

Mineraloška obilježja glinovitih naslaga na području Grba u okolici grada Nina

Beluhan, Marta

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:199727>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Marta Beluhan

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA GLINOVITIH
NASLAGA NA PODRUČJU GRBA U OKOLICI
GRADA NINA**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

Marta Beluhan

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA GLINOVITIH
NASLAGA NA PODRUČJU GRBA U OKOLICI
GRADA NINA**

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistar/magistra geologije

Mentor:
Prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Zagreb, 2021.

Zahvale

Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću, na neizmjernoj pomoći, savjetima, susretljivosti i strpljenju tijekom svih zajedničkih godina rada.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Andrei Čobić, doc. dr. sc. Zorici Petrinec i Zvonki Gverić, mag. geol., na beskrajnoj pomoći i razumijevanju tijekom cijelog mog studiranja.

Zahvaljujem dipl. ing. Štefici Kampać na pomoći prilikom laboratorijskih analiza.

Zahvaljujem svojim prijateljima i obitelji na podršci i svim lijepim uspomenama.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKA OBILJEŽJA GLINOVITIH NASLAGA NA PODRUČJU GRBA U OKOLICI GRADA NINA

Marta Beluhan

Rad je izrađen u: Mineraloško – petrografski zavod, Geološki odsjek
Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Sažetak: Ovaj rad se bavi analizom pleistocenskih glinovitih naslaga na području Grba u okolici grada Nina. Uzorci su prikupljeni iz tri bušotine te su provedene mineraloške analize sedimenta. Kvalitativnom rendgenskom analizom neorijentiranih preparata dobiven je cjelokupni sastav uzoraka. Snimljeni rendgenogrami su prikazali prisutnost kvarca, kalcita i minerala glina. Kalcimetrijom je određen udio karbonatne komponente svakog uzorka. Za potrebe izrade orijentiranih preparata za kvalitativnu rendgensku difrakcijsku analizu uklonjeni su karbonati i organska tvar. Snimanjem orijentiranih uzoraka identificirani su minerali glina na temelju njihovih karakterističnih bazalnih maksimuma. Minerali glina koji se pojavljuju su smektit/smektit-klorit, illit, kaolinit, te ponegdje vermikulit i miješanoslojne gline. Dio uzoraka pročišćenih od karbonata i organske tvari je korišten i za određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC). Ova metoda se provodila upotrebom bakrovog etilendiaminskog kompleksa.

Ključne riječi: minerali glina, karbonati, organska tvar, kalcimetrija, rendgenska difrakcija, CEC

Rad sadrži: 70+LXXII stranica, 55 slike, 31 tablicu, 18 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: Prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Nenad Tomašić

Doc.dr.sc. Andrea Čobić

Doc.dr.sc. Maja Martinuš

Datum završnog ispita: 28. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduate Thesis

MINERALOGICAL PROPERTIES OF CLAY SEDIMENTS NEAR GRBE IN THE VICINITY OF NIN

Marta Beluhan

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrology, Department of Geology
Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 95, 10000 Zagreb

Abstract: The aim of this Master's thesis was to analyse Pleistocene clay sediments near Grbe in the vicinity of Nin. Samples were collected from three drill holes and mineralogical analysis was performed. By qualitative X-ray diffraction (XRD) analysis of unoriented samples, overall composition of the samples was obtained. XRD analysis of the unoriented samples showed the presence of quartz, calcite, and clay minerals. Calcimetry determined the amount of carbonate component in each sample. For the purpose of making oriented mounts for the qualitative XRD analysis of clay fraction, carbonates and organic matter were removed. Clay minerals were identified based on their characteristic basal reflections. The clay minerals occurring in the samples are smectite / smectite-chlorite, illite, kaolinite, and in some cases vermiculite and mixed-layered clays. A portion of the sample after removal of carbonates and organic matter was used to determine cation exchange capacity (CEC). This method was performed using a copper ethylenediamine complex.

Keywords: clay minerals, carbonates, organic matter, calcimetry, X-ray diffraction, CEC

Thesis contains: 70+LXXII pages, 55 figures, 31 tables, 18 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: PhD. Nenad Tomašić, full professor

Reviewers: PhD. Nenad Tomašić, full professor

PhD. Andrea Čobić, assistant professor

PhD. Maja Martinuš, assistant professor

Date of the final exam: September 28, 2021

Sadržaj

1.	Uvod	1
2.	Geografski smještaj i geološka građa istraživnog područja	2
3.	Gline	7
3.1.	Definicija glina i minerala glina	7
3.2.	Struktura minerala glina	7
3.3.	Podjela minerala glina	8
3.3.1.	Grupa kaolina – serpentina	8
3.3.2.	Grupa talka - pirofilita	9
3.3.3.	Grupa tinjaca.....	9
3.3.4.	Grupa smektita.....	10
3.3.5.	Grupa klorita.....	11
3.3.6.	Miješanoslojne gline.....	11
4.	Materijali i metode istraživanja	12
4.1.	Uzorkovanje.....	12
4.2.	Priprema uzoraka.....	18
4.3.	Određivanje sadržaja karbonata	19
4.4.	Izdvajanje glinovite frakcije	21
4.5.	Određivanje kapaciteta izmjene kationa.....	23
4.6.	Metoda rendgenske difrakcije	27
4.6.1.	Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju	27
4.6.2.	Izrada neorijentiranih preparata.....	28
4.6.3.	Izrada orijentiranih preparata.....	29
5.	Rezultati	30
5.1.	Rezultati kalcimetrije.....	30

5.2.	Određivanje boje uzoraka.....	33
5.3.	Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC).....	34
5.4.	Rezultati rendgenske difrakcijske analize	37
5.4.1.	Rezultati kvalitativne rendgenske analize na neorijentiranim uzorcima (cjelokupni uzorak).....	37
5.4.2.	Rezultati rendgenske analize orijentiranih uzoraka.....	41
6.	Rasprava	65
7.	Zaključci	70
8.	Literatura	LXXI

1. Uvod

Glina je prirodni materijal izgrađen prvenstveno od sitnozrnastih minerala koji uz dodatak odgovarajuće količine vode postaju plastični, a sušenjem ili žarenjem kruti. Minerali koji uzrokuju takvo ponašanje glina su najčešće filosilikati, hidratizirani silikati aluminijske, ali postoje i drugi minerali koji mogu uvjetovati takva svojstva materijala, a sadrže i željezo, magnezij, zemnoalkalijske i alkalijske metale. Kompaktnost gline je veća, što je manji postotak vode u njoj (Gelo, 2020).

Da bi neki sediment bio glina, mora imati veličinu čestica manju od 0,04 mm i mora sadržavati barem jedan ili dva minerala gline koji čine bitnu komponentu sedimenta. Važno je i svojstvo plastičnosti te sposobnost izmjene kationa.

Gline imaju široku primjenu i korištene su od samih početaka civilizacije. Prvotno se koristila kao vezivo i materijal za izradu posuđa pa su lončarstvo i kiparstvo neka od prvih zanimanja u kojima se koristila glina. Danas se najviše koristi u građevinarstvu pri izradi opeka, crijeva i glinenih cijevi. Glina se još koristi i u papirnoj industriji, industriji guma, metalurgiji, keramičkoj industriji, kao aditiv u hrani i kozmetici te sve više primjenu nalazi i u ekologiji.

Ovaj rad će se baviti analizom mineralnih obilježja glinovitih naslaga na području Grba u okolici grada Nina. Uzorci su analizirani i obrađeni u skladu s metodama koje su bile prikladne sastavu materijala. Korištene su metode odstranjivanja karbonatne i organske komponente kako bi se mogla provesti analiza minerala glina bez primjesa.

Cilj ovog rada je bio utvrditi cjelokupni mineralni sastav prikupljenih uzoraka naslaga glina te sastav izdvojene glinovite frakcije, zatim udio karbonatne komponente te adsorpcijska svojstva (kapacitet kationske izmjene), a kako bi se dobila cjelokupna slika kvartarnog sedimenta istaloženog na području Grba u okolici grada Nina.

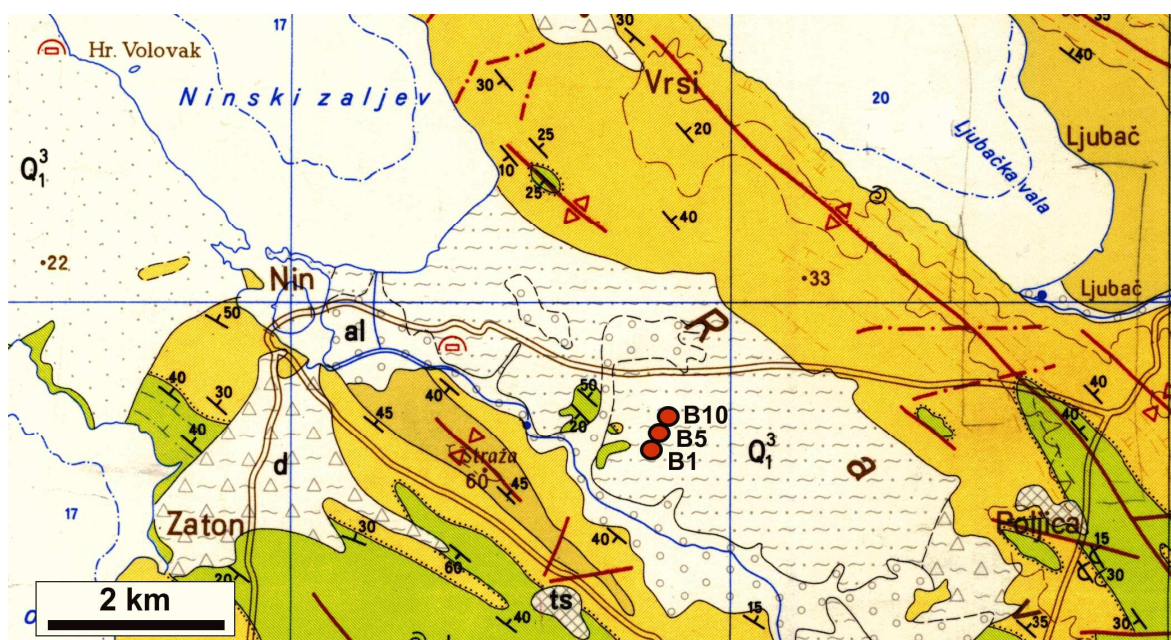
2. Geografski smještaj i geološka građa istraživanog područja

Istraživano područje nalazi se na prostoru Zadarske županije u Ravnim Kotarima, otprilike pet kilometara jugoistočno od grada Nina (Slika 1).



Slika 1. Isječak topografske karte istraživanog područja Grba, okolica Nina, preuzet s topografske karte 1:25000 (izvor: Geoportal Državne geodetske uprave, geoportal.dgu.hr).

Na topografskoj karti područje na kojem je provedeno istražno bušenje naziva se Rašenovac. Najbliža naseljena mjesta su Poljice (oko četiri kilometra) sa jugoistočne strane i Ninski stanovi (oko dva kilometra) sa zapada.



Slika 2. Isječak OGK Republike Hrvatske 1:100 000, list Zadar s označenim položajima istražnih bušotina (Majcen i sur., 1963-1969).

Slika 2 prikazuje položaj istražnih bušotina na OGK Republike Hrvatske 1:100 000, list Zadar. Bušotine se nalaze u pleistocenskim naslagama (Q_1^3) koje su okružene s antiklinalnom strukturom eocenskih foraminiferskih vapnenaca ($E_{1,2}$) sa sjeveroistočne i istočne strane, dok se sa zapadne i jugozapadne strane nalaze također foraminiferski vapnenci zajedno s nešto mlađim pješčenjacima, laporima i šljuncima (E_{2+3}) u jezgri sinklinale s nekoliko rasjeda nerazjašnjenih karaktera. Uz mlađe, paleogenske i kvartarne naslage nalaze se stariji kredni debelo uslojeni vapnenci (K_2^3) (Majcen i Korolija, 1973).

Kredne naslage na ovom području izgrađuju senonski rudistni vapnenci. Na području Ravnih Kotara može se pratiti kontinuirani razvoj od konijaka do santon-kampana koji se nastavlja na naslage turona, odnosno turon-senona. Javljaju se sivosmeđi, debelo uslojeni, rudistni vapnenci s debljinom slojeva između 20 i 120 centimetara. Školjkastog su loma, gusti, zrnasti i kompaktni te se ponegdje cijepaju u pločice. Stratigrafska pripadnost je utvrđena pronalascima provodnih, rudistnih fosila, međutim, unatoč velikom broju i učestalosti rudista, podjela senona na potkatove se nije mogla izvršiti zbog značajne izmiješanosti vrsta iz pojedinih potkatova, najviše u najstarijem dijelu. Ova, inače monotona serija bez značajnih litoloških promjena, posljedica je sedimentacijskih uvjeta koji su se odrazili na sastav i učestalost makrofaune. Vapnenci su taloženi u mirnim, priobalnim do epikontinentskim sredinama.

Foraminiferski vapnenci (E_{1,2}) predstavljaju zajednički termin koji obuhvaća miliolidne, alveolinske, numulitne i diskociklinske vapnence srednjeg eocena. Transgresivno leže na gornjokrednim, senonskim vapnencima dok se mogu javljati i kontinuirano na „Liburnijskim“ naslagama. Podjela na miliolidne, alveolinske, numulitne ili diskociklinske vapnence ponekad se ne može jednoznačno odrediti budući da dolazi do miješanja foraminiferskih jedinki u pružanju naslaga. Među miliolidnim vapnencima mogu se naći pojedini numuliti, alveoline su prisutne u svim horizontima dok se pojedine vrste miliolida javljaju i u mlađim naslagama neogena. Petrografski ovi vapnenci se mogu odrediti kao detritični kalcilutiti, kalkareniti i biokalkareniti. Školjkastog su loma sa žuto-bijelom do svijetlosivom bojom. Dobro su uslojeni što se ponegdje teže može razaznati zbog utjecaja trošenja. Debljina naslaga iznosi oko 330 metara.

Najstariji član predstavljaju miliolidni vapnenci koji superpozicijski naliježu na „Liburnijske“ naslage, međutim vrlo često u njihovoj podini dolaze gornjokredni vapnenci senona. Tijekom mlađeg paleocena i starijeg eocena na prostoru nekadašnje Jadransko-Dinaridske karbonatne platforme dolazi do potpune transgresije te se tijekom eocena taloženje odvijalo uz mjestimične izmjene okopnjavanja i produbljivanja taložnog okoliša. Napredovanjem transgresije tijekom starijeg eocena potpuno se poplavljuje prostor bivše Jadransko-Dinaridske karbonatne platforme i započinje taloženje foraminiferskih vapnenaca. Miliolidni vapnenci taloženi su u zasićenim, hiperslanim, platformnim okolišima (ili okoliši toplog mora). Na širem zadarskom prostoru, dakle na prostoru područja istraživanja, ovi su vapnenci mlađi nego oni u Istri i sjevernijim dijelovima Vanjskih Dinarida, ali isto tako i stariji od miliolidnih vapnenaca na jugu pošto je transgresija napredovala sa sjeverozapada i prvo zahvatila upravo najsjevernije dijelove. Od fosilnih jedinki miliolida javljaju se vrste *Litunoella roberti*, *L. liburnica*, *Coskinolina liburnica*, *Orbitolites douvillei* i druge.

Daljnijim napredovanjem transgresije, otvaranjem taložnog prostora u smislu veće uzburkanosti i bolje komunikacije morskim strujanjima s okolinom, mijenjaju se taložni uvjeti na prostoru nekadašnje Jadransko-Dinaridske karbonatne platforme i dolazi do sedimentacije alveolinskih vapnenaca s vrstama: *Alveolina oblonga*, *A. schwageri*, *A. canavarii* i prisutnim numulitima *Nummulites globulus* te miliolidima *Litunoella roberti*. Kao i kod miliolidnih vapnenaca starost alveolinskih vapnenaca raste od sjevera ka jugu.

Postupnom, tektonski uvjetovanom, diferencijacijom taložnih okoliša na mjestima više energije vode dolazi do sedimentacije numulitnih vapnenaca s prisutnim vrstama *Nummulites atacius*, *N. millicaput*, *Assilina spire*, *Alveolina frumentiformis* i krupnim *Orbitolites complantus*. Naslage su taložene u starijem dijelu srednjeg eocena u epikontinentskim taložnim okolišima koji predstavljaju trend produbljivanja u usporedbi s alveolinskim i miliolidnim vapnencima. Uz foraminifere mogu se naći i oštrige s krupnim ljušturama, ježinci i ostala plitkovodna fauna višeenergetskih uvjeta.

Pojava diskociklinskih vapnenaca predstavlja završnu točku produbljivanja i transgresije na taložnom prostoru nekadašnje Jadransko-Dinaridske karbonatne platforme. Ovi vapnenci taloženi su u okolišima dubljevodne padine. Na diskociklinske vapnence ili lateralno s njima taložile su se takozvane „prijelazne“ naslage koje predstavljaju glaukonitni i glinoviti vapnenci. Ponegdje ove naslage predstavljaju daljnje produbljivanje prema flišu koji je karakterističan za mlađi dio srednjeg i mlađi eocen uz znatni donos terigene komponente s uzdignutih dijelova nekadašnje platforme, a ponegdje ukazuju na oplićavanje plitkovodnog okoliša uz postupno oslađivanje. U „prijelaznim“ naslagama fauna foraminifera naglo osiromašuje te se u dubljevodnim naslagama može pronaći globigerinsko-globorotalijska fauna koja je karakteristična za mirnije sredine.

Klastične stijene srednjeg i gornjeg eocena (E₂₊₃) obuhvaćaju kompleks stijena koji se kontinuirano taložio na foraminiferske vapnence. Sastoje se od lapora u izmjeni s pješčenjacima i konglomerata u mlađim dijelovima. Na njih naliježu kvartarni, pleistocenski sedimenti, a budući da klastiti srednjeg i gornjeg eocena najčešće tvore sinklinalne dijelove bora, javljaju se u nižim reljefnim dijelovima te mogu biti prekriveni kvartarnim naslagama što otežava njihovo promatranje. U najstarijim dijelovima javljaju se lapori sa zonama neuslojenih pješčenjaka i sa zonama izmjena lapora i pješčenjaka. Isti slijed javlja se i u gornjem, mlađem horizontu, dok se u sredini kompleksa ne javljaju pješčenjaci. Pješčenjaci su u izmjeni u formi slojeva sa ili bez bočnih promjena debljine. Na njihovim gornjim i donjim slojnim plohamo uočene su pojave životne aktivnosti organizama poput tragova utiskivanja, a ponegdje se može vidjeti i kosa, rijetko graduirana slojevitost. U najmlađim laporima pronađeni su fosilni ostaci foraminifera, ježinaca, školjkaša, koralja, puževa i ostaci flore. Za potrebe izrade Tumača OGK kabinetskim radom su uzorci klastičnih naslaga određeni kao kalcilutiti, kvarckalkareniti i biokalkareniti. Na osnovu tih kabinetskih i terenskih istraživanja može se zaključiti kako

su ove klastične naslage srednjeg i gornjeg eocena taložene kao molasna formacija istovremeno s izdizanjem dinaridskog orogena.

Konačno, kao zadnji član izdvajaju se kvartarne naslage pjeskovitih glina (Q₁³). Tijekom kvartara na području Ravnih Kotara zbog pogodnosti terena dolazi do gomilanja trošenog materijala u morfološkim udubinama koje je i danas prisutno. Karakterizira ih izmjena pješčane i prahovite komponente. Pjeskovite gline sličnih su svojstava kao i pleistocenski pijesci, na listu Zadar prisutni u okolici Nina, Privlake, Ražanca i Donjih Biljana. Mineralni sastav je širokog raspona od minerala dobivenih trošenjem kontaktno metamorfnih ili regionalno metamorfnih stijena poput granata, staurolita, kijanita i andaluzita, zatim su prisutni minerali bazičnih efuziva poput piroksena, kromita i smeđe hornblende do minerala iz niskometamorfnih stijena poput epidota, klorita, amfibola. Također, prisutni su minerali iz starijih karbonatnih stijena poput kvarca koji je kratak autigenim kalcitnim inkluzijama. Morfološka svojstva većine minerala uvjetovana su više mehaničkim nego kemijskim trošenjem. Zrna su svježeg izgleda, kršena i lomljena što ukazuje na brzu eroziju i kratak transport. Granulometrijski podaci, ponajviše sortiranost, upućuju na eolski odnos materijala u bazene koji su stalno ili povremeno bili plavljeni. Unutar ovog materijala ima leća čistog pijeska (Majcen i Korolija, 1973).

3. Gline

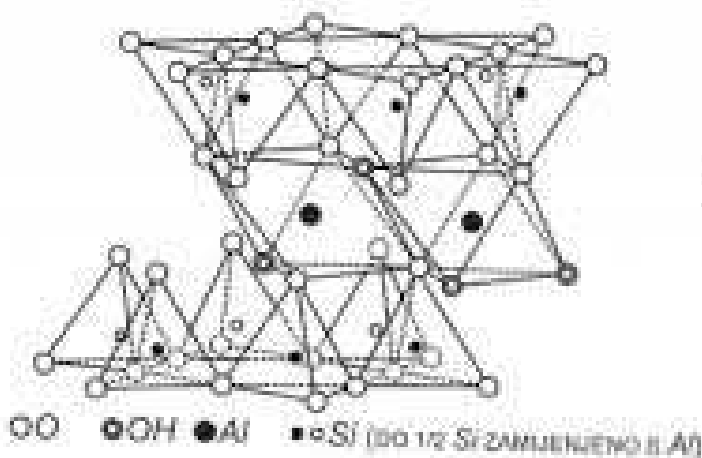
3.1. Definicija glina i minerala glina

Glina je prirodni materijal primarno sastavljen od sitnozrnastih minerala koji uz odgovarajuću količinu vode joj daju plastičnost, a sušenjem ili žarenjem postaje kruta. Najčešći minerali glina su filosilikati, ali može sadržavati i druge dodatke koji pojačavaju ili smanjuju njezina svojstva i karakteristike (Guggenheim i Martin, 1995).

