te se talog premješta u kivete za centrifugu. Dodaje se destilirana voda do vrha, promiješa se, stavlja se na 1 min u UZV kupelj te se točno 1 min centrifugira na 1100 okretaja po minuti. Dekantira se otopina iznad taloga, dodaje se ponovno destilirana voda te se postupak ponavlja dok uzorak nije neutralan, odnosno ispran. Dovoljno je bilo 4 puta provoditi postupak da bi se uzorci isprali, odnosno neutralizirali.



Slika 3.17. Uređaji za mjerenje luminiscencije *Risø TL/OSL-DA 20 Readers* u laboratoriju u LIAG-u.

Foto: LIAG

Potom se uzorak kvantitativno prenese u čašu od 1 l te se dodaje 250 ml Na-oksalata ($C_2Na_2O_4$, p.a., Merck), da bi se uklonili mineralni agregati iz uzorka. Priprema Na-oksalata se provodi u dva koraka; prvi korak je otopiti 33 g Na-oksalata u 900 ml destilirane vode, a drugi korak je uzeti 20 ml tako pripremljene otopine te razrijediti do 1000 ml destiliranom vodom. Uzorak se nakon dodavanja Na-oksalata dobro promiješa i stavi na 1 min u UZV kupelj uz konstantno miješanje. Uzorci se ostavljaju da reagiraju preko noći. Drugi dan se dekantira otopina iznad taloga koliko god je moguće te se talog kvantitativno prenese u kivetu i ispiru. Dodaje se destilirana voda, uzorci se stavljaju na 1 min u UZV kupelj te se centrifugiraju 1 min na 1100 okretaja po minuti. Nakon centrifugiranja se dekantira otopina iznad taloga te se ponovno dodaje destilirana voda, uzorak se promiješa i postupak se ponavlja. Postupak se izvodi 3 puta, sve dok uzorak nije ispran od Na-oksalata.

Nakon ispiranja se uzorak ponovno kvantitativno prenosi u čašu od 1 l te se dodaje 20 ml 30 % vodikovog peroksida (H_2O_2 , p.a., Merck), da bi se uklonila organska tvar iz uzorka. Reakcija može biti veoma burna (ukoliko ima puno organske tvari u uzorku) pa je potrebno polagano dodavati H_2O_2 . Nije bilo potrebno ponovljeno dodavanje jer kod analiziranih uzoraka skoro nije ni bilo reakcije. Uzorci su ostavljeni

tako preko noći. Drugi dan se dekantira otopina iznad taloga koliko god je moguće te se talog kvantitativno prenese u kivetu i ispire. Dodaje se destilirana voda, uzorci se stavljaju na 1 min u UZV kupelj te se centrifugiraju 1 min na 1100 okretaja po minuti. Nakon centrifugiranja se dekantira otopina iznad taloga te se ponovno dodaje destilirana voda, uzorak se promiješa sa štapićem te se ponavlja postupak ispiranja. Postupak se ponavlja 3 puta.

Potom se jedna žlica uzorka prenese u označenu čašu od 1 l te se kreće s izdvajanjem frakcije $< 11 \mu\text{m}$. Ostatak uzorka se osuši i pospremi u vrećicu te se označi da je pripremljen za analizu. Čaša se nadopuni s destiliranom vodom do oznake, promiješa te se stavlja na 1 min u UZV kupelj. Nakon toga se odmah nastavlja još 1 min miješati izvan kupelji i potom se ostavlja stajati 11 min. Nakon isteka tog vremena se dekantira oko 300 ml otopine u drugu čašu od 1 l. Ponovno se nadopuni označena čaša s destiliranom vodom te se postupak ponavlja ukupno 3 puta (ukupno se dekantira 900 ml otopine). Dekantirana otopina se ostavlja preko noći u čaši da stoji. Za to vrijeme frakcija od 4 do $11 \mu\text{m}$ pada na dno, a frakcija $< 4 \mu\text{m}$ ostaje u suspenziji.

Drugi dan se oprezno dekantira otopina iznad taloga te se kreće s izdvajanjem zaostale frakcije $< 4 \mu\text{m}$ iz taloga da bi dobili frakciju od 4 do $11 \mu\text{m}$. Uzorci se kvantitativno prenese u označene kivete, promiješaju se i stavljaju na centrifugiranje na 1 min na 800 okretaja po minuti. Otopina se nakon centrifugiranja dekantira, dodaje se destilirana voda do markacije, uzorak se promiješa i ponovno dekantira. Ovaj postupak se ponavlja dok otopina koja se dekantira nije potpuno bistra. Uzorak, frakcije od 4 do $11 \mu\text{m}$, se potom kvantitativno prebaci u malu čašicu i ostavlja da se osuši.

Za mjerenje potrebno je napraviti diskove s uzorcima. Aluminijski diskovi na koje dolazi uzorak se stavljaju u unaprijed pripremljene držače. Suspenzija za jedan uzorak se priprema tako da se na 2 mg uzorka (frakcija 4- $11 \mu\text{m}$) doda 1 ml acetona. Ovisno o količini diskova izvaže se uzorak u čašu te se na to doda aceton, čaša se stavlja na 1 min na UZV kupelj te se pomoću pipete i uz konstantno mućkanje (da se uzorak ne istaloži) na svaki disk stavi po 1 ml suspenzije. Tako pripremljeni diskovi se stavljaju na najmanje 2,5 h na 50°C na sušenje, da bi ispario aceton. Napravljeno je oko 25 diskova za svaki uzorak.

Uzorci za gamma-spektrometriju se prvo suše u sušioniku na temperaturi od 130°C . Potom je potrebno svaki uzorak homogenizirati u prah pomoću porculanskog taronika. 700 g homogeniziranog uzorka se lagano prebacuje u tzv. Marinelli posudicu. Zadnji sloj uzorka mora biti ravan i dobro zaglađen. Posudice se potom zatvaraju

pomoću parafinske trake i poklopca te se ostavljaju stajati najmanje 4 tjedna da bi se ponovno uspostavila ravnoteža radioaktivnih izotopa u uzorku. Ostatak uzorka se posprema u označene plastične vrećice.

4. REZULTATI

U ovom poglavlju su prikazani i opisani svi rezultati koji su proizašli iz korištenih terenskih i laboratorijskih metoda.

4.1. TERENSKA ISTRAŽIVANJA

Rezultati terenskih istraživanja prikazani su u *Tablici 4.1.* te se odnose samo na crveno paleotlo koje se nalazi na gornjokrednom vapnencu, odnosno u neposrednoj podlozi lesa.

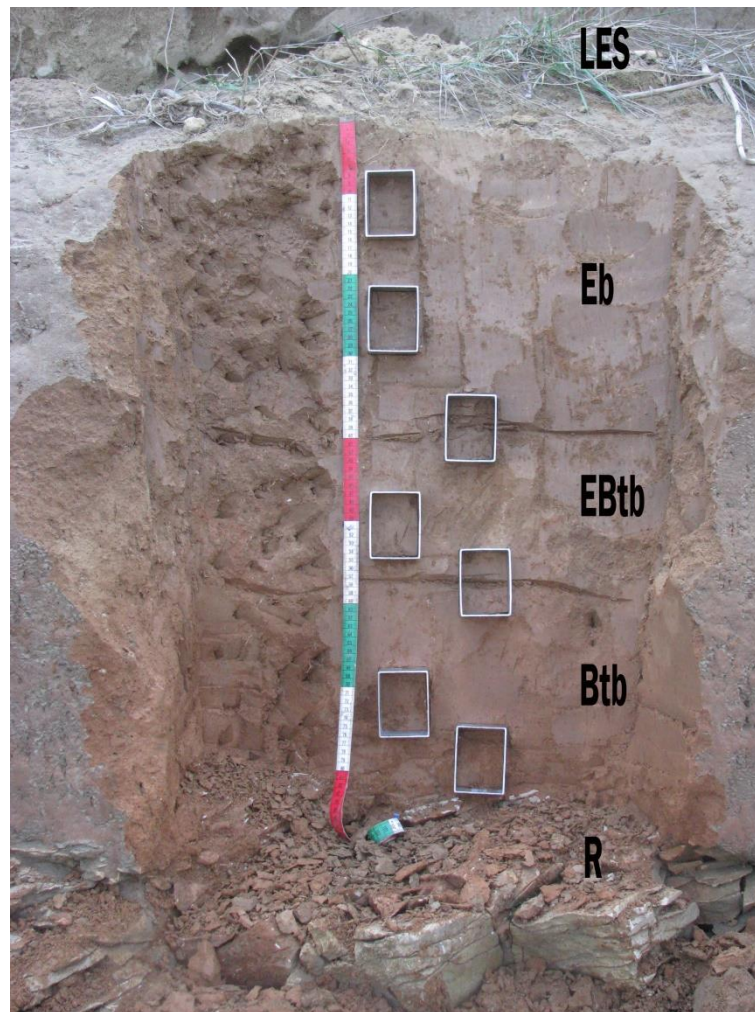
Tablica 4.1. Terenski zapisnik (*Zavod za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu*) za profil BOK 1/14. Sastoji se od različitih pedoloških mjerenja izvedenih na samom terenu.

NAZIV LOKACIJE I OZNAKA PROFILA	Susak, BOK, P-1
Datum opisa	7.4.2014.
Koordinate: x, y / nadmorska visina (m)	5445862, 4929769 / 1
Reljef	Strmac (nagib 100%) visok cca 20 m
Ekspozicija	S
Pozicija profila u reljefu	Usjek na samom dnu strmca, a neposredno iznad karbonatne platforme koja tvori plažu.
Korištenje zemljišta (utjecaj čovjeka)	-
Vegetacija	- grmlje (patuljasto): kupina, trstika - trave
Matični supstrat	Les stariji od zadnje glacijacije + karbonati + ... ???
Stjenovitost/kamenitost površine zemljišta (%)	0 (ne računajući plažu!)
Erozija (sada ili u prošlosti)	- vodom, vjetrom, klizanjem
Stupanj erozije	- ekstremna (velikim dijelom odneseni i podpovršinski horizonti)
DODATNE NAPOMENE:	U formularu je opisano samo crveno paleotlo, koje leži na karbonatnoj podlozi, a ne i gornji mlađi les i u njemu formirana paleotla. Također nije opisan niti cementirani horizont (karbonatne kongrecije/lutke velikih dimenzija koje tvore sloj debeo cca 30 cm) koji razdvaja mlađi les od starijeg crvenog paleotla.

OZNAKA PROFILA: P-1							
Oznaka horizonta							
1. Eb	2. EbBtb	3. BtbC	4. R	5.	6.	7.	8.
Dubina horizonta (cm)							
0-40	40-58	58-86	>86				
Prijelaz između horizonata – Izraženost (cm)							
1. oštar (0-2) 2. izrazit (2-5) 3. postupan (5-15) 4. difuzan (>15)							
1/2 3	2/3 3	3/4	4/5	5/6	6/7	7/8	
Prijelaz između horizonata – Oblik							
1. ravan 2. valovit 3. nepravilan 4. razlomljen							
1/2 1	2/3 1	3/4	4/5	5/6	6/7	7/8	
Trenutna vlaga tla							
1. jako suho 2. suho 3. malo vlažno 4. vlažno 5. mokro 6. jako mokro							
4	4	4	-				
Fragmenti stijena i/ili artefakata (%)							
1. 0 2. 0-2 3. 2-5 4. 5-15 5. 15-40 6. 40-80 7. >80 8. Okamenjeni sloj tla							
1	1	1	1				
Struktura (USDA 2002)							
1. granularna 2. angularna blokna 3. subangularna blokna 4. lamelarna 5. prizmatična 6. kolumnarna 7. klinasta 8. nevezana 9. masivna (koherentna) 10. umjetna							
9	9	9	-				
Prevlake gline – zastupljenost u odnosu na plohe agregata (%)							
1. 0 2. 0-2 3. 2-5 4. 5-15 5. 15-40 6. 40-80 7. >80							
2	2	3	-				
Cementiranost / zbijenost sloja tla – stupanj							
1. nema 2. zbijeno 3. slabo c. (lomi se u ruci) 4. umjereno c. (ne lomi se rukom) 5. očvrstnuto (ne lomi se pod čovjekom)							
2	2	2	-				
Cementiranost / zbijenost sloja tla – priroda (agens)							
1. CaCO ₃ 2. Si 3. Fe 4. Fe-Mn 5. Fe-SOM 6. glina 7. mehaničko zbijanje 8. oranje 9. drugo/nepoznato							
4, 6, 7	4, 6, 7	4, 6, 7	-				
Poroznost - Zastupljenost pora većih od 2 mm (broj po dm kvadratnom)							
1. Nema (0) 2. vrlo malo (1-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-20) 5. puno (>20)							
1, 2	1, 2	1	-				
Znakovi biološke aktivnosti							
1. artefakti 2. krotovine 3. kanali (sisavci, gliste, insekti) 4. karbonizacija 5. ostalo 6. nema							
6	6	6	6				
Korijenje - promjer (mm)							
1. vrlo sitni (<0.5) 2. sitni (0.5-2) 3. srednji (2-5) 4. veliki (>5) 5. svi							
1,2	1,2	1	-				
Korijenje <2mm / >2mm – zastupljenost (br. po dm ²)							
1. nema (0) 2. vrlo malo (1-20 / 1-2) 3. malo (20-50 / 2-5) 4. dosta (50-200 / 5-20) 5. puno (>200 / >20)							
2	2	1,2	1				
Orijentacija (tragova) korijenja							
1. dominantno vertikalna 2. dominantno horizontalna 3. neizražene jednoznačne usmjerenosti							
3	3	3	-				
Karbonatna reakcija matriksa tla (10% HCl)							
1. nema 2. blaga (šum) 3. umjerena (vidljiva) 4. jaka (pjenjenje) 5. ekstremna (jako pjenjenje)							
5	5	4					

Sekundarni karbonati – Zastupljenost (%)							
1. nema 2. vrlo malo (0-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-15) 5. puno (15-40) 6. jako puno (40-80) 7. dominantno (>80)							
5	5	3	-				
Tip sekundarnih karbonata							
1. konkrecije (tvrde ili mekše) 2. praškaste disperzije 3. pseudomiceliji 4. sloj lapora 5. cementirani karbonatni sloj <10 cm							
1,2,3	1,2,3	1,2,3	-				
Sekundarni karbonati – Veličina (mm)							
1. vrlo sitni (<2) 2. sitni (2-6) 3. srednji (6-20) 4. veliki (>20) 5. svi							
1,2,3	1,2,3	1,2,3	-				
Boja matriksa							
Kontrast boje r. k. u odnosu na matriks (USDA 2002) - 1. slabo izražen 2. izražen 3. jako izražen							
suho:	suho:	suho:	suho:	suho:	suho:	suho:	suho:
vlažno: 7.5YR 4/4	vlažno: 7.5YR 5/4	vlažno: 5YR 4/6	vlažno: -	vlažno:	vlažno:	vlažno:	vlažno:
kontrast:	kontrast:	kontrast:	kontrast:	kontrast:	kontrast:	kontrast:	kontrast:
Redoksimorfna obilježja (RMF) – vrsta (USDA 2002)							
1. reducirani matriks (chroma ≤2, reakcija na dipiridil) 2. redoks deplecije (value ≥4, chroma ≤2) gline ili Fe 3. redoks koncentracije							
2,3	2,3	2,3					
Redoks koncentracije – vrsta (USDA 2002 – moja modifikacija)							
1. Fe mase (value i chroma >4) 2. Fe-Mn mase (value i chroma >2 i ≤4) 3. Mn mase (value i chroma ≤2) 4. nodule/konkrecije Fe 5. nodule/konkrecije Mn 6. sve							
1,2,3	1,2,3	1,2,3					
Redoks koncentracije – veličina (mm)							
1. vrlo sitne (<2) 2. sitne (2-6) 3. srednje (6-20) 4. velike (>20) 5. sve							
1	1,2	1,2					
Redoks koncentracije – oblik							
1. zaobljene 2. izdužene 3. plosnate 4. nepravilne 5. angularne							
1,2,4	1,2,4	1,2,4					
Redoks koncentracije – zastupljenost (%)							
1. nema 2. vrlo malo (0-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-15) 5. puno (15-40) 6. jako puno (40-80) 7. dominantno (>80)							
4	5	5					
Redoks deplecije – veličina (mm)							
1. vrlo sitne (<2) 2. sitne (2-6) 3. srednje (6-20) 4. velike (>20) 5. sve							
1	1	2					
Redoks deplecije – oblik							
1. zaobljene 2. izdužene 3. plosnate 4. nepravilne 5. angularne							
1,2,4	1,2,4	1,2,4					
Redoks deplecije – zastupljenost (%)							
1. nema 2. vrlo malo (0-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-15) 5. puno (15-40) 6. jako puno (40-80) 7. dominantno (>80)							
2	3	4					
RMF – granica u odnosu na matriks tla							
1. oštra (unutar 0.5 mm) 2. jasna (unutar 0.5-2 mm) 3. difuzna (unutar 2 ili više mm)							
1	1	1					

Određeni su horizonti paleotla te je zaključeno da to nije dvostruko crveno paleotlo (prema *Mikulčić Pavlaković et al., 2011*) već jedno paleotlo s izraženim horizontima Eb, EbBtb, Btb i R (*Slika 4.1.*). Prepoznati su eluvijalni horizont (E), prijelazni E/Bt horizont i iluvijalni horizont bogat glinom (Bt). Malo slovo „b“ u nazivu horizonata predstavlja oznaku za zakopani horizont („b“ od engleski „buried“).



Slika 4.1. Prikaz paleotla s naznačenim horizontima. Na slici se vide i pozicije na kojima su izuzeti uzorci Kubieninim kutijama za mikromorfološka istraživanja.

Paleotlo je masivne strukture s tragovima korijenja te ekstremnom reakcijom na 10% HCl (tlo je jako karbonatno s puno sekundarnih karbonata). Sekundarni karbonati u tlu se nalaze u obliku konkrecija, praškastih disperzija i pseudomicelija. Boja je određena pomoću *Munsell-ovih kartica*: 7.5YR 4/4; 7.5YR 5/4; 5YR 4/6 (od plićeg prema dubljem uzorku).

4.2. LABORATORIJSKA ISTRAŽIVANJA

Rezultati laboratorijskih istraživanja prikazani su pomoću slika i tablica.

