FTIR i XRD analiza sedimenata i tla na području Plitvičkih jezera

Fišter, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

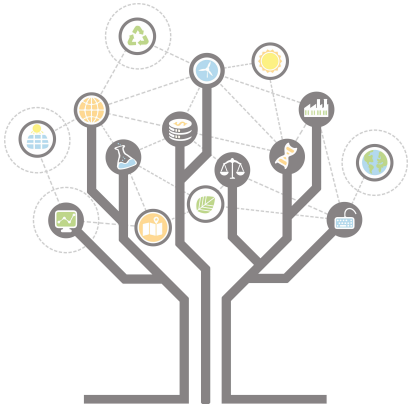
2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:906975

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

FTIR i XRD analiza sedimenata i tla na području Plitvičkih jezera

Fišter, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:906975

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

NIKOLINA FIŠTER

FTIR i XRD ANALIZA SEDIMENATA I TLA NA PODRUČJU PLITVIČKIH JEZERA

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

FTIR i XRD ANALIZA SEDIMENATA I TLA NA PODRUČJU PLITVIČKIH JEZERA

Kandidat:
Nikolina Fišter

Mentor:
doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić
Neposredni voditelj:
dr. sc. Dragana Dogančić

VARAŽDIN, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

FTIR i XRD analiza sedimenata i tla na području Plitvičkih jezera

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Anite Ptiček Siročić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.07.2018.

Nikolina Fišter
(Ime i prezime)

Nikolina Fišter
(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Plitvička jezera su smještena na istoku Like, između Male Kapele i Ličke Plješivice. Obgrljena su šumom i u potpunosti uklopljena u gorski krajolik, a najatraktivniji i najzanimljiviji dio parka su jezera, koja zauzimaju tek 1 % površine parka. Šesnaest većih i znatan broj malih jezera kaskadno su povezani slapovima. Najpoznatija pojava u Nacionalnom parku (NP) Plitvička jezera je proces stvaranja sedre, koja je produkt istaloženog kalcijevog karbonata pri temperaturnim uvjetima bliskim temperaturi okoliša. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je vrsta spektroskopije kojom se identificiraju sastavnice uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) učinkovita je analitička tehnika kojom se dobivaju informacije o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi materijala. Tijekom svibnja 2017. godine unutar NP Plitvička jezera prikupljeno je 10 uzoraka tla, treseta i protočnog sedimenta. Nakon što su uklonjene primjese poput lišća i korijenja biljaka, uzorci su osušeni na zraku, usitnjeni i prosijani te analizirani. FTIR i XRD analizom tla, treseta i protočnog sedimenta dobiveni su rezultati koji pokazuju da se na području NP Plitvička jezera nalaze minerali kvarc, dolomit, glinenci, kloriti, kalciti i muskovit.

KLJUČNE RIJEČI: Plitvička jezera, FTIR analiza, XRD analiza

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Aniti Ptiček Siročić i neposrednoj voditeljici dr. sc. Dragani Dogančić na velikom trudu i vremenu koje su uložile tijekom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem na svim uočenim i ispravljenim pogreškama i na pomoći pri interpretaciji rezultata.

Zahvaljujem svojoj obitelji na pruženoj potpori i pomoći tijekom studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Opće značajke Plitvičkih jezera 2
2.2. Geološki opis istraživanog područja 6
2.3. Tektonika i osobine tla 9
2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) 12
2.5. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) 14
3. EKSPERIMENTALNI DIO 16
3.1. Uzorkovanje 16
3.2. Priprema uzoraka 18
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) 19
3.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) 19
4. REZULTATI I RASPRAVA 20
4.1. Rezultati FTIR analize 20
4.2. Rezultati XRD analize 25
5. ZAKLJUČAK 31
6. LITERATURA 32

1. UVOD

Plitvička jezera su najstariji i najveći Nacionalni park Republike Hrvatske. Nacionalnim parkom Plitvička jezera proglašena su 8. travnja 1949. godine, a od 1979. godine nalaze se na Listi svjetske kulturne i prirodne baštine UNESCO-a. Plitvička jezera nalaze se između Male kapele na zapadu i sjeverozapadu, Ličke Plješivice na jugoistoku, Ličkog sredogorja s poljima u kršu na jugu te Kordunske krške zaravni na sjeveroistoku.

Na području krša voda se uobičajeno gubi u pukotinama, vrtačama i ponorima te se ponovno pojavljuje i stvara povremena jezera, koja potom nestaju u ponore. Plitvička jezera se u tome razlikuju jer prkose tim prirodnim zakonitostima. Temeljne osobitosti NP Plitvička jezera su sedrene barijere.

Prostor NP Plitvička jezera je krško područje izgrađeno od karbonatnih stijena gornjotrijaske do gornjokredske starosti. Na jugozapadnom dijelu parka nalaze se vapnenci i dolomiti jurske starosti. Ovo područje uglavnom je dobro okršeno te se odlikuje brojnim ponikvama, špiljama i jamama. U središnjem dijelu Nacionalnog parka nalaze se dolomiti gornjotrijaske starosti koji imaju ulogu hidrogeološke barijere. Zona dolomita najširа je na području jezerskog sustava i na tom području su formirana Gornja jezera. Sjeveroistočno područje Nacionalnog parka izgrađeno je od dobro okršenih vapnenaca gornje krede.

Jezera se dijele na Gornja, smještena na dolomitnoj podlozi, i Donja, usječena u vapnenačkom kanjonu. Gornja jezera čini 12 jezera, među kojima dva najveća jezera, Kozjak i Prošćansko, na Donja jezera otpada manji dio jezerske površine i čine ih 4 jezera.

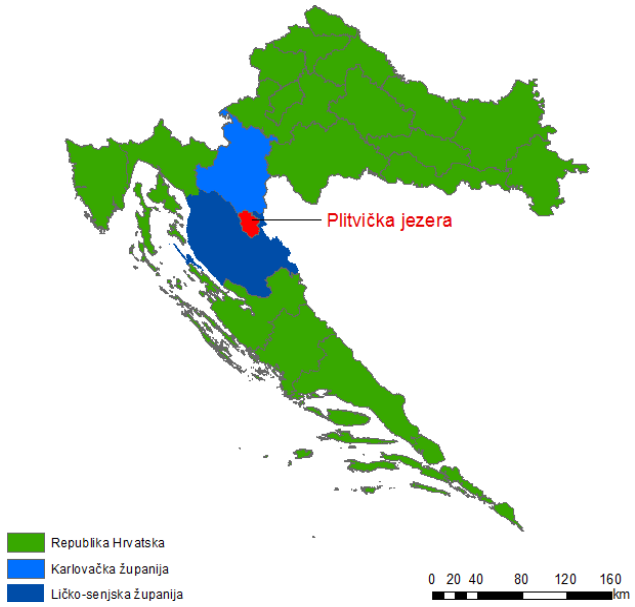
Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) dobivaju se informacije o kemijskom sastavu tvari prisutnih u uzorku te o njihovoj strukturi. Rendgenskom difrakcijskom analizm (XRD) određuje se vrsta i struktura krute tvari.

Cilj ovog rada bio je prikupiti uzorke tla, treseta i protočnog sedimenta s područja NP Plitvička jezera te ih okarakterizirati pomoću FTIR i XRD analize kako bi se dobio uvid u njihov sastav i strukturu.

2. OPĆI DIO

2.1. Opće značajke Plitvičkih jezera

Plitvička jezera smještena su između Ličkog sredogorja, Ličke Plješivice (1646 m), Male Kapele (1279 m) te Kordunske krške zaravni (slika 1). Najviša točka Nacionalnog parka je Seliški vrh (1279 m), a najniža se nalazi u kanjonu Korane na 367 m. NP Plitvička jezera većim dijelom nalaze se na području Ličko-senjske županije, a manjim dijelom na području Karlovačke županije [1].



Slika 1. Geografski položaj NP Plitvička jezera [2]

NP Plitvička jezera predstavlja šumovit planinski kraj koji se sastoji od 16 jezera koja se dijele na Gornja i Donja. Gornja jezera su: Prošćansko jezero i Kozjak (slika 2), Ciginovac, Okrugljak, Batinovac, Veliko jezero, Malo jezero, Vir, Galovac, Milino jezero, Gradinsko jezero, Veliki Burget. Donja jezera su: Milanovac, Gavanovac, Kaluđerovac i Novakovića Brod.

a)  b) 

Slika 2. a) Prošćansko jezero i b) jezero Kozjak [3, 4]

Kozjak je najveće jezero s 81,5 hektara površine, ujedno i najdublje s 47 m. Prošćansko jezero je drugo po veličini i proteže se od juga prema sjeveru u duljini od 2,5 km [1]. Spajanjem Crne i Bijele rijeke nastaje Matica koja se ulijeva u najuzvodnije Prošćansko jezero. Temperatura vode u jezeru Kozjak i Prošćanskom jezeru ljeti doseže do 24 ºC dok su preko zime jezera zaleđena [1]. Jezero Kozjak s juga prima i manju pritoku Rječicu. Najsjevernije jezero je Novakovića brod koje je ujedno zadnje u nizu Plitvičkih jezera i na najmanjoj nadmorskoj visini (503 m).

Gornja jezera su razvijena u dolomitnoj udolini, okružena su šumom i međusobno povezana brojnim vodopadima. Odijeljena su jedno od drugoga dolomitnim pregradama na kojima se stvara sedra koja rastom u visinu i širinu tvori sedrene barijere.
Donja jezera su manja i plića te su smještena na vapnencima i okružena trstovinom. Nastala su urušavanjem svodova nad podzemnim šupljinama kroz koje se gubila voda Gornjih jezera. U prirodne vrijednosti parka Plitvičkih jezera spadaju i speleološki objekti. Većina špilja (a ima ih oko 30) je u vapnenačkom dijelu Plitvičkih jezera (Šupljara, Golubnjača, Crna pećina), a posebnost predstavljaju špilje u sedri nastale ispod slapova [5].