Minerali glina su filosilikati i drugi minerali koji uzrokuju plastičnost glina te postaju kruti sušenjem ili žarenjem (Guggenheim i Martin, 1995).

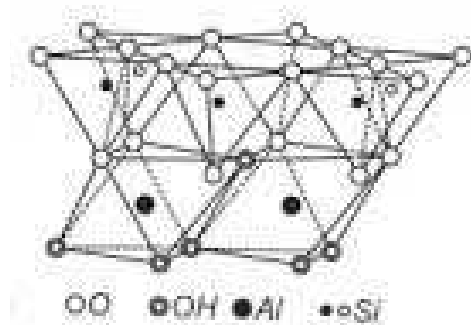
3.2. Struktura minerala glina

Osnovna gradbena jedinica minerala glina je SiO_4^{4-} tetraedar. Tetraedri su međusobno povezani preko tri vrha u sloj (beskonačnu mrežu), a četvrti kisikov atom pripada samo tom tetraedru. Dio Si^{4+} može biti zamijenjen s Al^{3+} . Atomi kisika u bazama tetraedara su neaktivni prema kationima jer svoje valencije koriste za povezivanje tetraedara u mrežu. Kisici u vrhovima tetraedara su aktivni i nezasićeni jer su povezani samo sa Si. Dvije mreže se mogu vezati ako su okrenute jedna prema drugoj sa svojim aktivnim stranama te se tada povezuju preko kationa okruženog oktaedarski s četiri atoma kisika i dva dodatna iona OH^- u tromrežni 2:1 sloj (TOT paket), sastavljen od dviju tetraedarskih mreža između kojih se nalazi jedan oktaedarski sloj (Slika 3).



Slika 3. Tromrežni 2:1 sloj ili TOT paket (Slovenec i Bermanec, 2003).

Dvomrežni 1:1 sloj (TO paket) je sastavljen od tetraedarske i oktaedarske mreže gdje je oktaedarski kation okružen s dva atoma kisika i četiri iona OH⁻ (Slika 4).



Slika 4. Dvomrežni 1:1 sloj ili TO paket (Slovenec i Bermanec, 2003).

Oktaedri u strukturama minerala glina su često deformirani i spojeni su preko zajedničkih bridova u oktaedarski sloj. U oktaedarskom okruženju kisika i OH skupina dolaze kationi Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺. Oktaedarski sloj je sastavljen od atoma aluminija ili magnezija koju su okruženi s po šest atoma kisika ili šest OH skupina, od kojih su tri u ravnini iznad i tri u ravnini ispod, a spojeni su preko dva zajednička atoma kisika ili OH skupine, tj. preko brida koji spaja OH⁻ iz gornje i donje ravnine.

Oktaedarske mreže mogu biti gibbsitnog ili brucitnog tipa. Gibbsitni tip ima ione R³⁺, primjerice aluminij, koji zauzimaju dvije trećine oktaedarskih šupljina te se onda nazivaju dioktaedarski filosilikati. Brucitni tip mreže ima sve šupljine popunjene sa ionima R²⁺, primjerice magnezijem i zovu se trioktaedarski filosilikati (Slovenec i Bermanec, 2003).

3.3. Podjela minerala glina

Različiti paketi se mogu vezati na različite načine pa imamo šest velikih grupa minerala glina: grupa kaolina - serpentina, grupa talka - pirofilita, grupa tinjaca, grupa smektita, grupa klorita i miješanoslojne gline.

3.3.1. Grupa kaolina – serpentina

Struktura minerala ove grupe čine paketi tipa 1:1 koji su bez naboja, ali mogu nekad sadržavati vodu. Međusobno su povezani vodikovim vezama, a dijele se na dioktaedarske ili kaolinske minerale i trioktaedarske ili serpentinske minerale. U kaolinske minerale ubrajamo kaolinit, dickit i nakrit koji se međusobno razlikuju samo po načinu slaganja paketa te halloysit koji sadrži vodu između paketa. Kaolinski minerali nastaju pri relativno

niskim temperaturama i tlakovima u hidrotermalnim, rezidualnim i sedimentnim ležištima. Kaolinski minerali su važni minerali u industriji papira gdje služe kao punilo za intersticije između vlakana celuloze i kao završna prevlaka na površini lista papira. Koriste se još u proizvodnji finog porculana, kao dodatak cementu, bojama, gumama, plastici, itd. (Slovenec, i Bermanec, 2003).

Trioktaedarski minerali su antigorit, krizotil i lizardit, krupniji su i ne spadaju u minerale glina.

3.3.2. Grupa talka - pirofilita

Ovu grupu čine minerali pirofilit i talk koji su građeni od 2:1 paketa gdje je oktaedarski sloj između dva tetraedarska. Oni ne tvore čvrste otopine zbog velike razlike u ionskim radijusima Mg^{2+} i Al^{3+} .

Talk uglavnom nastaje djelovanjem hidrotermalnih otopina na stijene bogate magnezijem. On je prvi mineral kojeg je čovjek koristio. Upotrebljava se kao puder, mazivo, termički i električni izolator, punilo u bojama, gumi i papiru te u proizvodnji vatrostalnih materijala (Slovenec i Bermanec, 2003).

Pirofilit nastaje djelovanjem kiselih hidrotermalnih otopina na stijene bogate aluminijem, a upotrebljava se u iste svrhe kao i talk.

3.3.3. Grupa tinjaca

Tinjci su vrlo rasprostranjeni minerali, a dijele se na prave i krte tinjce te tinjce s manjkom međuslojnih kationa. Tinjci se još dijele unutar svake podgrupe na dioktaedarske i trioktaedarske. Građeni su od 2:1 paketa i nemaju svojstvo bubrenja. Vrlo česte su i politipije, specijalne vrste polimorfije gdje se modifikacije razlikuju po redoslijedu slaganja identičnih paketa ili po tome koji su položaji u oktaedarskom sloju popunjeni.

U većini dioktaedarskih pravih tinjaca, dominantni kation je K^+ . Najčešći dioktaedarski pravi tinjci su muskovit, seladonit, paragonit i fengit. Muskovit je najrasprostranjeniji tinjac i nalazi se u granitima, pegmatitima, grajzenima, hidrotermalnim žilama, škriljavcima i gnajsevima te u brojnim sedimentnim stijenama kao što su pijesci, pješčenjaci i šejlovi gdje često dolazi uz illit. Postoji i cijeli niz varijeteta muskovita. Upotrebljava se u elektroindustriji kao izolator i dielektrik, u autoindustriji kao pigment metalik bojama za automobile te kao zamjena za staklo na oknima peći, zaštitnih naočala i

dr. Fengit se javlja kao serija čvrstih otopina između muskovita i seladonita (Slovenec i Bermanec, 2003).

Trioktaedarski pravi tinjci čine serije čvrstih otopina pa onda imamo serije biotita, zinnwaldita i lepidolita. Nakon muskovita, tinjci serije biotita (annita) su najrasprostranjeniji tinjci, a brojne su i njegove alteracije.

Dioktaedarski tinjci s manjkom međuslojnih kationa također čine serije čvrstih otopina, a nama najvažniji od njih su illit i glaukonit. Illit je po sastavu prijelazan između muskovita i smektita, a nastaje u dijagenetskom/metamorfnom i hidrotermalnom okolišu. Procesi kojima nastaje su illitizacija smektita (moguće i kaolinita, feldspata i muskovita) ili kristalizacijom u porama pješčenjaka. Proces illitizacije smektita se odvija fiksiranjem iona K^+ u smektit. Započinje pri temperaturi od oko $50^{\circ} C$, intenzitet illitizacije se povećava s porastom dubine zalijeganja sedimenta. Iz smektita nastaje interstratificirani illit-smektit (I/S), a s povećanjem temperature uslijed veće dubine zalijeganja, smanjuje se udio smektitne komponente te se u dijagenetskom/metamorfnom okolišu kompletna illitizacija završava pri temperaturi od oko $360^{\circ} C$, a u hidrotermalnom okolišu već pri temperaturama nižim od $240^{\circ} C$. Illitični materijal i neuređeni interstratificirani illit-smektit su jedna od glavnih komponenti glina (Slovenec i Bermanec, 2003).

3.3.4. Grupa smektita

Minerali ove grupe su izgrađeni od 2:1 paketa koji zbog zamjena u tetraedarskom ili oktaedarskom sloju imaju negativan naboj. Negativan naboj je kompenziran hidratiziranim međuslojem kationa, najčešće natrija ili kalcija koji se mogu i izmjenjivati. Imaju svojstvo bubrenja i ponovne kontrakcije strukture bez rušenja periodičnosti, a bubre ukoliko voda ili neka polarna organska molekula uđe u međusloj. Dioktaedarski smektiti su montmorillonit, beidellit i nontronit, a trioktaedarski hectorit i saponit.

Koriste se u naftnoj industriji za odstranjivanje organskih tekućih i plinovitih nečistoća, za pročišćavanje otpadnih voda, u tekstilnoj industriji, u kozmetičkoj industriji kao dodatak sapunu, puderu, ruževima i zubnoj pasti, u proizvodnji lijekova kao vezivni materijal, u keramičkoj industriji zajedno s ostalim mineralima glina, kao izolacijski materijal pri transportu i skladištenju radioaktivnog otpada. Za razliku od nekih drugih minerala glina, smektiti su štetna komponenta u građevinskoj industriji zbog svojstva bubrenja u dodiru s vodom pri čemu može doći do pucanja i rušenja građevinskih objekata (Slovenec i Bermanec, 2003).

3.3.5. Grupa klorita

To su minerali građeni s 2:1 paketima. Imaju promjenjivi negativni naboj i pozitivno nabijeni oktaedarski hidroksilni sloj između paketa. Podjela unutar grupe se vrši prema dominantnom dvovalentnom kationu (Tibljaš, 2011).

3.3.6. Miješanoslojne gline

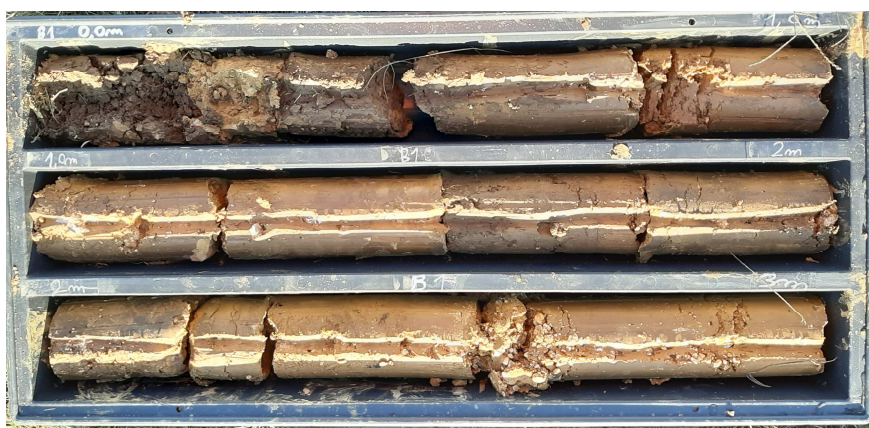
Miješanoslojne ili interstratificirane gline čine minerali u kojima dolazi do izmjenjivanja paketa raznih minerala glina u smjeru okomice na (001) zbog vrlo sličnih dimenzija duž a i b osi. Izmjenjivanje može biti pravilno pri čemu nastaju novi minerali ili nepravilno pri čemu je mogući čitav niz kombinacija, dvije ili više vrste paketa koji se međusobno izmjenjuju. Neuređene interstratificirane gline se označavaju s R (Reichweite) prema stupnju 'uređenosti' (Tibljaš, 2011).

Primjeri najčešćih miješanoslojnih glina su illit – smektit, klorit – smektit, kaolinit – smektit.

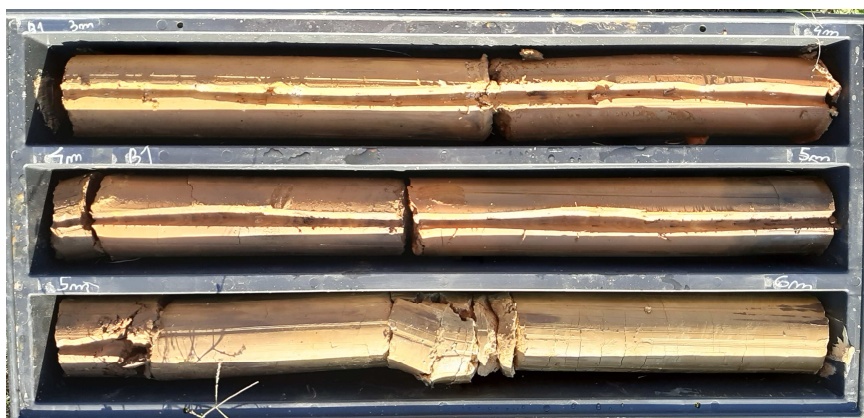
4. Materijali i metode istraživanja

4.1. Uzorkovanje

Uzorci su prikupljeni na tri različite bušotine na području Grba istočno od grada Nina. Na svakoj bušotini je uzeto između sedam i devet uzoraka. Prva bušotina je označena s B1 i u njoj su prikupljeni uzorci na dubinama od 25 cm, 75 cm, 150 cm, 350 cm, 450 cm, 750 cm, 950 cm i 1350 cm (Slike 5 - 8).



Slika 5. Bušotina B1, 0-3 m dubine.



Slika 6. Bušotina B1, 3-6 m dubine.



Slika 7. Bušotina B1, 6-9 m dubine.

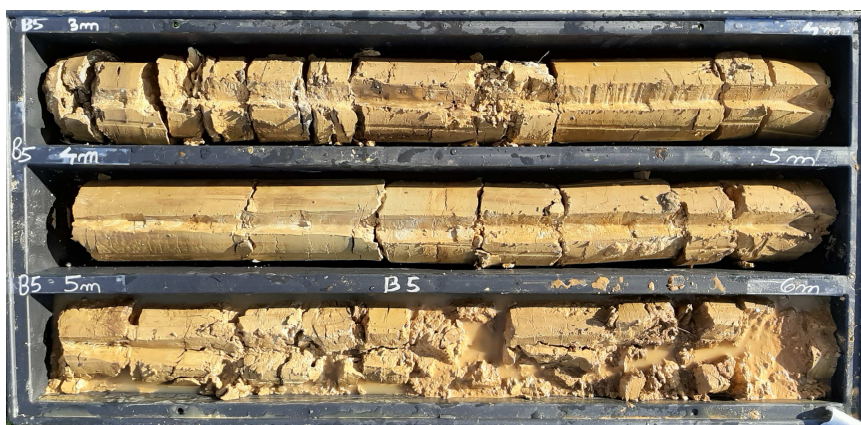


Slika 8. Bušotina B1, 9-12 m dubine.

Druga bušotina je označena s oznakom B5, a dubine uzorkovanja su 25 cm, 75 cm, 150 cm, 275 cm, 450 cm, 650 cm, 710 cm, 950 cm i 1450 cm (Slike 9 - 13).



Slika 9. Bušotina B5, 0-3 m dubine.



Slika 10. Bušotina B5, 3-6 m dubine.



Slika 11. Bušotina B5, 6-9 m dubine.

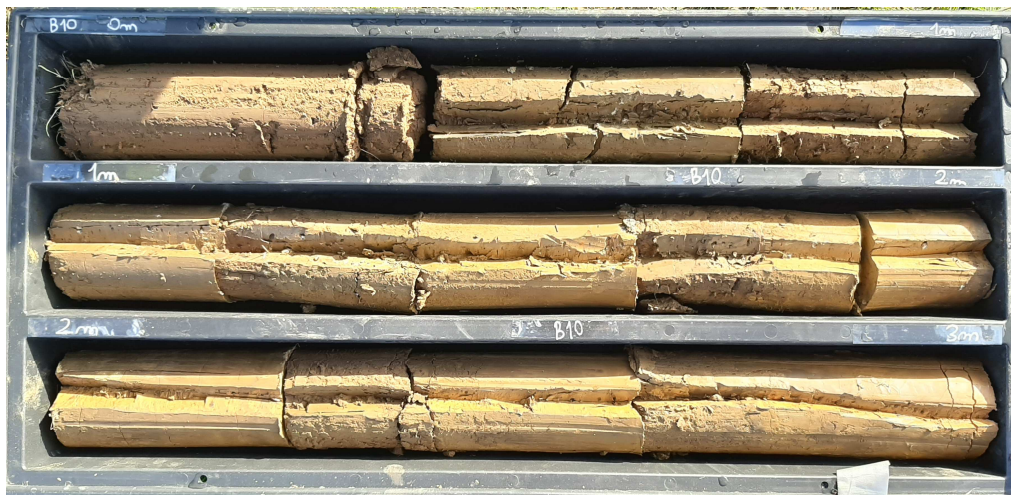


Slika 12. Bušotina B5, 9-12 m dubine.



Slika 13. Bušotina B5, 12-15 m dubine.

Zadnja bušotina je označena s B10 i uzorci su uzeti na dubinama od 25 cm, 75 cm, 250 cm, 350 cm, 650 cm, 710 cm i 950 cm (Slike 14 - 17).



Slika 14. Bušotina B10, 0-3 m dubine.



Slika 15. Bušotina B10, 3-6 m dubine.



Slika 16. Bušotina B10, 6-9 m dubine.



Slika 17. Bušotina B10, 9-11 m dubine.

Uzorci su birani prema vidljivim promjenama sastava ili boje.

Prikupljeni svježi uzorci su sušeni na zraku kako bi se mogli pripremiti za daljnju analizu.

4.2. Priprema uzoraka

Od svakog uzorka odvojen je jedan manji reprezentativni dio koji je zatim zdrobljen u ahatnom tarioniku do konzistencije finog praha (Slika 18).



Slika 18. Usitnjavanje uzorka u ahatnom tarioniku.

Zatim se pomoću Munsellove tablice boja (Munsell Soil Color Book, 2009) određivala boja uzoraka.

4.3. Određivanje sadržaja karbonata

Udio karbonata u uzorcima određivan je volumetrijskim mjerenjem CO_2 koji se razvija iz karbonata djelovanjem klorovodične kiseline (HCl). Metoda se naziva kalcimetrija, a mjeri se sa Scheiblerovim kalcimetrom (Slika 19) s kojim se hvata razvijeni CO_2 te se kasnije preračunava u postotak CaCO_3 .



Slika 19. Scheiblerov kalcimetar.

Odvagano je po dva puta oko 0,3 g svakog uzorka i svaka odvaga je stavljena u zasebnu laboratorijsku čašu. Odvagana količina uzorka se stavlja u tikvicu, dodaje se razrijeđena 1:1 klorovodična kiselina u zasebnoj čašici i magnet. Prije pokretanja miješalice, očitana je temperatura i tlak zraka na temelju kojih će se kasnije dobiti faktor F. Tikvicu s uzorkom, kiselinom i magnetom smo stavili na miješalicu, provjerilo se da su tekućine u posudama A i B poravnate i na nuli, i nakon toga zatvaramo tikvicu s gumenim čepom. Tekućinu koja se spustila u posudi B ujednačimo pomicanjem ventila V čime ispuštamo višak zraka iz sustava. Kada je meniskus tekućine točno na nuli, palimo miješalicu i pratimo reakciju pet minuta. Tijekom reakcije, pazimo da su tekućine u A i B posudama ujednačene te ako je potrebno, posudu A pomičemo u odnosu na posudu B. Nakon et minuta isključimo miješalicu i očitamo vrijednost na posudi B. S očitanim podacima, računamo udio CaCO₃ prema sljedećoj formuli:

$$\% \text{ CaCO}_3 = (\text{ml CO}_2 \times F \times 2,274 \times 100) / \text{mg tla}$$

Faktor F je težina 1 ml CO₂ pri temperaturi i tlaku provođenja analize.

4.4. Izdvajanje glinovite frakcije

Za izdvajanje što čistije glinovite frakcije prvo smo uklonili karbonate, a zatim i organsku tvar iz uzoraka.

Odvagana je pretpostavljena masa uzorka prema rezultatima o udjelu karbonata u svakom uzorku i stavljena je u čašu od 600 ml. Karbonati se uklanjaju dodatkom 5%-tne octene kiseline (Slika 20). Važno je da se ova metoda radi u digestoru vrlo oprezno jer je reakcija burnija što je veća koncentracija karbonata u uzorku. Kiselina je postupno dodavana uz stakleni štapić, kojim su se još dodatno uzroci miješali kako bi se pospješilo i ubrzalo otapanje karbonata.



Slika 20. Uklanjanje karbonatne komponente dodatkom 5%-tne octene kiseline.

Nakon što su otopljeni karbonati u uzorcima i svaki uzorak je ispran destiliranom vodom tri puta, dodaje se 15%-tni vodikov peroksid čime se uklanja organska tvar (Slika 21). Reakcija je također burnija ukoliko ima više organske tvari pa je i dalje važno da se vodikov peroksid dodaje polako uz stakleni štapić. Nakon što je uklonjena sva organska materija, uzorci se ponovno ispiru destiliranom vodom tri puta.



Slika 21. Uklanjanje organske tvari dodatkom 15%-tnog vodikovog peroksida.

Za izdvajanje glinovite frakcije, uzeli smo dvije kivete za svaki uzorak i označili flomasterom visine na 6 cm i 10 cm unutar koje će se nakon centrifugiranja nalaziti frakcija manja od 2 μm . Separacija na temelju veličine zrna se odvija na principu Stokesovog zakona. Stokesov zakon kaže da je fizikalna sila koja usporava kretanje tijela (čestice) kroz neki fluid proporcionalna brzini tijela, njegovom radijusu i viskozitetu fluida.