4.2.1. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE

U *Tablicama 4.2., 4.3. i 4.4.* prikazani su dobiveni podaci iz ACME laboratorija u Kanadi. Glavni elementi su prikazani kao maseni postoci oksida, a elementi u tragovima i rijetke zemlje su prikazani u ppm-ima. Uzorci su u tablicama poredani po dubini.

Tablica 4.2. Udio oksida glavnih elemenata po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.

<i>Broj uzorka / % oksida</i>	4824	4820	4821	4822	4826	4861
SiO₂	57,89	58,19	52,98	49,53	18,14	11,29
Al₂O₃	12,55	15,20	14,01	13,92	6,34	18,73
Fe₂O₃	4,12	5,52	5,18	5,18	2,57	8,12
MgO	4,19	2,88	2,60	2,20	0,51	0,59
CaO	7,33	4,25	8,03	10,27	37,37	27,65
Na₂O	2,17	1,92	1,66	1,49	0,25	0,30
K₂O	2,23	2,66	2,39	2,22	0,52	0,23
TiO₂	0,74	0,84	0,79	0,75	0,38	1,02
P₂O₅	0,19	0,08	0,09	0,07	0,06	0,15
MnO	0,08	0,12	0,11	0,12	0,05	0,11
Cr₂O₃	0,013	0,015	0,014	0,015	0,020	0,028
LOI	8,2	8,1	11,9	14,0	33,7	31,5

U *Tablici 4.2.* vidljivo je da je od oksida najzastupljeniji u svim uzorcima SiO₂ te se vidi smanjenje njegovog udjela prema dnu profila. Drugi po zastupljenosti je Al₂O₃ te je u paleotlu uočljivo smanjenje udjela s dubinom. Uzorak 4826 ima najniži udio Al₂O₃, dok uzorak 4861 ima najveći udio Al₂O₃ u odnosu na druge uzorke. Isti trend kao i kod Al₂O₃ uočljiv je i kod Fe₂O₃. Treba naglasiti da su navedeni pokazatelji relativni te ih treba komentirati s oprezom jer su posljedica udjela karbonata (CaO i MgO). Kod paleotla je udio MnO relativno jednak. Udio MgO se samnjuje s dubinom, dok se udio CaO povećava s dubinom (što odgovara formiranju sekundarnih karbonata).

CaO je viši samo kod lesa zbog toga što karbonati nisu isprani, kao kod paleotla. Također je uočljivo i smanjenje udjela Na₂O i K₂O s dubinom.

Tablica 4.3. Koncentracija elemenata u tragovima po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.

<i>Broj uzorka / ppm</i>	4824	4820	4821	4822	4826	4861
Ba	383	483	441	423	85	129
Be	4	1	3	5	< 1	7
Co	10,2	15,4	15,4	16,7	9,4	24,1
Cs	3,7	7,4	7,2	7,9	3,1	6,2
Ga	13,9	19,2	17,2	17,6	7,1	21,8
Hf	10,8	9,2	8,4	7,5	4,0	7,1
Nb	13,1	17,7	16,7	15,7	7,7	23,2
Rb	85,4	127,9	118,1	114,7	40,0	23,4
Sn	3	4	4	4	2	4
Sr	207,8	167,3	178,9	210,3	63,1	73,7
Ta	1,2	1,2	1,4	1,0	0,6	1,6
Th	15,3	17,3	16,0	17,6	5,4	15,5
U	4,0	3,8	3,3	3,2	1,2	6,9
V	76	103	98	101	65	226
W	1,9	3,4	2,7	2,8	1,1	2,1
Zr	383,1	352,2	319,2	293,9	154,6	265,8
Mo	0,2	0,6	0,8	0,2	0,2	2,0
Cu	15,6	20,7	18,8	15,6	13,8	18,2
Pb	8,1	17,4	17,3	8,1	6,3	28,5
Zn	49	63	65	49	38	60
Ni	37,9	41,5	42,5	37,9	34,0	36,2
As	9,3	12,8	12,2	9,3	7,0	11,0
Cd	0,1	0,2	0,5	0,1	< 0,1	2,4
Sb	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	1,0
Bi	0,2	0,3	0,3	0,4	0,1	0,5
Ag	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Au	3,1 ppb	4,5 ppb	2,4 ppb	4,0 ppb	2,1	3,1
Hg	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,18
Ti	0,2	0,4	0,4	0,5	0,1	0,2
Se	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8

Tablica 4.4. Koncentracija rijetkih zemalja po uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.

<i>Broj uzorka / ppm</i>	4824	4820	4821	4822	4826	4861
Y	36,4	38,5	34,6	34,2	20,5	95,1
Sc	12	14	13	13	6	22
La	47,9	53,4	50,5	53,1	25,5	74,2
Ce	93,6	104,6	100,5	107,2	42,1	122,7
Pr	11,01	11,67	11,22	11,50	5,00	15,87
Nd	42,2	44,8	41,2	43,2	18,6	67,5
Sm	8,49	8,39	8,26	8,20	3,49	13,71
Eu	1,48	1,63	1,55	1,57	0,73	3,06
Gd	7,60	7,52	7,33	7,28	3,35	13,59
Tb	1,14	1,19	1,08	1,10	0,51	2,12
Dy	6,40	6,64	6,37	5,98	2,97	11,79
Ho	1,21	1,26	1,21	1,20	0,58	2,44
Er	3,52	3,67	3,44	3,27	1,71	6,98
Tm	0,53	0,56	0,51	0,50	0,28	0,96
Yb	3,62	3,55	3,28	3,33	1,64	6,08
Lu	0,55	0,56	0,49	0,50	0,25	0,87

Tablica 4.3. i 4.4. prikazuju koncentracije elemenata u tragovima i rijetkih zemalja po uzorcima te nisu korišteni svi elementi u kvantifikaciji pedogenetskih procesa, već samo Ba, Sr, La i Ce.

Prije kvantifikacije pedogenetskih procesa, potrebno je pretvoriti udio elemenata u molove tako da se maseni postotak (ili ppm) podijeli s molekularnom masom. Svi omjeri proučeni su i na kraju izračunati prema *Sheldon & Tabor (2009)* te su rezultati prikazani u *Tablicama 4.6., 4.7. i 4.8.* Formule omjera koji su se koristili kod kvantifikacije pedogenetskih procesa prikazane su u *Tablici 4.5.*

Tablica 4.5. Omjeri za kvantifikaciju pedogenetskih procesa.

Djelomično modificirano prema *Sheldon & Tabor (2009)*.

Omjer	Formula	Pedogenetski proces
$\Sigma \text{ Baza} / \text{Al}$	$\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Al}$	Hidroliza
<i>Gubitak baza</i>	$\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Ti}$	Ispiranje
<i>Glinovitost</i>	Al / Si	Hidroliza
<i>Provinijencija</i>	Ti / Al	Acidifikacija
<i>Salinizacija</i>	$(\text{K} + \text{Na}) / \text{Al}$	Salinizacija
<i>Ispiranje</i>	Ba / Sr	Ispiranje, hidroliza
<i>Izvorišni materijal</i>	$\text{La} / \text{Ce, Sm} / \text{Nd, U} / \text{Th}$	Acidifikacija

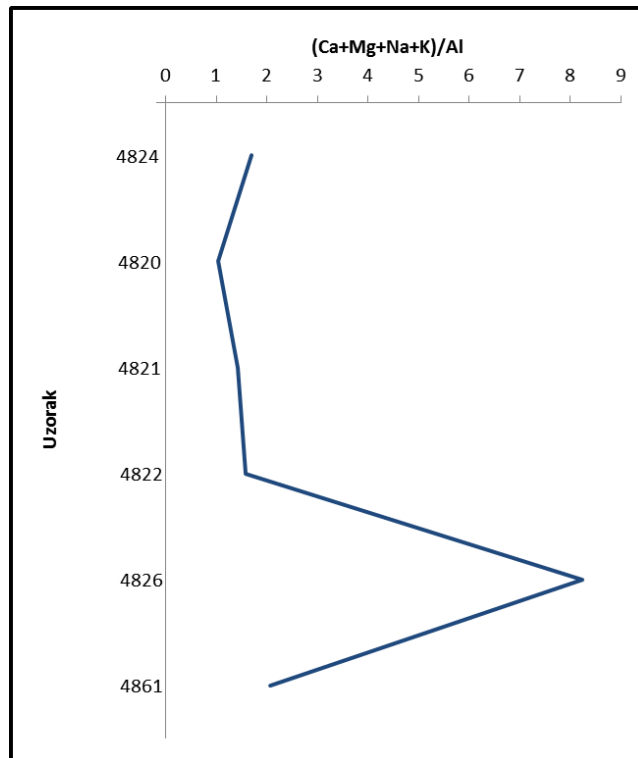
Primjenom sljedećih pet omjera između glavnih elemenata (*Tablica 4.6.*) kvantificirali su se određeni pedogenetski procesi.

Tablica 4.6. Omjeri glavnih elemenata koji kvantificiraju pedogenetske procese. Uzorci su poredani po dubini.

Broj uzorka	$\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Al}$	$\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Ti}$	Al / Si	Ti / Al	$(\text{K} + \text{Na}) / \text{Al}$
4824	1,6902	25,3057	0,2455	0,0668	0,5211
4820	1,0450	16,6938	0,2958	0,0626	0,4516
4821	1,4191	22,2175	0,2994	0,0639	0,4337
4822	1,5766	25,8322	0,3182	0,0610	0,4002
4826	8,2353	121,2971	0,3957	0,0679	0,1839
4861	2,0711	33,5745	1,8784	0,0617	0,0417

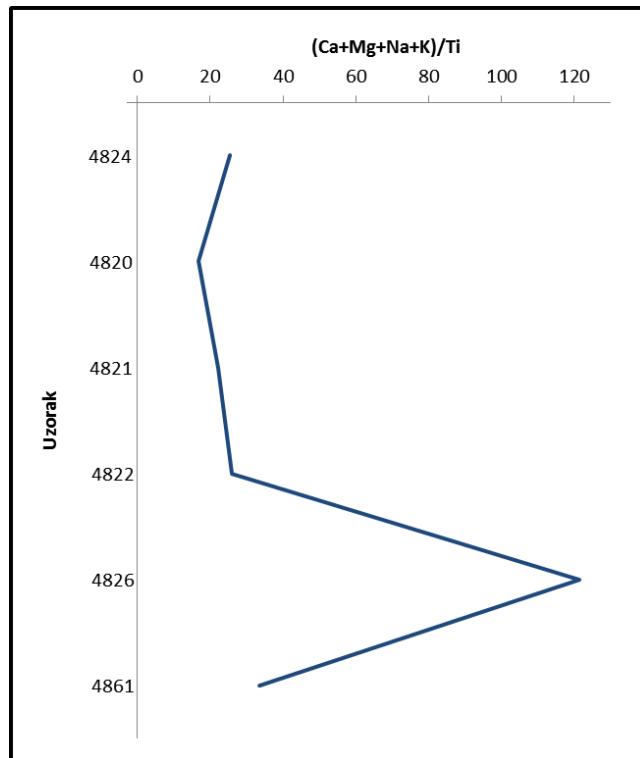
Kao što je prije naglašeno, zbog činjenice da su u uzorcima paleotla prisutni sekundarni karbonati, omjeri koji sadrže kalcij i magnezij nisu pouzdani u interpretaciji. Naime, sekundarni karbonati nastali su nakon što je formirano tlo (izlužuju se iz lesa koji je napuhan na tlo) pa maskiraju pedogenetske procese kroz koje je tlo nastalo. Zbog toga omjere $\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Al}$ i $\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Ti}$ ne možemo koristiti u samoj interpretaciji.

Omjer $\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K}) / \text{Al}$ (*Slika 4.2.*) se koristi da bi se kvantificiralo trošenje paleotla. Manji omjer ukazuje na jaču hidrolizu. Ovaj omjer nije indikativan zbog toga što sadrži Ca i Mg te se neće dalje razmatrati.



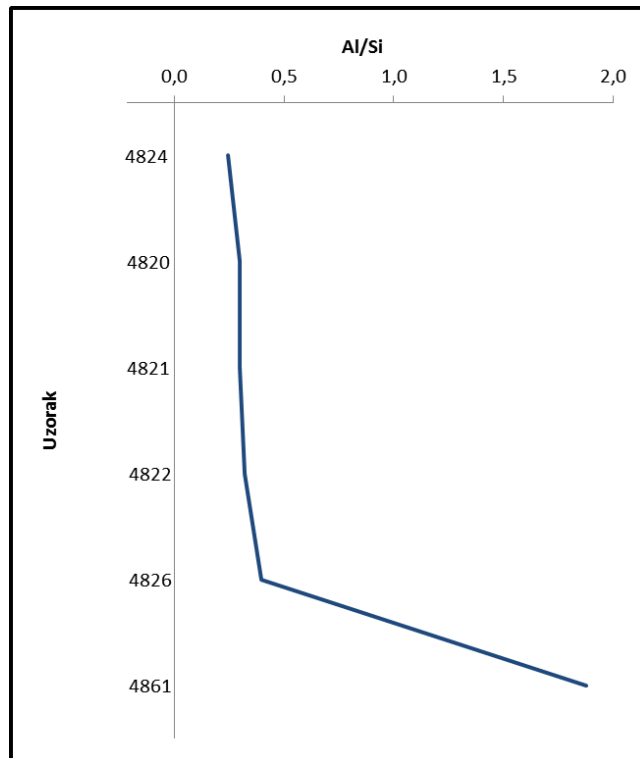
Slika 4.2. Omjer $\Sigma(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})/\text{Al}$. Uzorci su poredani po dubini.

Ispiranje se može kvantificirati u paleotlima pomoću omjera $\Sigma(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})/\text{Ti}$ (Slika 4.3.). Kationi Ca, Mg, Na i K bi se trebali izlučiti tijekom trošenja kod normalnih pH uvjeta, a Ti bi se trebao akumulirati. Manji omjer ukazuje na jače trošenje. Ovaj omjer također nije indikativan zbog toga što sadrži Ca i Mg te se neće dalje razmatrati.



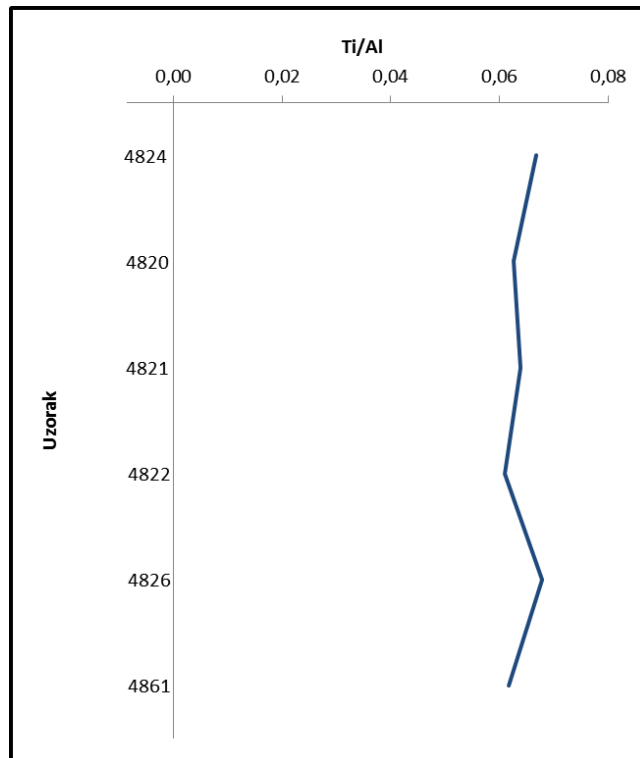
Slika 4.3. Omjer $\Sigma(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})/\text{Ti}$. Uzorci su poredani po dubini.

Al/Si omjer (Slika 4.4.) se smatra mjerom „glinovitosti“, jer se aluminij akumulira u glinovitim materijalima, dok silicij ostaje u matičnom supstratu. Omjer je prvotno predložen u *Ruxton (1968)* te je široko primjenjiv. Manji omjer znači manji udio minerala glina. Kod uzoraka crvenog paleotla (4820 - 4822) vidi se trend povećanja koncentracije Al u odnosu na Si s dubinom što ukazuje na izraženiji proces hidrolize i formiranje minerala glina prema dnu profila. Uzorak 4826 (fossilna Terra Rossa neposredno ispod profila BOK 1/14) također prati ovaj trend, dok se kod uzorka 4861 (fossilna Terra Rossa iz uvale Tijesni) uočava puno veća koncentracija Al u odnosu na Si nego kod drugih uzoraka. Navedeno ukazuje da je to litificirano paleotlo bilo izloženo najintenzivnijem trošenju.



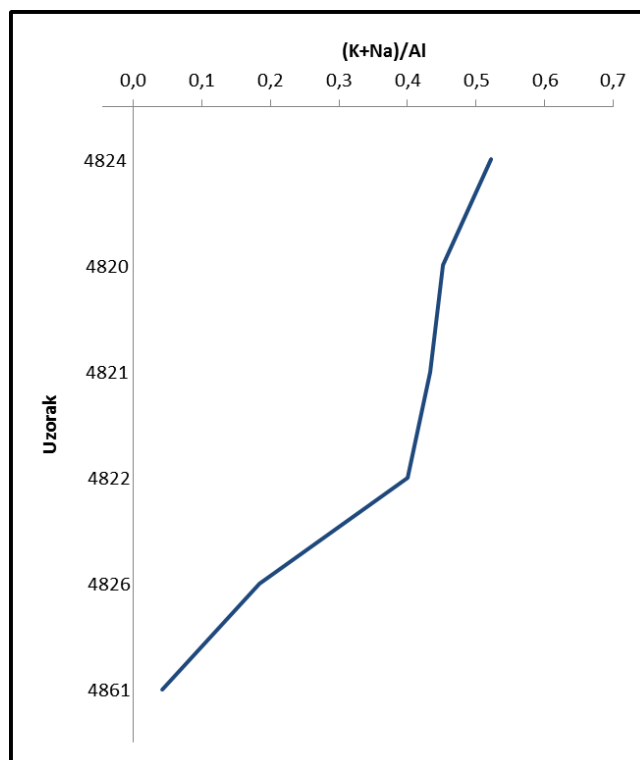
Slika 4.4. Omjer Al/Si. Uzorci su poredani po dubini.