Glavni uzrok ujezeravanja vode te najpoznatija pojava u NP Plitvička jezera je proces stvaranja sedre. Sedra je produkt istaloženog kalcijevog karbonata pri temperaturnim uvjetima bliskim temperaturi okoliša i često sadrži ostatke mikrofita i makrofita, beskralješnjaka i bakterija. Vode Plitvičkih jezera prezasićene su otopljenim kalcijevim karbonatom u obliku kalcijevog bikarbonata. Iz ovako mineralizirane vode, na brzacima i osobito na sedrenim barijerama, dolazi do izlučivanja kalcijevog karbonata (kalcita) u obliku sitnih kristala koji se talože [6]. Osnovna kemijska formula taloženja sedre je (1):

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \xleftrightarrow{rasprskavanje\ vode} CO_2 \uparrow + H_2O + CaCO_3 \downarrow (sedra) \qquad (1)$$

Rastom sedrenih barijera povisuje se vodostaj i mijenja volumen vode u jezerima. Ono što nije vidljivo, a vrlo je bitno za ovaj specifičan i složen proces stvaranja sedre, su modrozelene alge (*Cyanobacteria*), alge kremenjašice (*Diatomeae*), razne bakterije, protozoe (jednostanični organizmi) i višestanični organizmi mikroskopske veličine [6]. Ti organizmi predstavljaju životnu zajednicu koja se razvija na kamenju, biljkama (mahovinama) i predmetima uronjenim u vodu, slika 3.



Slika 3. Detalj sedrene barijere [6]

NP Plitvička jezera svjetski su poznata po brojnim slapovima i vodopadima koji su, svi osim jednog, nastali prelijevanjem vode iz jezera u jezero preko sedrenih barijera. Najpoznatiji i najveći Veliki slap nije nastao prelijevanjem preko sedrene barijere već je nastao usijecanjem potoka Plitvice u vapnenačku podlogu (slika 4). Zbog snažnog usijecanja toka Korane, potok Plitvice nije se mogao tako brzo usijecati te je zaostao na većoj visini s koje se obrušava prema Korani visokim vodopadom [1].



Slika 4. Veliki slap [6]

Na području NP Plitvička jezera nalaze se brojni podzemni krški fenomeni – speleološki objekti, špilje i jame. Nastali su otapanjem i erozijom vode u podzemlju matične karbonatne stijene. Neke špilje na Plitvičkim jezerima nastale su i zatvaranjem prostora prilikom rasta sedrenih pregrada i zavjesa [6].

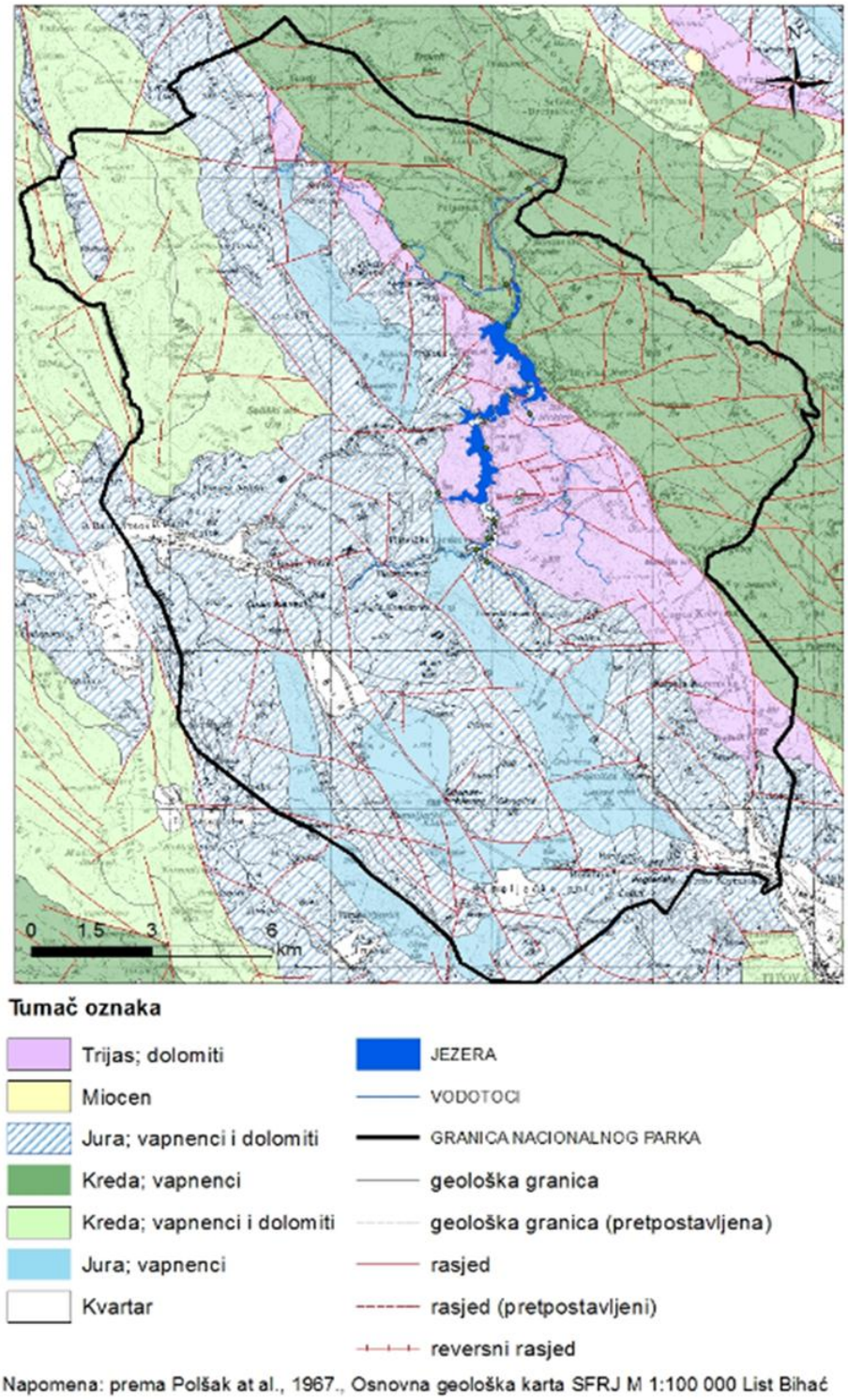
Javna ustanova Nacionalni park „Plitvička jezera“ upravlja prostorom nacionalnog parka, s tri hotela i nizom restorana smještenih na tom području. Počeci turizma na Plitvičkim jezerima potječu od 1861. godine. Proglašenjem Plitvičkih jezera svjetskom baštinom pod zaštitom UNESCO-a 1979. godine nastavljen je ubrzani razvoj turizma u samom nacionalnom parku. Tijekom Domovinskog rata područje Plitvičkih jezera bilo je okupirano pa nije zabilježen nikakav turistički rezultat [8]. Od 2000. godine uočava se porast broja posjetitelja te je godišnji posjet NP Plitvička jezera na razini 940 000 posjetitelja, a 2010. godine bilo je čak 981 000 posjetitelja.

2.2. Geološki opis istraživanog područja

Prva značajnija i najpotpunija geološka istraživanja Plitvičkih jezera obavljena je kod izrade Osnovne geološke karte Jugoslavije (OGK) i prikazana listovima Bihać i Otočac u mjerilu 1 : 100 000. Geološkom kartom Plitvičkih jezera u mjerilu 1 : 50 000 je prikazano promatrano područje [8].

Na promatranom području Plitvičkih jezera nalaze se sljedeće litostratigrafske jedinice (slika 5):

1. gornji trijas (dolomiti) – T_3,
2. donja jura (izmjena dolomita i vapnenaca) – J_1,
3. srednja jura (vapnenci) – J_2,
4. gornja jura (izmjena vapnenaca i dolomita) – J_3,
5. donja kreda (vapnenci i dolomiti u izmjeni) – K_1,
6. gornja kreda (karbonatne naslage) – K_2,
7. miocen (klastiti) – M_2,
8. kvartar (aluvijalni i proluvijalni sedimenti i sedra) - Q.



Slika 5. Pregledna geološka skica područja NP Plitvička jezera [8]

Dolomiti gornjotrijaske starosti izgrađuju područje preko vodotoka Plitvica i Plitvičkih jezera, Čujića Krčevine, Koreničkog polja, Koreničke Kapele i Kuselja. Zona dolomita najuža je u zoni vodotoka Sartuk i u području Koreničke Kapele, a najšira na području

sustava Plitvičkih jezera te vodotoka Rječica. U litološkom sastavu naslaga prevladavaju sitnozrnati, svijetlosivi dobro uslojeni dolomiti.

Naslage donjojurske starosti izgrađuju područje izvorišne zone vodotoka Sartuk prema jugoistoku i izvora Plitvice do Prošćanskog vrha te su presječene rasjedom. Na površini se javljaju na području Uvalice prema Koreničkom polju i na izvorištu Crne rijeke. Naslaga ima u visokom planinskom području na dijelu Homoljačkog polja i uz rub Brezovca jugozapadno od Homoljačkog klanca.

Vapnenci srednjojurske starosti nalaze se na području izvorišta Sartuk i preko vodotoka Ljeskovac do Koreničke rijeke te na području Drežnik Grada i Homoljačkog klanca. Vapnenci i dolomiti gornjojurske starosti nalaze se periklinalno do jezgri antiklinala Male Kapele, Plitvičkih jezera i Drežnik Grada. Vapnenci su žućkasti, tanko uslojeni, laminarni i pločasti. Kod naslaga donjojurske starosti pravilna je izmjena vapnenaca i dolomita. Vapnenci su smeđe i sive boje, debelo uslojeni, a dolomiti smeđe i sive boje, srednje do krupnozrnati.

Naslage donjokredne starosti izgrađuju područje od Sabljaka, Smoljanca, Arapovog dola, Cvetničkog kraja te područje Korenice, Babinog potoka i Ličke Jasenice. Izmjenjuju se naslage vapnenaca i dolomita, a više dolomita ima uz granicu s naslagama gornjokredne starosti. Dolomiti su izrazito kristaličnog izgleda, sive boje, dok je vapnenac svijetlosive i sivosmeđe boje, dobro uslojen do pločast.

Naslage gornjokredne starosti izgrađuju područje Rakovačke uvale, Zaklopače, Medveđaka do masiva Gole Plješivice. Vapnenci su bogati školjkašima i fosilima. Naslage srednjomiocenske starosti javljaju se na području Čatrnje i Pašine Luke. To su dva područja koja su izvan granica NP Plitvička jezera.