Svaki pročišćeni uzorak stavljamo u po dvije kivete te dodajemo destilirane vode do vrha gornje oznake. Uzorke zatim dobro promućkamo kako bi se čestice gline što više raspršile u otopini i time dobili homogenost te ih stavljamo centrifugirati na 10 minuta pri 3500 rpm. Nakon centrifugiranja, špricom što prije izvadimo vodenu suspenziju iz stupca od 4 cm u novu laboratorijsku čašu od 600 ml. U kivete ponovno dodajemo destiliranu vodu do gornje oznake i ponavljamo postupak tri do četiri puta. Nakon što smo odvojili dovoljno vodene suspenzije, čaše su ostavljene nekoliko dana kako bi se glinovita frakcija istaložila. Višak bistre tekućine pažljivo je dekantiran, a istaložena frakcija se koristi za daljnje analize mjerenja kapaciteta kationske izmjene i za izradu orijentiranih preparata za rendgensku difrakciju.

4.5. Određivanje kapaciteta izmjene kationa

Kapacitet kationske zamjene ili CEC (Cation Exchange Capacity) je mjera koliko neki materijal otpušta kationa kada se nalazi u otopini s drugim kationa, tj. mjeri se količina izmijenjenih kationa. Izražava se u mEq/100 (miliekvivalenti na 100 g). Izmjena kationa je povezana sa supstitucijama u tetraedarskom i/ili oktaedarskom sloju pri čemu dolazi do deficita naboja. Kako bi se naboj ujednačio, dolazi do izmjene sa slobodnim međuslojnim kationima. Kakva će biti zamjena ovisi o vrsti minerala, temperaturi, pH, koncentraciji, veličini i naboju kationa te energiji hidratacije kationa (Tibljaš, 2011). Mjerenje kapaciteta kationske izmjene se provodi upotrebom različitih kationa, primjerice kalcija, magnezija, kalija. Često se koristi i direktna metoda izmjene amonijevim ionom NH_4^+ . Za potrebe ovog rada korišten je bakrov etilen-diaminski kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$.

Navedena metoda određivanja kapaciteta kationske izmjene se provodi spektrofotometrijom prema postupku opisanom u Bergaya i Vayer (1997) i Ammann i sur. (2005). Spektrofotometrija je spektrometrijska metoda određivanja koncentracije tvari u uzorku mjerenjem količine apsorbirane monokromatske svjetlosti (Skoog i sur., 2007). Metoda se temelji na Beer – Lambertovom zakonu koji daje odnos između eksperimentalno određene fizikalne veličine, apsorbancije (A) i fizikalne veličine koja se određuje računski, koncentracija (c).

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon c L$$

A = apsorbancija; I = intenzitet propuštenog svjetla; I_0 = intenzitet upadnog svjetla;

ϵ = apsorpcijski koeficijent; c = koncentracija; L = duljina puta zračenja kroz uzorak

Koncentraciju je moguće odrediti i grafički izradom kalibracijske krivulje (baždarnog pravca) koji prikazuje ovisnost apsorbancije o koncentraciji. Vrijednost kapaciteta kationske izmjene možemo izračunati na temelju razlike koncentracija bakrovog etilen – diaminskog kompleksa prije i nakon tretiranja uzorka.

Otopina bakrovog etilen – diaminskog kompleksa dobivena je miješanjem 10 ml otopine bakrovog (II) sulfata (CuSO_4) i 20,5 ml otopine etilen – diamina. Otopina bakrovog (II) sulfata (CuSO_4) dobivena je razrjeđivanjem 31,9 g CuSO_4 u 200 ml destilirane vode. Otopina etilen – diamina je dobivena dodavanjem 33,33 ml čistog etilen – diamina u 500 ml destilirane vode. Dobivena otopina bakrovog etilen – diaminskog

kompleksa je dodatno razrijeđena destiliranom vodom do volumena od 1000 ml. Koncentracija dobivene otopine $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ je 0,01 mol/L.

Uzorci su prethodno sušeni 24 sata na 110°C u sušioniku. Izvagano je po dva puta po oko 0,2 g svakog uzorka i stavljeno je u kivete. U kivete je zatim dodano 8 ml pripremljene otopine $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ i sve se zajedno stavilo na tresilicu 30 minuta pri 300 rpm. Nakon što je sadržaj dobro izmiješan i čestice su homogenizirane, kivete s uzorcima su centrifugirane 10 minuta pri 1500 rpm. Nakon centrifugiranja, kivete su oprezno uklonjene bez mučkanja te bistra otopinu iznad taloga prenesena u staklene kivete za spektrofotometriju. Apsorbancija se mjerila pri valnoj duljini od 548 nm.

Spektrofotometrijska analiza je provedena na spektrofotometru HACH DR/4000 (Slika 22).

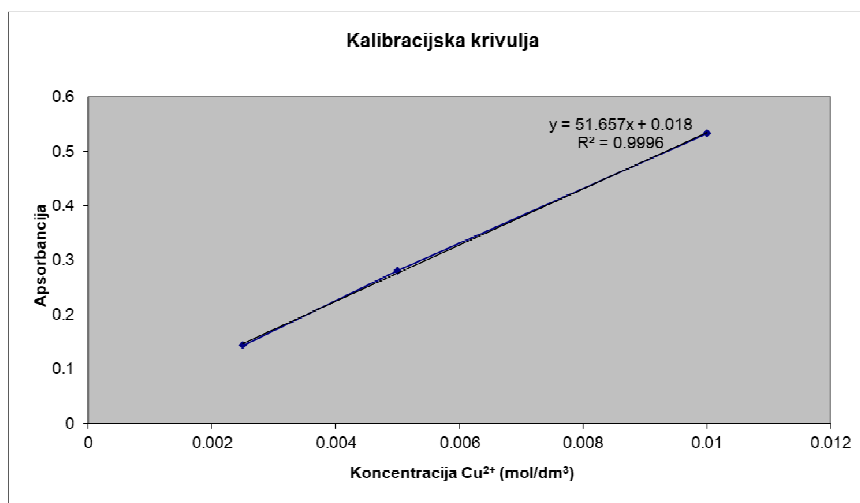


Slika 22. Spektrofotometar HACH DR/4000.

Mjerenje se odvijalo dva dana te su u Tablici 1 prikazane vrijednosti izmjerenih koncentracija i apsorbancije na temelju kojih je konstruirana kalibracijska krivulja (Slika 23) za uzorke mjerene prvi dan, a u Tablici 2 su prikazane vrijednosti izmjerenih koncentracija i apsorbancije za konstruiranje kalibracijske krivulje (Slika 24) za uzorke mjerene drugi dan.

Tablica 1. Baždarenje spektrofotometra standardnim otopinama bakrovog etilen – diamina prvi dan.

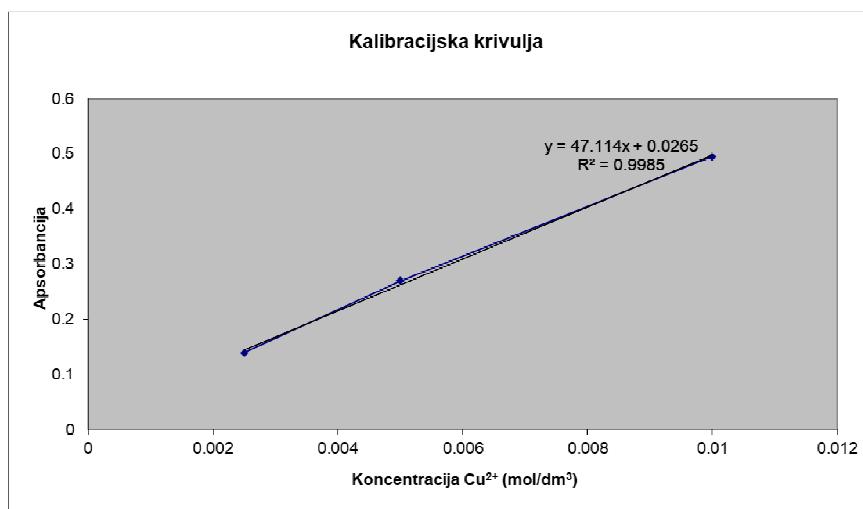
Koncentracija standarda (mol/L)	A
0.01	0.533
0.005	0.281
0.0025	0.144



Slika 23. Kalibracijska krivulja konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 1.

Tablica 2. Baždarenje spektrofotometra standardnim otopinama bakrovog etilen – diamina drugi dan.

Koncentracija standarda (mol/L)	A
0.01	0.495
0.005	0.27
0.0025	0.139



Slika 24. Kalibracijska krivulja konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 2.

4.6. Metoda rendgenske difrakcije

Rendgenske zrake ili X – zrake su elektromagnetski valovi s valnim duljinama između 0,1 i 100 Å. Difrakcija je pojava kojom uslijed interferencije dolazi do pojačanja raspršenja rendgenskog zračenja i to se događa kao rezultat raspršenja rendgenskih zraka na elektronima. Da bi došlo do difrakcije mora biti zadovoljen Braggov zakon koji glasi:

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Do difrakcije zračenja valne duljine λ koja pada pod kutem θ na mrežne ravnine indeksa hkl , razmaknute za iznos međumrežnog razmaka d_{hkl} doći će samo ako je zadovoljen gore navedena formula (Whinston, 1996).

Prema tome kakav je uzorak analizu možemo provesti metodom monokristala ili metodom praha. Metoda praha je jedna od najvažnijih metoda za određivanje faznog sastava i to je kvalitativna analiza.

Svaki kristalizirani materijal ima karakterističan rendgenogram praha na temelju čega ga je lako prepoznati. Ukoliko ne znamo o kakvom se materijalu radi, uspoređujemo dobiveni rendgenogram nepoznatog uzorka s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

4.6.1. Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju

Za potrebe difrakcijske analize snimani su prvo neorijentirani uzorci koji nam daju uvid u cjelokupan sastav uzorka, a kasnije su snimani orijentirani uzorci kako bismo identificirali minerale glina bez primjesa. Orijetirani uzorci se snimaju nakon uklanjanja karbonata i organske tvari iz uzoraka.

Kvalitativna rendgenska analiza načinjena je na rendgenskom difraktometru Phillips PW3040/60 X'Pert Pro (Slika 25).



Slika 25. Rendgenski difraktometar Phillips PW3040/60 X'Pert Pro.

4.6.2. Izrada neorijentiranih preparata

Neorijentirani preparata se koriste za prikaz cjelokupnog sastava uzorka. Snimanjem neorijentiranih uzoraka ne možemo jednostavno odrediti minerale glina budući da su njihovi maksimumi većinom prekriveni maksimuma drugih minerala.

Za snimanje neorijentiranih preparata, usitnimo uzorak u ahatnom tarioniku do veličine čestica praha te napunimo aluminijski nosač s usitnjenim uzorkom pazeći da je u potpunosti ravan kako ne bi došlo do prikaza netočnih maksimuma.

4.6.3. Izrada orijentiranih preparata

Orijentirani preparati se koriste za identifikaciju minerala glina. Za snimanje orijentiranih preparata potrebno je otkloniti sve primjese koje bi mogle utjecati na vidljivost minerala glina, tj. ukloniti čestice čiji maksimumi bi mogli prekriti maksimume minerala glina. Sastojci tla koji se moraju odvojiti ukoliko želimo snimati čistu glinovitu frakciju su karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi i hidroksidi (Pansu i Gauthegrou, 2006).

Nakon uklanjanja karbonata i organske tvari, preostali uzorak se separira na principu Stokesovog zakona kojim se razdvajaju čestice različitih veličina. Za ubrzavanje ove procedure korištena je centrifuga Technica/Centric 322A pri 1000 rpm (okretaja u minuti).

Za izradu orijentiranih preparata prvo su uklonjeni karbonati i organska tvar iz uzorka. Preostali uzorak se suši i ponovno usitni. Usitnjeni uzorak je stavljen u laboratorijsku čašu te je dodana destilirana voda. Sve skupa se miješa kako bi se što više homogeniziralo. Nakon što je sve dobro izmiješano, uzorak je stavljen u po dvije kivete (dvije paralelne probe) i centrifugiran 2 minute i 6 sekundi pri 1000 rpm. Kivete su označene na 6 cm i 10 cm koje označavaju prostor u kojem će se nalaziti glinovita frakcija manja od 2 μm . Nakon centrifugiranja, kivete se pažljivo izvade pazeći da se ne mučka sadržaj u njoj te se špricom vadi frakcija između označenih 6 i 10 cm. Nakon što se skupljeno dovoljno glinovite frakcije, ista se nakapava na satna stakalca. Satna stakla se prije nakapavanja s jedne strane izbruse s dijamantnim prahom kako bi čestice bolje prijanjale na matiranu stranu. Usporedno se rade po dva preparata za isti uzorak. Jedan se snima bez tretiranja, a drugi se snima nakon pola sata žarenja na 400°C. Nakon odrađenih snimanja, uzorak koji nije tretiran se tretira etilen glikolom, a uzorak koji je žaren na 400°C se žari na 550°C.

5. Rezultati

5.1. Rezultati kalcimetrije

Metodom kalcimetrije je izmjeren udio karbonatne komponente u svakom uzorku. Tijekom mjerenja se pazilo na promjene temperature i tlaka zraka koje su mogle utjecati na krajnji rezultat. U Tablici 3 su prikazane odvagane mase uzoraka i dobivene vrijednosti karbonatne komponente.

Tablica 3. Udio karbonatne komponente u uzorcima te njihove mase.

Uzorak	Masa (g)	% CaCO ₃	Temperatura (°C)	Tlak (mbar)	F*
B1-25	0,2993	14,1	22	1009	1,854
	0,2995	15,5			
B1-75	0,2995	23,9	22	1009	1,854
	0,2994	25,3			
B1-150	0,2992	21,1	22	1009	1,854
	0,2992	22,5			
B1-350	0,2997	7,01	22	1009	1,854
	0,2997	7,01			
B1-450	0,2996	2,8	22	1009	1,854
	0,2995	4,2			
B1-750	0,2998	19,6	22	1009	1,854
	0,2998	18,2			
B1-950	0,2995	30	21	1005	1,854
	0,2999	29,5			
B1-1350	0,2994	37,88	21	1005	1,854
	0,2993	37,89			

Uzorak	Masa (g)	% CaCO ₃	Temperatura (°C)	Tlak (mbar)	F*																																																																															
B5-25	0,2998	0,7	21	1004	1,854																																																																															
	0,2996	1,4				B5-75	0,2994	3,5	23	1005	1,841	0,2997	4,2	B5-150	0,2995	6,3	23	1005	1,841	0,2992	5,6	B5-275	0,2996	58,7	23	1005	1,841	0,2999	58,6	B5-450	0,2995	45	21	1004	1,854	0,2999	46,4	B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854	0,2994	38	B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21
B5-75	0,2994	3,5	23	1005	1,841																																																																															
	0,2997	4,2				B5-150	0,2995	6,3	23	1005	1,841	0,2992	5,6	B5-275	0,2996	58,7	23	1005	1,841	0,2999	58,6	B5-450	0,2995	45	21	1004	1,854	0,2999	46,4	B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854	0,2994	38	B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6				
B5-150	0,2995	6,3	23	1005	1,841																																																																															
	0,2992	5,6				B5-275	0,2996	58,7	23	1005	1,841	0,2999	58,6	B5-450	0,2995	45	21	1004	1,854	0,2999	46,4	B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854	0,2994	38	B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6												
B5-275	0,2996	58,7	23	1005	1,841																																																																															
	0,2999	58,6				B5-450	0,2995	45	21	1004	1,854	0,2999	46,4	B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854	0,2994	38	B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																				
B5-450	0,2995	45	21	1004	1,854																																																																															
	0,2999	46,4				B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854	0,2994	38	B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																												
B5-650	0,2991	38,1	21	1004	1,854																																																																															
	0,2994	38				B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854	0,2995	22,5	B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																																				
B5-710	0,2995	22,5	21	1004	1,854																																																																															
	0,2995	22,5				B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835	B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854	0,2995	25,3	B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																																												
B5-950	0,2994	4,2	23	1005	1,841																																																																															
	0,2996	4,2	24	1003,5	1,835																																																																															
B5-1450	0,2994	24,6	21	1004	1,854																																																																															
	0,2995	25,3				B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841	0,2994	3,5	B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																																																															
B10-25	0,2997	4,2	21	998	1,841																																																																															
	0,2994	3,5				B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841	0,2995	5,6																																																																							
B10-75	0,2995	4,2	21	998	1,841																																																																															
	0,2995	5,6																																																																																		

Uzorak	Masa (g)	% CaCO ₃	Temperatura (°C)	Tlak (mbar)	F*
B10-250	0,2992	0,7	19	998	1,853
	0,2993	1,4	20	998	1,847
B10-350	0,2999	3,5	20	998	1,847
	0,2995	2,8			
B10-650	0,2997	8,4	20	998	1,847
	0,2995	8,4			
B10-710	0,2999	26,6	20	998	1,847
	0,2999	25,2			
B10-950	0,2995	5,6	21	998	1,841
	0,2996	5,6			

* Faktor F je masa 1 ml CO₂ pri temperaturi i tlaku provođenja analize, iščitan iz tablice.

5.2. Određivanje boje uzoraka

Boja svakog pojedinog uzorka određena je pomoću Munsellove tablice boja (Munsell Soil Color Book, 2009) i rezultati su prikazani u Tablici 4.

Tablica 4. Boje uzoraka određene pomoću Munsellove tablice boja (Munsell Soil Color Book, 2009).

Uzorak	Boja
B1-25	2,5Y 6/6 – 2,5Y 3/2
B1-75	10YR 4/4
B1-150	10YR 4/3
B1-350	5YR 4/6
B1-450	10YR 4/6
B1-750	2,5Y 5/6
B1-950	2,5Y 5/4
B1-1350	10YR 5/6
B5-25	10YR 3/3
B5-75	2,5Y 3/2
B5-150	10YR 4/4
B5-275	2,5Y 7/6
B5-450	2,5Y 6/6
B5-650	10YR 5/8
B5-710	2,5Y 6/3
B5-950	10YR 5/8
B5-1450	2,5YR 5/6
B10-25	7,5YR 3/3
B10-75	2,5Y 4/3

B10-250	10YR 4/6
B10-350	10YR 4/6 – 2,5Y 3/3
B10-650	10YR 5/6
B10-710	2,5Y 6/4
B10-950	10YR 4/6 – 2,5Y 5/2

5.3. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC)

Mjerenje kapaciteta izmjene kationa (CEC) se vršilo nakon odvajanja karbonata i organske tvari iz uzoraka. Vrijednost pH svih uzoraka je bio 6. Mjerenje se radilo na spektrofotometru u dva navrata po dvije paralelne probe, a rezultati su prikazani u tablici (Tablica 5).

Tablica 5. Rezultati mjerenja kapaciteta izmjene kationa (CEC-a) bakrovim etilen diaminskim kompleksom na uzorcima očišćenim od karbonata i organske tvari.