Ti/Al omjer (*Slika 4.5.*) je posebno koristan kao indikator provinijencije, formiranja minerala glina i acidifikacije. Udio titana može jako varirati između različitih tipova stijena, čak ako je i udio aluminija relativno konstantan. Generalno, čim je bazičniji matični supstrat tim je veći omjer Ti/Al. Zbog relativne imobilnosti oba elemenata, omjer bi trebao ostati konstantan tijekom cijele pedogeneze na neutralnom pH (5,5-8). Ti je češće uklonjen fizičkim trošenjem s obzirom da se nalazi u krupnijoj frakciji, dok se Al nalazi u sitnijoj frakciji te je češće uklonjen kemijskim trošenjem. Kod uzoraka crvenog paleotla (4820 - 4822) ovaj omjer je relativno konstantan (0,0610-0,0639) te to ukazuje na isti matični supstrat. Kod uzorka 4826 vidljivo je blago povećanje ovog omjera, što ukazuje na veću količinu Ti u odnosu na Al. Uzorak 4861 ima sličnu vrijednost omjera kao i uzorci crvenog paleotla (0,0617).



Slika 4.5. Omjer Ti/Al. Uzorci su poredani po dubini.

Salinizacija je proces kod kojeg se inače mobilni elementi (kalij i natrij) akumuliraju kao soli u tlu ili paleotlu. Omjer $(K+Na)/Al$ (Slika 4.6.) može ukazati na (1) stupanj salinizacije i (2) stupanj formiranja 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina (sadrže kalij i natrij). Mjerenje stupnja salinizacije nije najpouzdanije zbog različitosti u ponašanju između između K i Na tijekom pedogeneze pa je preporučljivo pogledati i druge indikatore za proces isušivanja, kao što su pedogenetske karbonatne nodule ili prisutnost evaporitnih minerala. Razvidno je da ovaj omjer vjerojatno možemo koristiti u kontekstu pod (2) jer bi trend smanjenja s dubinom (u crvenom paleotlu) te još niže vrijednosti u fosilnim Terra Rossama bile indikativne za povećanje udjela 1:1 minerala glina u odnosu na 2:1 minerale glina.



Slika 4.6. Omjer (K+Na)/Al. Uzorci su poredani po dubini.

Značajna primjena glavnih elemenata u tlu je i kod kvantifikacije indeksa trošenja (*Tablica 4.7.*). Svi indeksi trošenja (CIA, CIW, WI-1, WI-2) sadrže Ca u svojoj jednadžbi te ih ne možemo koristiti za interpretaciju. Zbog visokog udjela karbonata u svim uzorcima, povećan je i udio Ca te su vrijednosti indeksa trošenja zamaskirane s kalcijem iz sekundarnih karbonata.

Tablica 4.7. Omjeri glavnih elemenata koji kvantificiraju trošenje (indeksi trošenja).

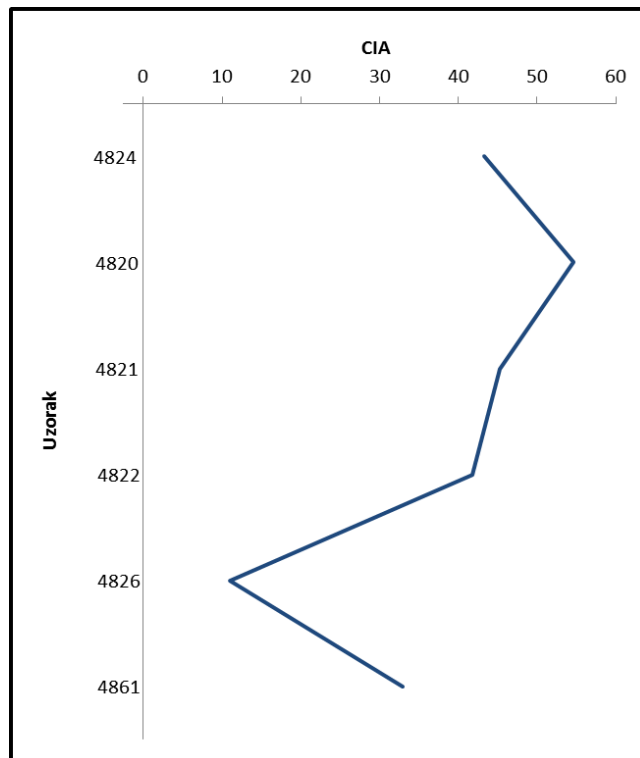
Uzorci su poredani po dubini.

Broj uzorka	CIA	CIW	WI-1	WI-2
4824	43,2938	49,2347	9,7130	3,2404
4820	54,6708	64,3237	6,9282	2,4367
4821	45,2968	51,5442	7,4460	2,6499
4822	41,7275	46,5908	7,4870	2,6654
4826	10,9366	11,0927	17,3736	6,5395
4861	32,9464	33,1568	3,9802	1,5453

Prvi primjer je kemijski indeks alteracije (*Chemical Index of alteration, CIA*), predložen od *Nesbit & Young (1982)* prema sljedećoj formuli:

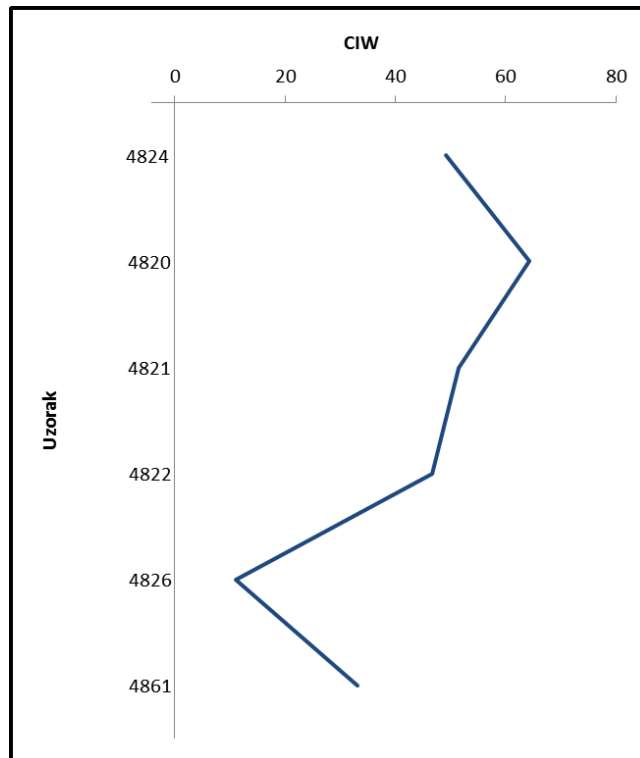
$$CIA = 100 \times \frac{Al}{Al + Ca + K + Na}$$

CIA (Slika 4.7.) kvantitativno pokazuje trošenje feldspata i njihovu hidrataciju i formiranje minerala glina. Kako se povećava udio gline, povećava se i udio Al, dok udio Ca, K, Na pada i dolazi do povećanih CIA vrijednosti. Kao što je već navedeno, ovaj omjer se u ovom slučaju ne može koristiti.



Slika 4.7. CIA indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.

Iz tog omjera proizašao je CIW (*Chemical index of weathering*), odnosno kemijski indeks trošenja. Kod tog indeks je isključen kalij iz jednadžbe zbog mogućnosti da je kalij dodan nakon zatrpavanja putem metasomatoze. Drugi problem s kalijem je da se on mogao povećati prolaskom kalijem bogatih voda te ilitizacijom smektita. CIW (Slika 4.8.) prati CIA, ali se zbog visokog udjela karbonata također ne može koristiti u ovom slučaju.

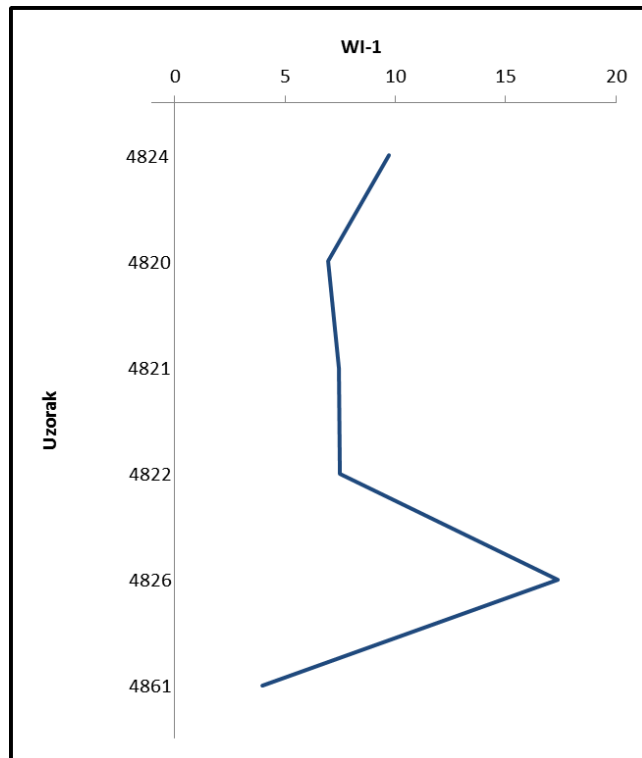


Slika 4.8. CIW indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.

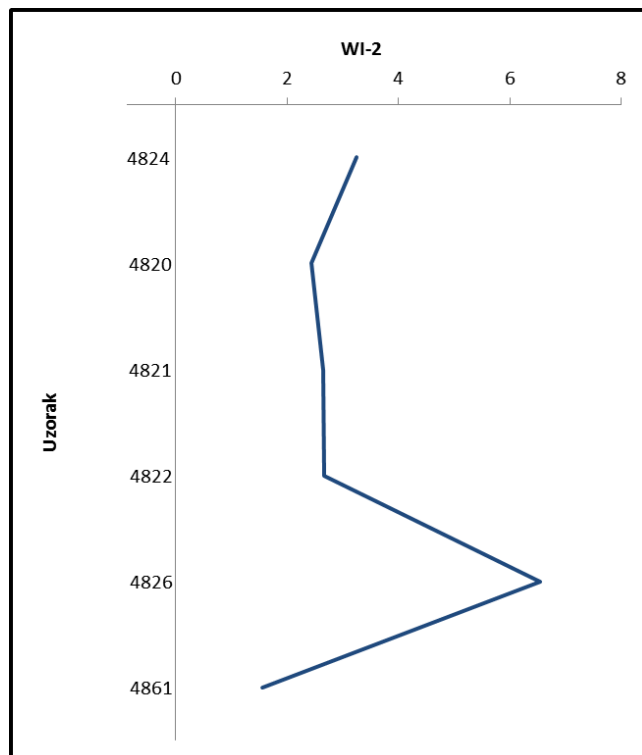
Darmody et al. (2005) su predložili još dva indeksa za trošenje (*Slika 4.9. i 4.10.*), ali se oni najčešće primjenjuju na granitni matični supstrat. Također zbog uzimanja u obzir Ca, ovi indeksi nisu indikativni za naš profil.

$$WI - 1 = \frac{Si + Ca}{Fe + Ti}$$

$$WI - 2 = \frac{Si + Ca}{Fe + Ti + Al}$$



Slika 4.9. WI-1 indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.



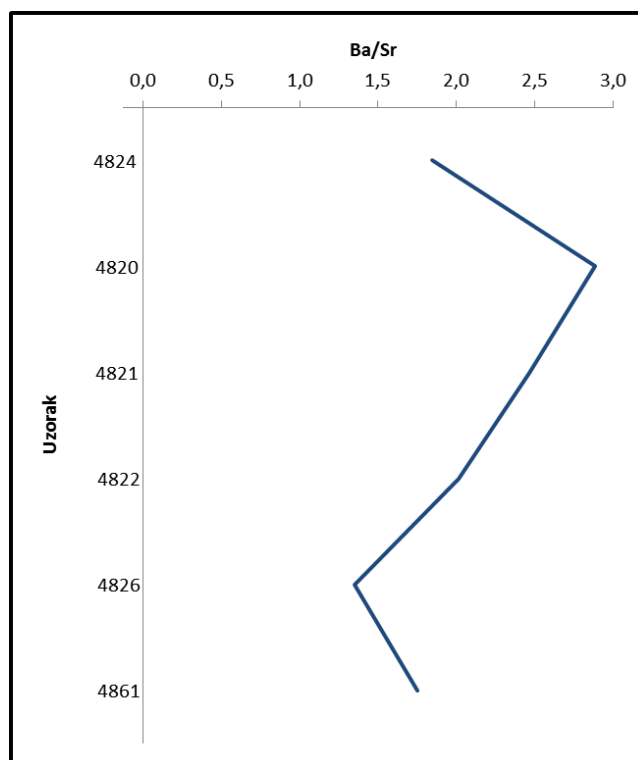
Slika 4.10. WI-2 indeks trošenja. Uzorci su poredani po dubini.

Omjeri elemenata u tragovima značajno variraju između različitih paleotala i matičnih supstrata. Geokemija elemenata u tragovima u paleotlima se koristi u različite svrhe, a neke od njih su ispitivanje intenziteta trošenja, procjena izlučivanja i provinijencija. U ovom istraživanju koristili smo omjere Ba/Sr i La/Ce (*Tablica 4.8.*).

Tablica 4.8. Omjeri elemenata u tragovima.

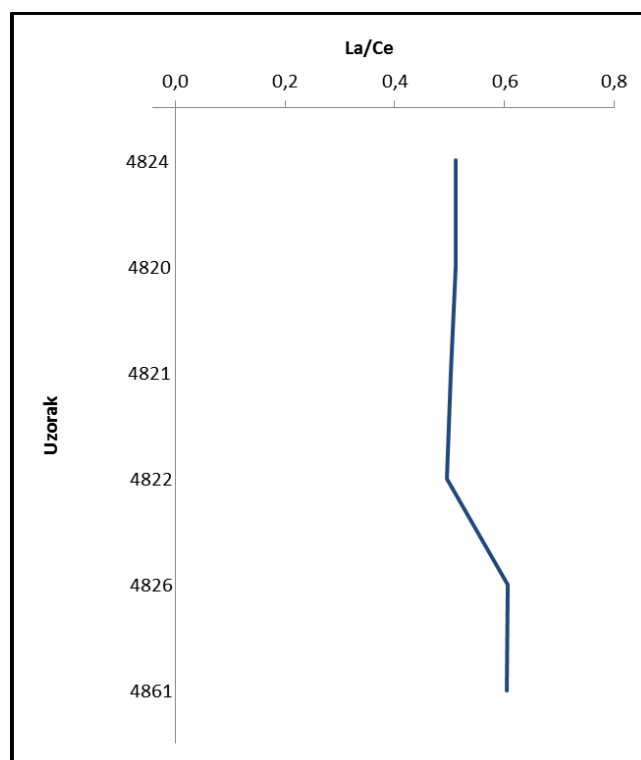
Broj uzorka	Ba/Sr	La/Ce
4824	1,8431	0,5118
4820	2,8870	0,5105
4821	2,4651	0,5025
4822	2,0114	0,4953
4826	1,3471	0,6057
4861	1,7503	0,6047

Najčešći omjer je Ba/Sr (*Slika 4.11.*) koji ukazuje na izlučivanje tijekom trošenja. Stroncij je znatno topljiviji od barija te je kod jakog izlučivanja taj omjer relativno nizak. Ba/Sr omjer je u ovom slučaju nepouzdan jer se Sr veže za pedogenetski Ca. S obzirom da je u ovom profilu puno pedogenetskih karbonata, omjer se ne može koristiti kao indikativan.



Slika 4.11. Omjer Ba/Sr. Uzorci su poredani po dubini.

Za kvantificiranje provinijencije se koristi i omjer La/Ce (Slika 4.12.) jer su oba elementa relativno zastupljena u većini silikatnih materijala te zato što su im topivosti dosta iste. La/Ce omjer je dobar indikator provinijencije za tla nastala na lesu, kao što su prikazali *Rubinić et al. (2014)*. Uzorak lesa (4824) te uzorci paleotla (4820 - 4822) imaju vrlo bliske omjere La/Ce. To ukazuje da je provinijencija lesa na kojem su razvijena paleotla i lesa koji se nalazi iznad paleotla iste. Uzorci Terra Rosse imaju značajno različite vrijednosti ovog omjera u odnosu na prethodno spomenute (Slika 4.12.). To može ukazati na: (1) drugačiju provinijenciju izvorišnih stijena iz kojih su ova paleotla nastala i (2) redistribuciju La i Ce uslijed pedogenetskih procesa. Dok kod uzorka 4826 ne možemo biti sigurni u uzrok ove promjene zbog njegove pozicije neposredno ispod crvenog paleotla, za uzorak 4861 možemo pretpostaviti drugi matični supstrat.



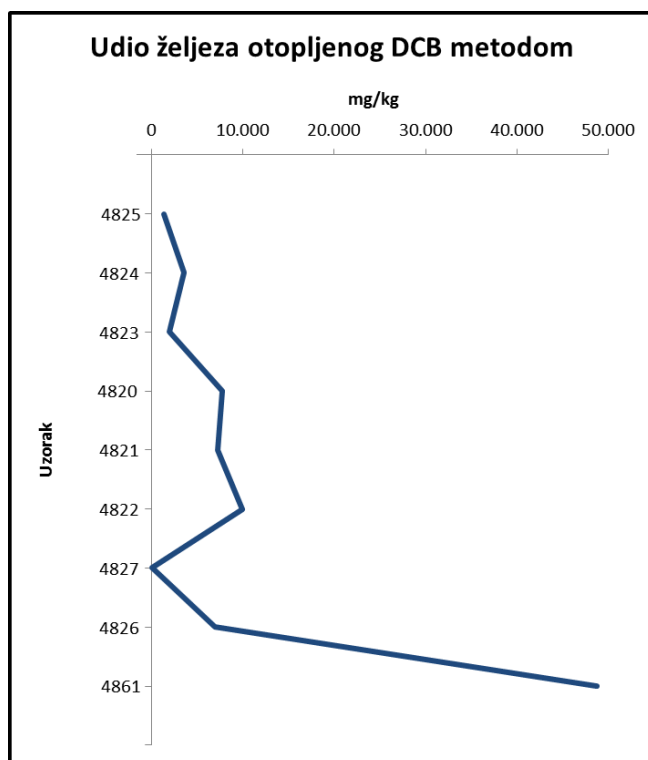
Slika 4.12. Omjer La/Ce. Uzorci su poredani po dubini.