Naslage kvartarne starosti čine aluvijalni i proluvijalni sedimenti i sedra. Aluvijalne naslage sastavljene su od pijeska, gline i šljunka te izgrađuju područje Babinog Potoka, Bijele i Crne rijeke, Matice, Plitvice i Ljeskovca [8]. Akumulacijom materijala iz bujičnih tokova mastaju proluvijalni sedimenti te izgrađuju područje Brezovca, Koreniče rijeke, Homoljca, Turjanskog i Trnavca. Sedra je porozan i šupljikav sediment. Sedra se pojavljuje u vodotocima Bijele i Crne rijeke, Plitvice, Rječice, Ljeskovca te u gornjem toku rijeke Korane.

Prostor NP Plitvičkih jezera krško je područje koje je prema preglednoj geološkoj skici izgrađeno od stijena mezozojske starosti, uz naslage kvartarne i miocenske starosti (slika 5). Najstarije stijene su gornjotrijaske starosti i pretežno ih čine dolomiti. Stijene

jurske starosti izgrađuju glavne vodonosnike sliva Plitvičkih jezera te se kod njih radi o izmjeni vapnenaca i dolomita [1].

Sjeveroistočno područje Nacionalnog parka izgrađeno je od naslaga kredne starosti odnosno od karbonatnih stijena izgrađene od vapnenaca, izmjene vapnenaca i dolomita i dolomita. Na sjeveroistočnom dijelu i izvan granica NP pojavljuju se naslage miocenske starosti [5]. Naslage kvartarne starosti javljaju se na području Koreničke rijeke, Brezovca, Babinog Potoka i Homoljačkog polja.

2.3. Tektonika i osobine tla

Područje Plitvičkih jezera je dio borano-navlačnog pojasa Dinarida koji se pružaju od južnih Alpa do Helenida u dužini od 700 km. Dinaridi se dijele na dva područja odnosno na Vanjske i Unutarnje Dinaride. NP Plitvička jezera nalazi se na Vanjskim Dinaridima koji predstavljaju akumulirani orogeni krš te se nalaze naslage starosti od gornjeg perma do eocena. Unutarnji Dinaridi smješteni su između Vanjskih Dinarida i Panonskog bazena, a predstavljaju disecirani orogeni krš te se u njima nalaze nekarbonatne komponente.

Na području Plitvičkih jezera karbonatni kompleksi su dezintegrirani, a rasjedna tektonika je izražena. Podzemne vode su relativno visoko, zbog baze okršavanja rijeke Korane.

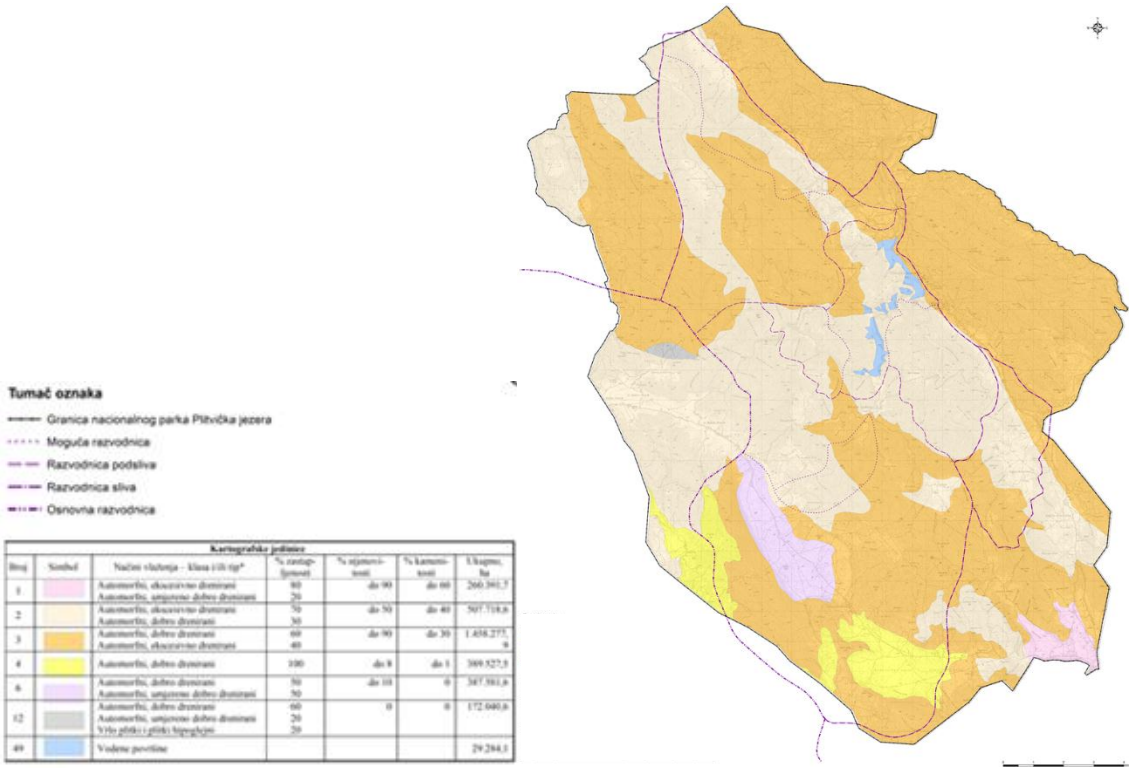
Na promatranom području nalaze se dvije glavne tektonske jedinice: Mala Kapela - Lička Plješivica i Lipovača – Cazin. Na području tektonske jedinice Mala Kapela – Lička Plješivica nalaze se strukturne jedinice Veliki Javornik i Brezovac – Krbavica. Strukturna jedinica Veliki Javornik nalaze se u sjeverozapadnom dijelu promatranog područja. Predstavlja sinklinalu koja se pruža od Saborskog, preko Čorkove uvale, Plitvičkog Ljeskovca, Seliškog vrha i Babinog Potoka. Ova strukturna jedinica zauzima 20 % površine.

Strukturna jedinica Brezovac – Krbavica nalazi se na području Brezovca, Vrhovinskog polja, Homoljačkog polja, Turjanskog i Trnavca i zauzima 33 % površine. Predstavlja produžetak sinklinale Veliki Javornik te postupno prelazi u zatvorenu antiklinalu čiju jezgru izgrađuju karbonatne stijene lijaske starosti. Unutar strukturne jedinice nalaze se poprečni rasjedi, a jedan od značajnijih je rasjed od područja Turjanskog, Homoljca do Vrela Koreničkog te predstavlja južni, rubni dio sliva Plitvičkih jezera.

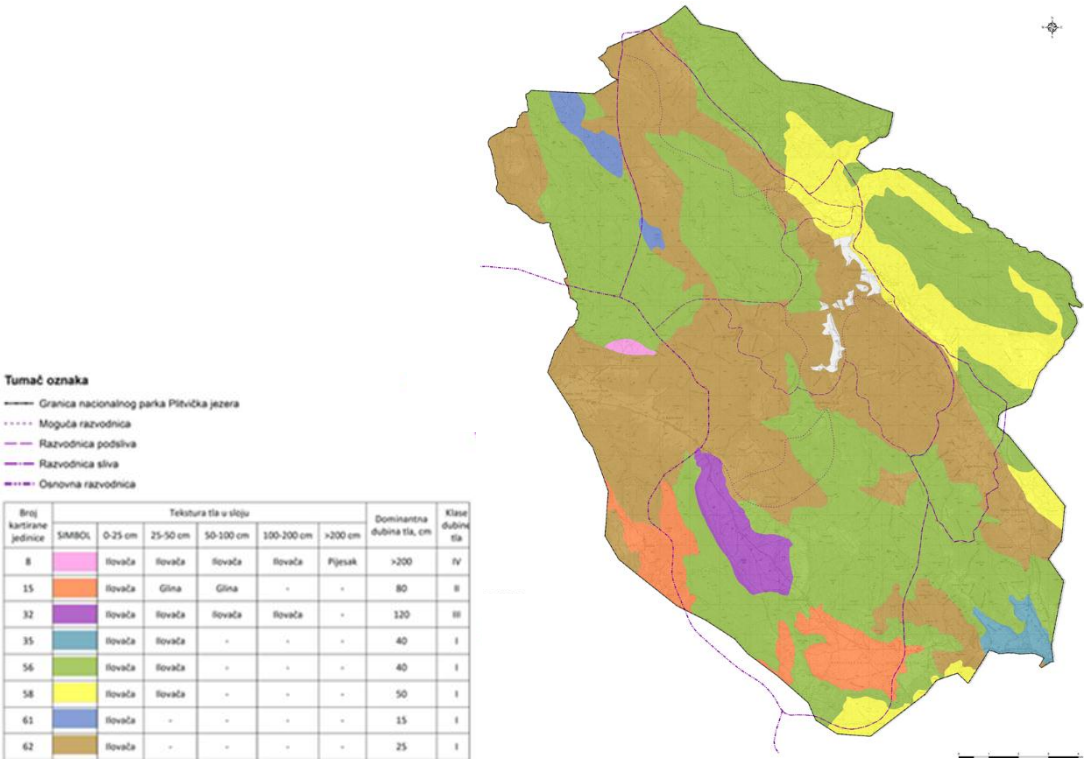
Strukturna jedinica Plitvička jezera je gornjotrijaske starosti i nalazi se u središnjem dijelu istraživanog područja. Prostire se od Kuselja preko Plitvičkih jezera i Koreničkog polja. Odvojena je rasjedom Kuselj – Plitvički Ljeskovac – Korenica od strukturne jedinice Brezovac – Krbavica, a rasjedom Saborsko – Kozjak – Korenica od strukturne jedinice Trovrh – Gola Plješivica. To je normalni rasjed s paraklazom nagnutom prema sjeveroistoku te se proteže do Ličke Jesenice prema sjeverozapadu. Ističu se dva poprečna rasjeda koji razlamaju strukturu na tri dijela, rasjed Prošćanski vrh – Labudovac gdje su formirana manja gornja jezera te poprečni rasjedi na području Čujića Krčevine i Uvalice, značajni u formiranju razvodnice vodotoka Koreničke rijeke i Rječice. Ova strukturna jedinica zauzima 15 % površine.
Unutar tektonske jedinice Lipovača – Cazin prisutan je manji dio odnosno strukturna jedinica Čatrnja – Lipovača koja zauzima 3 % površine. Nalazi se u sjeveroistočnom dijelu istraživanog područja i to je manji dio tektonske jedinice Lipovača – Cazin [8].