Uzorak	A	koncentracija	izmjenjeno molova	mEq	m (uzorka)	mEq/100g
B1-25	0.47	0.008750024	9.99981E-06	0.019999613	0.1992	10.03997
B1-25*	0.485	0.009040401	7.67679E-06	0.015353582	0.1993	7.703754
B1-75	0.419	0.007762743	1.78981E-05	0.035796117	0.1995	17.94292
B1-75*	0.43	0.007975686	1.61945E-05	0.032389028	0.1994	16.24324
B1-150	0.424	0.008436983	1.25041E-05	0.025008278	0.1998	12.51666
B1-150*	0.413	0.008203506	1.43719E-05	0.028743898	0.2001	14.36477
B1-350	0.462	0.009243537	6.0517E-06	0.012103409	0.2002	6.045659
B1-350*	0.436	0.008691684	1.04665E-05	0.020933056	0.1998	10.47701
B1-450	0.452	0.008401572	1.27874E-05	0.025574849	0.2003	12.76827
B1-450*	0.461	0.008575798	1.13936E-05	0.022787231	0.2002	11.38223
B1-750	0.4339	0.008647111	1.08231E-05	0.02164622	0.2004	10.80151
B1-750*	0.447	0.00892516	8.59872E-06	0.017197436	0.2001	8.594421
B1-950	0.404	0.00801248	1.59002E-05	0.031800314	0.1991	15.97203
B1-950*	0.406	0.008054931	1.55606E-05	0.03112111	0.1992	15.62305
B1-1350	0.32	0.006229571	3.01634E-05	0.060326867	0.1994	30.2542
B1-1350*	0.428	0.008521883	1.18249E-05	0.023649871	0.1998	11.83677
B5-25	0.442	0.008207987	1.43361E-05	0.028672203	0.1996	14.36483
B5-25*	0.459	0.008537081	1.17034E-05	0.023406702	0.1995	11.73268
B5-75	0.343	0.006717748	2.6258E-05	0.052516025	0.1998	26.2843
B5-75*	0.341	0.006675298	2.65976E-05	0.053195229	0.1995	26.66427
B5-150	0.361	0.0070998	2.32016E-05	0.046403192	0.1998	23.22482
B5-150*	0.347	0.006802649	2.55788E-05	0.051157618	0.1995	25.64292
B5-275	0.484	0.009021043	7.83166E-06	0.015663318	0.1993	7.859166
B5-275*	0.471	0.008769383	9.84494E-06	0.019689877	0.1994	9.874562

Uzorak	A	koncentracija	izmjenjeno molova	mEq	m (uzorka)	mEq/100g
B5-450	0.474	0.009498238	4.01409E-06	0.008028187	0.1995	4.024154
B5-450*	0.479	0.009604364	3.16509E-06	0.006330178	0.1991	3.179396
B5-650	0.496	0.009253344	5.97325E-06	0.011946493	0.2003	5.9643
B5-650*	0.486	0.00905976	7.52192E-06	0.015043847	0.2003	7.510657
B5-710	0.496	0.009253344	5.97325E-06	0.011946493	0.1994	5.99122
B5-710*	0.488	0.009098476	7.21219E-06	0.014424376	0.1992	7.241153
B5-950	0.371	0.007312052	2.15036E-05	0.043007174	0.1998	21.52511
B5-950*	0.381	0.007524303	1.98056E-05	0.039611156	0.1997	19.83533
B5-1450	0.424	0.007859535	1.71237E-05	0.03424744	0.2002	17.10661
B5-1450*	0.425	0.007878893	1.69689E-05	0.033937704	0.2001	16.96037
B10-25	0.44	0.008776584	9.78732E-06	0.019574649	0.1996	9.806938
B10-25*	0.453	0.009052511	7.57991E-06	0.015159825	0.1997	7.5913
B10-75	0.43	0.007975686	1.61945E-05	0.032389028	0.1994	16.24324
B10-75*	0.44	0.00816927	1.46458E-05	0.029291674	0.1995	14.68254
B10-250	0.315	0.006123445	3.10124E-05	0.062024876	0.1993	31.12136
B10-250*	0.295	0.005698943	3.44085E-05	0.068816912	0.1994	34.51199
B10-350	0.408	0.0075498	1.96016E-05	0.039203206	0.1997	19.63105
B10-350*	0.393	0.007259423	2.19246E-05	0.043849236	0.1993	22.00162
B10-650	0.485	0.009040401	7.67679E-06	0.015353582	0.2004	7.661468
B10-650*	0.485	0.009040401	7.67679E-06	0.015353582	0.2006	7.65383
B10-710	0.521	0.009737306	2.10155E-06	0.004203109	0.1994	2.107878
B10-710*	0.513	0.009582438	3.3405E-06	0.006680992	0.1995	3.348868
B10-950	0.355	0.00697245	2.42204E-05	0.048440803	0.1993	24.30547
B10-950*	0.353	0.00693	2.456E-05	0.049120007	0.1995	24.62156

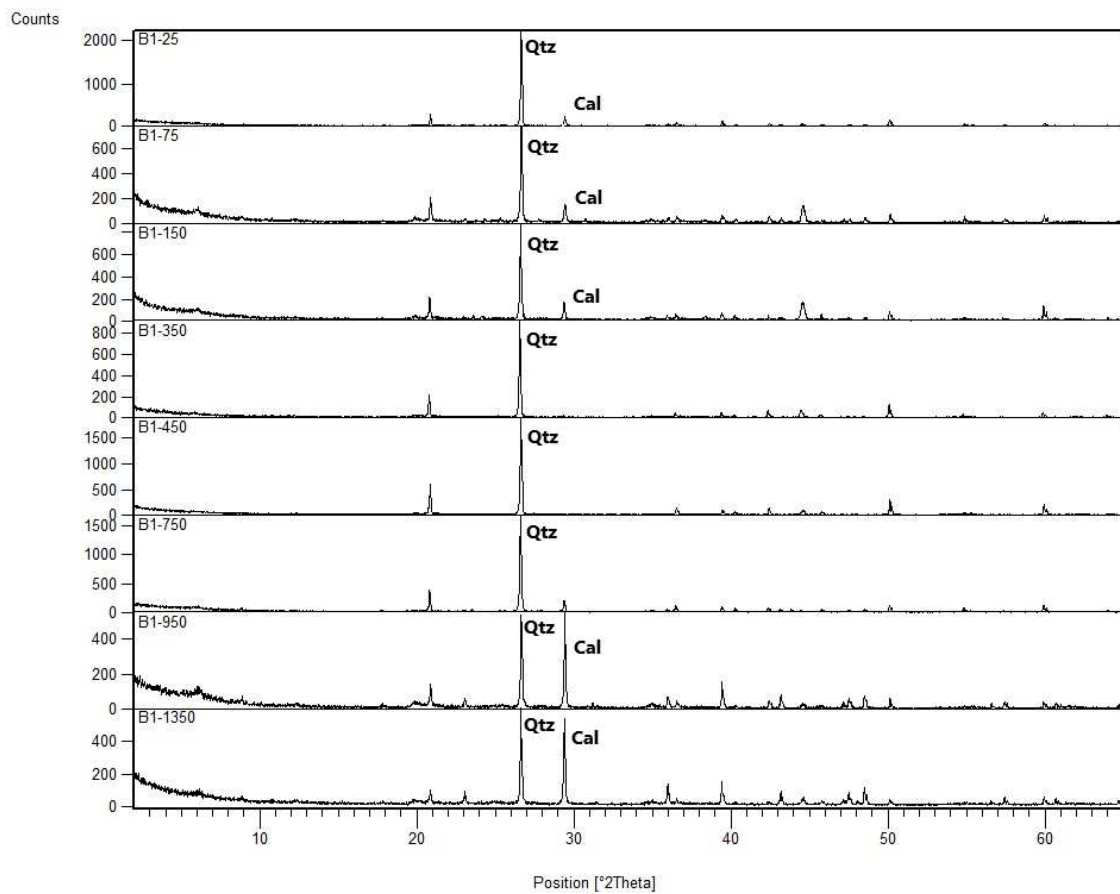
5.4. Rezultati rendgenske difrakcijske analize

5.4.1. Rezultati kvalitativne rendgenske analize na neorijentiranim uzorcima (cjelokupni uzorak)

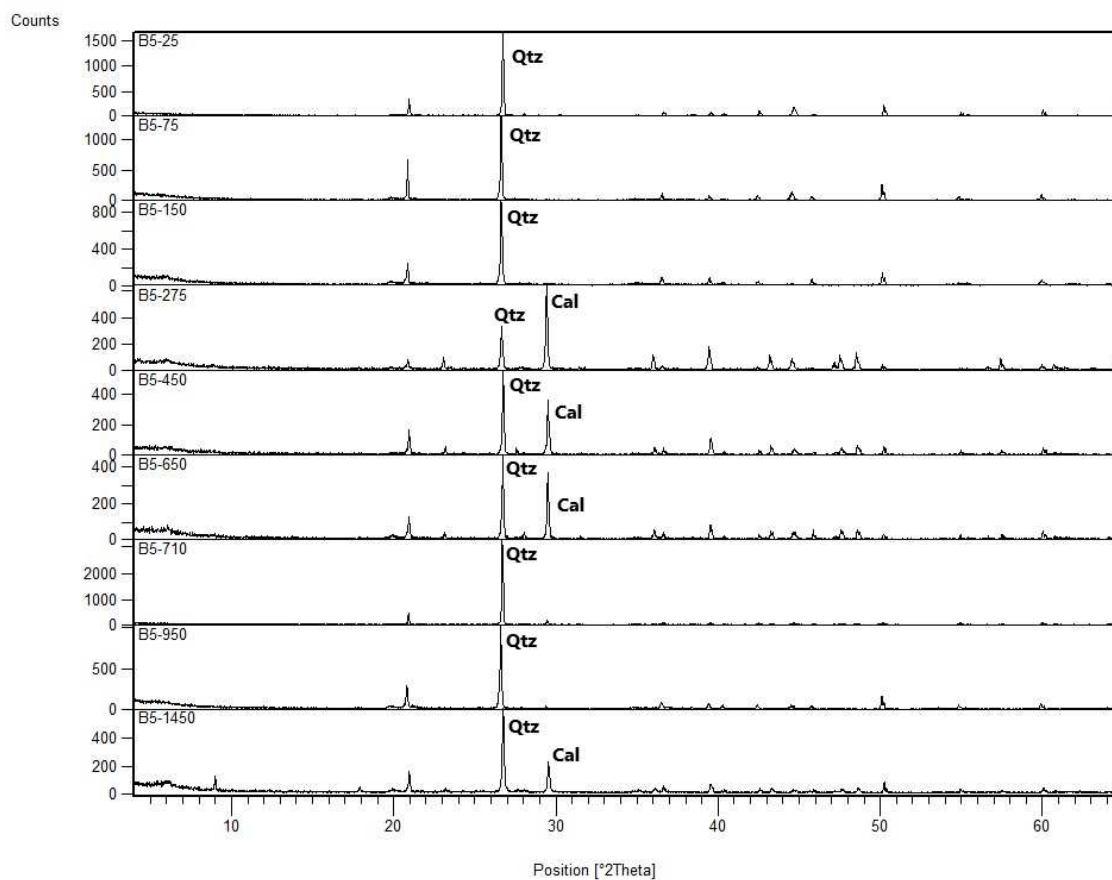
Rezultati kvalitativne rendgenske analize rađene na neorijentiranim uzorcima prikazani su u Tablici 6 te na Slikama 26, 27 i 28.

Tablica 6. Mineralni sastav uzorkovanog pleistocenskog sedimenta u bušotinama B1, B5 i B10 prema dubini uzorkovanja, određen rendgenskom difrakcijskom analizom na prahu (neorijentirani uzorci).

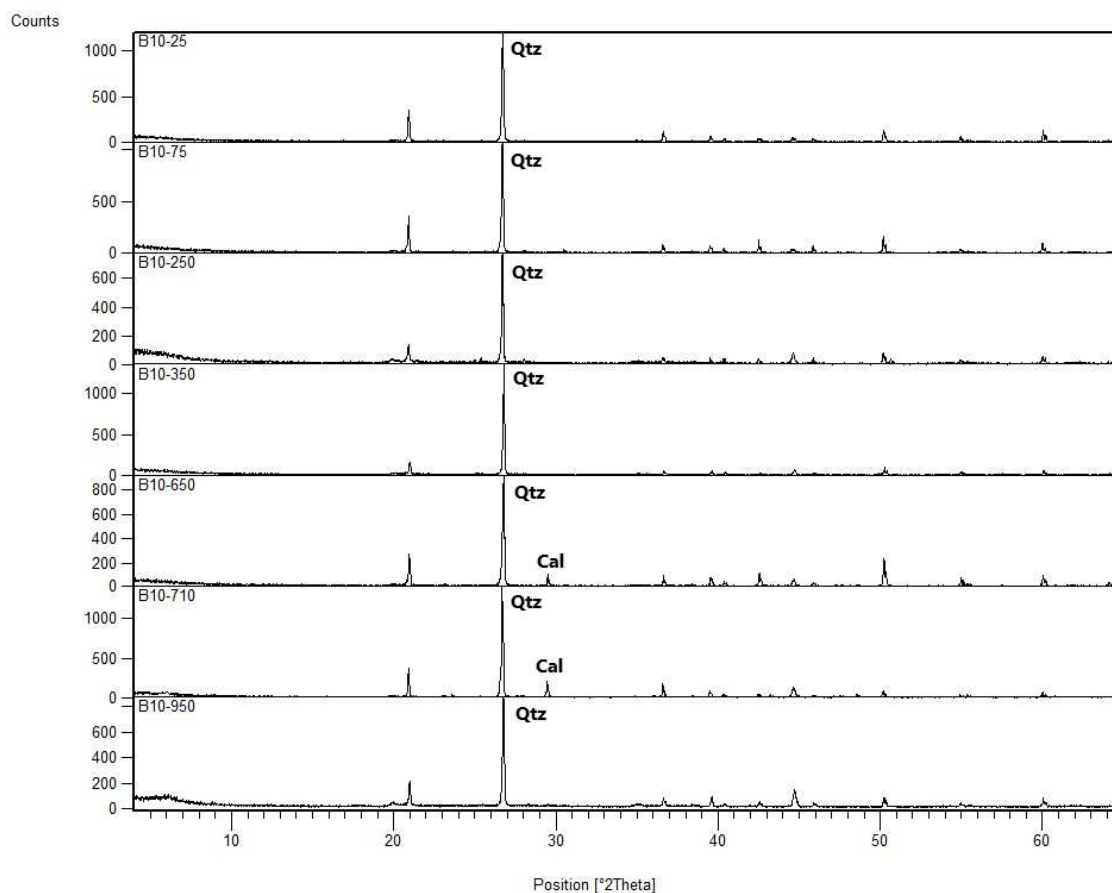
Bušotina	Dubina (cm)	Mineralni sastav
B1	25	Kvarc, kalcit, minerali glina
	75	Kvarc, kalcit, minerali glina
	150	Kvarc, kalcit, goethit, minerali glina
	350	Kvarc, kalcit, minerali glina
	450	Kvarc, kalcit, minerali glina
	750	Kvarc, kalcit, minerali glina
	850	Kalcit, kvarc, minerali glina
	1350	Kvarc, kalcit, minerali glina
B5	25	Kvarc, minerali glina
	75	Kvarc, minerali glina
	150	Kvarc, minerali glina
	275	Kalcit, kvarc, minerali glina
	450	Kvarc, kalcit, minerali glina
	650	Kvarc, kalcit, minerali glina
	710	Kvarc, kalcit, minerali glina
	950	Kvarc, kalcit, minerali glina
	1450	Kvarc, kalcit, minerali glina
B10	25	Kvarc, minerali glina
	75	Kvarc, minerali glina, plagioklas
	250	Kvarc, minerali glina
	350	Kvarc, minerali glina
	650	Kvarc, kalcit, minerali glina
	710	Kvarc, kalcit, minerali glina, plagioklas
	950	Kvarc, kalcit, minerali glina



Slika 26. Prikaz usporednih rendgenograma svih uzoraka prikupljenih na B1 bušotini s označenim difrakcijskim maksimumima glavnih faza u uzorku s najvećih relativnim intenzitetima (Qtz – kvarc, Cal – kalcit).



Slika 27. Prikaz usporednih rendgenograma svih uzoraka prikupljenih na B5 bušotini s označenim difrakcijskim maksimumima glavnih faza u uzorku s najvećih relativnim intenzitetima (Qtz – kvarc, Cal – kalcit).



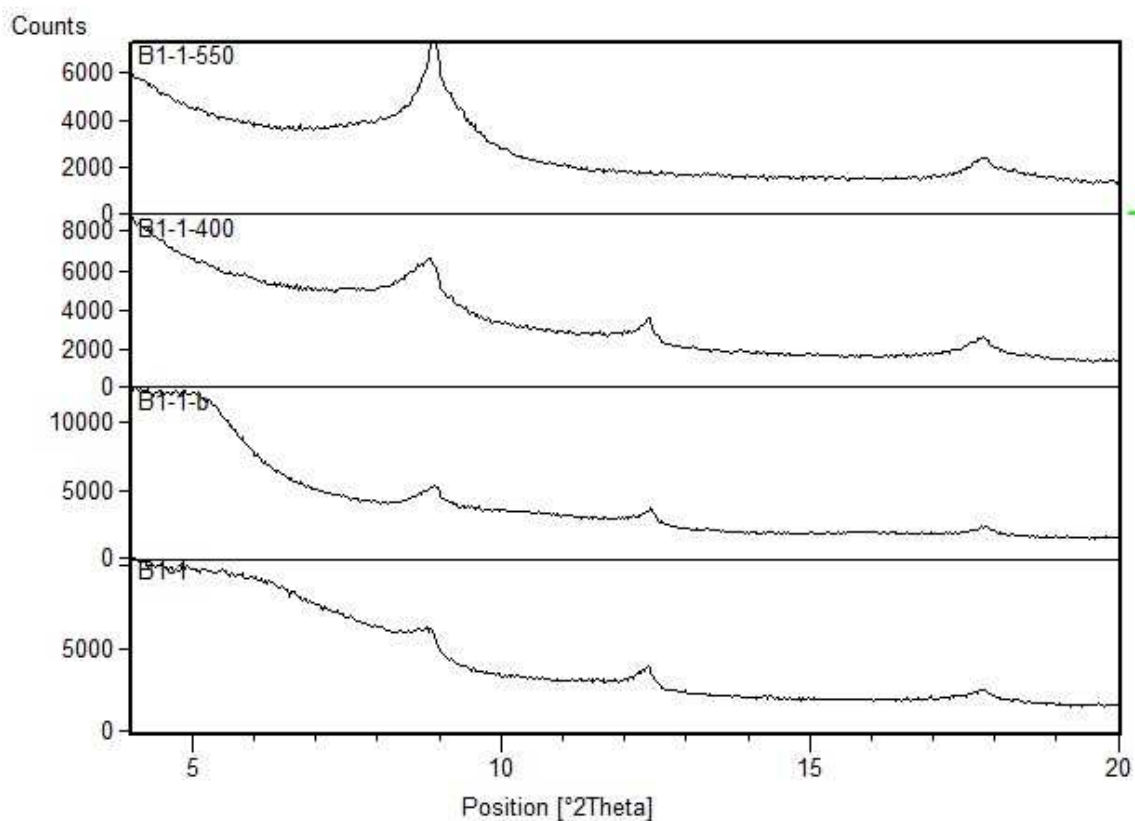
Slika 28. Prikaz usporednih rendgenograma svih uzoraka prikupljenih na B10 bušotini s označenim difrakcijskim maksimumima glavnih faza u uzorku s najvećih relativnim intenzitetima (Qtz – kvarc, Cal – kalcit).

5.4.2. Rezultati rendgenske analize orijentiranih uzoraka

Rezultati kvalitativne rendgenske analize na orijentiranim uzorcima prikazani su u Tablicama 7-30 te na Slikama 29 - 41.

Tablica 7. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-25, prije i nakon tretmana.

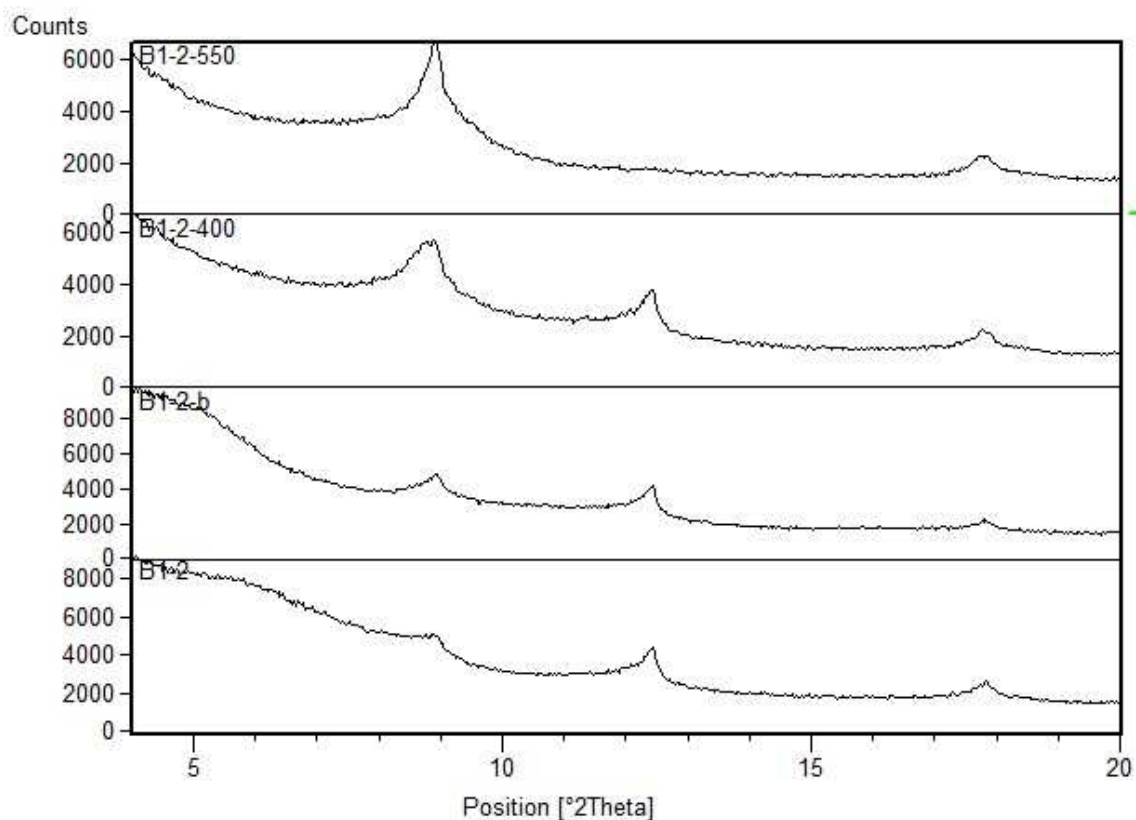
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,23	16,80	-	-	smektit/smektit-klorit
9,94	9,87	9,92	9,90	illit
7,14	7,11	7,14	-	kaolinit



Slika 29. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-25 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 8. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-75, prije i nakon tretmana.

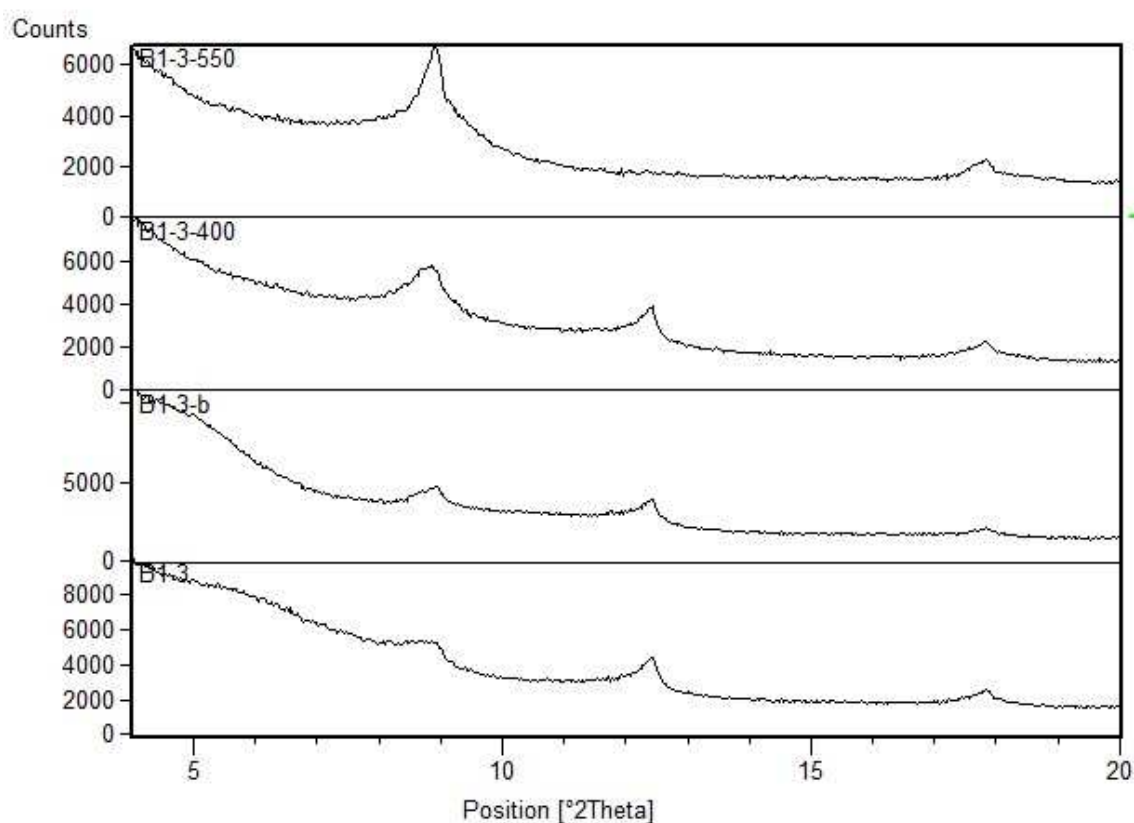
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,64	16,96	-	-	smektit/smektit-klorit
9,90	9,88	9,96	9,89	illit
7,16	7,11	7,11	-	kaolinit



Slika 30. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-75 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 9. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-150, prije i nakon tretmana.