4.2.2. REZULTATI ANALIZE ŽELJEZA I MANGANA TOPIVIH U OKSALATU I DITIONIT-CITRAT-BIKARBONATU

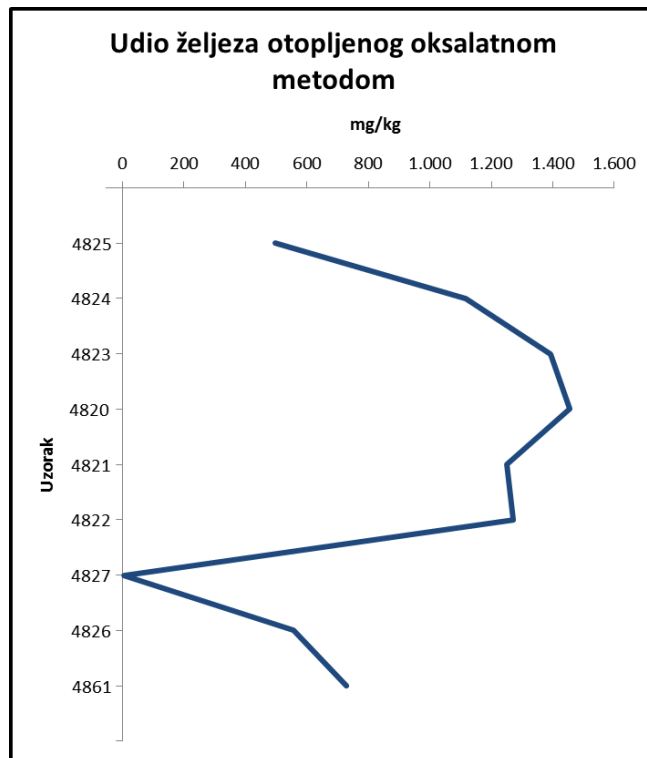
Dobiveni rezultati prikazani su u *Tablici 4.9. i 4.10.* te je preračunata koncentracija također prikazana *Slikama 4.13., 4.14., 4.15. i 4.16.* Rezultati su pregledani i izračunata je aritmetička sredina, standardna devijacija, interval pouzdanosti i relativna standardna devijacija (RSD).

Tablica 4.9. Rezultati mjerenja koncentracija Fe oksida i hidroksida pomoću AAS-a.

Uzorak	Udio željeza (mg/kg)	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4820 DCB	7.730,01	25	0
4821 DCB	7.227,41	224	2
4822 DCB	9.958,28	374	3
4823 DCB	1.931,40	53	2
4824 DCB	3.509,14	120	3
4825 DCB	1.311,57	40	3
4826 DCB	6.980,19	25	0
4827 DCB	31,43	6	13
4861 DCB	48.749,77	1.551	3
4820 OKSALAT	1.453,68	64	3
4821 OKSALAT	1.250,57	139	8
4822 OKSALAT	1.270,51	68	4
4823 OKSALAT	1.392,31	12	1
4824 OKSALAT	1.117,88	6	0
4825 OKSALAT	496,87	36	6
4826 OKSALAT	556,93	122	16
4827 OKSALAT	5,84	1	12
4861 OKSALAT	729,71	10	1



Slika 4.13. Udio željeza otopljenog DCB metodom. Uzorci su poredani po dubini.

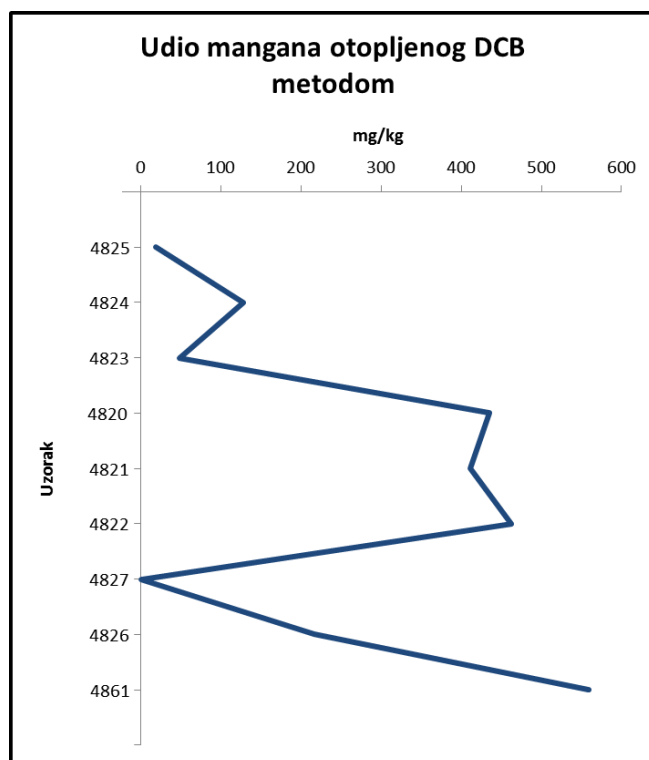


Slika 4.14. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom. Uzorci su poredani po dubini.

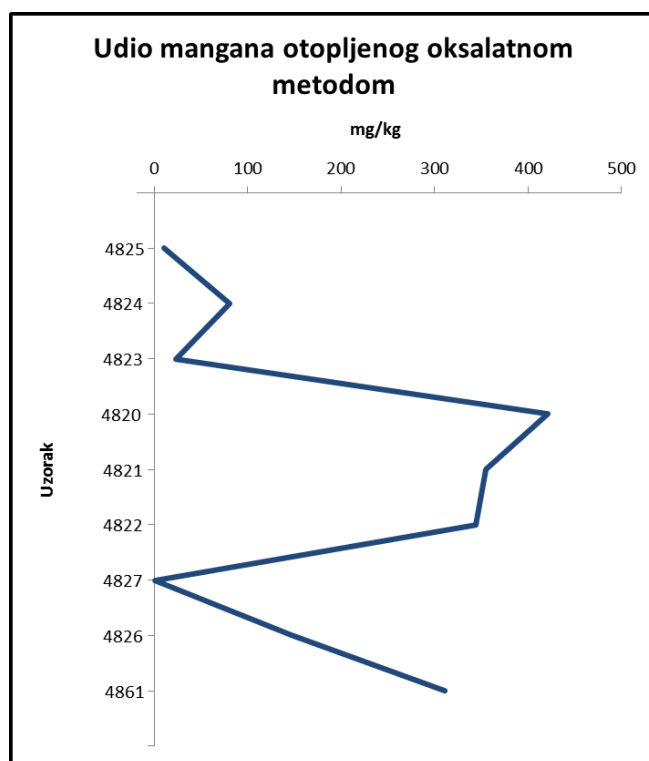
Vidljivo je da u većini uzoraka prevladavaju dobro kristalizirani željezni oksidi i hidroksidi. Izuzetak je uzorak 4823 (karbonatne konkreције) kod kojeg prevladavaju loše kristalizirani željezni oksidi i hidroksidi. Uzorci u lesu imaju smanjen udio željezovih oksida i hidroksida u odnosu na ostale uzorke. Uzorak 4861 (fossilna Terra Rossa) ima daleko najveći udio željeznih oksida i hidroksida (48750 mg/kg), dok uzorak 4827 (31 mg/kg) pokazuje najmanji udio željeznih oksida i hidroksida (vapnenac u podini crvenog paleotla). Uzorak 4826 (fossilna Terra Rossa) ima manji udio željeznih oksida i hidroksida od crvenog paleotla. Uzorci crvenog paleotla (4820 - 4822) pokazuju trend povećanja udjela željeznih oksida i hidroksida s dubinom te smanjenje oksalat topivih željeznih oksida i hidroksida.

Tablica 4.10. Rezultati mjerenja koncentracija Mn oksida i hidroksida pomoću AAS-a.

Uzorak	Udio mangana (mg/kg)	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4820 DCB	435,08	13	3
4821 DCB	410,89	6	1
4822 DCB	462,01	12	2
4823 DCB	47,94	2	3
4824 DCB	128,34	1	0
4825 DCB	18,63	1	7
4826 DCB	216,86	14	5
4827 DCB	0,60	1	70
4861 DCB	558,86	9	1
4820 OKSALAT	420,84	8	2
4821 OKSALAT	354,45	10	3
4822 OKSALAT	344,46	9	2
4823 OKSALAT	23,69	0	0
4824 OKSALAT	81,14	2	3
4825 OKSALAT	10,98	0	2
4826 OKSALAT	147,17	7	4
4827 OKSALAT	0,55	0	32
4861 OKSALAT	310,96	5	1



Slika 4.15. Udio mangana otopljenog DCB metodom. Uzorci su poredani po dubini.



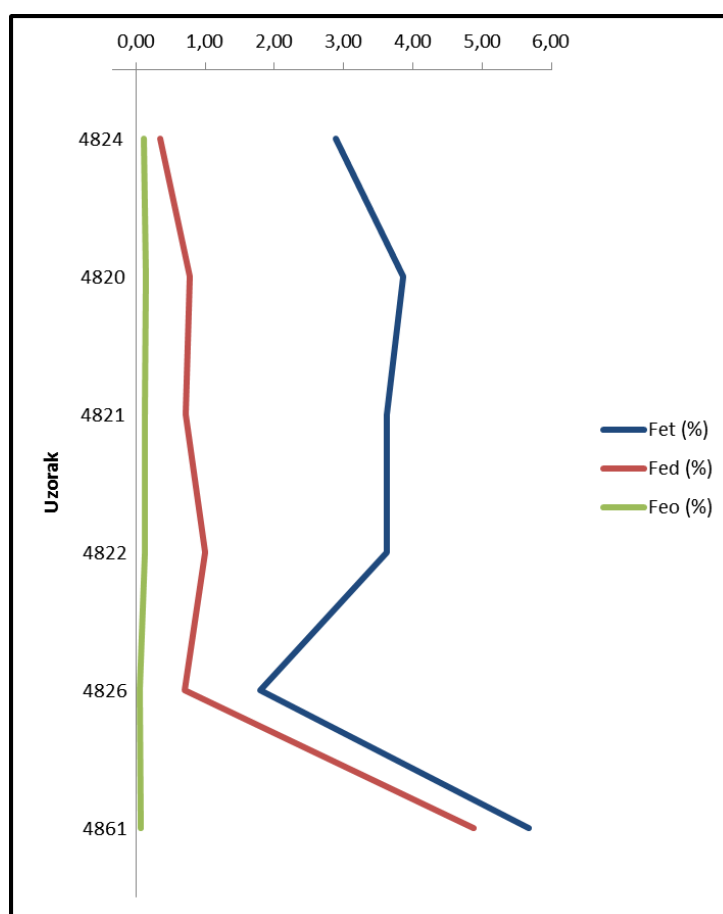
Slika 4.16. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom. Uzorci su poredani po dubini.

Uočava se da u većini uzoraka prevladavaju loše kristalizirani manganski oksidi i hidroksidi, dok je u uzorku 4823 udio loše i dobro kristaliziranih oksida i hidroksida podjednak. Uzorci u lesu imaju smanjen udio manganovih oksida i hidroksida u odnosu na ostale uzorke. Uzorak 4861 ima također i najveći broj manganskih oksida i hidroksida (559 mg/kg), a uzorak 4827 (vapnenac) ima najmanji udio manganskih oksida i hidroksida (1 mg/kg). Uzorak 4826 (fosilna Terra Rossa) ima manji udio manganovih oksida i hidroksida od crvenog paleotla. Uzorci crvenog paleotla (4820 - 4822) pokazuju trend povećanja udjela manganovih oksida i hidroksida s dubinom te smanjenje oksalat topivih manganovih oksida i hidroksida. Može se zaključiti da distribucija mangana relativno prati distribuciju željeza.

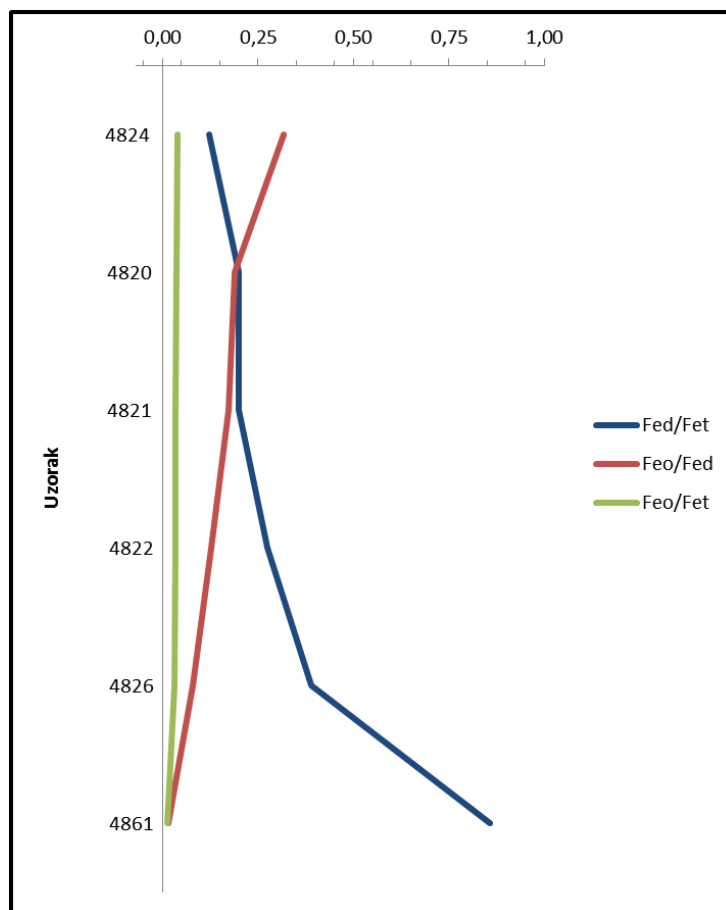
Rezultati udjela i omjera otopljenih željezovih i manganovih oksida i hidroksida, pomoću oksalatne metode, DCB metode i ukupnog željeza/mangana, prikazani su u *Tablicama 4.11. i 4.12. te na Slikama 4.17., 4.18., 4.19. i 4.20.*

Tablica 4.11. Udio željezovih oksida i hidroksida dobivenih pomoću oksalatne i DCB metode te ukupnog željeza dobivenog kemijskom analizom te njihovi međusobni omjeri. Uzorci su poredani po dubini. Značenje omjera opisano je u poglavlju 3.2.4.

Broj uzorka	Fe _t (%)	Fe _d (%)	Fe _o (%)	Fe _d /Fe _t	Fe _o /Fe _d	Fe _o /Fe _t
4824	2,8815	0,3509	0,1118	0,1218	0,3186	0,0388
4820	3,8607	0,7730	0,1454	0,2002	0,1881	0,0377
4821	3,6229	0,7227	0,1251	0,1995	0,1730	0,0345
4822	3,6229	0,9958	0,1271	0,2749	0,1276	0,0351
4826	1,7975	0,6980	0,0557	0,3883	0,0798	0,0310
4861	5,6791	4,8750	0,0730	0,8584	0,0150	0,0128



Slika 4.17. Udio željeza otopljenog oksalatnom metodom (Fe_o), DCB metodom (Fe_d) i udio ukupnog željeza (Fe_t).

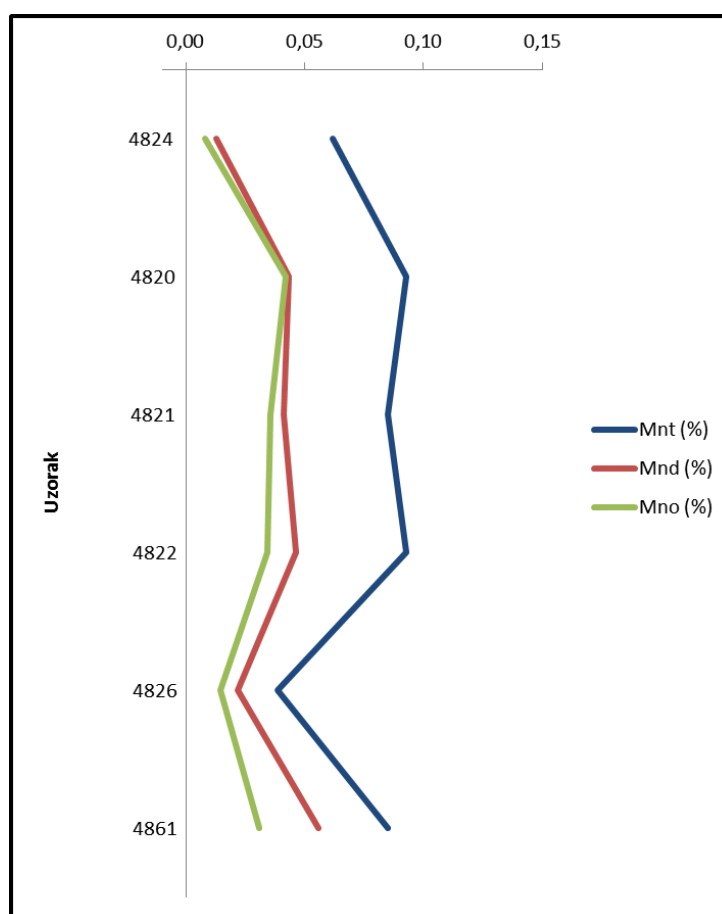


Slika 4.18. Omjeri Fe_d/Fe_t , Fe_o/Fe_d i Fe_o/Fe_t .