Tlo na području NP Plitvička jezera ubraja se u odjel automorfnih ili terestričkih tla (slika 6). U taj odjel pripadaju tla za čiji je vodni režim karakteristično vlaženje samo oborinama, nema dopunskog vlaženja i nema stagniranja vode u tlu koje bi uzrokovalo proces gleizacije (oglejavanja). Gleizacija je pedogenetski proces povezan s lošom drenažom [9].

Dominantan tip tla je kalkokambisol ili smeđe krečnjačko tlo (tlo na vapnencu i dolomitu). To je jedno od najčešćih šumskih tala u Hrvatskoj. Uz kalkokambisol, na promatranom području još se nalazi rendzina, kalkomelanosol (vapnenačko – dolomitna crnica), luvisol i crvenica. Na slici 7. prikazana je tekstura tla u sloju. Na promatranom području tlo je sastavljeno od ilovače i gline [9].



Slika 6. Kartografske jedinice [10]

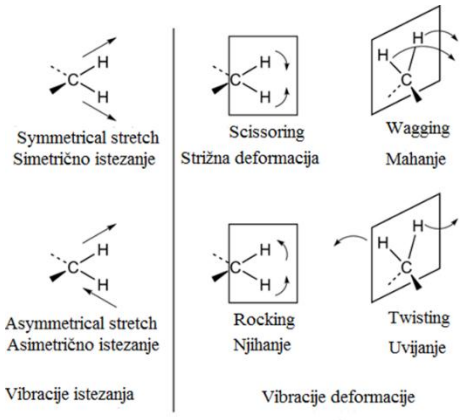


Slika 7. Tekstura tla u sloju [10]

2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od valne duljine radiovalova, a većim od valne duljine vidljivog dijela spektra. Raspon valnih duljina infracrvenog zračenja je od 800 nm do 10^6 nm odnosno 4000-400 cm^{-1} [11]. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je vrsta spektroskopije kojom se identificiraju sastavnice uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. Analizom infracrvenih spektara dobivaju se informacije o kemijskom sastavu tvari i njihovoj strukturi.

Vibracije duž kemijske veze su vibracije istezanja i mogu biti simetrične i asimetrične. Promjenu kuta između kemijskih veza u molekuli uzrokuju vibracije deformacije, a one su: njihanje, strižna deformacija, uvijanje i mahanje (slika 8) [12].



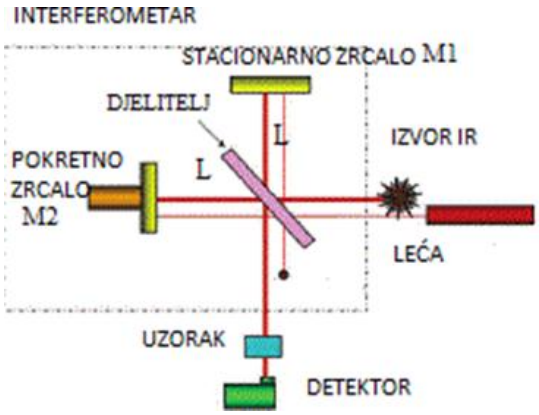
Slika 8. Vibracija istezanja i vibracija deformacije [12]

Apsorpcija elektromagnetske energije odgovara energijama vibracija u molekuli. Ako se uzorak postavi u infracrveni spektroskop i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, uzorak će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje odgovara energiji neke molekulske vibracije. Spektroskopi bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri odgovarajućim kvantiziranim energetskim razinama. Apsorpcija zračenja se bilježi i tako se dobiva infracrveni spektar uzorka. Instrumenti bilježe energiju apsorpcije kao funkciju smanjivanja

frekvencije slijeva nadesno. Valni broj je veličina koja je proporcionalna frekvenciji, a izražava se u cm^{-1}.

Dijelovi FTIR spektrometra su izvor zračenja, interferometar, nosač uzoraka, detektor, „dekoder“ interferograma (PC software) i jedinica za prikaz rezultata. Interferometar dijeli upadno infracrveno zračenje u dva snopa pri čemu svaki prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne.

Slika 9. prikazuje princip rada FTIR spektrometra. Infracrveno zračenje iz termičkog izvora pada na djelitelj. Djelitelj pola upadnog svjetla propušta, a pola odbija te pada na stacionarno zrcalo M1 prešavši put L. Na stacionarnom zrcalu ponovno se odbija i vraća na djelitelj prešavši ukupni put 2L. Propušteni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak x. I ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj.
Svakom položaju x pomičnog zrcala, odgovara jedna valna duljina λ, odnosno jedan valni broj. Modulirana zraka izlazi iz interferograma, prolazi kroz uzorak i dolazi na detektor [12]. Sve frekvencije infracrvenog izvora na detektor padaju istovremeno što je prednost u odnosu na konvencionalne spektrometre na kojima frekvencije infracrvenog izvora padaju jedna po jedna te se time produljuje vrijeme dobivanja spektra. Interferogram se dobiva tako da se na detektoru registrira signal.



Slika 9. Princip rada FTIR spektrometra [12]

Kod snimanja krutih uzoraka koristi se ATR komora zbog brže i jednostavnije uporabe u odnosu na klasično snimanje. Kod snimanja uzoraka pomoću klasične komore kruti uzorci se usitnjavaju u prah te se pomiješaju s prahom kalijevog bromida i prešaju u

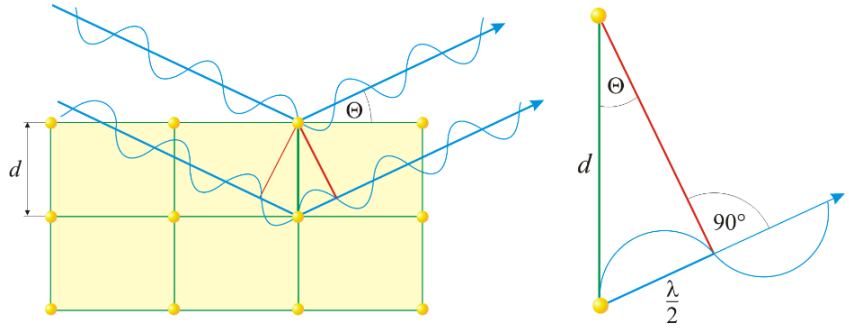
pastilu koja se zatim stavlja u spektrometar. Tekući uzorci se pripremaju nanošenjem tankog filma uzorka među dvije pločice natrijevog klorida ili kalijevog bromida [11].

2.5. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) analitička je tehnika kojom se dobiva informacija o kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi materijala. Međudjelovanje elektronskog omotača atoma u uzorku i rendgenskih zraka posljedica je difrakcije rendgenskog zračenja. Svoju energiju u elektronskom omotaču predaje rendgenska zraka, a zatim atom zrači rendgensko zračenje u svim smjerovima iste valne duljine.

Kada rendgenske zrake padnu na kristal, ioni ili atomi počinju djelovati kao novi, sekundarni izvori zračenja i dolazi do rasipanja rendgenskih zraka na elektronskim oblacima atoma. Između rasutih zraka dolazi do interakcije pri čemu se dio valova pojačava, a dio slabi ili čak poništava i ta pojava poznata je kao difrakcija. Osnovni uvjet koji treba biti ispunjen da dođe do difrakcije elektromagnetnog zračenja je da dimenzije rešetke i valna duljina zračenja budu bliske [12].

Prije XRD analize potrebno je uzorke usitniti u fini prah. Tijekom mjerenja uzorak se rotira te se time mijenja kut upadnog zračenja (difrakcijski kut θ). Detektorom se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja i dobije se ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu. Na slici 10. prikazana je rendgenska difrakcija zraka na uzorku.



Slika 10. Difrakcija rendgenskih zraka na uzorku [13]

Engleski fizičari Wiliam Bragg i Lawrence Bragg dali su interpretaciju teorije difrakcije rendgenskih zraka na kristalima. Pojačanje rendgenskog zračenja nastupa kada je (2):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{2}$$

gdje je:

n – cijeli broj

λ - valna duljina

d – razmak između ravnina atoma

θ - Braggov kut

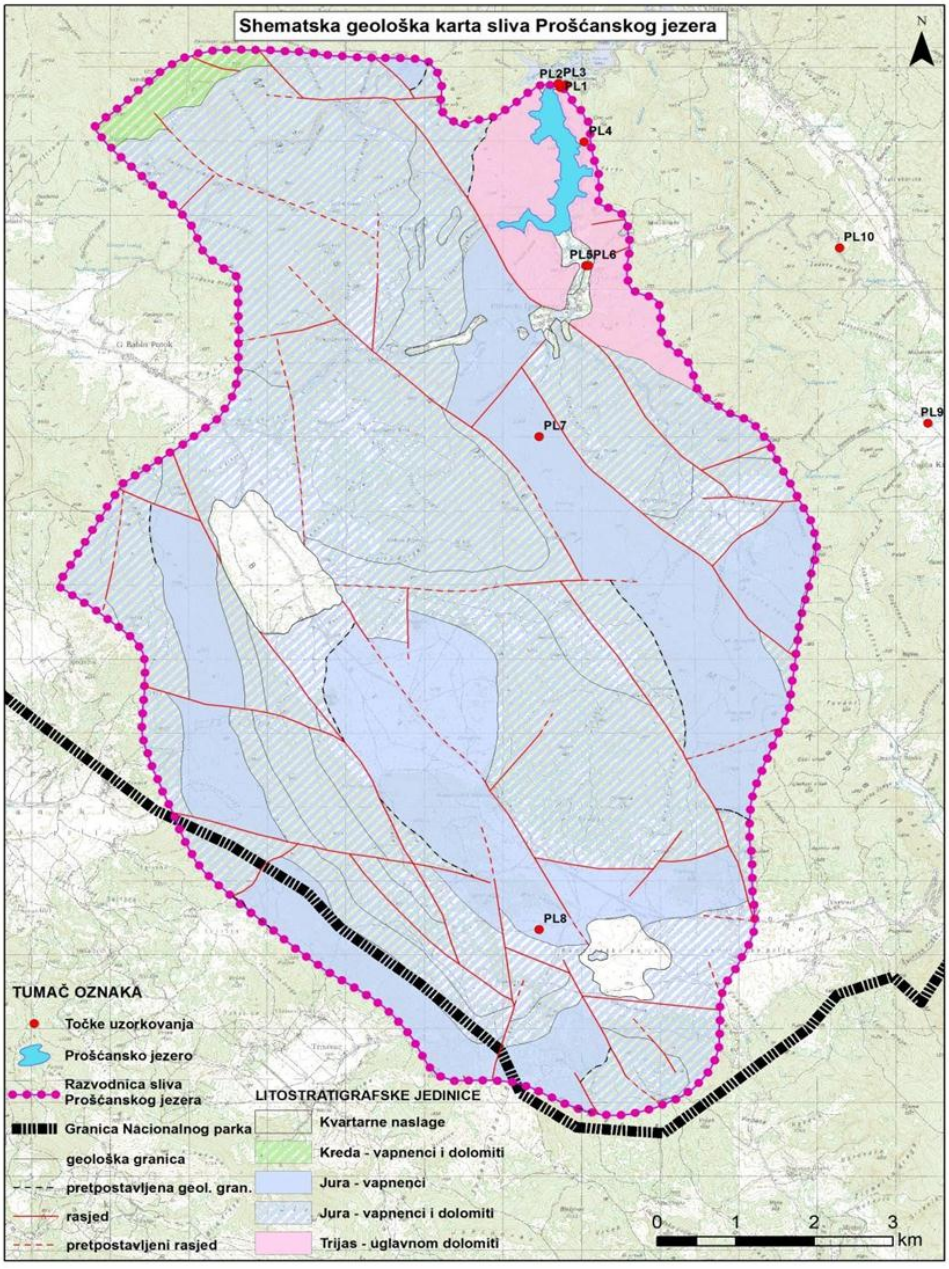
te se jednadžba naziva Braggova jednadžba. Braggov kut (θ) je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina. Iz Braggove jednadžbe može se odrediti razmak između ravnina atoma *d* u kristalnoj rešetki eksperimentalnim određivanjem Braggovog kuta i poznavanjem valne duljine *λ* upotrijebljenih rendgenskih zraka. Isto tako, iz Braggove jednadžbe može se izračunati valna duljina *λ* ispitivanih rendgenskih zraka kada su poznati *d* i θ [13].