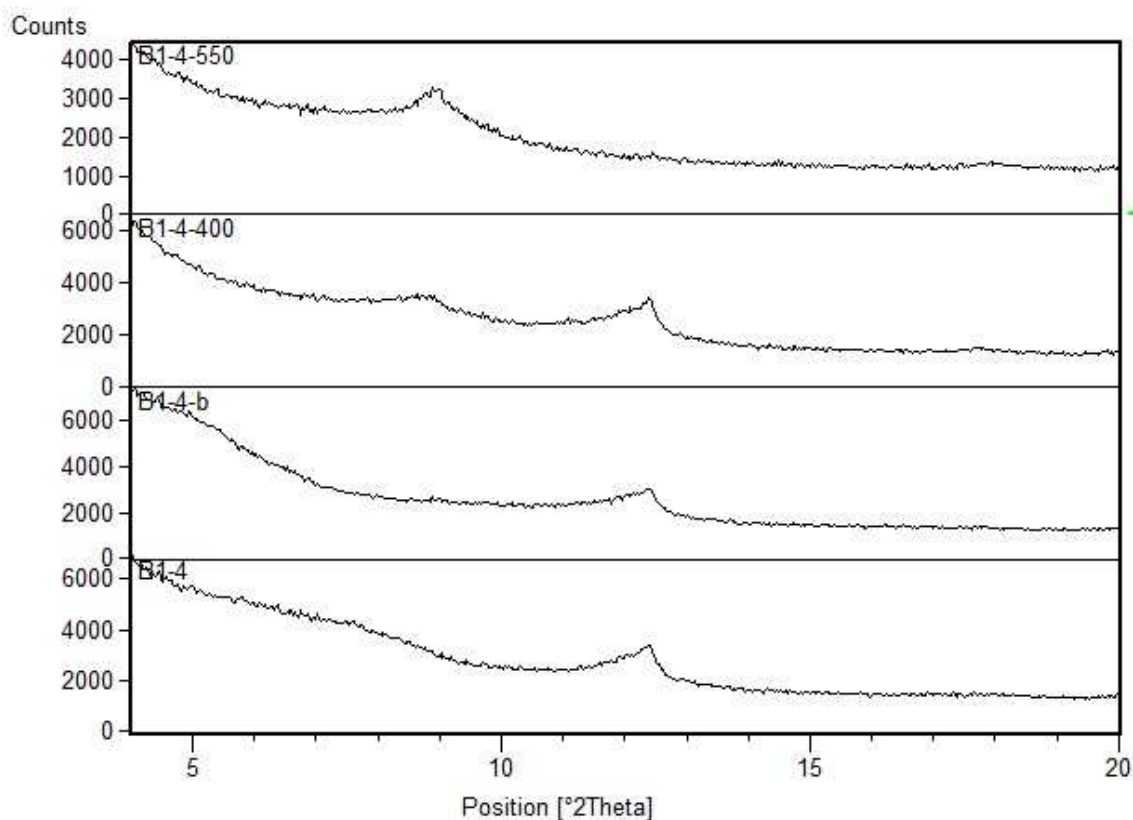
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,64	17,37	-	-	smektit/smektit-klorit
9,94	9,87	9,86	9,86	illit
7,11	7,11	7,12	-	kaolinit



Slika 31. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-150 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C)

Tablica 10. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-350, prije i nakon tretmana.

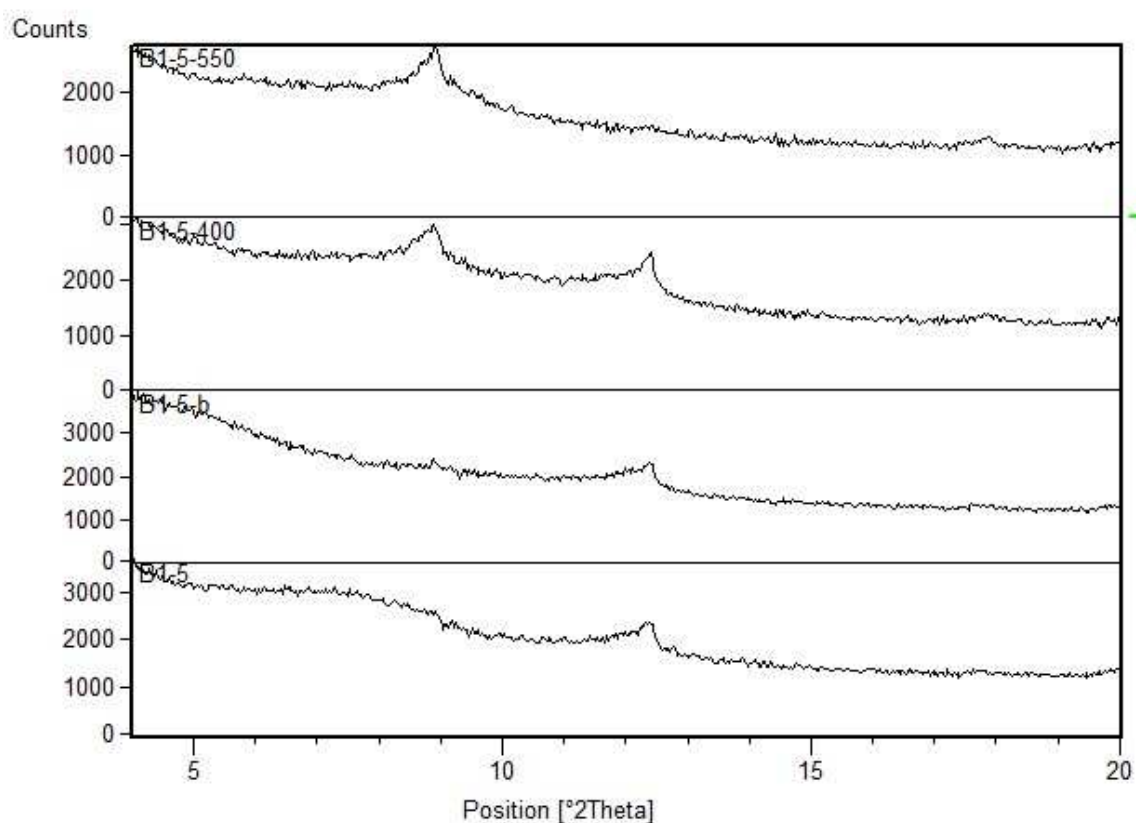
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
11,83	17,91	-	-	smektit-illit
10,20	9,86	9,94	9,85	illit
7,12	7,14	7,13	7.07/-	kaolinit



Slika 32. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-350 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 11. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-450, prije i nakon tretmana.

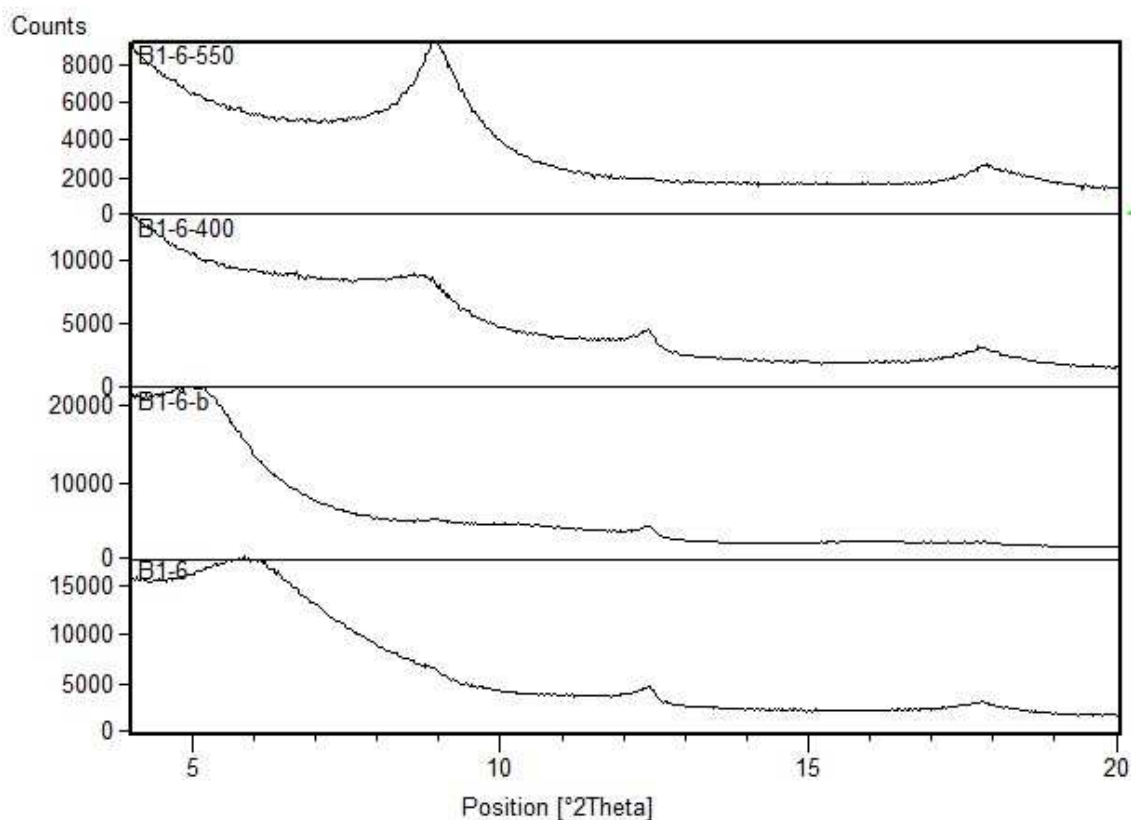
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
11,48	?	-	-	miješano-slojna glina
9,94	9,94	9,90	9,90	illit
7,12	7,13	7,13	-	kaolinit



Slika 33. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-450 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 12. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-750, prije i nakon tretmana.

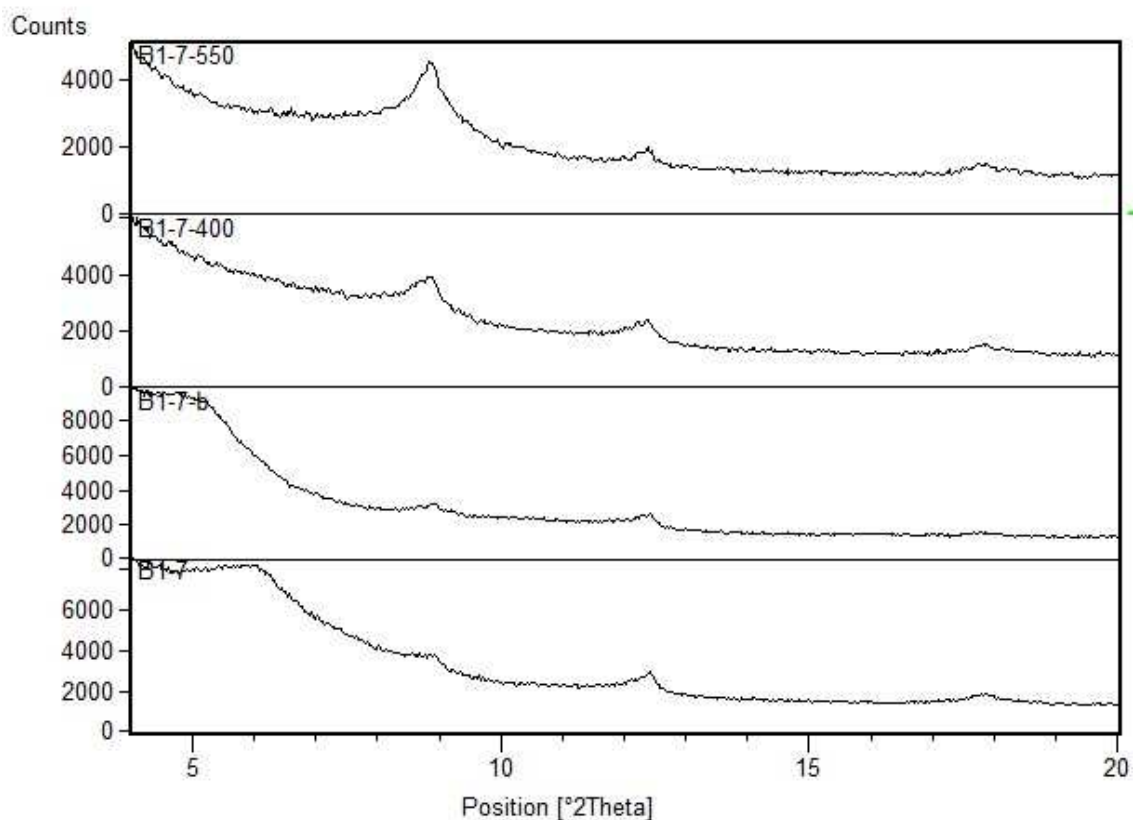
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,18	16,85	-	-	smektit/smektit-klorit
9,93	9,88	9,99	9,91	illit
7,12	7,12	7,13	-	kaolinit



Slika 34. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-750 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 13. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-950, prije i nakon tretmana.

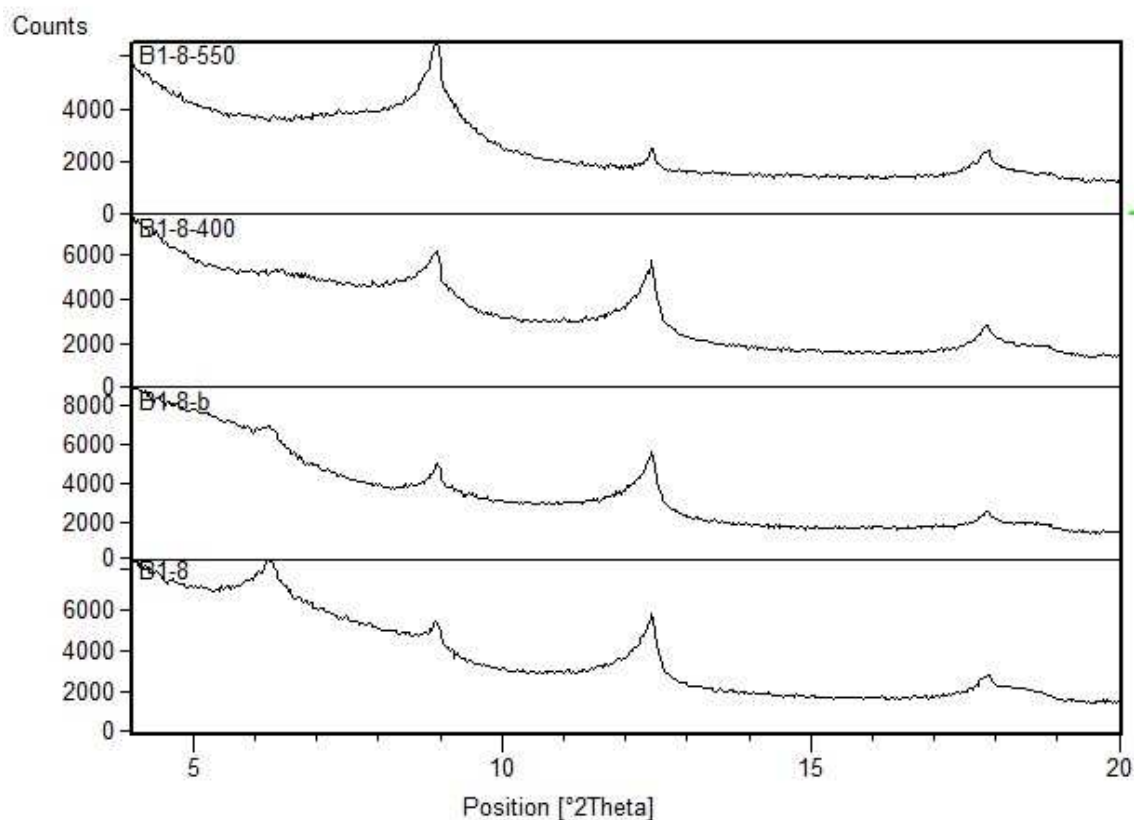
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,59	16,73	-	-	smektit/smektit-klorit
9,89	9,89	9,98	9,94	illit
7,11	7,12	7,14	7,13	kaolinit-klorit



Slika 35. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-950 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 14. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B1-1350, prije i nakon tretmana.

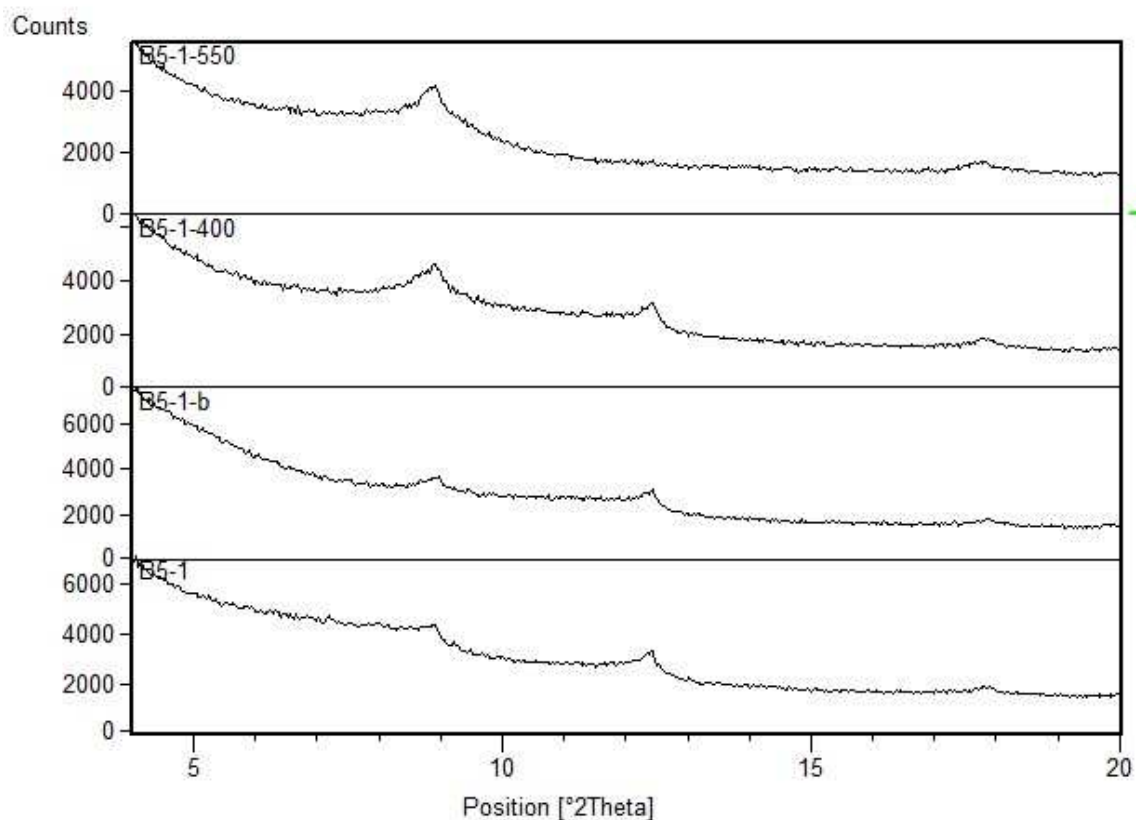
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,11	14,18	13,68	-	vermikulit
9,88	9,86	9,88	9,88	illit
7,11	7,11	7,11	7,12	klorit



Slika 36. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B1-1350 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 15. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-25, prije i nakon tretmana.