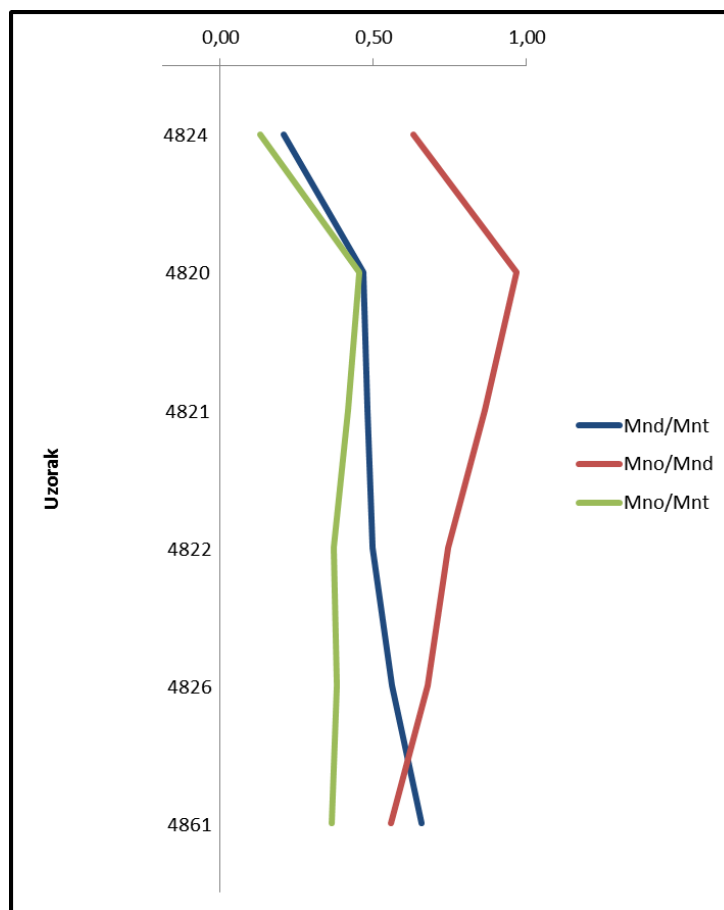
Kod uzoraka crvenog paleotla (4820 - 4822) vidljivo je povećanje udjela DCB-om otopljenih željezovih oksida i hidroksida s dubinom te lagano smanjenje ukupnog udjela željezovih oksida i hidroksida s dubinom (to je relativno zbog toga što s dubinom, od uzorka 4820 do 4822, raste udio CaO). Oksalatom otopljeni željezovi oksidi i hidroksidi imaju relativno stalne vrijednosti kod tih uzoraka. Sukladno tome omjer Fe_o/Fe_t je relativno konstantan, a omjer Fe_o/Fe_d pada s dubinom što jasno ukazuje da s dubinom raste udio dobro kristaliziranih željezovih oksida i hidroksida. Omjer Fe_d/Fe_t raste s dubinom te se može usporediti s omjerom Al/Si i ukazati na jače trošenje prema dnu paleotla. S obzirom da su determinirani horizonti kod crvenog paleotla (Eb, EbBtb, Btb i R), ovaj trend kod Fe_d/Fe_t omjera se može povezati s tim horizontima, odnosno s povećanjem udjela željeznih oksida i hidroksida prema Btb horizontu. Uzorak 4826 ima viši omjer Fe_d/Fe_t , dok uzorak 4861 ima najviši omjer Fe_d/Fe_t . To ukazuje na izrazitije trošenje kod ovih uzoraka.

Tablica 4.12. Udio manganovih oksida i hidroksida dobivenih pomoću oksalatne i DCB metode te ukupnog mangana dobivenog kemijskom analizom te njihovi međusobni omjeri. Uzorci su poredani po dubini. Značenje omjera opisano je u poglavlju 3.2.4.

Broj uzorka	Mn _t (%)	Mn _d (%)	Mn _o (%)	Mn _d /Mn _t	Mn _o /Mn _d	Mn _o /Mn _t
4824	0,0620	0,0128	0,0081	0,2071	0,6323	0,1310
4820	0,0929	0,0435	0,0421	0,4682	0,9673	0,4528
4821	0,0852	0,0411	0,0354	0,4823	0,8626	0,4161
4822	0,0929	0,0462	0,0344	0,4971	0,7456	0,3707
4826	0,0387	0,0217	0,0147	0,5600	0,6787	0,3801
4861	0,0852	0,0559	0,0311	0,6560	0,5564	0,3650



Slika 4.19. Udio mangana otopljenog oksalatnom metodom (Mn_o), DCB metodom (Mn_d) i udio ukupnog mangana (Mn_t).



Slika 4.20. Omjeri Mn_d/Mn_t , Mn_o/Mn_d i Mn_o/Mn_t .

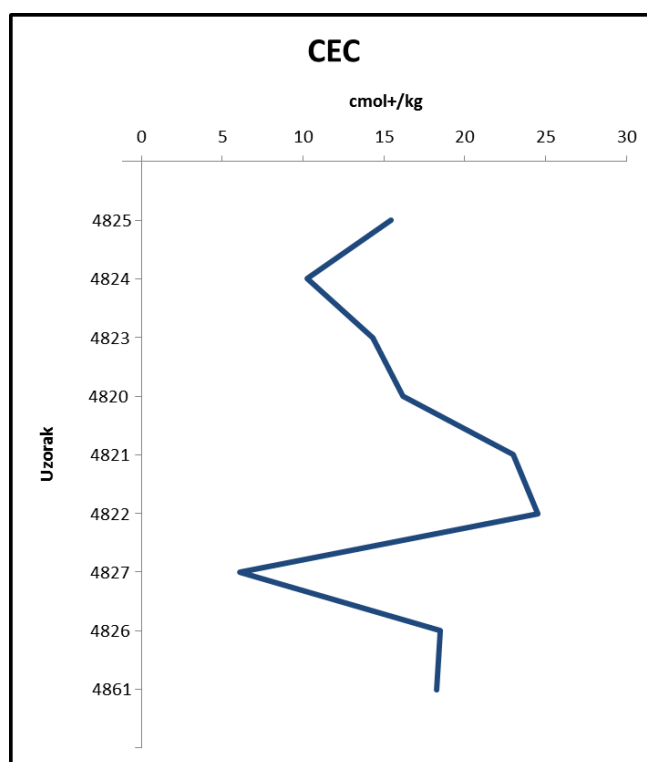
Kod uzoraka crvenog paleotla (4820 - 4822) omjeri Mn_o/Mn_t i Mn_o/Mn_d padaju s dubinom, dok omjer Mn_d/Mn_t raste s dubinom. Kroz cijelo paleotlo vidi se da su oksalatom otopljeni (slabo kristalizirani) manganovi oksidi i hidroksidi dominantni. Prema dnu profila uočljivo je smanjenje Mn_o što znači da s dubinom dolazi do povećanja udjela dobro kristaliziranih manganovih oksida i hidroksida. Uzorak 4826 ima viši omjer Mn_d/Mn_t , dok uzorak 4861 ima najviši omjer Mn_d/Mn_t .

4.2.3. REZULTATI FIZIKALNO-KEMIJSKE ANALIZE PALEOTLA

Rezultati mjerenja CEC-a prikazani su u *Tablici 4.13.* i na *Slici 4.21.* Najniže vrijednosti CEC-a utvrđene su u uzorcima lesa, karbonatnih konkreција i karbonatne podloge. Ako promatramo crveno paleotlo (uzorci 4820 do 4822), razvidno je da CEC raste s dubinom što jasno ukazuje na porast udjela glinovite frakcije. Kod uzoraka 4826 i 4861 vrijednosti CEC-a su slične (oko 18 cmol+/kg).

Tablica 4.13. Rezultati mjerenja CEC-a.

Uzorak	CEC (<i>cmol+/kg</i>)	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4820	16,2	2,4	11
4821	23,0	0,8	3
4822	24,5	1,4	4
4823	14,3	2,5	13
4824	10,2	3,0	21
4825	15,4	0,0	0
4826	18,5	1,1	4
4827	6,1	1,5	18
4861	18,3	1,2	5



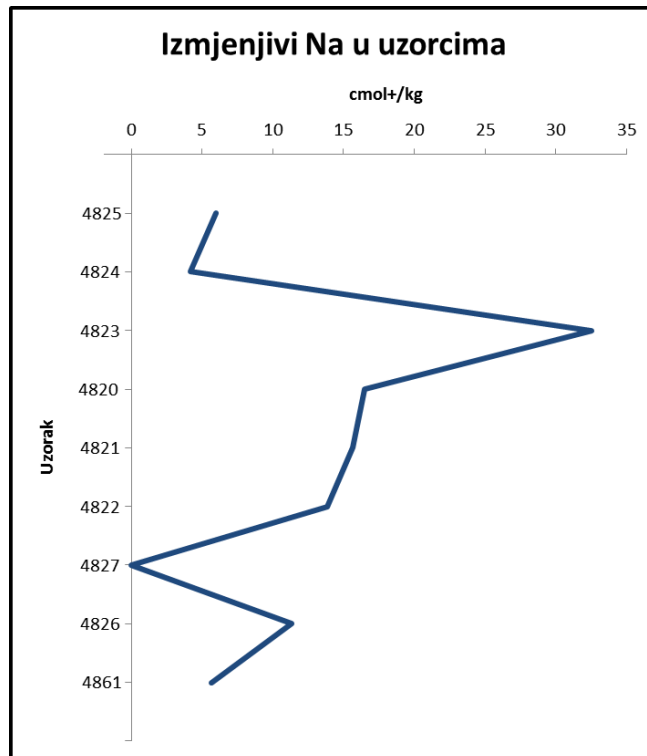
Slika 4.21. CEC uzoraka. Uzorci su poredani po dubini.

Rezultati mjerenja izmjenjivog natrija i kalija prikazani su u *Tablici 4.14.* i na *Slikama 4.22.* i *4.23.* Udio izmjenjivog natrija u crvenom paleotlu (4820 - 4822) pada s dubinom što ukazuje na njegovo izluživanje. Po dubini se nastavlja taj trend te uzorak 4826 ima manji udio izmjenjivog natrija, dok uzorak 4861 ima najmanji udio izmjenjivog natrija u odnosu na ostala paleotla. Udio izmjenjivog kalija je u vrijednostima od 0,58-0,70 *cmol+/kg* u crvenom paleotlu, kod uzorka 4826 je povišen te

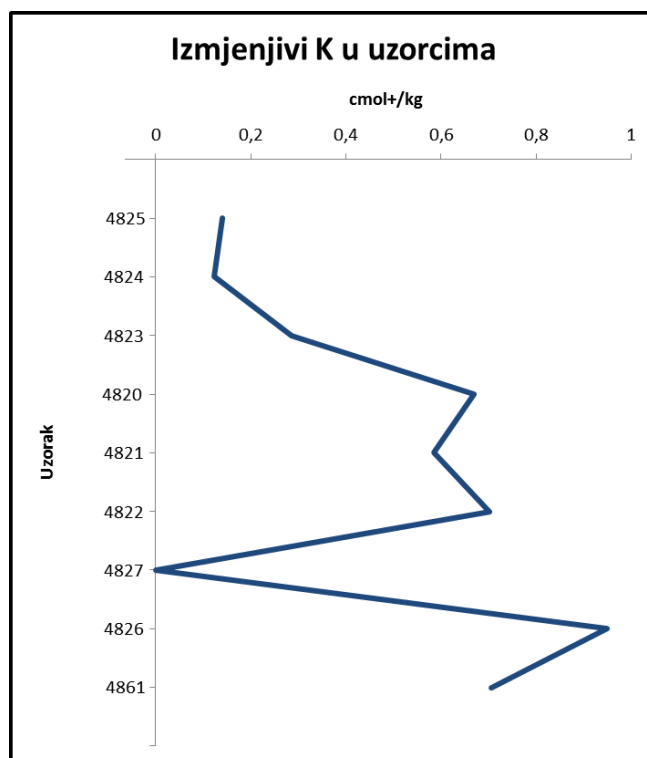
iznosi 0,95 cmol+/kg, dok je kod uzorka 4861 između ovih vrijednosti i iznosi 0,71 cmol+/kg.

Tablica 4.14. Rezultati mjerenja izmjenjivog natrija i kalija.

Uzorak	Izmjenjivi Na/K u paleotlima (cmol+/kg)	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4820 Na	16,51	0,2	1
4821 Na	15,64	0,3	2
4822 Na	13,83	0,1	1
4823 Na	32,56	0,1	0
4824 Na	4,20	0,1	2
4825 Na	6,00	0,1	2
4826 Na	11,35	0,2	2
4827 Na	0,00	0,0	0
4861 Na	5,68	0,2	3
4820 K	0,67	0,1	6
4821 K	0,58	0,0	3
4822 K	0,70	0,0	2
4823 K	0,29	0,0	8
4824 K	0,12	0,0	6
4825 K	0,14	0,0	2
4826 K	0,95	0,1	5
4827 K	0,00	0,0	0
4861 K	0,71	0,0	3



Slika 4.22. Izmjenjivi Na u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.



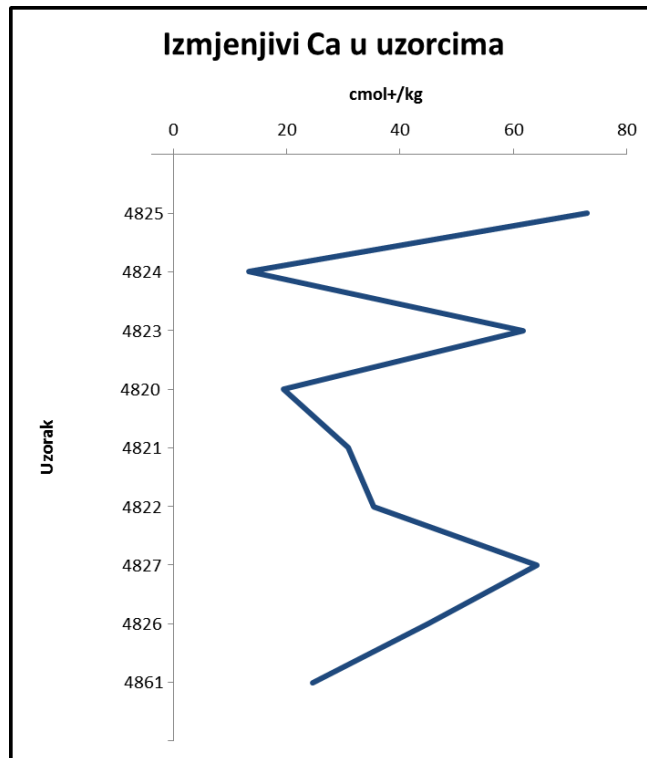
Slika 4.23. Izmjenjivi K u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.

Rezultati mjerenja izmjenjivog magnezija i kalcija prikazani su u *Tablici 4.15.* i na *Slikama 4.24.* i *4.25.* Udio izmjenjivog kalcija kod crvenog paleotla (4820 - 4822) raste

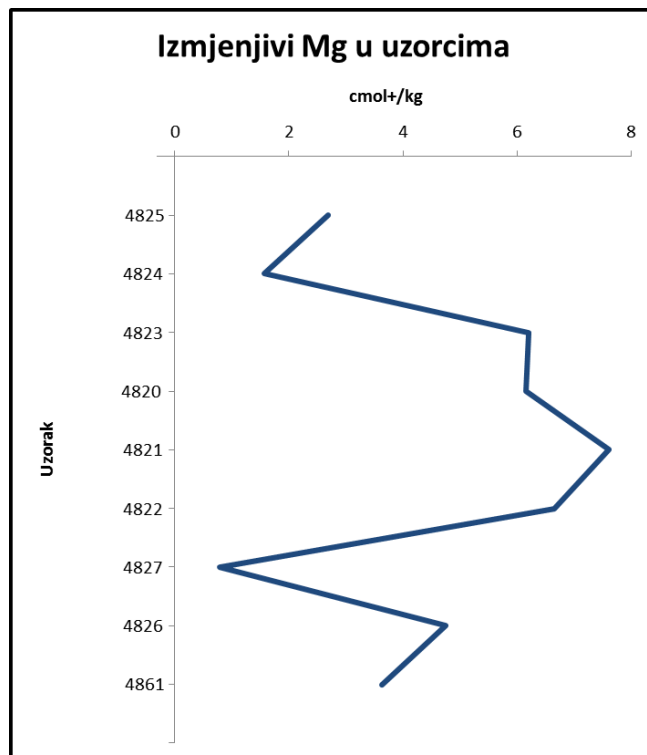
s dubinom što odgovara porastu udjela pedogenetskog kalcija. Magnezij se ponaša veoma slično kao i kalcij te se također pripisuje sekundarnim karbonatima. Uzorak 4826 ima veći udio izmjenjivog kalcija od crvenog paleotla i manji udio izmjenjivog magnezija u odnosu na paleotlo. Uzorak 4861 ima manji udio izmjenjivog kalcija i upola manji udio izmjenjivog magnezija u odnosu na crveno paleotlo.

Tablica 4.15. Rezultati mjerenja izmjenjivog magnezija i kalcija.

Uzorak	Izmjenjivi Ca/Mg u paleotlima (<i>cmol+/kg</i>)	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4820 Mg	6,2	0,2	2
4821 Mg	7,6	0,2	2
4822 Mg	6,7	0,1	2
4823 Mg	6,2	0,2	2
4824 Mg	1,6	0,1	7
4825 Mg	2,7	0,1	2
4826 Mg	4,7	0,0	1
4827 Mg	0,8	0,0	4
4861 Mg	3,6	0,0	1
4820 Ca	19,4	0,2	1
4821 Ca	30,8	0,1	0
4822 Ca	35,3	0,3	1
4823 Ca	61,7	2,1	3
4824 Ca	13,2	0,3	2
4825 Ca	73,1	1,4	1
4826 Ca	45,0	1,1	2
4827 Ca	64,2	4,5	5
4861 Ca	24,5	0,9	3



Slika 4.24. Izmjenjivi Ca u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.



Slika 4.25. Izmjenjivi Mg u uzorcima. Uzorci su poredani po dubini.

Na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu su određena kemijska i fizička svojstva crvenog paleotla (4820 - 4822) te granulometrija istog. Rezultati su prikazani u *Tablicama 4.16., 4.17. i 4.18.*

Tablica 4.16. Granulometrijska analiza crvenog paleotla. Tumač kratica: PrGl - praškasto glinasta ilovača, Prl - praškasta ilovača.

Profil	Dubina cm	% -ni sadržaj čestica (promjer u mm)					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
		2,0-0,2	0,2- 0,063	0,063- 0,02	0,02- 0,002	<0,002	
BOK 1/14	0-40	0,7	9,8	38,1	30,3	21,1	PrI
	40-58	0,7	8,1	32,2	31,5	27,5	PrGl
	58-86	0,6	7,5	29,0	31,6	31,3	PrGl

Razvidno je da s dubinom raste udio sitnog praha i naročito gline. Najmanji udio utvrđen je u horizontu Eb, a najviši u horizontu BTb.