Osnovne komponente sustava su visokonaponski generatori, rendgenska cijev širokog fokusa sa CuKα zračenjem i Ni filtar, visoko precizni vertikalni goniometar, grafički monokromator, scintilacijski brojač i računalo sa sustavnim softverom [14].

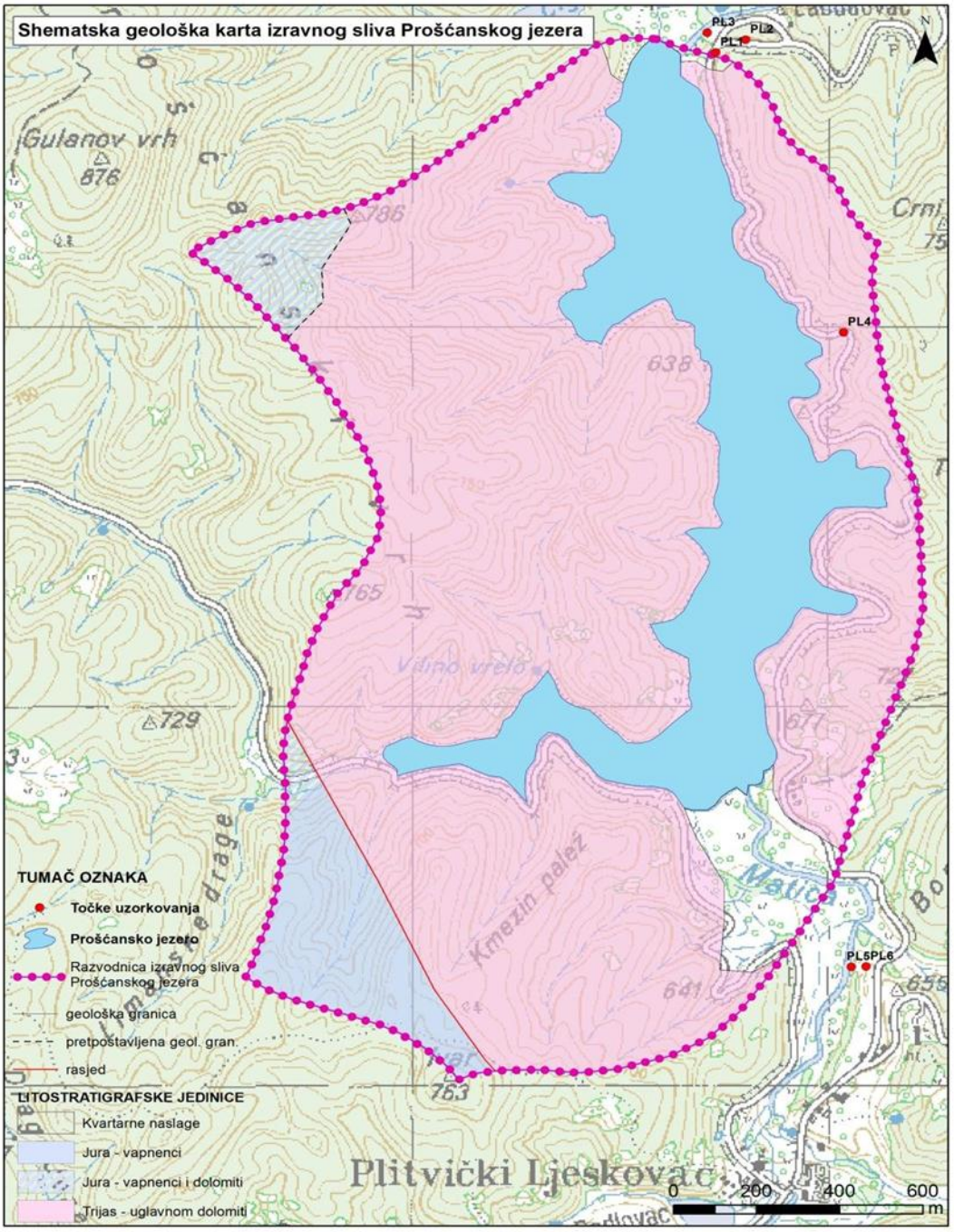
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Uzorkovanje

Tijekom svibnja 2017. godine na različitim lokacijama unutar NP Plitvička jezera prikupljeno je dijelom u slivu, a dijelom u pretpostavljenoj zoni utjecaja 10 uzoraka tla, treseta i protočnog sedimenta na izlazu iz Prošćanskog jezera. Uzorci su prikupljeni lopatom, a mjesta uzorkovanja prikazana su na shematskoj geološkoj karti šireg sliva (slika 11) i izravnog sliva Prošćanskog jezera (slika 12) [15].



Slika 11. Shematska geološka karta šireg sliva Prošćanskog jezera [15]



Slika 12. Shematska geološka karta izravnog sliva Prošćanskog jezera [15]

Točna GPS (globalni pozicijski sustav, eng. global positioning system) lokacija i opis mjesta uzorkovanja prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. GPS lokacija i opis mjesta uzoraka [15]

Uzorak	X	Y	Opis	Podloga
PL-1	5547727	4969724	šuma iznad Prošća	trijas, dolomiti
PL-2	5547799	4969758	livada iza restorana i okretišta	trijas, dolomiti/ sedra
PL-2	5547707	4969776	vodotočni sediment	sedra
PL-4	5548034	4968986	šuma iznad Prošća	trijas, dolomiti
PL-5	5548053	4967312	tlo-tresetišta kod limnigrafa, Matica	treset, ispod sedra i trijaski dolomiti
PL-6	5548088	4967313	tlo iznad tresetišta, Matica	trijaski dolomiti
PL-7	5544050	4965004	Končarev kraj-vrtača, iznad izvora BR	jura, vapnenci i dolomiti
PL-8	5547460	4958338	Koreničko vrelo - livada izvan naselja	jura, vapnenci i dolomiti
PL-9	5552408	4965183	Uvalica, livada	kreda, vapnenci i dolomiti
PL-10	5551281	4967555	Ispod Ivara, puno organske materije, trulog lišća uz cestu	trijas, dolomiti

3.2. Priprema uzoraka

Prije sušenja uzoraka tla, uklonjene su sve primjese, lišće, korijenje biljaka, grančice, itd. Uzorci tla osušeni su na zraku kako ne bi došlo do gubitka lakohlapljivih elemenata (npr. žive) te su usitnjeni u ahatnom tarioniku (slika 13) i prosijani kroz sito promjera otvora 2 mm.



Slika 13. Ahatni tarionik [16]

3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru, FTIR Spectrum One, PERKIN ELMER korištenjem ATR komore (slika 14). Snimanje je provedeno u području valnih brojeva od 4000 do 600 cm^{-1}.



Slika 14. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar [17]

3.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) uzoraka provedena je na uređaju Shimadzu XRD–6000 s (slika 15) s Cu antikatodom, napon cijevi bio je 40 kV, a jakost struje 30 mA. Analiza je provedena u rasponu kutova od 5 do 75° 2θ, korak 0.02° 2θ, a vrijeme mjerenja 0.6 s po koraku.



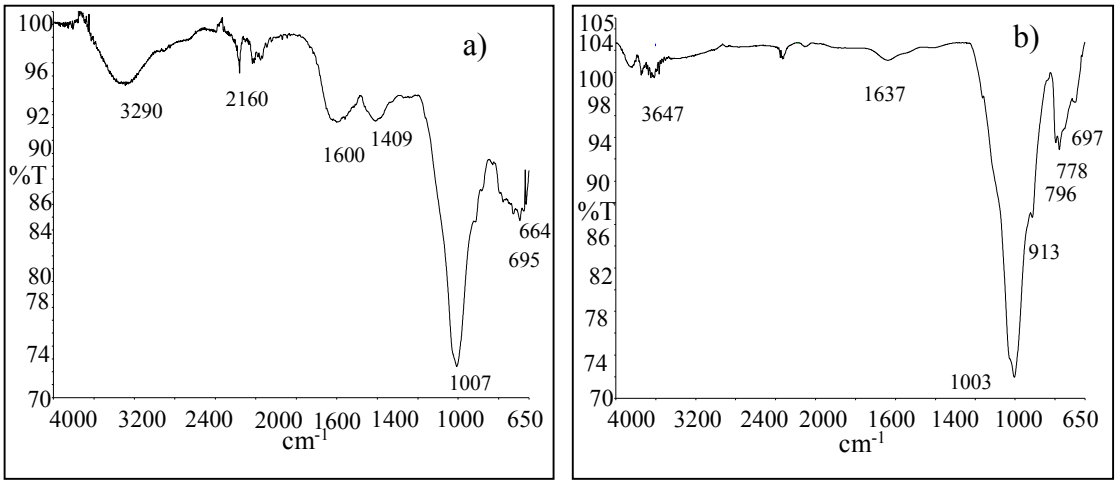
Slika 15. Shimadzu XRD 6000 s [12]

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati FTIR analize

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) koristi infracrvene zrake koje uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Analizom infracrvenih spektara dobiva se informacija o kemijskom sastavu tvari i njihovoj strukturi koje su prisutne u uzorku [11]. FTIR-om je analizirano 10 uzoraka tla s područja NP Plitvička jezera.