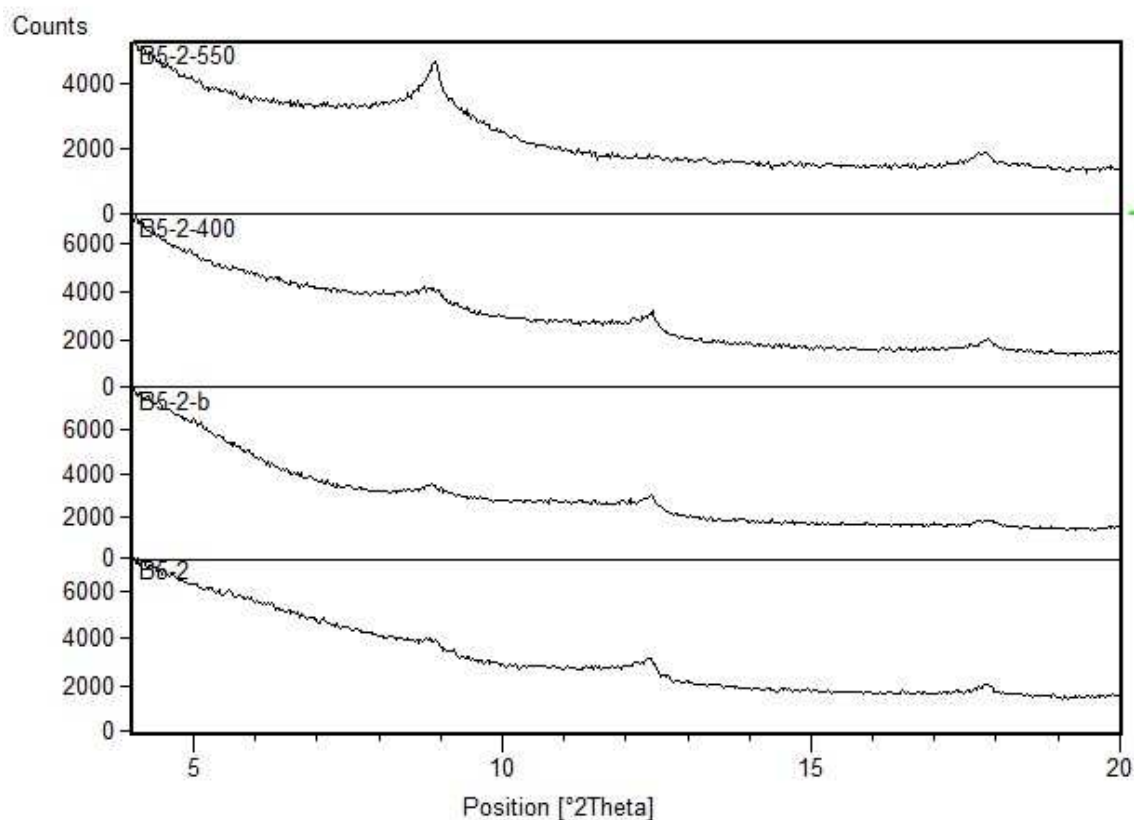
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
9,95	9,90	9,93	9,89	illit
7,12	7,11	7,12	-	kaolinit



Slika 37. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-25 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 16. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-75, prije i nakon tretmana.

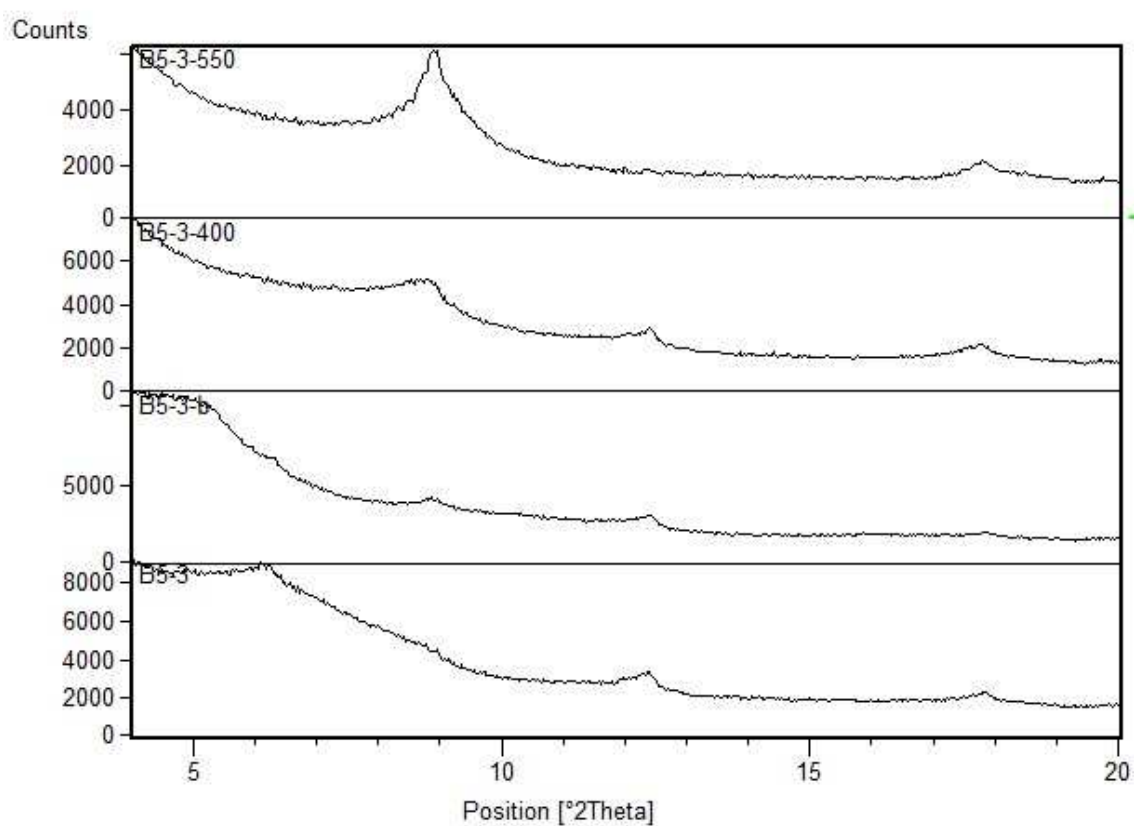
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
9,97	9,99	9,93	9,91	illit
7,14	7,13	7,11	-	kaolinit



Slika 38. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-75 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 17. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-150, prije i nakon tretmana.

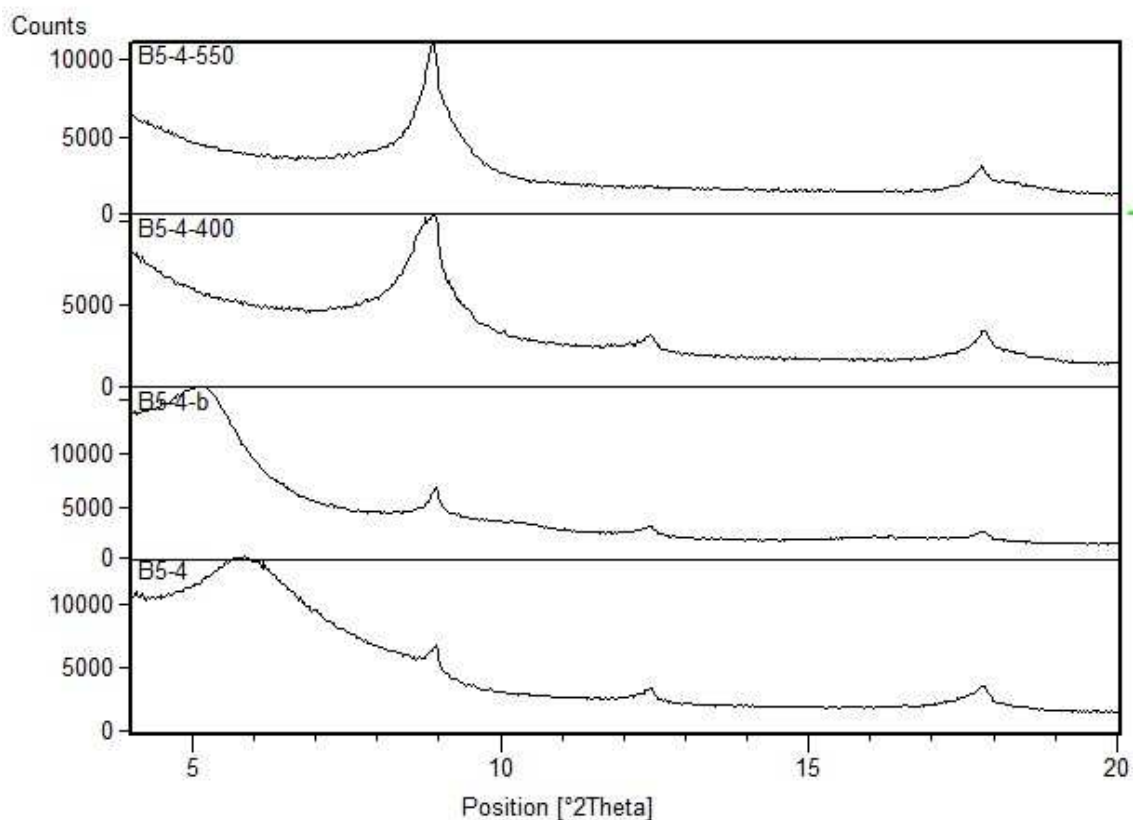
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
?	16.66	-	-	smektit
14,30	14,04	-	-	vermikulit
10,05	9,93	9,97	9,93	illit
7,14	7,13	7,13	-	kaolnit



Slika 39. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-150 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 18. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-275, prije i nakon tretmana.

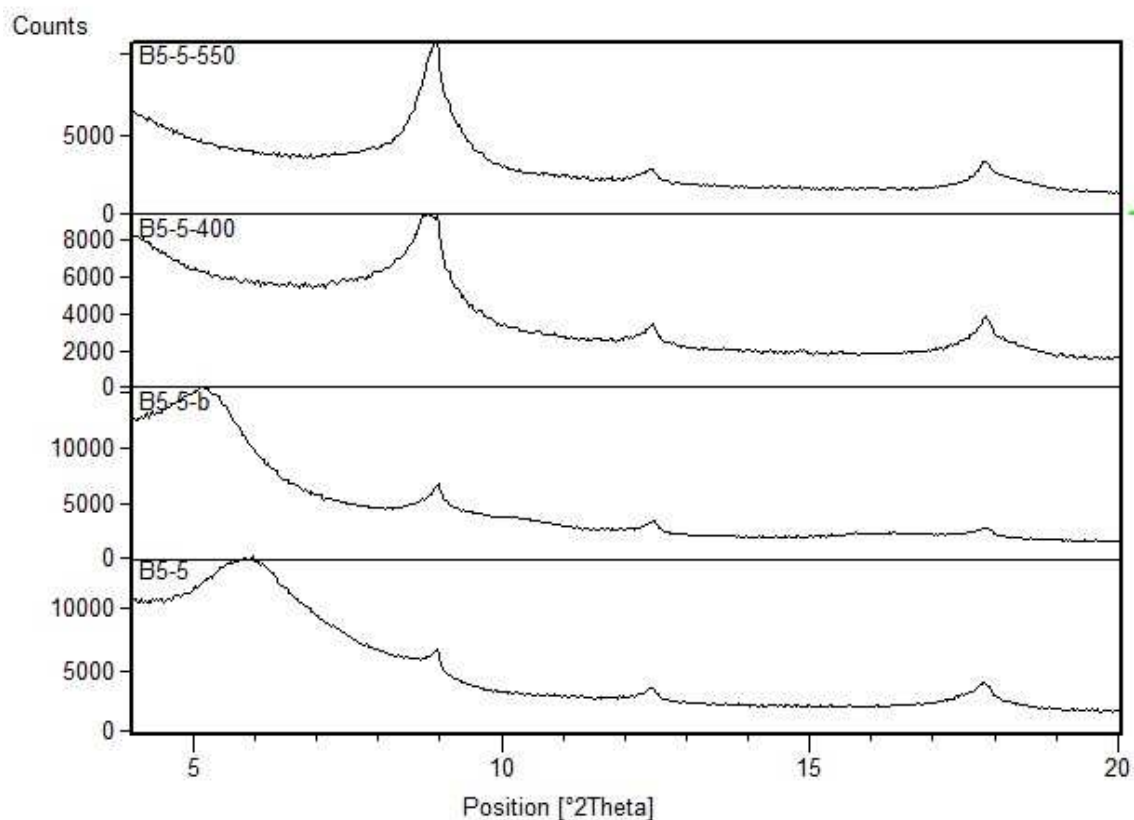
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,24	16,92	-	-	smektit/smektit-klorit
9,87	9,88	9,88	9,92	illit
7,11	7,11	7,11	-	kaolinit



Slika 40. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-275 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 19. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-450, prije i nakon tretmana.

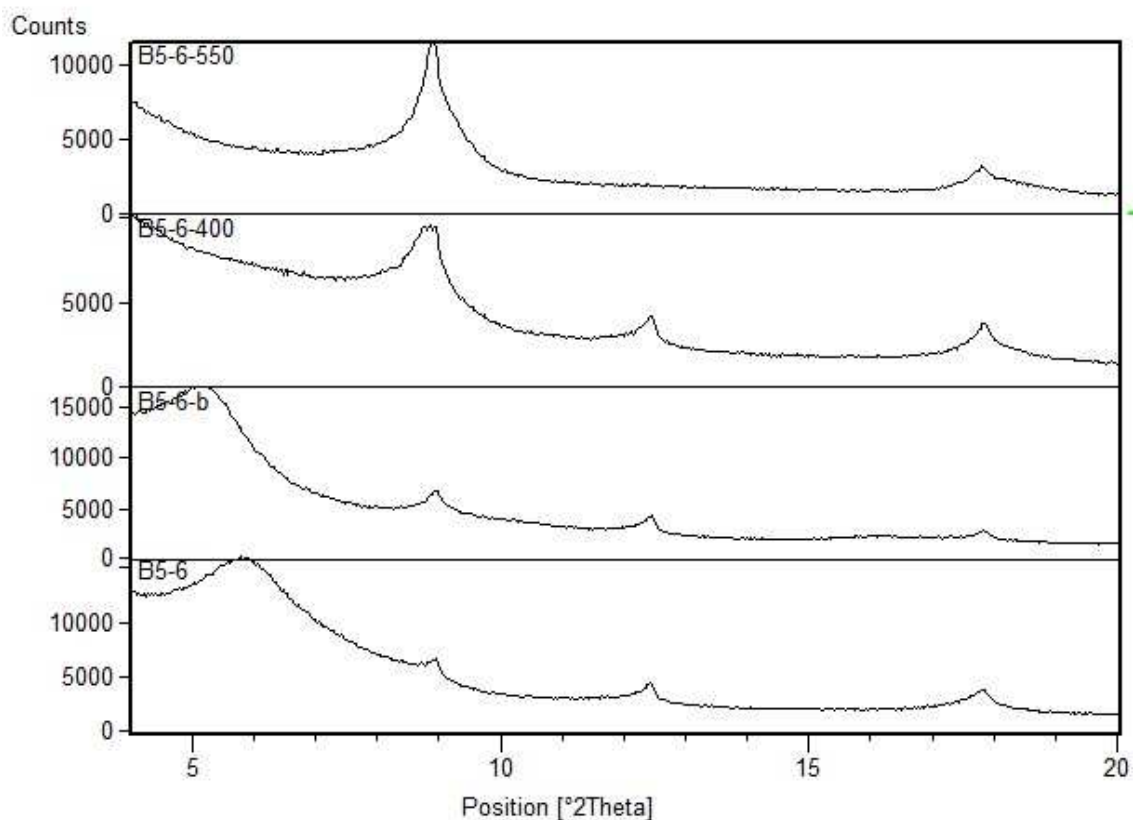
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,87	17,07	-	-	smektit/smektit-klorit
9,87	9,86	9,86	9,88	illit
7,11	7,10	7,10	7,12	kaolinit-klorit



Slika 41. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-450 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 20. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-650, prije i nakon tretmana.

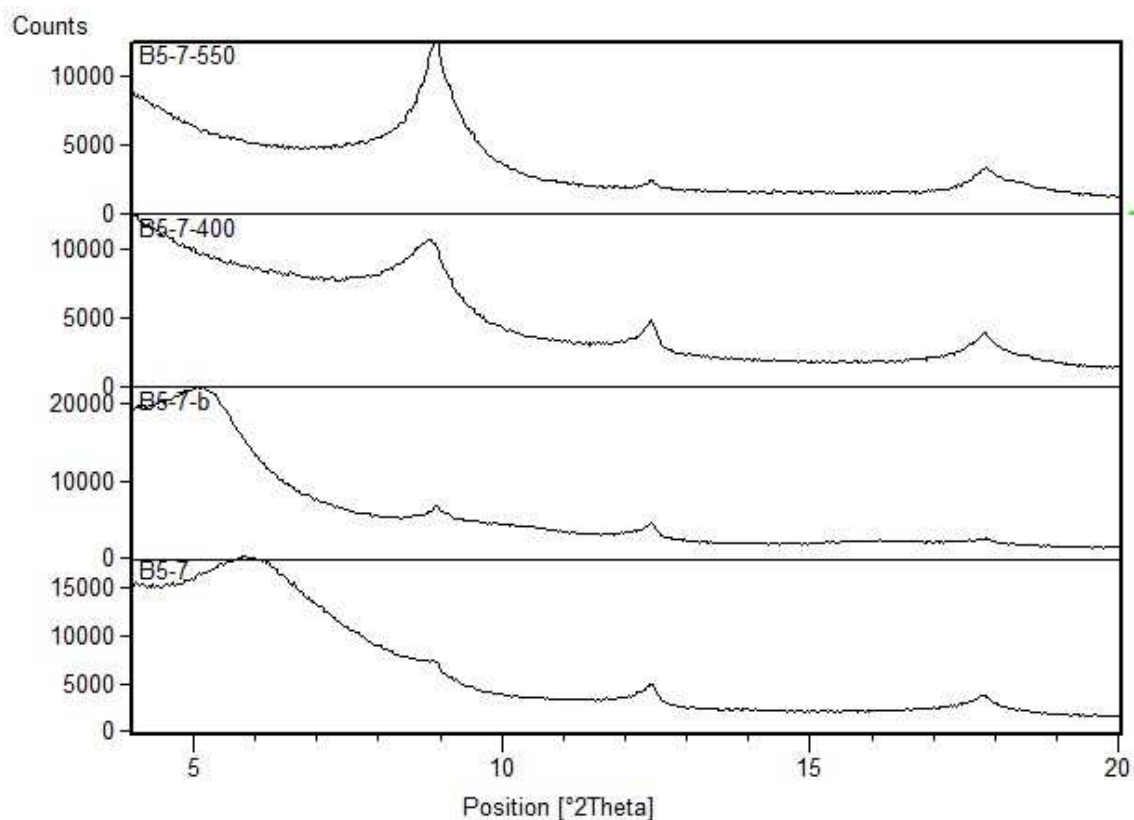
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,80	16,66	-	-	smektit/smektit-klorit
9,88	9,86	9,86	9,91	illit
7,11	7,11	7,11	-	kaolinit



Slika 42. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-650 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 21. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-710, prije i nakon tretmana.

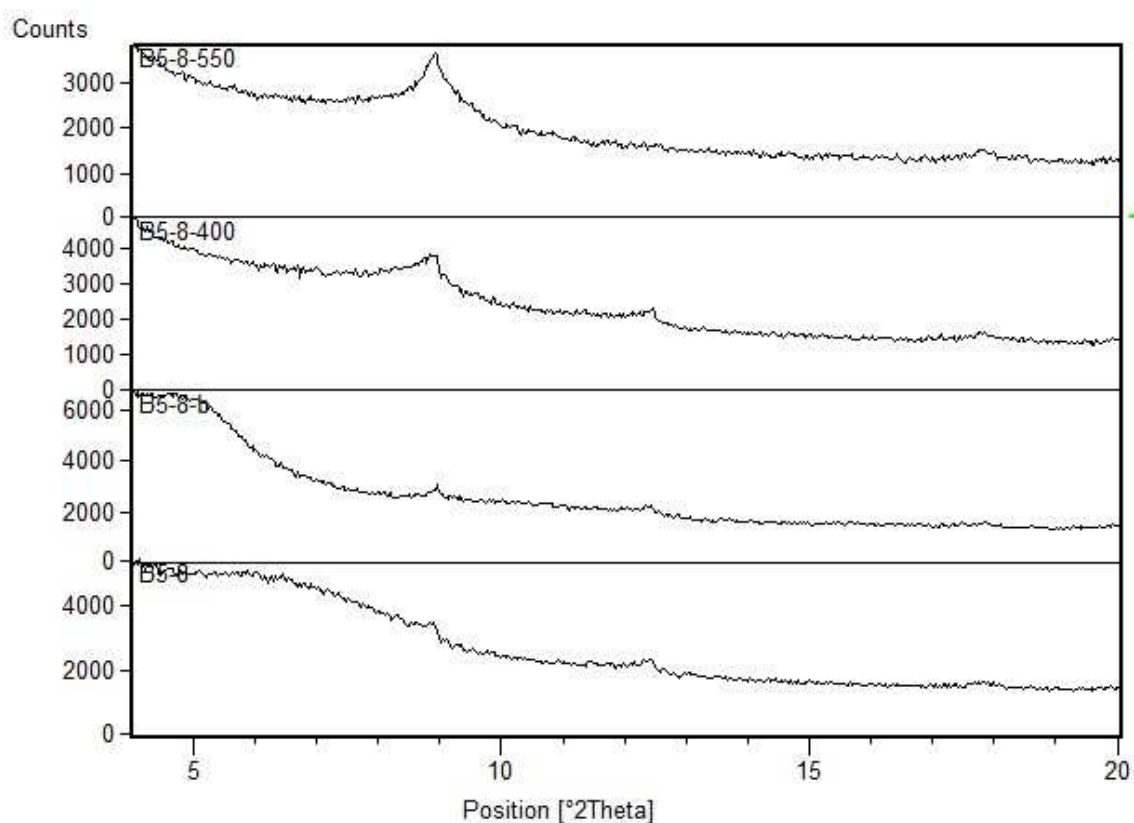
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,17	16,63	-	-	smektit/smektit-klorit
9,86	9,88	9,90	9,87	illit
7,11	7,11	7,11	7,12	kaolinit-klorit



Slika 43. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-710 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 22. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-950, prije i nakon tretmana.