Tablica 4.17. Fizička svojstva analiziranog paleotla. Tumač kratica: Mv - momentalna vlaga, Kv - retencijski kapacitet za vodu, φ_v - volumna gustoća, $\varphi_{\check{c}}$ - gustoća čvrstih čestica, P - poroznost, Kz - kapacitet za zrak

Profil	Dubina cm	Mv % vol	Kv % vol	Ocjena	φ_v g/cm ₃	$\varphi_{\check{c}}$ g/cm ₃	P % vol	Ocjena	Kz % vol	Ocjena
BOK 1/14	0-40	34,3	40,0	osrednji	1,43	2,67	46,5	porozno	6,5	mali
	40-58	38,6	42,1	osrednji	1,48	2,65	44,1	malo porozno	1,9	vrlo mali
	58-86	37,9	42,0	osrednji	1,43	2,67	46,5	porozno	4,5	mali

Fizička svojstva paleotla (*Tablica 4.17.*) se odnose na nekoliko parametara (momentalnu vlagu, retencijski kapacitet za vodu, volumnu gustoću, gustoću čvrstih čestica, poroznost, kapacitet za zrak). Momentalna vlaga i retencijski kapacitet tla za vodu je za ovo paleotlo osrednji te je uočljivo lagano povećanje istih prema dnu profila. Paleotla su ocijenjena kao porozna, a prijelazni EbBtb horizont kao malo porozan. Kapacitet za zrak je kod horizonata Eb i Btb mali, a kod prijelaznog horizonta EbBtb odstupa te je vrlo mali.

Tablica 4.18. Kemijska svojstva analiziranog paleotla.

Oznaka uzorka	Dubina (cm)	pH		Ocjena	CaCO ₃ %	Ocjena	Humus %	Ocjena	Ukupni C %	Organski C %
		H ₂ O	KCl							
		BOK 1/14	0-40							
40-58	8,77		8,07	alkalična	14,7	srednje karbonatno	1,94	slabo humozno	2,04	0,28
58-86	8,70		8,08	alkalična	19,3	srednje karbonatno	1,81	slabo humozno	2,30	0,00

Kemijska svojstva paleotla (*Tablica 4.18.*) se odnose također na nekoliko parametara (pH, udio CaCO₃, udio humusa, te postotak ukupnog i organskog ugljika). Paleotla su alkalična s uočljivim laganim smanjenjem pH prema dnu profila. Gornji horizont paleotla je slabo karbonatan dok se s dubinom označava kao srednje karbonatan te je uočen trend povećavanja udjela karbonata s dubinom (formiranje sekundarnih karbonata). Eb horizont je vrlo slabo humozan, a EbBtb i Btb horizonti su slabo humozni. Udio ukupnog ugljika raste prema dnu, a udio organskog ugljika se smanjuje prema dnu profila.

4.2.4. REZULTATI ANALIZE MINERALNOG SASTAVA PRIMJENOM RENDGENSKE DIFRAKCIJE NA PRAHU

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u tri tablice (*Tablica 4.19.*, *4.20.* i *4.21.*). Uzorci u tablicama su poredani prema dubini. Prva tablica prikazuje analizu globalnih uzoraka, druga analizu netopivog ostatka, a treća analizu glinovite frakcije.

Na *Slikama 4.26.*, *4.27.*, *4.28.* i *4.29.* su prikazane difrakcijske slike uzorka iz Btb horizonta crvenog paleotla (4822), uzorka fosilne Terra Rosse koja se nalazi u neposrednoj blizini profila BOK 1/14 (4826) te uzorka fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni. Na *Slici 4.26.* prikazane su difrakcijske slike netopivih ostataka (nakon otapanja karbonata) za ova tri uzorka. *Slike 4.27.*, *4.28.* i *4.29.* prikazuju difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) navedenih uzoraka (neorijentirani i orijentirani uzorci nakon primjenjenih tretmana).

Tablica 4.19. Semikvantitativni mineralni sastav globalnog uzorka. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzadano utvrđena.

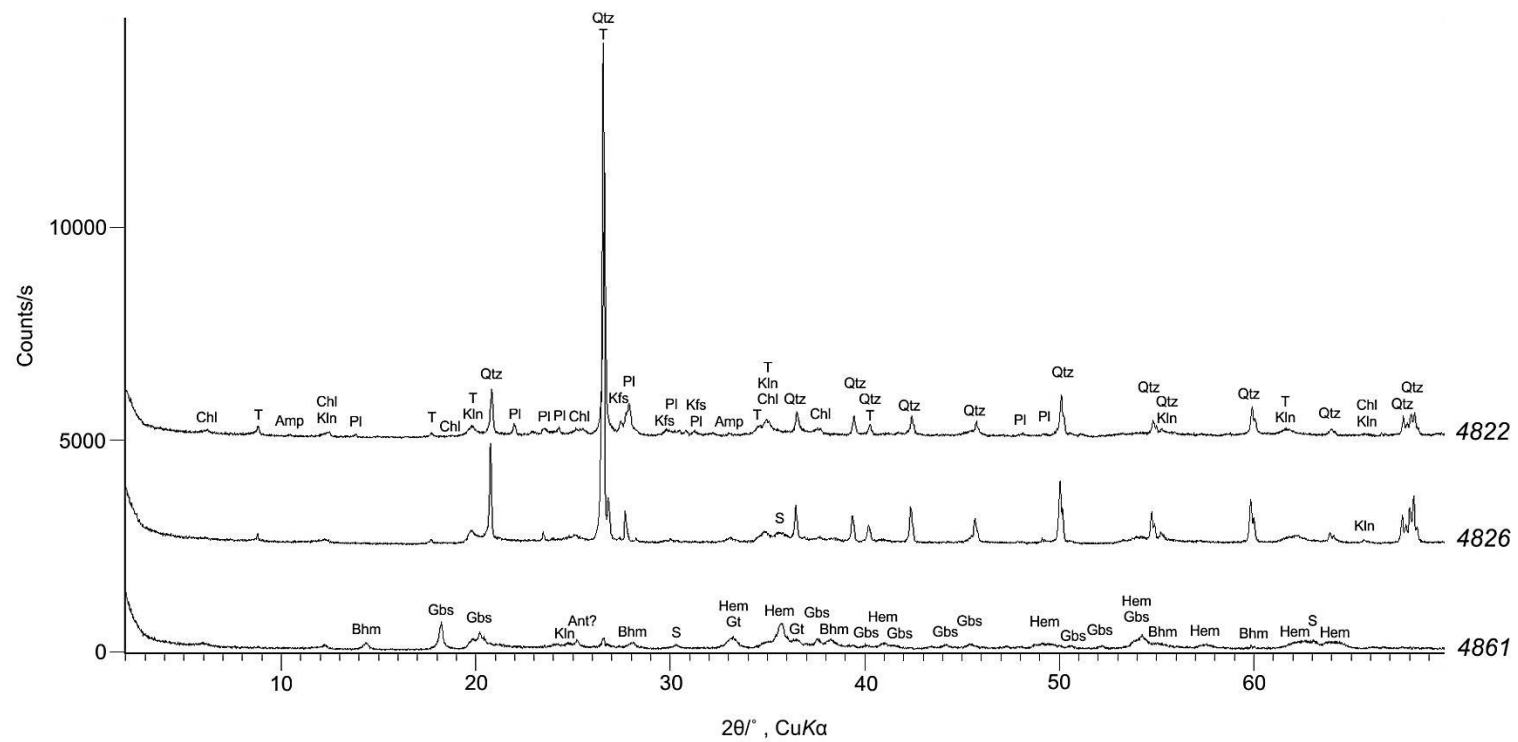
UZORAK	Kalcit	Dolomit	Kvarc	Plagioklas	K feldspat	Amfibol	Apatit	Anatas	Gipsit	Bemit	Hematit	Getit	Minerali iz niza spinela	Tinjkasti minerali	Kaolinit	14Å	Klorit	Klorit / Vermikulit	Miješanaoslojni minerali	Amorfna komponenta
4825	52	17	7	7	+	+	-	-	-	-	?	?	-	+ / ++	+	+	+	-	+	+
4824	4	11	22	25	5	+	-	-	-	-	-	-	-	++	+	?	+	-	+	+
4823	35	18	11	16	+	+	-	-	-	-	?	?	-	+	+	+	+	-	+	+
4820	4	5	20	18	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+	++	+	+	+
4821	12	+	17	11	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+	++	+	+	+
4822	18	-	16	14	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+	++	-	+	+
4827	99	-	+	+	?	-	+	-	-	-	?	+	+	+	+	+	?	-	-	+
4826	59	-	7	?	?	-	-	-	-	-	+	?	?	+	++	?	-	-	+	+
4861	47	-	+	-	-	-	-	?	++	+	+ / ++	+	+	-	+	-	?	-	+	+

Tablica 4.20. Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka nakon otapanja karbonata. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena.

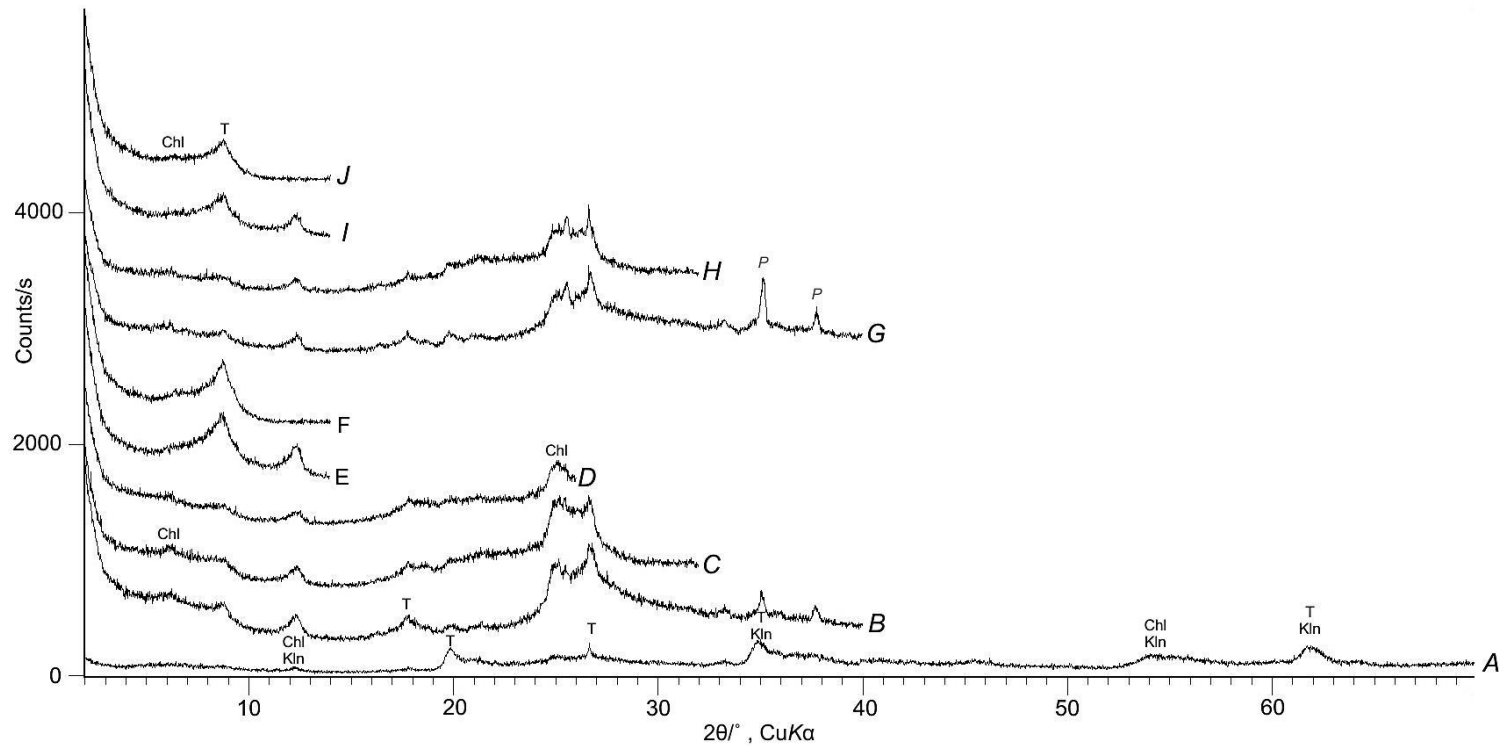
UZORAK	Kvarc	Plagioklas	K feldspat	Amfibol	Apatit	Anatas	Gipsit	Brenit	Hematit	Getit	Minerali iz niza spinela	Tinčasti minerali	Kaolinit	14Å	Klorit	Klorit / Vermikulit	Mješavostojni minerali	Amorfna komponenta
4825	23	23	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+	++	-	+	+
4824	26	29	6	+	-	-	-	-	-	-	-	++	+	?	+	-	+	+
4823	24	34	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+	++	-	+	+
4820	22	20	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+ / ++	++	+	+	+
4821	17	11	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+ / ++	++	+	+	+
4822	20	17	+	+	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+ / ++	++	-	+	+
4827	3	5	?	-	++	-	-	-	?	+	+	++	++	+	?	-	++	++
4826	17	?	?	-	-	-	-	-	+	?	?	+	++	?	-	-	+	++
4861	+	-	-	-	-	?	+++	++	++ / +++	+	+	-	++	-	?	-	+	+

Tablica 4.21. Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije. + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena.

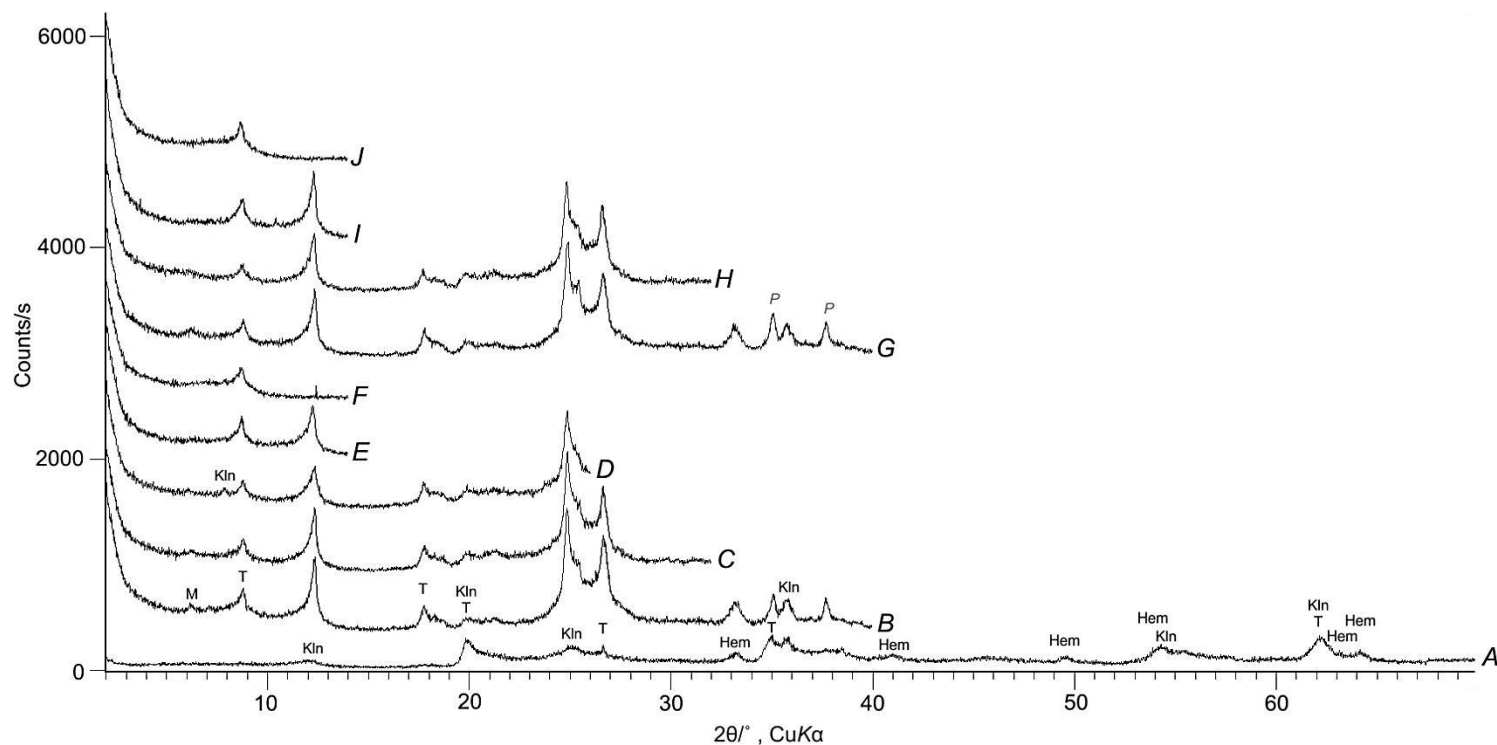
UZORAK	Kvarc	Plagioklas	K feldspat	Amfibol	Apatit	Gipsit	Bemit	Hematit	Getit	Minerali iz niza spinela	Tinčasti minerali	Kaolinit	14Å	Klorit	Klorit / Vermikulit	Mješavostojni minerali	Amorfna komponenta
4825	+	?	?	-	-	-	-	?	?	-	+++	+	++	++	-	+	+
4824	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	+	?	++/+++	-	+	+
4823	+	?	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	+	?	+++	-	+	+
4820	+	-	-	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+++	+	+	+	+
4821	+	?	-	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+++	+	+	+	+
4822	?	-	-	-	-	-	-	?	?	-	++	+	+++	+	-	+	+
4827	-	-	-	-	++	-	-	?	+	+	+++	++	?	-	-	++/+++	++
4826	?	-	-	-	-	-	-	+/++	-	-	+	+++	?	-	-	++	++
4861	-	-	-	-	-	++	++	++/+++	+	+	-	+/++	-	?	-	+	+