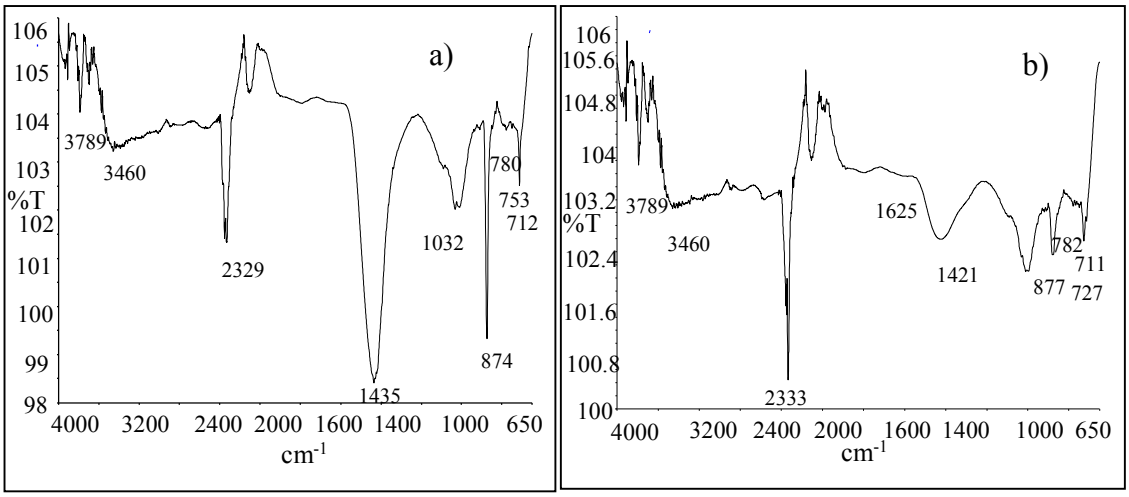
Tlo je smjesa organskih tvari (huminskih i fulvo kiselina) te mineralne faze. Čvrsta faza tla čini 30 do 60 % ukupnog sadržaja tla, ostatak su zrak, voda i živi organizmi. Za razliku od organske tvari, minerali imaju manje apsorpcijskih vrpci većeg intenziteta. Uz pomoć literature i dostupnih baza podataka FTIR spektara identificirani su osnovni sastojci mineralne frakcije tla [18].



Slika 16. a) uzorak 1, b) uzorak 2

FTIR analizom utvrđeno je da su u uzorku 1 (slika 16 a) prisutni glinenci koji daju karakteristični apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini 664 cm^{-1} [18], kvarc pri valnim duljinama 695 cm^{-1} i 1600 cm^{-1}, klorit pri valnoj duljini 1007 cm^{-1} te dolomit pri valnoj duljini 1409 cm^{-1} što odgovara vrijednostima apsorpcijskih maksimuma valnih duljina iz literature [19]. U uzorku 1 prisutni su silikatni minerali koji imaju apsorpcijske vrpce u rasponu 1100 – 900 cm^{-1} (rastezanje veze Si-O) i 660-500 cm^{-1} (savijanje veze Si-O) [18].

Slika 16 b prikazuje uzorak 2 u kojem je prisutan kvarc koji daje karakterističnі apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 778 cm^{-1} i 796 cm^{-1}. Glinenci daju karakteristični apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini 697 cm^{-1}, muskovit pri valnoj duljini 3647 cm^{-1} te klorit pri valnim duljinama 913 cm^{-1} i 1003 cm^{-1} [19]. Apsorpcijska vrpca pri 912 cm^{-1} koja je uočena na spektrima uzoraka 2, 5 (slika 18 a) i 7 (slika 19 a) karakteristična je za alumosilikatne minerale i nastaje kao posljedica vibracijskog savijanja veze Al-O. Vrpce pri 1630 cm^{-1} posljedica su savijanja i rastezanja hidratacijske vode koje su uočene na spektrima uzoraka 2, 4 (slika 17 b), 6 (slika 18 b), 7 (slika 19 a) i 9 (slika 20 a) [20].

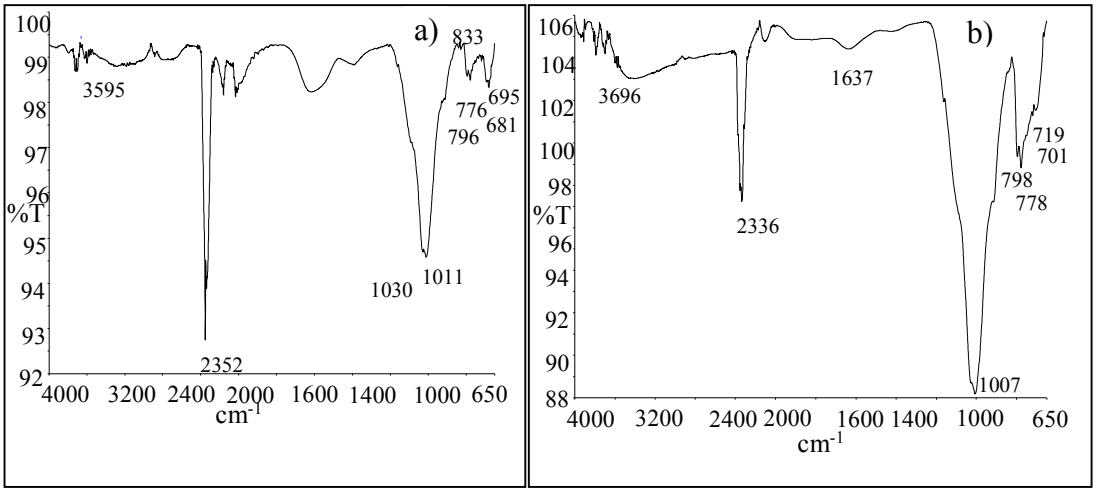


Slika 17. a) uzorak 3, b) uzorak 4

U uzorku 3 (slika 17 a) prisutan je kalcit koji daje karakterističan apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 712 cm^{-1} i 874 cm^{-1}, dolomit pri valnim duljinama 1032 cm^{-1} i 1435 cm^{-1}, glinenac daje karakterističan apsorpcijski maksimum pri valnoj duljini 753cm^{-1}, kvarc pri valnoj duljini 780 cm^{-1}, muskovit pri valnoj duljini 3789 cm^{--1} te klorit pri valnoj duljini 3460 cm^{-1} [19]. Vrpca pri 1446 cm^{-1} posljedica je asimetričnog vibracijskog rastezanja [23], dok se vrpce na 1432 i 874 cm^{-1} mogu pripisati funkcionalnoj skupini CO_3^{2-} [24].

Na slici 17 b prikazan je uzorak 4 na kojem je uočeno da dolomit daje karakteristični apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 727 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 1421 cm^{-1}, kvarc pri valnim duljinama 711 cm^{-1} i 782 cm^{-1} [19]. Prisustvo kvarca može se objasniti simetričnim vibracijama savijanja u rasponu 690 – 695 cm^{-1} te vibracijskim vrpcama simetričnog rastezanja u rasponu 776 – 780 i 795 – 800 cm^{-1} [18, 24]. Na spektrima

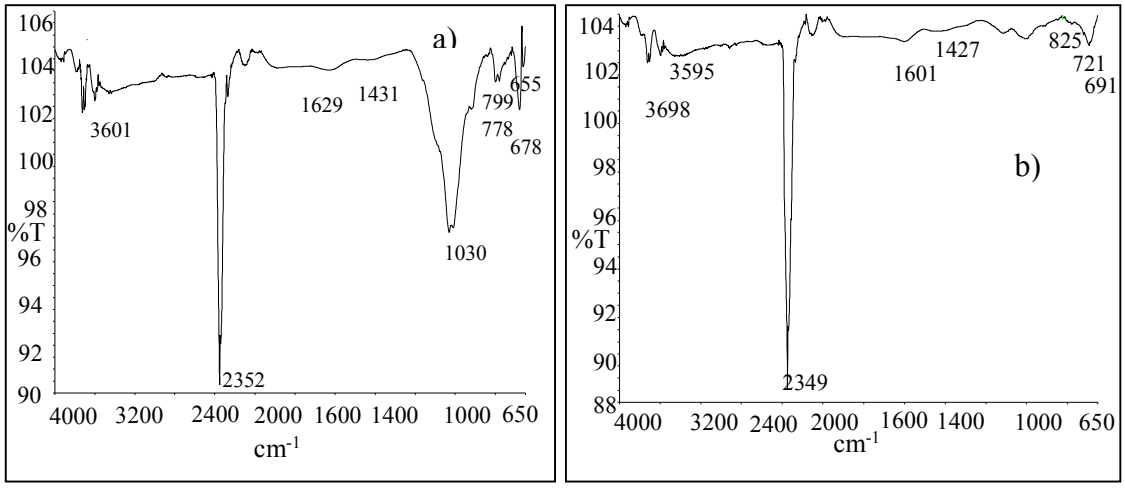
uzoraka 4, 8 (slika 19 b), 9 (slika 20 a) i 10 (slika 20 b) uočena je vrpca na 726 cm^{-1} što je posljedica vibracijskog savijanja u ravnini (*in-plane bending*), a na uzorcima 3 (slika 17 a), 4 i 10 (slika 20 b) vrpca na 881 cm^{-1} posljedica je vibracijskog savijanja van ravnine (*out-of-plane bending*) [23].