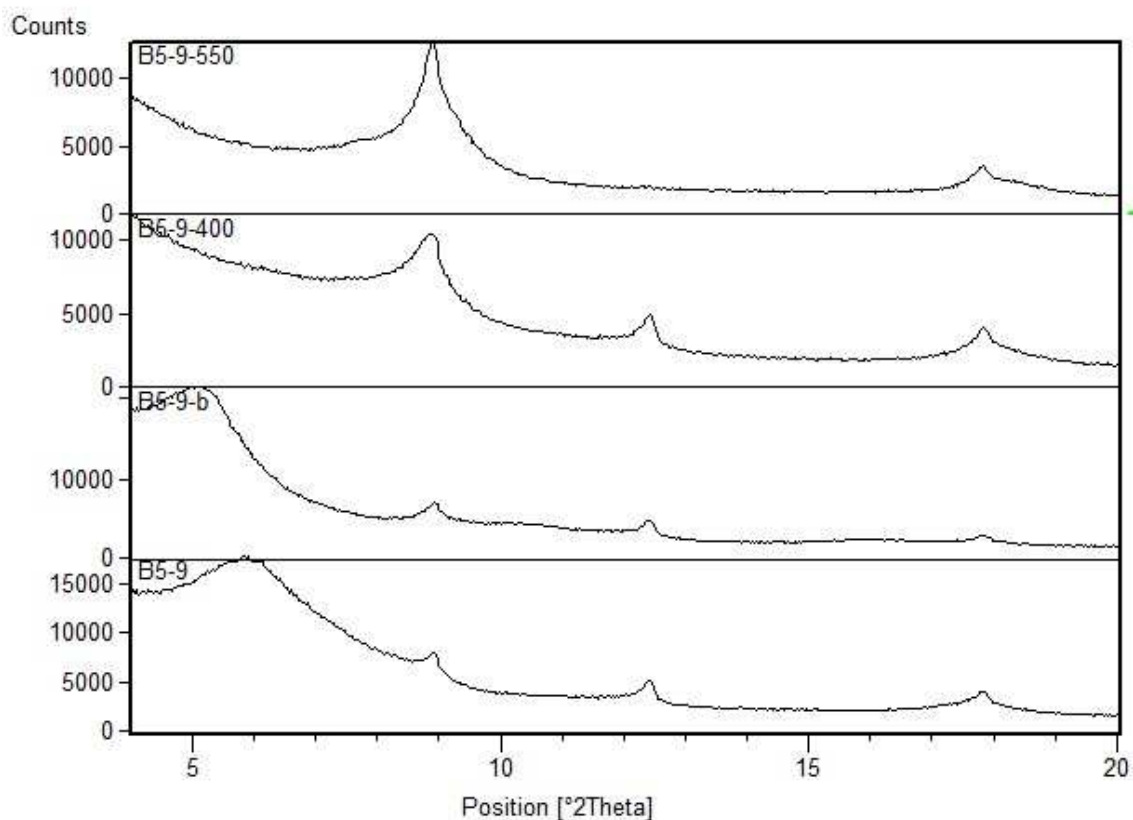
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,78	18,64	-	-	smektit/smektit-klorit
9,95	9,89	9,88	9,91	illit
7,12	7,13	7,12	-	kaolinit



Slika 44. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-950 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 23. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B5-1450, prije i nakon tretmana.

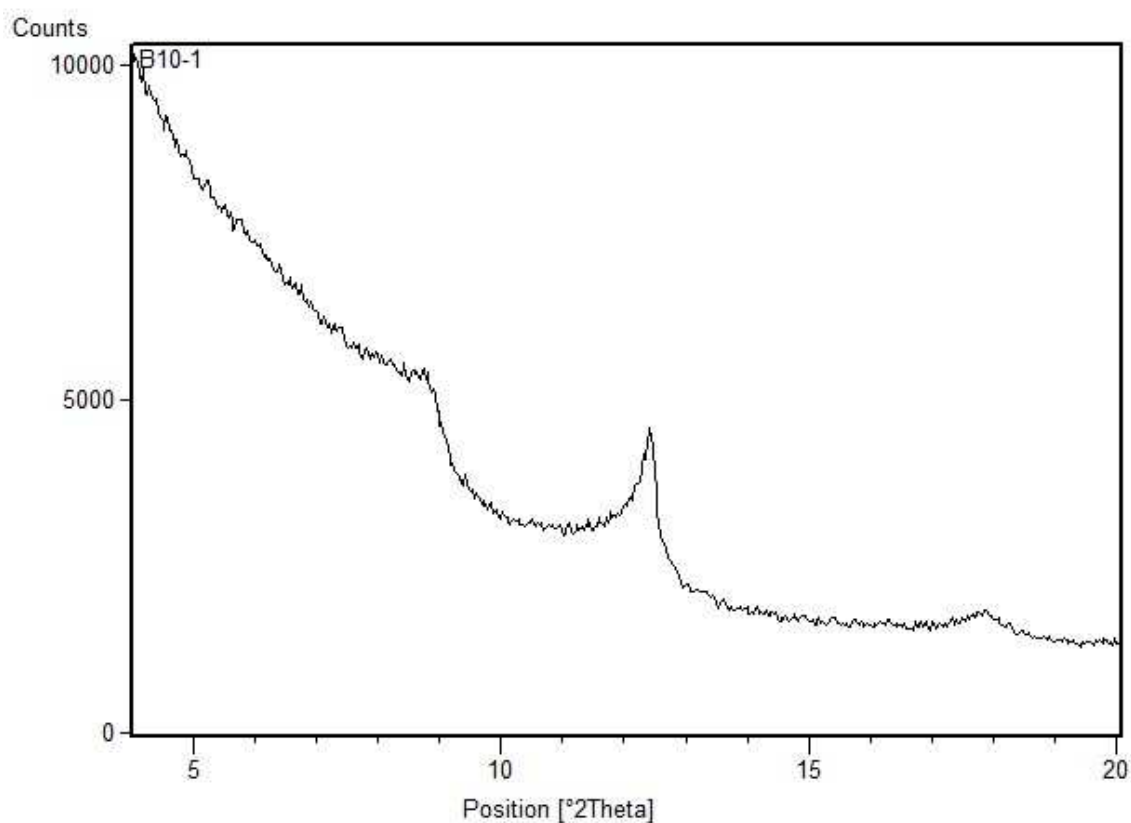
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,09	16,25	-	-	smektit/smektit-klorit
9,90	9,88	9,89	9,92	illit
7,12	7,12	7,12	-	kaolinit



Slika 45. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B5-1450 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 24. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-25, prije i nakon tretmana (zbog slabe kvalitete uzorka, tretirani uzorak nije bilo moguće snimiti).

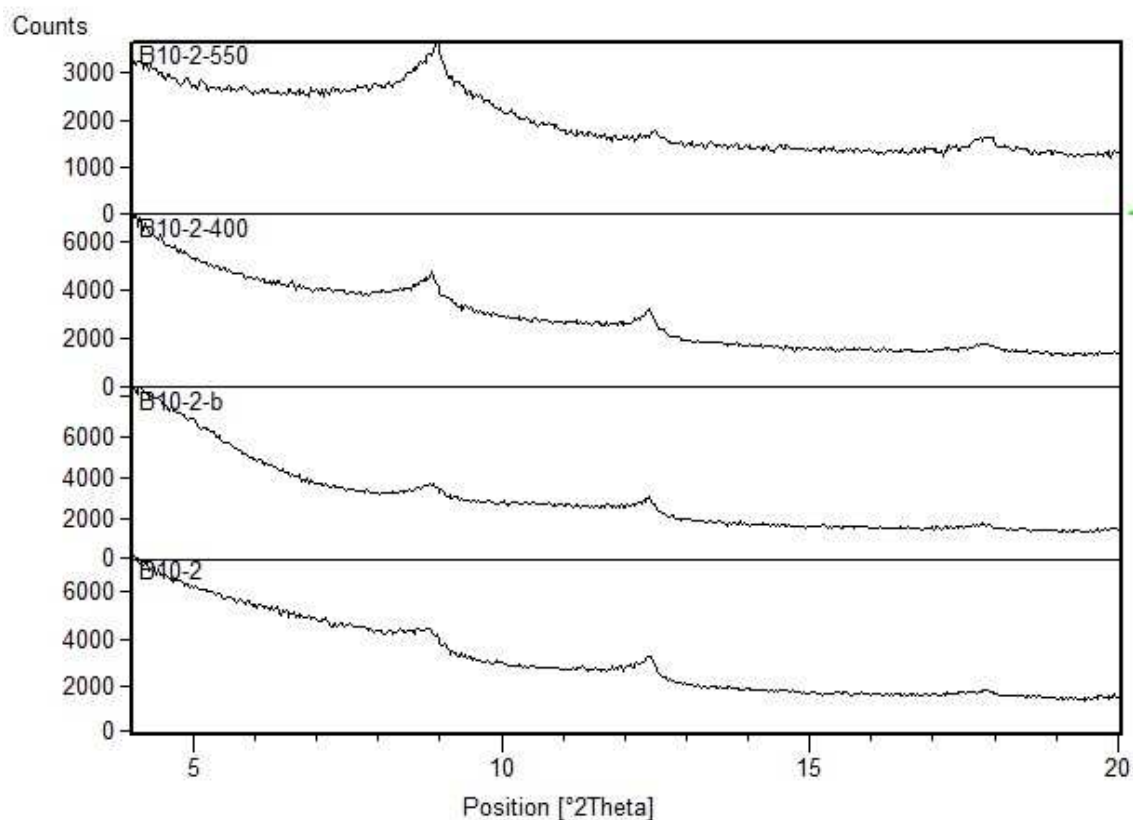
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
10,00	?	?	?	illit
7,12	?	?	?	kaolinit/klorit



Slika 46. Rendgenogram orijentiranog netretiranog preparata uzorka B10-25.

Tablica 25. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-75, prije i nakon tretmana.

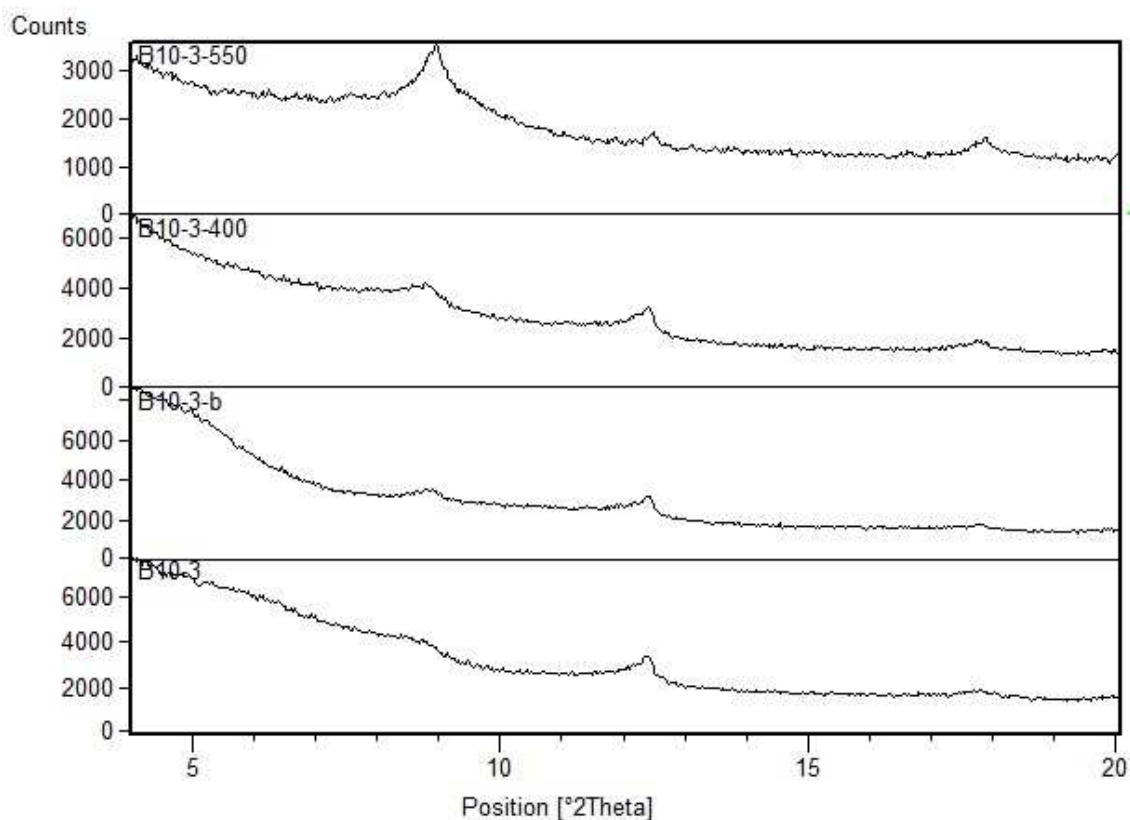
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
9,98	9,98	9,96	9,87	illit
7,12	7,14	7,13	7,10	kaolinit/klorit



Slika 47. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-75 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 26. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-250, prije i nakon tretmana.

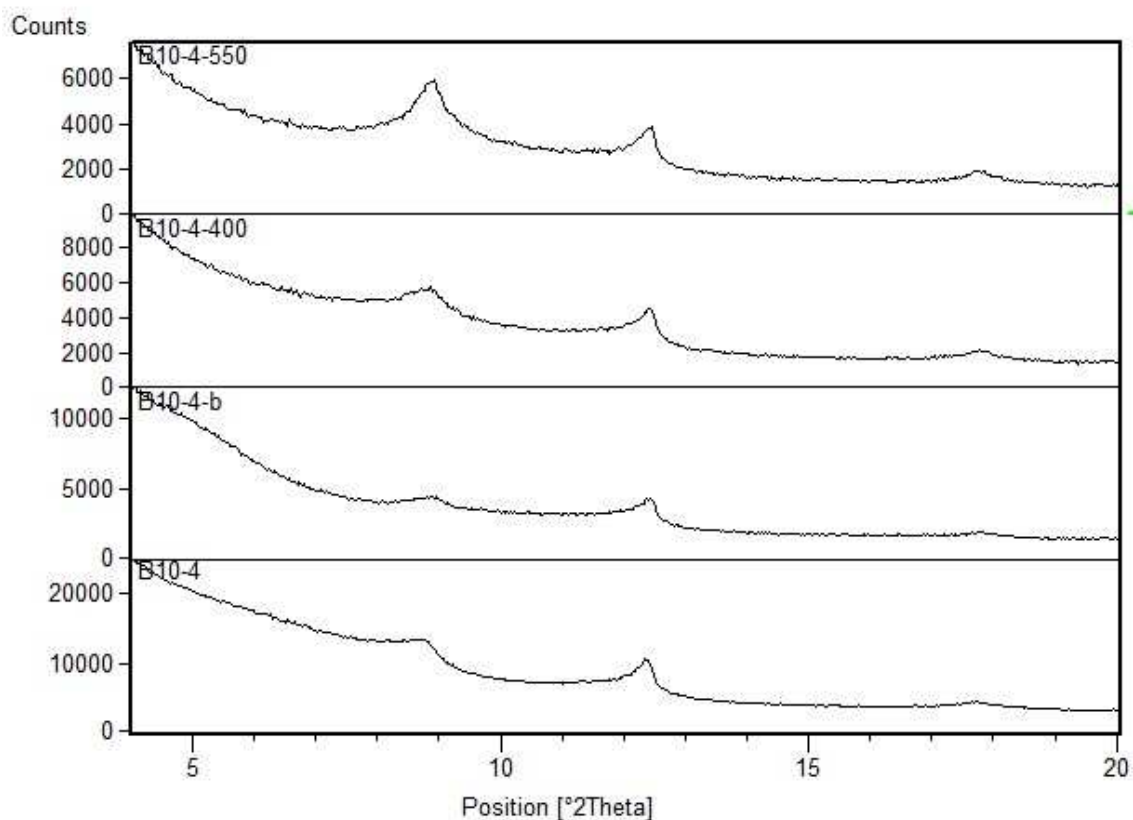
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,91	17,25	-	-	smektit/smektit-klorit
10,10	9,93	9,99	9,85	illit
7,13	7,12	7,13	7,10	kaolinit/klorit



Slika 48. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-250 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 27. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-350, prije i nakon tretmana.

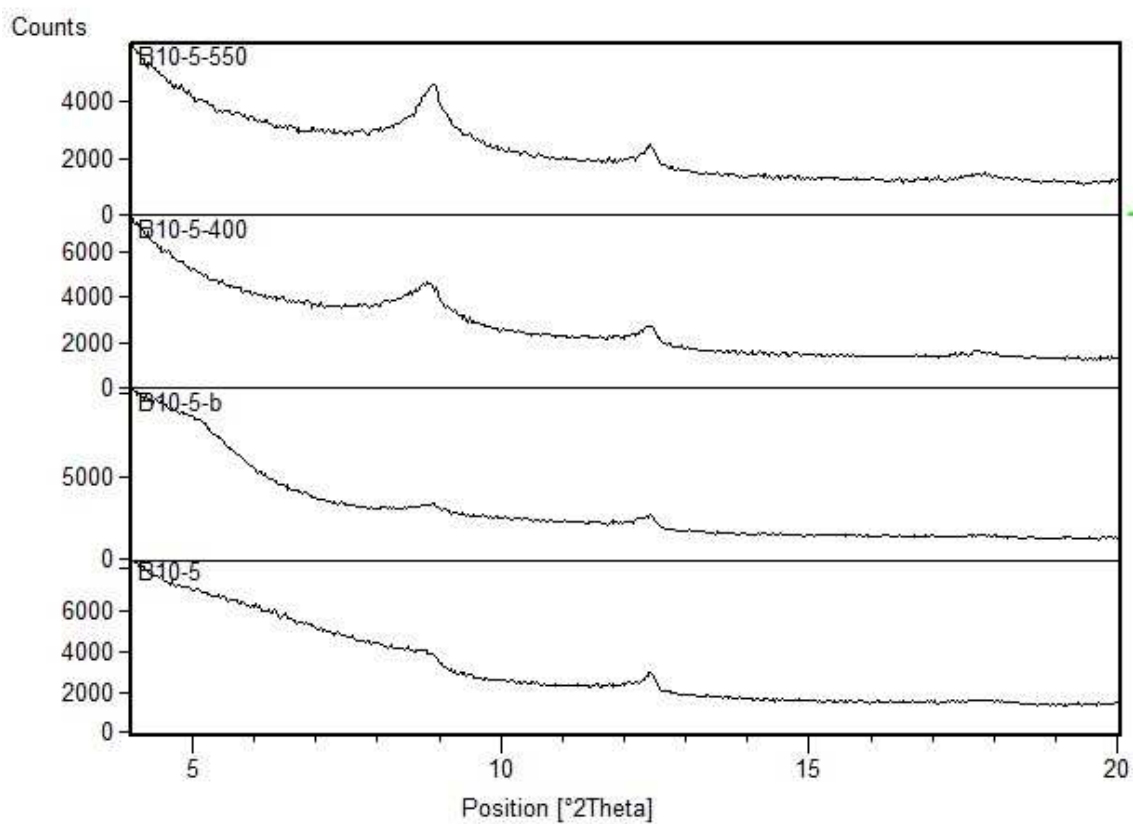
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,14	17,17	-	-	smektit/smektit-klorit
10,03	9,89	9,89	9,90	illit
7,14	7,10	7,11	7,11	kaolinit/klorit



Slika 49. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-350 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 28. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-650, prije i nakon tretmana.

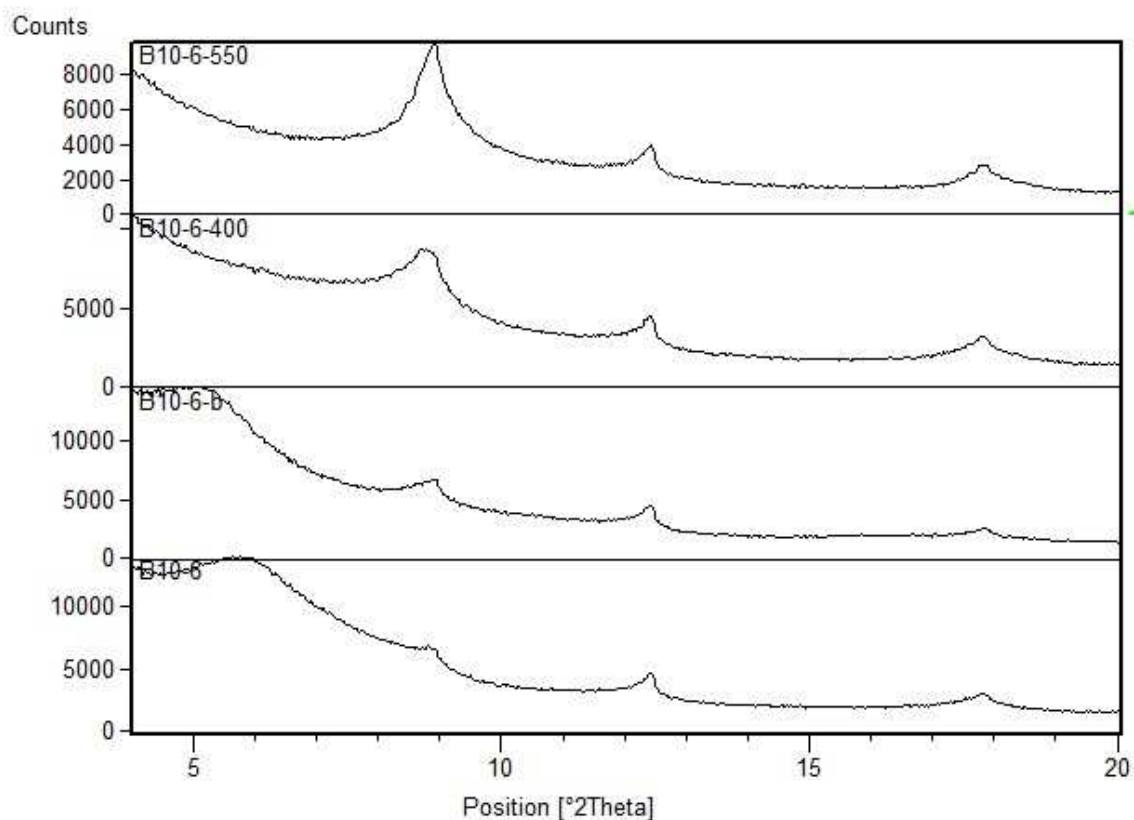
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,56	17,46	-	-	smektit/smektit-klorit
10,01	9,97	9,99	9,91	illit
7,11	7,10	7,09	7,12	kaolinit/klorit



Slika 50. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-650 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 29. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-710, prije i nakon tretmana.