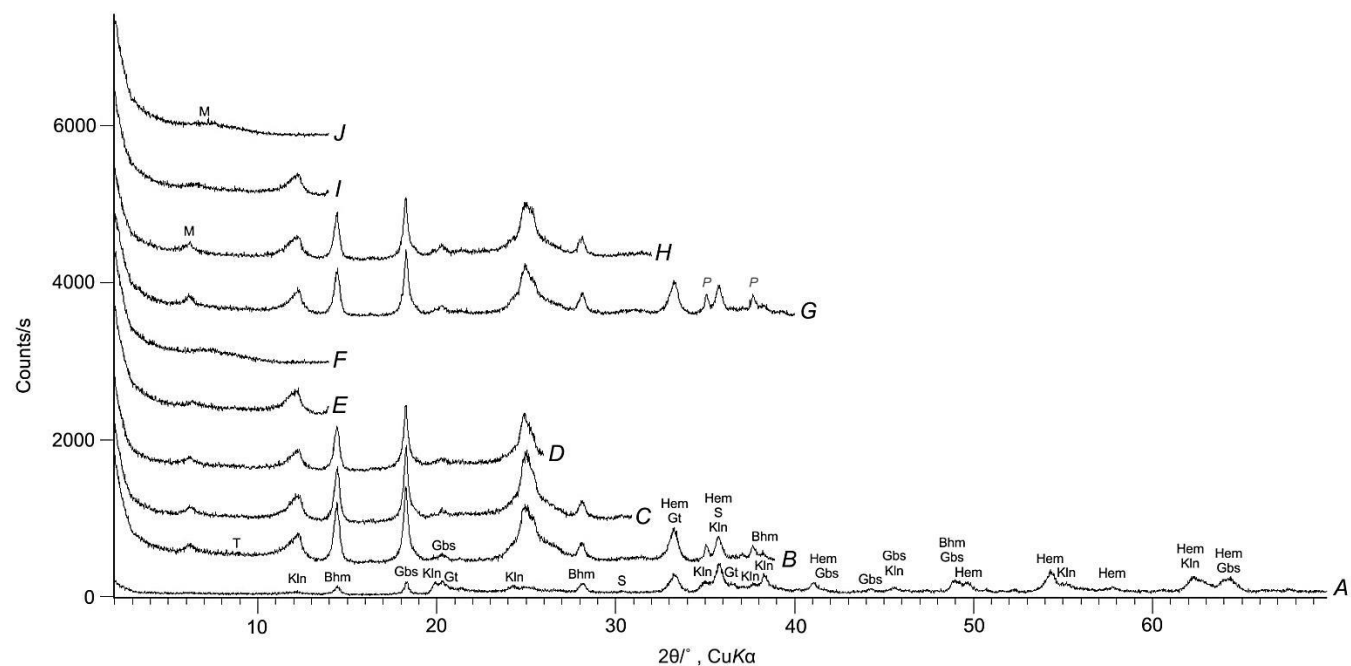
Slika 4.26. Difrakcijska slika netopivih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4822, 4826 i 4861. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K feldspat, Amp – amfibol, Ant – anatas, Gbs – gipsit, Bhm – bemit, Hem – hematit, Gt – getit, S – minerali iz niza spinela, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Chl – klorit.



Slika 4.27. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4822: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl₂, H - uzorak tretiran s MgCl₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentirani, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, Chl – klorit, P – pik pločice.



Slika 4.28. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4826: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl₂, H - uzorak tretiran s MgCl₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Hem – hematit, Gt – getit, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, M – miješanoslojni minerali, P – pik pločice.



Slika 4.29. Difrakcijska slika glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4861: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s KCl, C - uzorak tretiran s KCl saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s KCl saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s KCl žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s KCl žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s MgCl₂, H - uzorak tretiran s MgCl₂ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s MgCl₂ žaren na 550°C; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Gbs – gipsit, Bhm – bemit, Hem – hematit, Gt – getit, M – miješanoslojni minerali, T – tinjčasti minerali, Kln – kaolinit, P – pik pločice.

Uzorci su podijeljeni u tri skupine prema sličnosti mineralnog sastava.

U prvu skupinu se ubrajaju uzorak karbonatne podine, uzorci karbonatnih konkrecija te uzorak lesa. Uzorak 4827 ima 99 mas. % udio karbonata, od čega su sve kalciti. Od drugih minerala determinirani su: kvarc, plagioklas, hidroksil-apatit, getit, minerali iz niza spinela, tinjčasti minerali, kaolinit, drugi 14Å minerali te amorfnu komponenta. Važno je istaknuti da su navedene mineralne faze sa sigurnošću utvrđene u netopivom ostatku ovog uzorka (*Tablica 4.20.*). Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina su tinjčasti minerali i miješanoslojni minerali glina (illit/smektit), a kaolinit je znatno prisutan (*Tablica 4.21.*). Važno je istaknuti da u uzorku nisu utvrđeni klorit i miješanoslojni klorit/vermikulit. Uzorci 4823 i 4825 su karbonatne konkrecije unutar lesa. Kod tih uzoraka udio karbonata je iznad 50 mas. %, od čega je više kalcita nego dolomita. U ovim uzorcima uočeni su sljedeći minerali: kvarc, plagioklas, K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfnu komponenta. Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina su tinjčasti minerali i kloriti dok su kaolinit i miješanoslojni minerali glina prisutni u malom udjelu (*Tablica 4.21.*). U uzorku 4825 u znatnom udjelu prisutan je i 14 Å mineral. Temeljem provedenih analiza možemo zaključiti da se radi o smektitu ili, manje vjerojatno, vermilulitu. Uzorak 4824 je les s udjelom karbonata od 15 mas. % i još uvijek sadrži dolomit (11 mas. %). Od drugih minerala utvrđeni su i: K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfnu komponenta. Glinovita frakcija čestica sadrži iste mineralne faze (u istim udjelima) kao i uzorci karbonatnih konkrecija.

Druga skupina su uzorci crvenog paleotla (uzorci 4820, 4821 i 4822). Udio karbonata je do 20 mas. %, a vidljiv je trend povećanja udjela s dubinom (sekundarni karbonati). Kod uzoraka crvenog paleotla dolomit je utvrđen samo u Eb horizontu (5 mas. %). Udio kvarca pada s dubinom, a generalno ga prati i udio plagioklasa. Utvrđeni su i sljedeći minerali: K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfnu komponenta. Identifikacija željeznih i manganovih oksida i hidroksida u uzorcima crvenog paleotla, pomoću rendgenske difrakcije na prahu, je komplicirana zbog njihovih malih količina u uzorcima, prekrivanja linija s linijama sličnih minerala te loše kristaliziranosti nekih faza (*Durn et al., 2011*). U uzorcima paleotla vjerojatno ima hematita i getita što je zaključeno prema boji samih uzoraka i rezultatima analize DCB topivog željeza (*Tablica 4.11.*). Sva tri uzorka sadrže iste mineralne faze u frakciji čestica glina (*Tablica 4.21.*). Dominantna

mineralna faza u frakciji čestica glina je 14Å mineralna faza i to smektit (manje vjerojatno se radi o vermikulitu). Tinjčasti minerali prisutni su u znatnom udjelu dok su kaolinit, klorit i miješanoslojni minerali prisutni u malom udjelu. Interstratificirani klorit/vermikult utvrđen je u uzorcima 4820 i 4821 u malom udjelu dok u uzorku 4822 (Btb horizont) nije utvrđen.

U treću skupinu spadaju fosilne Terra Rosse (uzorci 4826 i 4861) koje imaju drugačiji mineralni sastav u odnosu na prethodno opisane uzorke. Ova dva uzorka se razlikuju prema boji, a i prema mineralnom sastavu. Udio karbonata im je oko 50%, od čega sve pada na kalcit. Od drugih minerala determinirani su: kvarc, hematit, getit, minerali iz skupine spinela, kaolinit, miješanoslojni minerali te amorfna komponenta. U uzorku 4861 su osim navedenih minerala uočeni i gipsit i bemit pa to litificirano paleotlo možemo smatrati boksitičnom glinom. Dominantna mineralna faza u frakciji čestica glina u uzorku fosilne Terra Rosse koja se nalazi u neposrednoj blizini profila BOK 1/14 (4826) kaolinit (*Tablica 4.21.*). Kao znatno zastupljene mineralne faze utvrđeni su hematit i miješanoslojni minerali glina. Tinjčasti minerali utvrđeni su u malom udjelu. Uzorak fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni kao mineralne faze prisutne u znatnom udjelu sadrži gipsit, bemit, hematit i kaolinit (*Tablica 4.21.*). U uzorku su s malim udjelom utvrđeni nepravilno interstratificirani miješanoslojni mineral glina i atipični klorit.

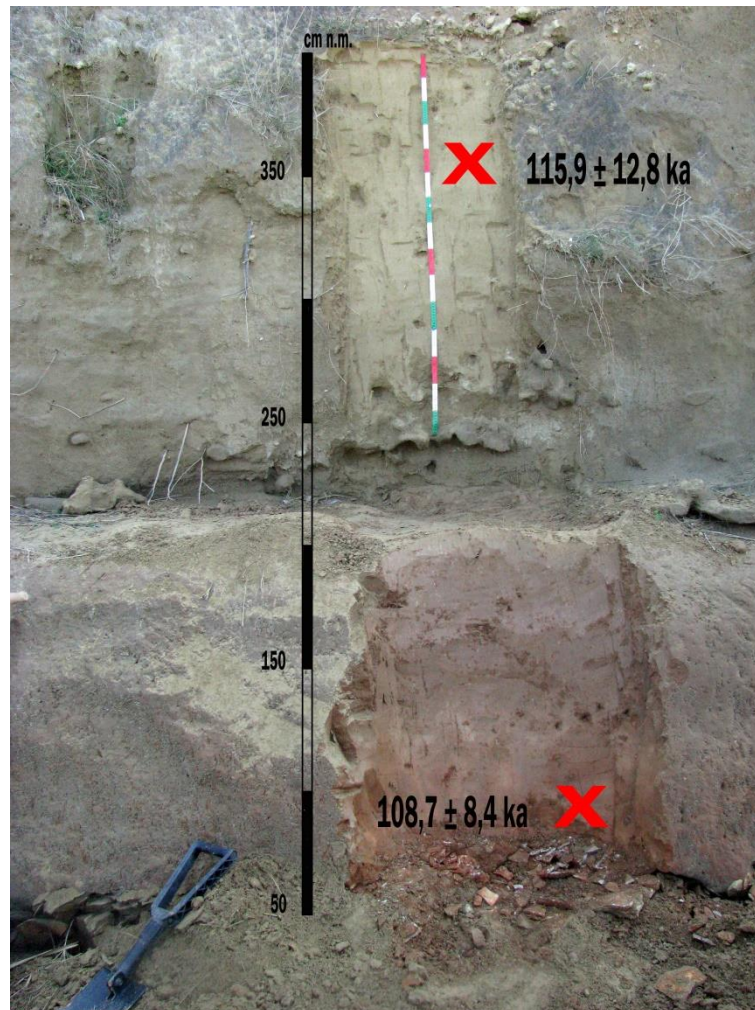
4.2.5. REZULTATI ANALIZE UZORAKA POMOĆU INFRACRVENO STIMULIRANE LUMINISCENCIJE (IRSL)

Rezultati analize uzoraka pomoću infracrveno stimulirane luminiscencije prikazani su u *Tablici 4.22.*

Tablica 4.22. Rezultati analize uzoraka pomoću IRSL i gamma-spektrometrije.

Labaratorijski broj uzorka	Terenska oznaka uzorka	Visina nad morem (m)	Dubina (cm)	Ekvivalentna doza De (Gy)	Godišnja doza (mGy/g)	Starost (tisuće godina)
3199	BOK1/14 S1	3,6	1240	469,10 ± 44,54	4,05 ± 0,23	115,9 ±12,8
3200	BOK 1/14 S2	1	1500	445,81 ± 24,59	4,10 ± 0,22	108,7 ± 8,4

Izračunata starost stratigrafski najstarijeg lesa iznosi $115,9 \pm 12,8$ tisuća godina, dok je dobivena starost crvenog paleotla koje se nalazi na gornjokrednoj podlozi i u neposrednoj podini najstarijeg datiranog lesa, $108,7 \pm 8,4$ tisuća godina (*Slika 4.30.*). To je ujedno i minimalna izračunata starost ovog paleotla. Naime, paleotla kao takva nisu pogodna za ovakvu analizu (zbog procesa pedogeneze koji uključuju i bioturbaciju tla, starost paleotla koja se dobiva vjerojatno je malo podcjenjena). Dakle dobivena starost paleotla zapravo predstavlja minimalnu starost, tlo je vjerojatno nastalo prije od dobivene starosti. Dobivena starost tla u doseg s greškama vrlo je bliska starosti lesa pa je možemo smatrati prihvatljivom. Sa sigurnošću možemo reći da je crveno paleotlo nastalo prije taloženja lesa te da je vrlo vjerojatno nastalo tijekom emijana, odnosno OIS 5e. Tlo je nastalo iz lesa starijeg od datiranog lesa (starost tog lesa je OIS 6 ili starija) te je tijekom pedogeneze izmijenjeno više puta. Do početka taloženja datiranog lesa, paleotlo je bilo bioturbirano i presijecano s korijenjem. Svakim tim procesom luminiscirajući signal je izbrisan te je počelo ponovno punjenje signala iz okolne radijacije. Imajući u vidu te probleme ipak se odlučilo da se paleotlo datira zbog mogućnosti dobivanja minimalne starosti.



Slika 4.30. Profil BOK 1/14 s naznačenim starostima za određeni uzorak. Crveni X označava mjesto izuzimanja uzorka, a ka označava tisuće godina.

5. DISKUSIJA

U diskusiji će pozornost biti posvećena crvenom paleotlu smještenom na krednim vapnencima (uzorci 4820, 4821 i 4822) i fosilnim Terra Rossama (uzorci 4826 i 4861).

Rezultati kemijske analize bitni su nam za paleotlo, jer pomoću njih možemo kvantificirati pedogenetske procese i intenzitete trošenja. Povećanje omjera Al/Si (*Slika 4.4.*, *Tablica 4.6.*) prema dnu profila (crveno paleotlo) ukazuje na porast udjela minerala glina u donjem dijelu profila. Navedeno je u skladu s rezultatima granulometrijske analize (*Tablica 4.16.*). U crvenom paleotlu omjer Ti/Al (*Slika 4.5.*, *Tablica 4.6.*) je relativno konstantan što ukazuje na isti matični supstrat. Kod uzorka 4826 vidljivo je blago povećanje ovog omjera, što ukazuje na veću količinu Ti u odnosu na Al. Navedeno može biti posljedica drugačijeg ishodišnog materijala (bogatijeg s Ti) ili je to rezultat intenzivnijeg trošenja što dovodi do usitnjavanja titanskih minerala (npr. rutil, ilmenit) i porasta udjela Ti u frakciji čestica silta i gline. Navedeno je utvrdio *Durn (1996)* u istarskim crvenicama. Uzorak 4861 ima sličnu vrijednost omjera kao i uzorci crvenog paleotla (0,0617).

Kod uzoraka crvenog paleotla se uočava povećanje DCB topivog Fe s dubinom i lagano smanjenje ukupnog udijela Fe s dubinom (posljedica porasta CaO), dok oksalat topivo Fe ima relativno stalne vrijednosti (*Slika 4.17.*, *Tablica 4.11.*). Povezano s time, omjer Fe_o/Fe_t je relativno konstantan, omjer Fe_o/Fe_d pada s dubinom, dok omjer Fe_d/Fe_t raste s dubinom (*Slika 4.18.*, *Tablica 4.11.*). Možemo zaključiti da se s dubinom povećava udio dobro kristaliziranih hematita i getita u uzorcima. Omjeri Mn_o/Mn_t i Mn_o/Mn_d padaju s dubinom, dok omjer Mn_d/Mn_t raste s dubinom (*Slika 4.19.*, *Tablica 4.12.*). Koncentracija Mn generalno prati koncentraciju Fe.

Najniže vrijednosti CEC-a utvrđene su u uzorcima lesa, karbonatnih konkrecija i karbonatne podloge. U crvenom paleotlu CEC raste s dubinom što jasno ukazuje na porast udjela glinovite frakcije. Navedeno ne prati i promjena u mineralnom sastavu (*Tablica 4.19.*, *4.20.* i *4.21.*) pa možemo zaključiti da je porast CEC-a od Eb do Btb horizonta crvenog paleotla (*Tablica 4.13.*) posljedica porasta udjela glinovite frakcije (a ne promjene u mineralnom sastavu glinovite frakcije. Udio izmjenjivog Na u crvenom paleotlu (4820 - 4822) pada s dubinom (*Slika 4.22.*, *Tablica 4.14.*) što ukazuje na njegovo izluživanje. Po dubni se nastavlja taj trend te uzorak 4826 ima manji udio izmjenjivog natrija, dok uzorak 4861 ima najmanji udio izmjenjivog natrija u odnosu na

ostala paleotla. Udio izmjenjivog kalija (*Slika 4.23.*, *Tablica 4.14.*) je u vrijednostima od 0,58-0,70 cmol+/kg u crvenom paleotlu, kod uzorka 4826 je povišen te iznosi 0,95 cmol+/kg, dok je kod uzorka 4861 između ovih vrijednosti i iznosi 0,71 cmol+/kg. Udio izmjenjivog kalcija kod crvenog paleotla (4820 - 4822) raste s dubinom (*Slika 4.24.*, *Tablica 4.15.*) što odgovara porastu udjela pedogenetskog kalcija. Magnezij (*Slika 4.25.*, *Tablica 4.15.*) se ponaša veoma slično kao i kalcij te se također pripisuje sekundarnim karbonatima. Uzorak 4826 ima veći udio izmjenjivog kalcija od crvenog paleotla i manji udio izmjenjivog magnezija u odnosu na paleotlo. Uzorak 4861 ima manji udio izmjenjivog kalcija i upola manji udio izmjenjivog magnezija u odnosu na crveno paleotlo.

Uzorci su podijeljeni u tri skupine prema sličnosti mineraloške analize. U prvu skupinu se ubrajaju uzorak karbonatne podine, uzorci karbonatnih kongregacija te uzorak lesa. Uzorak 4827 ima 99 mas. % udio karbonata, kvarc, plagioklas, hidroksil-apatit, getit, minerale iz niza spinela, tinjčaste minerale, kaolinit, druge 14Å minerale te amorfnu komponentu (*Tablica 4.20.*). U frakciji čestica glina dominantne mineralne faze su tinjčasti minerali i miješanoslojni minerali glina (illit/smektit), a kaolinit je znatno prisutan (*Tablica 4.21.*). U uzorku nisu utvrđeni klorit i miješanoslojni klorit/vermikulit. Uzorci 4823 i 4825 su karbonatne kongregacije unutar lesa sa udjelom karbonata iznad 50 mas. %. U ovim uzorcima uočeni su i sljedeći minerali: kvarc, plagioklas, K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfna komponenta. U frakciji čestica glina dominantne mineralne faze su tinjčasti minerali i kloriti, dok su kaolinit i miješanoslojni minerali glina prisutni u malom udjelu (*Tablica 4.21.*). U uzorku 4825 znatno je prisutan i 14 Å mineral (najvjerojatnije smektit, a manje vjerojatno vermikulit). Uzorak 4824 je les s udjelom karbonata od 15 mas. % i sadrži dolomit (11 mas. %). Od drugih minerala utvrđeni su i: K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfna komponenta. Glinovita frakcija čestica ovog uzorka sadrži iste mineralne faze kao i uzorci 4823 i 4825. Druga skupina (*Slika 4.27.*) su uzorci crvenog paleotla (uzorci 4820, 4821 i 4822). Udio karbonata je do 20 mas. %, a vidljiv je trend povećanja udjela s dubinom (sekundarni karbonati). Kod uzoraka crvenog paleotla dolomit je utvrđen samo u Eb horizontu (5 mas. %). Udio kvarca pada s dubinom, a generalno ga prati i udio plagioklasa. Utvrđeni su i sljedeći minerali: K-feldspat, amfibol, tinjčasti minerali, kaolinit, klorit, drugi 14Å minerali, miješanoslojni minerali te amorfna komponenta. U uzorcima paleotla vjerojatno ima hematita i getita

što je zaključeno prema boji samih uzoraka i rezultatima analize DCB topivog željeza (*Tablica 4.11.*). Mineralni sastav glinovite frakcije čestica jednak je u sva tri uzorka (*Tablica 4.21.*). Dominantna mineralna faza u frakciji čestica glina je 14Å mineralna faza i to smektit (manje vjerojatno se radi o vermikulitu). Tinjčasti minerali prisutni su u znatnom udjelu dok su kaolinit, klorit i miješanoslojni minerali prisutni u malom udjelu. Interstratificirani klorit/vermikult utvrđen je u uzorcima 4820 i 4821 u malom udjelu dok u uzorku 4822 (Btb horizont) nije utvrđen. U treću skupinu (*Slika 4.28.* i *4.29.*) spadaju fosilne Terra Rosse (uzorci 4826 i 4861). Ova dva uzorka se razlikuju prema boji i mineralnom sastavu. Udio karbonata im je oko 50%. Od drugih minerala determinirani su: kvarc, hematit, getit, minerali iz skupine spinela, kaolinit, miješanoslojni minerali te amorfnu komponenta. U uzorku 4861 su osim navedenih minerala uočeni i gibsit i bemit pa to litificirano paleotlo možemo smatrati boksitičnom glinom. U frakciji čestica glina u uzorku fosilne Terra Rosse koja se nalazi u neposrednoj blizini profila BOK 1/14 (4826) dominantna mineralna faza je kaolinit (*Tablica 4.21.*). Kao znatno zastupljene mineralne faze utvrđeni su hematit i miješanoslojni minerali glina. Tinjčasti minerali utvrđeni su u malom udjelu. Uzorak fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni kao mineralne faze prisutne u znatnom udjelu sadrži gibsit, bemit, hematit i kaolinit (*Tablica 4.21.*). U uzorku su s malim udjelom utvrđeni nepravilno interstratificirani miješanoslojni mineral glina i atipični klorit.

Rezultati pedoloških istraživanja pokazali su da je crveno paleotlo na vapnenačkoj podlozi izgrađeno od tri horizonta i to: Eb, EbBtb i Btb (*Slika 4.1.*). Prepoznati su zatrpni eluvijalni horizont (E), prijelazni E/Bt horizont i iluvijalni horizont bogat glinom (Bt). Obzirom da nismo uočili A horizont, pretpostavljamo da je paleotlo bilo izloženo eroziji prije nego što je na njega nanešen les. Potvrda tome da se radi o jednom tlu sa nekoliko horizonata je i omjer Ti/Al (*Slika 4.5.*, *Tablica 4.6.*) koji se gotovo nimalo ne razlikuje za uzorke paleotla te ukazuje na isti izvorišni materijal. B horizont je najbogatiji mineralima glina te oksidima i hidroksidima željeza i mangana (*Slika 4.13.* i *4.14.*, *Tablica 4.11.* i *4.12.*). Povećanje vrijednosti CEC-a s dubinom kod tih paleotala, mineraloška analiza uzoraka, povećanje koncentracije željezovih i manganovih oksida i hidroksida te povećanje omjera Al/Si (ukazuje na povećanje minerala glina) s dubinom potvrđuju taj zaključak. S obzirom na rezultate provedenih terenskih i laboratorijskih istraživanja može se zaključiti da crveno paleotlo spada u grupu Luvisola (prema *WRB, 2006*). Paleotlo je prema granulometriji označeno kao praškasta ilovača koja prema Bt horizontu prelazi u praškasto glinovitu ilovaču što

također odgovara povećanju udjela minerala glina u Bt horizontu. Retencijski kapacitet za vodu je ocijenjen osrednjim za cijelo paleotlo, a kapacitet za zrak je mali do vrlo mali. Paleotlo je ocijenjeno kao porozno do malo porozno, alkalično, slabo do srednje karbonatno te vrlo slabo do slabo humozno.

Fosilne Terra Rosse (uzorci 4826 i 4861) vjerojatno predstavljaju ostatke tla koja su postojala na krednim vapnencima prije nego što je došlo do taloženja lesa. Ta tla su bila erodirana i snažana u pukotine i kaverne trošnih vapnenaca gdje su naknadno litificirana. Uzorak fosilne Terra Rosse uzet u blizini profila BOK 1/14 (4826) je crvenkaste boje, kompaktan i predstavlja matriks karbonatne breče u paleookršanim gornjokrednim vapnencima. Postanak ove fosilne Terra Rosse ne možemo sa sigurnošću objasniti. Ako promatramo sastav frakcije čestice gline (*Tablica 4.21.*), ova fosilna Terra Rossa mogla je nastati trošenjem podinskog vapnenca jer ima vrlo sličan mineralni sastav. Naime, i fosila Terra Rossa i netopivi ostatak vapnenca sadrže kaolinit, tinjčaste minerale i mješanoslojne minerale glina. Razlika je u njihovim udjelima pa je udio kaolinita u fosilnoj Terra Rossi viši a udjeli tinjčastih minerala i mješanoslojnog minerala su niži u odnosu na netopivi ostatak vapnenca. Fosilna Terra Rossa iz uvale Tijesni (4861), u odnosu na fosilnu Terra Rossu u blizini profila BOK 1/14, sadrži gipsit i bemit i ne sadrži tinjčaste minerale. S obzirom na navedeni mineralni sastav (kaolinit, oksidi i hidrokoksidi željeza i aluminijski) uzorak fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni može se nazvati boksitična glina te se prema *WRB (2006)* može klasificirati kao Ferralsol.

Istraživanja pomoću infracrveno stimulirane luminiscencije upućuju da je crveno paleotlo tipa Luvisola (građa profila: Eb, EbBtb i Btb) nastalo tijekom emijana (OIS 5e). Sa sigurnošću možemo tvrditi da je crveno paleotlo nastalo iz lesa koji je na karbonatnu podlogu nanesen tijekom OIS 6 ili ranije. Prvi rezultati paleomagnetnih mjerenja koja su provedena na uzorcima fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni (istraživanje u tijeku) ukazuju da je navedeno fosilno tlo puno starije od crvenog paleotla na krednim vapnencima. Dobivene srednje vrijednosti deklinacije i inklinacije upućuju da je paleotlo moglo nastati tijekom gornje krede ili u paleogenu. Ove rezultate za sada treba uzeti s oprezom ali jasno ukazuju da je to paleotlo bitno starije u odnosu na crveno paleotlo. Mineralni sastav i kemizam navedenog paleotla jasno ukazuje da je ono nastalo u uvjetima tropske klime.

6. ZAKLJUČAK

Les-paleotlo sekvencije su odlična arhiva za paleookolišne promjene te se pomoću njih mogu dobiti podaci o pedološkim procesima, intenzitetima trošenja, klimi, klimatskim promjenama u okolišu itd. Svrha ovog rada je detaljno istraživanje crvenog paleotla (uzorci 4820 - 4822) na vapnenačkoj podlozi u neposrednoj podlozi lesa te fosilne Terra Rosse, litificiranog paleotla koje se nalazi u pukotinama gornjokrednog vapnenca (uzorak 4861), odnosno kao matriks vapnenačke breče (uzorak 4826). Cilj rada je utvrđivanje razlike u mineralnom i kemijskom sastavu tih paleotla te pedogenetskih procesa koji su uvjetovali njihov nastanak.

Četri glavna zaključka su proizašla iz ovog rada.

(1) Detaljna mineraloška istraživanja jasno su pokazala bitnu razliku u mineralnom sastavu između lesa, crvenog paleotla na vapnenačkoj podlozi i fosilnih Terra Rossa. To se prvenstveno odnosi na glinovitu frakciju. U lesu su dominantne mineralne faze tinjčasti minerali i kloriti, dok su kaolinit i miješanoslojni minerali glina prisutni u malom udjelu (*Tablica 4.21.*). Dominantna mineralna faza u crvenom paleotlu je 14Å mineralna faza i to smektit (manje vjerojatno se radi o vermikulitu). Tinjčasti minerali prisutni su u znatnom udjelu dok su kaolinit, klorit i miješanoslojni minerali prisutni u malom udjelu. U fosilnoj Terra Rossi koja se nalazi u neposrednoj blizini profila BOK 1/14 dominantna mineralna faza je kaolinit. Kao znatno zastupljene mineralne faze utvrđeni su hematit i miješanoslojni minerali glina. Tinjčasti minerali utvrđeni su u malom udjelu. Uzorak fosilne Terra Rosse iz uvale Tijesni kao mineralne faze prisutne u znatnom udjelu sadrži gipsit, bemit, hematit i kaolinit (*Tablica 4.21.*).

(2) Prema *Mikulčić Pavlaković et al., 2011* i *Wacha et al., 2011* crveno paleotlo koje se nalazi na vapnenačkoj podlozi i neposredno u podini lesa, smatrano je dvostrukim crvenim paleotlom. Prema paleopedološkim istraživanjima dokazano je da se ne radi o dvostrukom crvenom paleotlu već o crvenom paleotlu tipa Luvisola (prema *WRB, 2006*) s razvijenim horizontima Eb, EbBtb i Btb (*Slika 4.1.*).

(3) Fosilne Terra Rosse (odnosno litificirana paleotla) su nastale u bitno različitim uvjetima. Uzorak 4826 je bogatiji kaolinitom te se zaključuje da je ova Terra Rossa nastala u toplijim, humidnijim uvjetima. Uzorak 4861 je bogat aluminijskim oksidima i hidroksidima, iz čega proizlazi da je ova Terra Rossa, tipa Ferralsol (prema *WRB, 2006*), nastala u (sub)tropskoj klimi.

(4) Dosadašnjim istraživanjima utvrđena je starost lesa na otoku Susku od $18,1 \pm 1,4$ tisuća godina pa do $98,3 \pm 7,3$ tisuća godina, odnosno OIS 2 – OIS 5e (Wacha, 2001). Istraživanjima u sklopu ovog rada određena je starost stratigrafski najstarijeg postojećeg lesa na otoku Susku od $115,9 \pm 12,8$ tisuća godina. Starost crvenog paleotla iznosi $108,7 \pm 8,4$ tisuća godina te je to zapravo minimalna starost zbog bioturbacija i pedogenetskih procesa koji su se odvijali u tlu. Crveno paleotlo tipa Luvisola (građa profila: Eb, EbBtb i Btb) vrlo vjerojatno je nastalo tijekom emijana (OIS 5e). Može se zaključiti da je na otoku Susku postojao i stariji les (OIS 6 ili starije) iz kojeg je nastalo ovo crveno paleotlo. Fosilna Terra Rossa iz uvale Tijesni je vjerojatno (prema paleomagnetnim rezultatima, istraživanje u tijeku) puno starija od crvenog paleotla na vapnenačkoj podlozi.

7. POPIS LITERATURE

- AUCLAIR, M., LAMOTHE, M. & HUOT, S. (2003): Measurement of anomalous fading for feldspar IRSL using SAR. – *Radiation Measurements*, 37: 487-492
- BOGNAR, A., KLEIN, V., TONČIĆ-GREGL, R., ŠERCELJ, A., MAGDALENIĆ, Z. & CULIBERG, M. (1983): Kvartarne naslage otoka Suska i Baške na otoku Krku i njihovo geomorfološko značenje u tumačenju morfološke evolucije kvarnerskog prostora. – *Geografski glasnik* 45: 7 – 32.
- BOGNAR, A., SCHWEITZER, F. & SZÖÖR, G. (2003): Susak – environmental reconstruction of a loess island in the Adriatic. – Budapest (Geographical Research Institute, Hungarian Academy of Sciences); 141p.
- BORCHARDT, G. (1989): Smectites. – In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds.), *Soil Science Society of America*, pp. 675-727. Madison, Wisconsin U.S.A.
- BUEDEL, J. (1977): *Climatic Geomorphology*. - Princetown University Press - Princetown; 320p.
- CREMASCHI, M. (1990): Stratigraphy and paleoenvironmental significance of the loess deposits on Susak island (Dalmatian archipelago). – *Quaternary International*, vol. 5: 97-106.
- CUKROV, N. (2011): Mineraloške i površinsko fizikalno kemijske značajke tala razvijenih na karbonatnoj podlozi: crvenica i vapnenačko dolomitna crnica. – Diplomski rad, Rudarko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb; 85p.
- DARMODY, R.G., THORN C.E. & ALLEN, C.E. (2005): Chemical weather and boulder mantles, Kärkevage, Swedish Lapland. – *Geomorphology* 67, 159-170.
- DIXON, J.B. (1989): Kaolin and serpentine group minerals. – In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, 2nd Ed. Soil Science Society of America Book Series, vol. 1, pp. 467-526.
- DULLER, G.A.T. (2008): *Luminescence Dating; guidelines on using luminescence dating in archaeology*. Swindon; English Heritage, 43p.

- DURN, G. (1996): Origin, composition and genesis of Terra Rossa in Istria. – Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, 204p.
- DURN, G. (2003): Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. – *Geologia Croatica* 56/1: 83-100.
- DURN, G., OTTNER, F. & SOLVENEĆ, D. (1999): Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. – Elsevier, *Geoderma* 91: 125-150.
- DURN, G., SLOVENEĆ, D. & ČOVIĆ, M. (2001): Distribution of Iron and Manganese in Terra Rossa from Istria and its Genetic Implications. – *Geologica Croatica*, 54/1: 27-36.
- FUČEK, L., MATIČEC, D., VLAHOVIĆ, I., OŠTRIĆ, N., PRTOĽJAN, B., KORBAR, T., HUSINEĆ, A. & PALENIK, D. (2014): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske mjerila 1:50 000 – list Cres 4. Zagreb: Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju. Karta.
- HUNTLEY, D.J. & LAMOTHE, M. (2001): Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars, and the measurement and correction for it in optical dating. – *Canadian Journal of Earth Sciences* 38, 1093 – 1106.
- MAMUŽIĆ, P. (1965): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Lošinj L 33-155. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- McKENZIE, R.M. (1989): Manganese oxides and hidroxides.- In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.): *Minerals in Soil Environments*. – Soil Sci. Soc. Am., Madison, 439-465
- MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., CRNJAKOVIĆ, M., TIBLJAŠ, D., ŠOUFEK, M., WACHA, L., FRECHEN, M. & LACKOVIĆ, D. (2011): Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island Of Susak (Northern Adriatic, Croatia). – *Quaternary International*, 234/ 1-2: 32-49.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994): Macbeth Division of Kollmorgem Instruments Corporation, New Windsor
- NESBIT, H.W. & YOUNG, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. – *Nature* 299, 715-717.

- RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S. & TADEJ, N. (2014): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia. – *Catena* 113, 138-149.
- RUXTON, B.P. (1968): Measures of the degree of chemical weathering of rocks. - *Journal of Geology* 76, 518-527
- SCHWERTMANN, U. (1991): Solubility and dissolution of iron oxides. - *Plant Soil.*, 130: 1-25.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. (1989): Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.): *Minerals in Soil Environments*. 2nd ed. – Soil Sci. Soc. Am. Book Series, 379-438
- SHELDON, N.D. & TABOR, N.J. (2009): Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. – Elsevier, In press, p.52
- SLOVENEK, D. (2011): *Opća mineralogija*. – Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu - Zagreb; 350p
- VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. & MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics. – *Paleogeography, Paleoclimatology, paleoarcheology* 220: 333-360.
- WACHA, L. & FRECHEN, M. (2011): The geochronology of the „Gorjanović loess section“ in Vukovar, Croatia. – *Quaternary International* 240(1): 87-99.
- WACHA, L., MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., FRECHEN M., CRNJAKOVIĆ, M. (2011): The Loess Chronology of the Island of Susak, Croatia. – *E&G Quaternary Science Journal*, 60: 153-169.
- ZHANG, G.-L., PAN, J.-H., HUANG, C.-M. & GONG, Z.-T. (2007): Geochemical features of a soil chronosequence developed on basalt in Hainan Island, China. – *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 24, 261-269
- IUSS Working Group WRB, (2006): World reference base for soil resources 2006. - *World Soil Resources Reports*. 103. FAO, Rome.

Odjel za fiziku Sveučilišta Josip Jurj Strossmayer u Osijeku

http://www.fizika.unios.hr/afs/wp-content/uploads/sites/79/2014/10/5_Atomic_Absorption_Spectroscopy.pdf

Pristupljeno u srpnju 2015.

Početna stranica Hrvatske

<http://www.hr/hrvatska/geografija/jadran/obala-i-otoci>

Pristupljeno u srpnju 2015.

Google karte

<https://www.google.hr/maps>

Pristupljeno u srpnju 2015.