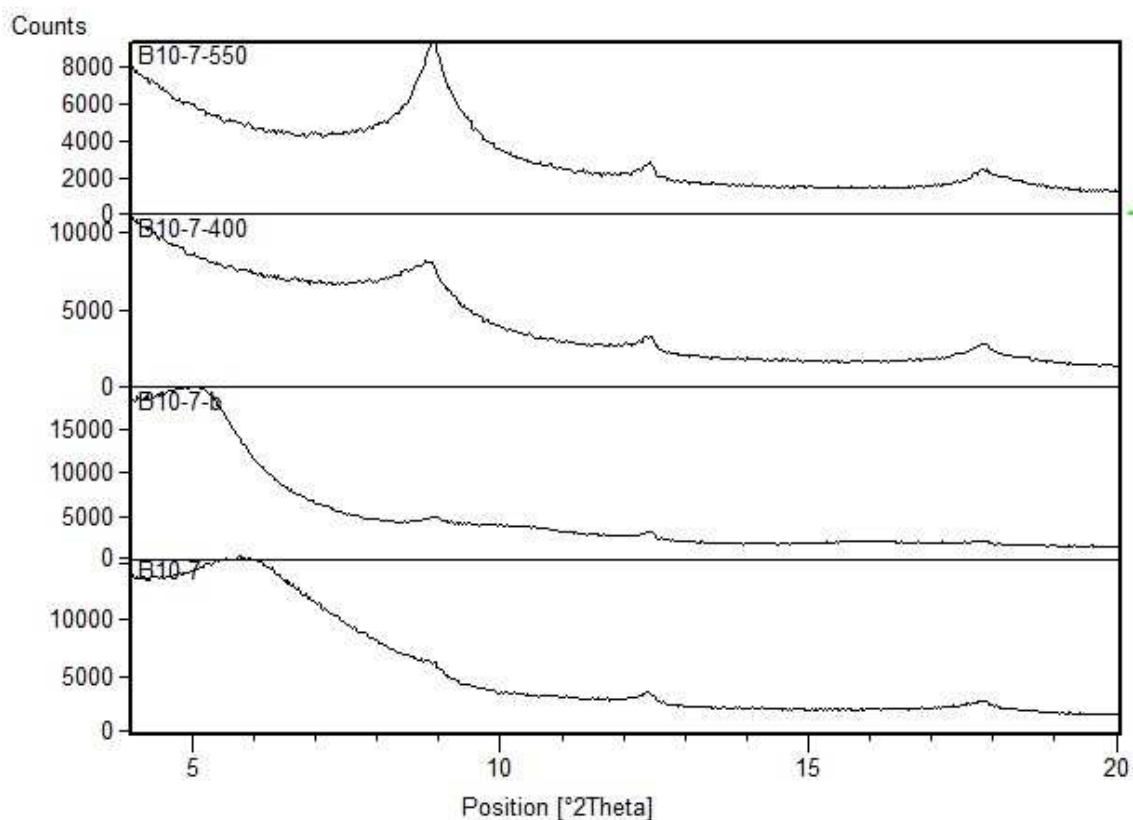
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
15,57	16,55	-	-	smektit/smektit-klorit
9,94	9,90	9,88	9,91	illit
7,11	7,11	7,11	7,11	kaolinit/klorit



Slika 51. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-710 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

Tablica 30. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka za pojedine minerale glina uzorka B10-950, prije i nakon tretmana.

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
14,66	16,75	-	-	smektit/smektit-klorit
9,95	9,88	9,94	9,93	illit
7,13	7,11	7,11	7,12	kaolinit/klorit



Slika 52. Usporedni rendgenogrami orijentiranih preparata uzorka B10-950 (1 – netretirani uzorak, 1-b – tretirano etilen glikolom, 1 – 400 – žareno na 400°C, 1 – 550 – žareno na 550°C).

6. Rasprava

U ovom radu proučavani su uzorci prikupljeni na području Grba, u okolici Nina. Uzroci su prikupljeni iz tri bušotine na dubinama od 25 cm do 1450 cm. Područje se nalazi u pleistocenskim naslagama pjeskovitih glina (Q_1^3) te su analize načinjene prikladno tome sedimentu.

Metode primijenjene na prikupljenim uzorcima bile su kvalitativna rendgenska analiza na neorijentiranim uzorcima, tj. rendgenska difrakcija cjelokupnih uzoraka, zatim kalcimetrija, kvalitativna rendgenska analiza na orijentiranim uzorcima i mjerenje kapaciteta kationske izmjene.

Kvalitativnom rendgenskom analizom neorijentiranih uzoraka određen je cjelokupni mineralni sastav svakog pojedinog uzorka. Proučavanjem dobivenih rendgenograma utvrđeni su maksimumi kvarca (Qtz), kalcita (Cal) te minerala glina koji se pojavljuju u svakom uzorku. Ponegdje su prisutni i plagioklasi (Pl) te goethit. Minerali glina su detaljnije određeni rendgenskom difrakcijom na orijentiranim uzorcima.

Kalcimetrijom je utvrđen udio karbonata u uzorcima. Scheiblerovim kalcimetrom se mjerio volumen oslobođenog CO_2 nakon dodatka razrijeđene 1:1 klorovodične kiseline (HCl). Slabo karbonatna tla su tla s udjelom karbonatne komponente manje od 10%. Srednje karbonatna tla su tla s udjelom karbonatne komponente između 10 i 30% karbonatne komponente. Jako karbonatna tla su tla s udjelom karbonatne komponente većim od 30%. Rezultati prikupljenih uzoraka na prvoj bušotini (B1) od površine do dubine od 150 cm prikazuju da se radi o srednje karbonatnom tlu i sedimentu. Udio karbonatne komponente u tom rasponu dubina se kreće od 14% do 25,3% $CaCO_3$. Na dubinama od 350 cm do 450 cm je sloj slabo karbonatnog tla s udjelom od 2,8% do 7,01% $CaCO_3$. Uzorci na dubinama od 950 cm i 1350 cm spadaju u jako karbonatna tla/sedimente s udjelom karbonatne komponente većim od 30%.

Uzorci prikupljeni na drugoj bušotini (B5) prikazuju drugačiji trend od prve. Od površine do 150 cm se nalazi slabo karbonatno tlo i sediment s udjelom karbonata u rasponu od 0,7% do 6,3%. Zatim slijedi jako karbonatno tlo i sediment od dubine od 275 cm do 650 cm gdje je udio karbonatne komponente između 38% i 58,7%. Slijedi sloj srednje karbonatnog sedimenta na dubini od 710 cm, ispod njega sloj slabo karbonatnog sedimenta na 950 cm te ponovno srednje karbonatno tlo na 1450 cm.

Uzorci treće bušotine (B10) su pretežito uzorci slabo karbonatnog tla i sedimenta s rasponom karbonatne komponente od 0,7% do 8,4%. Samo na dubini od 710 cm se nalazi sloj srednje karbonatnog sedimenta nakon kojeg se nastavlja ponovno slabo karbonatno tlo.

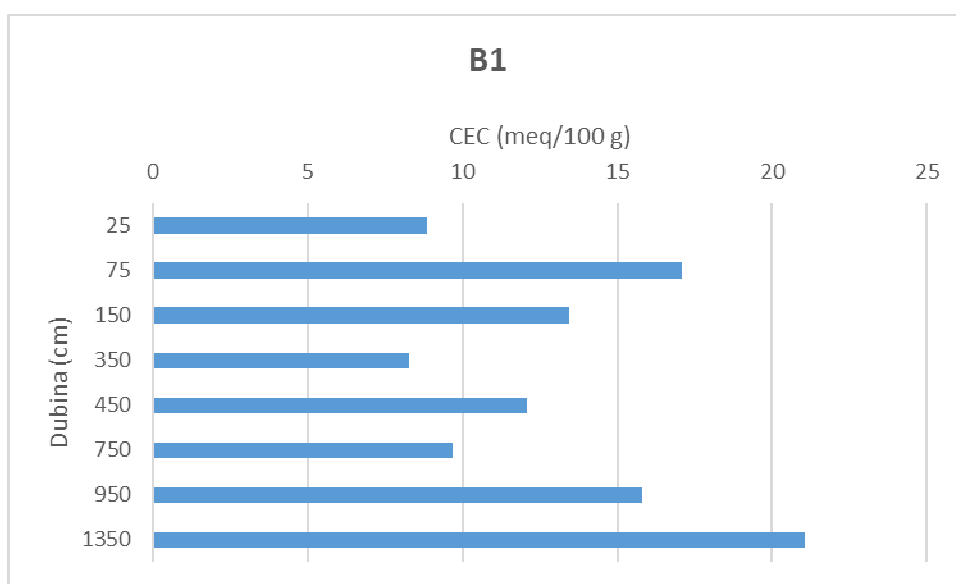
Dio odvojene glinovite frakcije uzoraka upotrijebljen je za izradu orijentiranih uzoraka. Orijetirani uzorci su snimani kvalitativnom metodom rendgenske difrakcije. Snimanjem orijentiranih uzoraka identificirani su prisutni minerali glina u uzorcima. U većini uzoraka pojavljuju se smektiti/smektit – kloriti, illit te kaolinit. Smektit se u netretiranom uzorku pojavljuje na međumrežnom razmaku od oko 15 Å. Nakon dodavanja etilen glikola, dolazi do bubrenja smektita i porasta vrijednosti međumrežnog razmaka sve do 18 Å. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do ponovne kontrakcije strukture. Illit se pojavljuje na međumrežnom razmaku od otprilike 10 Å. Kaolinit se javlja na 7,14 Å te i kaolinit i illit zadržavaju svoju strukturu i nakon tretmana etilen glikolom i nakon zagrijavanja na 400 i 550°C.

Metodom bakrovog etilen-diaminskog kompleksa određen je kapacitet kationske izmjene. Izmjerene vrijednosti su uspoređivane s podacima iz Tablice 31. kako bi se lakše odredio udio nekog minerala u uzorku. Dobiveni podaci pokazuju da se vrijednosti CEC-a kreću od 2,73 meq/100 g do 32,82 meq/100 g. Uzorci u kojima je prisutan smektit su imali viši CEC zbog veće mogućnosti zamjene kationa iz međusloja uslijed njegove sposobnosti bubrenja.

Tablica 31. Vrijednosti specifične površine i CEC-a za najčešće minerale glina (izvor: Young & Warkentin, 1975; Van Olphen & Fripiat, 1979).

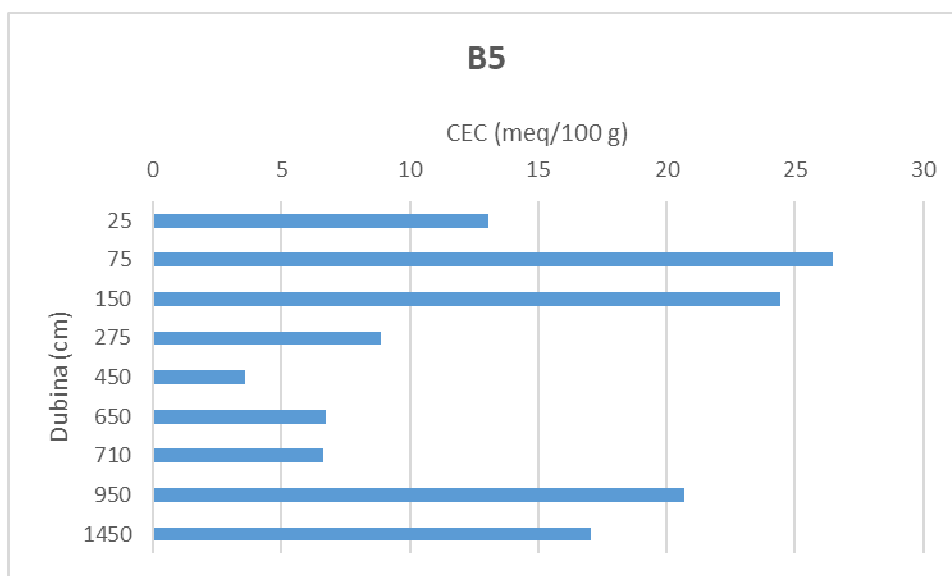
MINERAL	svojstvo bubrenja	specifična površina (BET) (m ² /g)	CEC(meq/100 g)
montmorillonit	da	600-800	65-140
illit	ne	~ 100	25
klorit	ne	80	25
vermikulit	da	250	150
kaolinit	ne	6-25	5-15

Na prvoj bušotini (B1) od površine do dubine od 25 centimetara CEC iznosi u prosjeku 8,87 meq/100 g što odgovara prisutnosti kaolinita u tom području. Na dubini od 75 cm izmjeren je prosječan CEC od 17,09 meq/100 g gdje možemo vidjeti povećanje udjela illita uz već prisutan kaolinit. Na dubinama između 150 cm i 750 cm izmjenjuju se slojevi s većim udjelima kaolinita od illita pri čemu dobivamo niže vrijednosti CEC-a i slojevi s većim udjelom illita od kaolinita pri čemu dobivamo više vrijednosti CEC-a. Na dubinama od 950 cm i 1350 cm, vrijednosti CEC-a značajno rastu sve do 21,05 meq/100 g što nam ukazuje na sve veći udio illita i pojavu klorita i vermikulita. Promjene vrijednosti CEC-a kroz porast dubine prikazane su na Slici 53.



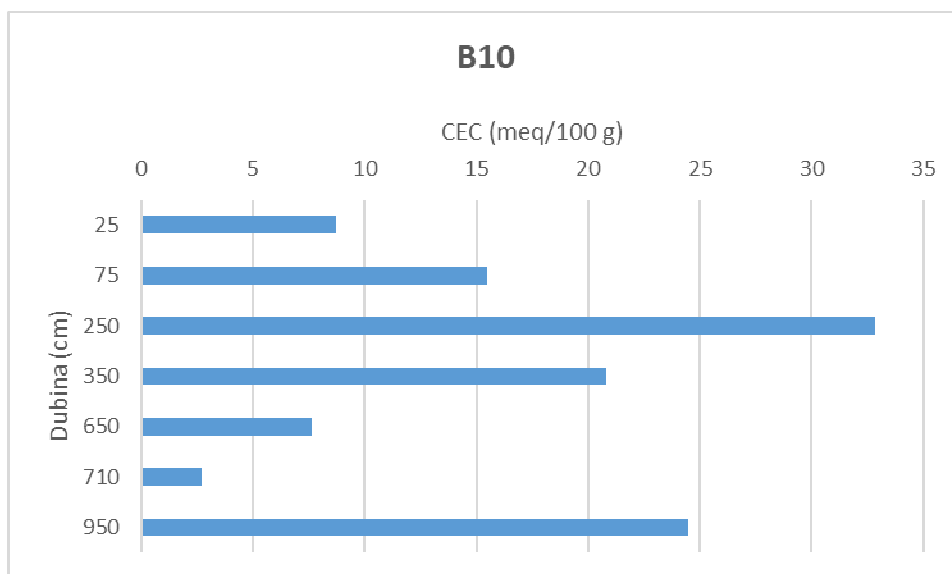
Slika 53. Vrijednosti CEC-a uzoraka prve bušotine (B1) u ovisnosti s porastom dubine.

Na drugoj bušotini (B5) vrijednosti CEC-a se kreću od 3,60 meq/100 g do 26,47 meq/100 g. Od površine do 25 cm dubine izmjerena vrijednost je 13,05 meq/100 g što odgovara vrijednostima CEC-a za kaolinit i illit. Na dubinama od 75 cm i 150 cm dolazi do velikog porasta vrijednosti CEC-a zbog povećanja udjela illita i vermikulita u tlu. Od 275 cm dubine do 710 cm nalazi se sediment s niskim CEC vrijednostima, pretežito kaolinitnog i illitnog sastava. Od 950 cm do 1450 cm dolazi do ponovnog povećanja koje ukazuje na prisutnost klorita u tom području. Trend promjena vrijednosti CEC-a kroz dubinu su prikazane na Slici 54.



Slika 54. Vrijednosti CEC-a uzoraka druge bušotine (B5) u ovisnosti s porastom dubine.

Na posljednjoj bušotini (B10) vrijednosti CEC-a kreću se od 2,73 meq/100 g do 32,82 meq/100 g. Površinske vrijednosti CEC-a su u prosjeku 8,70 meq/100 g i takva niska vrijednost se održava do 75 cm dubine. Od 75 cm do 350 cm dubine dolazi do porasta izmjerenog CEC-a te se na 250 cm dubine nalazi najveća izmjerena vrijednost kapaciteta izmjene kationa. Takav porast vrijednosti uzrokovan je s većim udjelom klorita u uzorku. Na dubinama od 650 cm i 710 cm dolazi do ponovnog pada razine CEC-a te je na 710 cm dubine izmjerena najmanja vrijednost CEC-a na istraživanom području. Pri dubini od 950 cm dolazi do ponovnog porasta vrijednost, a promjene u vrijednostima CEC-a u odnosu na porast dubine su prikazane na Slici 55.



Slika 55. Vrijednosti CEC-a uzoraka treće bušotine (B10) u ovisnosti s porastom dubine.

7. Zaključci

Cilj ovog rada je bio utvrditi mineraloška obilježja pleistocenskog glinovitog sedimenta i pripadajućeg tla u istraživanom području Grba u okolici grada Nina. Uzorci su prikupljeni na tri različite bušotine nakon čega su primijenjene odgovarajuće analize kako bi se utvrdila mineraloška obilježja sedimenta. Metode analiza korištenih u ovom radu su bile kalcimetrija za određivanje udjela karbonata u uzorcima, određivanje kapaciteta kationske izmjene glinovite frakcije uzoraka te kvalitativne rendgenske difrakcijske analize orijentiranih i neorijentiranih uzoraka.

Kvalitativnom rendgenskom analizom neorijentiranih uzoraka određen je kvarc, kalcit i minerali glina. Rendgenskom difrakcijom orijentiranih uzoraka, nakon uklanjanja karbonata i organske tvari, detaljnije su identificirani prisutni minerali glina. Minerali glina koji prevladavaju na istraživanom području su smektiti/smektit – kloriti, illit i kaolinit. Na izdvojenoj glinovitoj frakciji izmjeren je kapacitet kationske izmjene, čije vrijednosti se kreću od 2,73 meq/100 g do 32,82 meq/100 g. Dobivene vrijednosti više su u uzorcima gdje su prisutne bubreće gline zbog njihove sposobnosti da lakše zamjene kation iz međusloja. Općenito tla s većim udjelom glina imaju viši CEC. Prema dubini, vrijednosti CEC-a mijenjaju se pretežito pravilno gdje pri površini imamo manje vrijednosti CEC-a zbog uklonjene organske tvari. Pri dubini od 75 cm dolazi do porasta vrijednosti CEC-a uslijed povećanja udjela minerala glina. Vrijednosti rastu sve do dubine od 275 cm gdje dolazi do ponovnog pada te se niže vrijednosti zadržavaju sve do 710 cm dubine. U tom području jedino na bušotini B10 dolazi do iznimke na 350 cm zbog velike prisutnosti klorita. Nakon 750 cm dubine, vrijednosti CEC-a ponovno rastu. Područja s nižim vrijednostima CEC-a do 10 meq/100 g imaju manji udio glinovite komponente, sukladno tome imaju i manju sposobnost zadržavanja vode te manji kapacitet za promjene u tlu. Područja s višim vrijednostima CEC-a (većim od 11 meq/100 g) imaju veći udio minerala glina, češće se javljaju i minerali glina s većom sposobnošću kationske izmjene, primjerice kloriti i smektiti. Takva područja imaju veću mogućnost zadržavanja vode te veću sposobnost izmjene kationa.

Neovisno o udjelu karbonatne komponente, kroz cijelo područje pronalazimo iste minerale glina, a pH vrijednost tla je kroz cijelo istraživanje bila relativno jednaka (6-7).

8. Literatura

Ammann, L.; Bergaya, F.& Lagaly, G. (2005): Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, 40, 441-453.

Bergaya, F. & Vayer, M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applier Clay Science*, 12, 275-280.

Christidis G.E. (2013): *Developments in Clay Science*, Volume 5, 425-449.

Gelo, V. (2020): *Minerali glina i njihova primjena s naglaskom na opekarskoj industriji*, Završni rad – RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Guggenheim, S. & Martin, R.T. (1995): Definition of clay and clay mineral: Joint Report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43, 255-256.

Huggett J.M. (2005): *Encyclopedia of Geology*, Clay minerals, 358-365.

Klein, C. & Hurlbut, C. S. (1993): *Manual of Mineralogy*. 21th ed., John Wiley and Sons, p. 681, New York.

Majcen Ž., Korolija B., Sokač B., Nikler L. (1963-1969): *Osnovna geološka karta Republike Hrvatske 1:100.000, List Zadar L33-127.* – Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

Majcen, Ž. & B. Korolija (1973): *Tumač osnovne geološke karte M 1:100 000, list Zadar* – Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

Moore, D.M. & Reynolds, R.C. (1997): *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, 378 str.

Munsell Soil Color Book (2009), Pantone.

Pansu, M. & Gauthegrou, J. (2006): Handbook of soil analysis (Mineralogical, organic and inorganic methods). Springer, p.993, Berlin.

Skoog, D. A.; Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007): Principles of Instrumental Analysis. 6th ed., Thomsom Brooks/Cole, p.1039.

Slovenec, D. & Bermanec, V. (2003): Sistematska mineralogija – mineralogija silikata. Denona, Zagreb.

Tibljaš D. (2011): Mineralogija glina, predavanja, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Van Olphen, H. & Fripiat, J.J. (1979): Data handbook for clay materials and other non metallic minerals. Pergamon Press, Oxford, 346 p.

Whinston, C. (1996): X-Ray Methods. John Wiley & Sons, p. 426, Chichester.

Young, R.N. & Warkentin, B.P. (1975): Soil properties and behaviour. Elsevier, Amsterdam, 449 p.

internetski izvori:

<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=22303>

geoportal.dgu.hr

<https://soilquality.org.au/factsheets/h1-cations-and-cation-exchange-capacity-queensland>