Slika 18. a) uzorak 5, b) uzorak 6

U uzorku 5 kvarc daje karakterističnі apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 695 cm^{-1}, 776 cm^{-1}, 796 cm^{-1}, glinenac pri valnoj duljini 681 cm^{-1}, klorit pri valnoj duljini 3595 cm^{-1} te muskovit pri valnoj duljini 833 cm^{-1} (slika 18 a) [19]. Vrpce dubleti koji su uočeni na spektrima uzoraka 3 (slika 17 a), 5, 7 (slika 19 a), 9 (slika 20 a) i 10 (slika 20 b) u području 1008 – 1032 cm^{-1} odgovaraju rastezanju veza Si-O-Al i Si-O-Si u alumosilikatnim mineralima.

Slika 18 b prikazuje uzorak 6 na kojem je uočeno da kvarc daje karakterističnі apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 778 cm^{-1}, 798 cm^{-1}, glinenac pri valnim duljinama 701 cm^{-1}, 719 cm^{-1}, klorit pri valnoj duljini 1007 cm^{-1} te muskovit pri valnoj duljini 3696 cm^{-1} [19]. Četverostruke vrpce pri 3697 cm^{-1}, 3662 cm^{-1}, 3648 cm^{-1}, 3620 cm^{-1} koje su uočene na spektrima uzoraka 3 (slika 17 a), 4 (slika 17 b), 6, 8 (slika 19 b) i 9 (slika 20 a) nastaju zbog rastezanja O-H veze u molekulama vode koja mogu biti sastavni dio minerala kaolinita [20, 22].

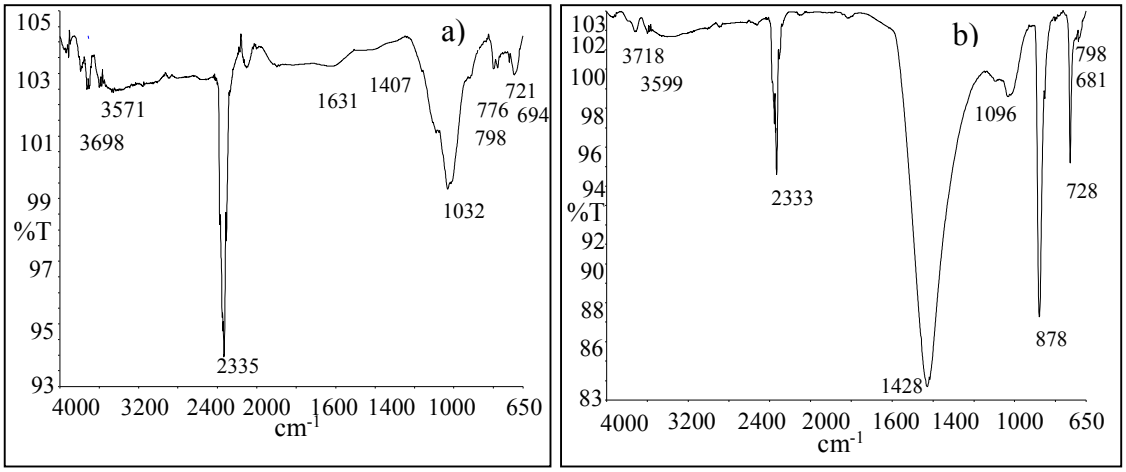


Slika 19. a) uzorak 7, b) uzorak 8

U uzorku 7 (slika 19 a) kvarc daje karakterističnі apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 778 cm^{-1} i 799 cm^{-1}, dolomit pri valnim duljinama 1030 i 1431 cm^{-1}, glinenac pri valnoj duljini 678 cm^{-1}, korit pri valnoj duljini 655 cm^{-1} te muskovit pri valnoj duljini 3601 cm^{-1} [19]. Vrpce pri 1446 cm^{-1} (spektri uzoraka 3, 4, 7, 8 i 10) posljedica su asimetričnog vibracijskog rastezanja [23].

Slika 19 b prikazuje uzorak 8 na kojem se uočava da kvarc daje karakterističnі signal pri valnoj duljini 691 cm^{-1}, glinenac pi valnoj duljini 721 cm^{-1}, klorit pri valnoj duljini 3595 cm^{-1} te muskovit pri valnoj duljini 825 cm^{-1} [19]. Na spektru uzorka 8, vidljiva je vrpca na 726 cm^{-1} što je posljedica vibracijskog savijanja u ravnini (*in-plane bending*) [23].

U uzorku 9 (slika 20 a) kvarc daje karakterističnі apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 694 cm^{-1} i 798 cm^{-1}, glinenac pri valnoj duljini 721 cm^{-1}, muskovit pri valnoj duljini 3595 cm^{-1} te klorit 776 cm^{-1} i 3571 cm^{-1} [19]. Vrpce pri 1090 cm^{-1} koje se uočavaju na uzorcima 3, 9 i 10 nastaju kao posljedica asimetričnog rastezanja veze Si-O-Si (normal-to-the-plane stretching) u silikatnim mineralima [21].



Slika 20. a) uzorak 9, b) uzorak 10

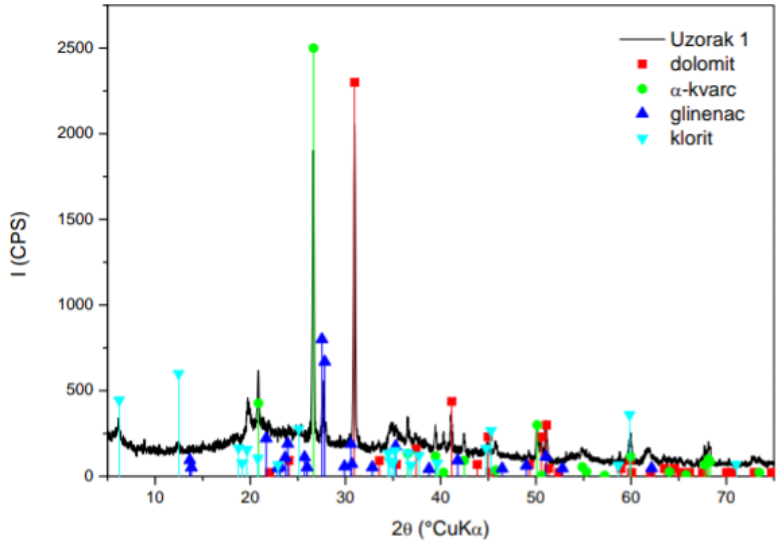
Na slici 20 b prikazan je uzorak 10 na kojem se uočava da dolomit daje karakteristični apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 728 cm^{-1}, 878 cm^{-1}, 1096 cm^{-1} i 1428 cm^{-1}. Kvarc daje karakteristični apsorpcijski maksimum pri valnim duljinama 681 cm^{-1} i 798 cm^{-1} [19]. Na spektru uzorka 10 uočene su vrpce na 726 cm^{-1} što je posljedica vibracijskog savijanja u ravnini i na 881 cm^{-1} što je posljedica vibracijskog savijanja van ravnine. Apsorpcijske vrpce u rasponu 1420 – 1460 cm^{-1} u uzorcima 3, 4, 7, 8 i 10 rezultat su prisustva karbonatnih minerala u tlu, dolomita.

Organska tvar, ovisno o tipu tla, čini u prosjeku 2-10 % sadržaja čvrste faze tla. Na svim uzorcima prisutne su vrpce u rasponu 2800 – 3000 cm^{-1}, što je karakteristično za organsku tvar. Na valnim duljinama iznad 3400 cm^{-1} javljaju se vrpce koje su posljedica rastezanja O-H veze u mineralima odnosno o mineralima glina, točnije kloritu [21]. Dobiveni rezultati, uz manje iznimke, dobro se slažu s apsorpcijskim maksimumima silikata, nesilikata i karbonata navedenim u literaturi. Varijacije u vrijednostima frekvencija rastezanja i savijanja veze O-H mogu se pripisati različitoj jačini vodikove veze između O-H i H_2O te kisika u strukturama minerala [18].

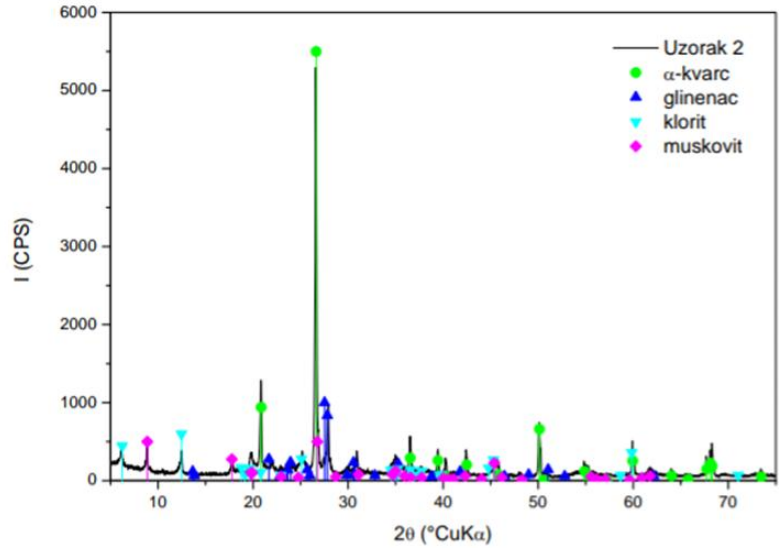
4.2. Rezultati XRD analize

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je tehnika koja daje informacije o kristalnoj i kemijskoj strukturi materijala, a osnovni cilj rendgenske difrakcije je dobivanje uvida u molekulsku i kristalnu strukturu ispitivanih uzoraka [12]. Dobiveni difraktogrami ispitivanih uzoraka prikazani su na slikama 21-25.

Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da u uzorku 1 (slika 21 a) dominiraju dolomit, $(Ca,Mg)CO_3$ i niskotemperaturni kvarc, SiO_2. Prisutan je i glinenac anortoklas, $Na_{0.667}K_{0.333}AlSiO_8$.



a)



b)

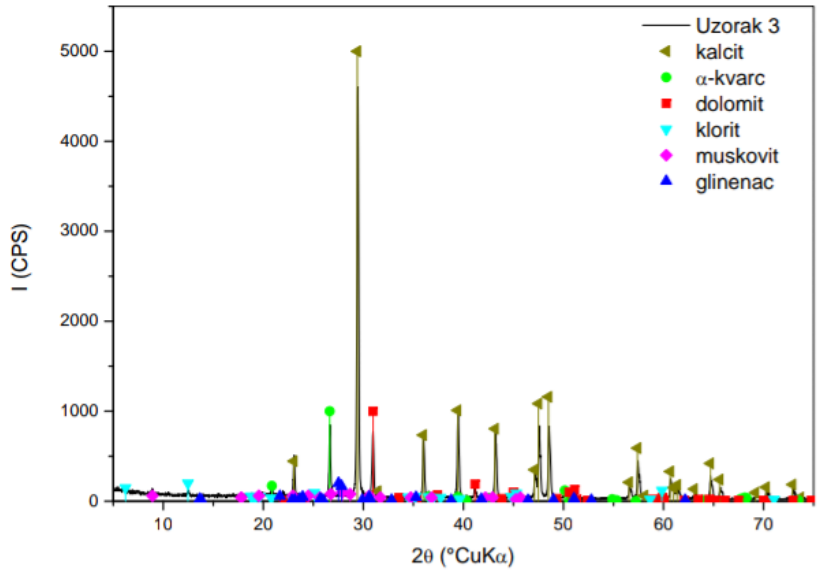
Slika 21. a) uzorak 1, b) uzorak 2

Glinenci ili feldspati su tektosilikati koji se najčešće pojavljuju kao čvrste otopine, mliječno bijele ili ružičaste boje. U uzorku također ima i filosilikata iz grupe klorita, klinoklora, $Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{0.136}Al_{1.275}Si_{2.662}Al_{1.376}O_{10}(OH)_8$ [27].

U uzorku 2 (slika 21 b) dominantna je faza niskotemperaturni kvarc, SiO_2, a prisutni su i glinenac anortoklas, $Na_{0.667}K_{0.333}AlSiO_8$ i klorit klinoklora, $Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{0.136}Al_{1.275}Si_{2.662}Al_{1.376}O_{10}(OH)_8$ te filosilikat muskovit, $(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2Si_{3.1}Al_{0.9}O_{10}(OH)_2$ [26]. Kvarc ili kremen najčešći je oksid u litosferi, staklastog sjaja, velike tvrdoće. Kristali u šupljinama stijena nazivaju se gorski kristali, bezbojni i prozirni kristali kvarca zovu se prozirac, ljubičasti ametist, smeđasti čađavac, crni morion i bijeli mliječnjak [28].

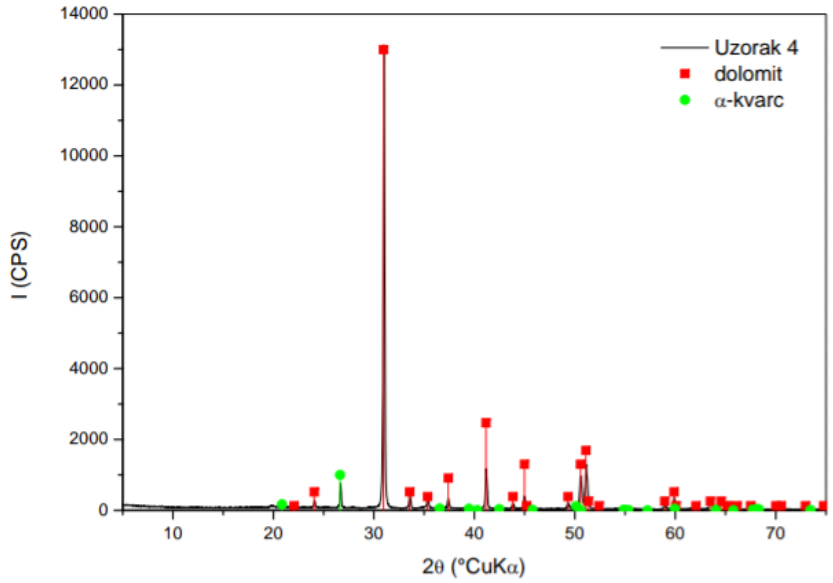
Dominantna faza u uzorku 3 (slika 22 a) je kalcit. Kalcit je jedan od najraširenijih minerala u svijetu. Bezbojan je ili bijel. Glavni je sastojak vapnenaca i mramora te se nalazi kao važna komponenta drugih sedimenata npr. lapora [29]. U uzorku 3 prisutni su niskotemperaturni kvarc, dolomit, klorit, klinoklora, glinenac, anortoklas [27].

U uzorku 4 (slika 22 b) dominira dolomit, a prisutan je niskotemperaturni kvarc [30]. Dolomit je sličan vapnencu, bijele boje, a može biti crvenkast, smeđ od primjesa željeza ili siv. Glavni je sastojak istoimenih stijena koje zajedno s vapnencem izgrađuju planine [31].



a)

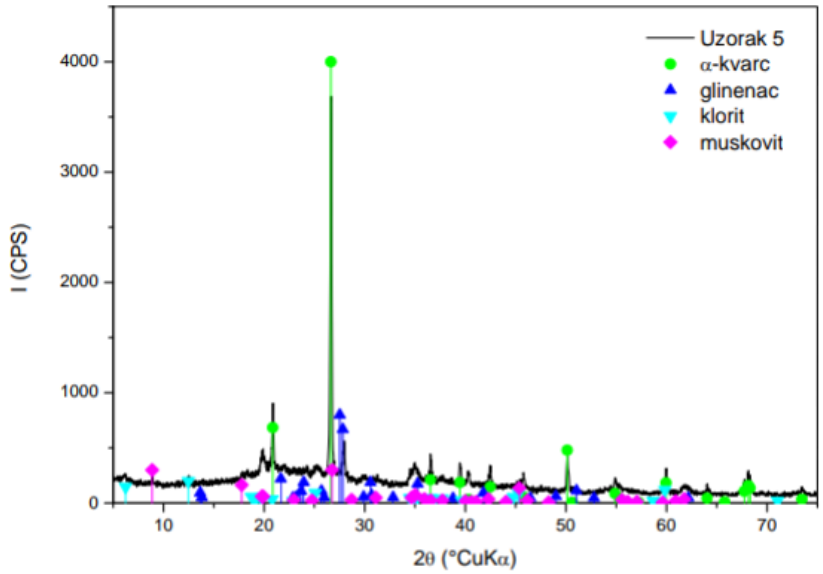
b)



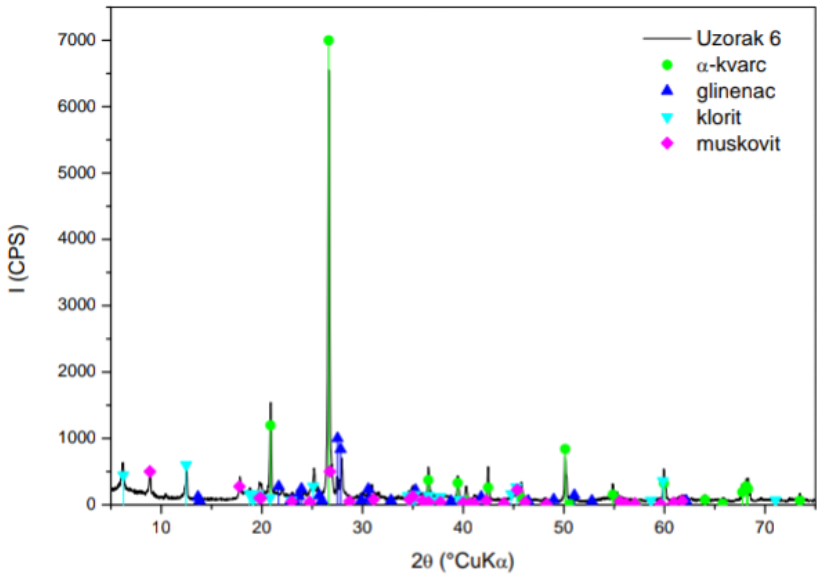
Slika 22. a) uzorak 3, b) uzorak 4

U uzorku 5 (slika 23 a) dominira niskotemperaturni kvarc, a prisutni su glinenac, anortoklas, klorit, klinoklor te filosilikat muskovit [27]. Muskovit je bezbojan ili proziran, a kristalna struktura izgrađena je od troslojnih paketa. Gornji i donji sloj pojedinog paketa izgrađen je od tetraedara, a međusloj sadrži oktaedre $M(O,OH)_6$. U sredini oktaedara nalaze se kationi magnezija, željeza ili aluminija, kisikovi su ioni na vrhovima tetraedara, a OH^- ioni u međuprostorima. Između paketa su kationi natrija, kalija ili kalcija sa ili bez molekula vode [32].

a)

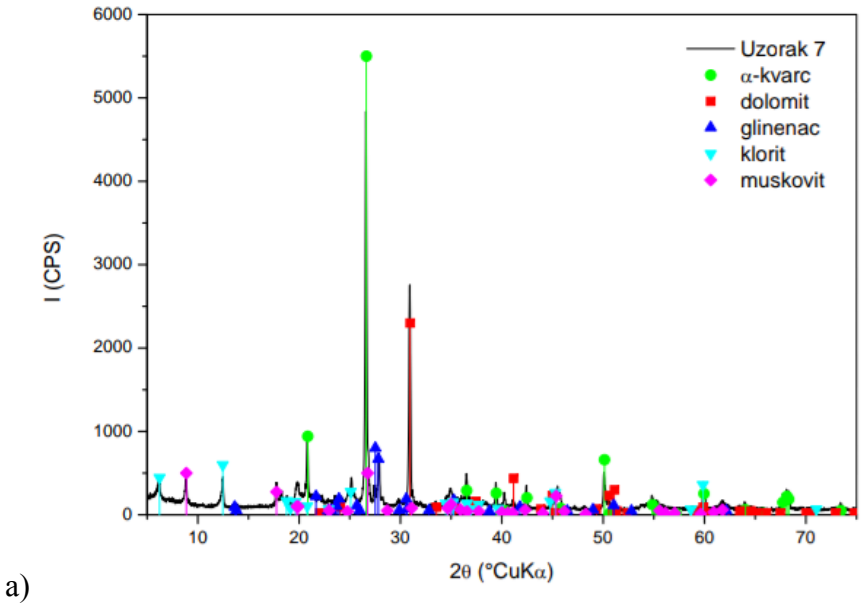


b)

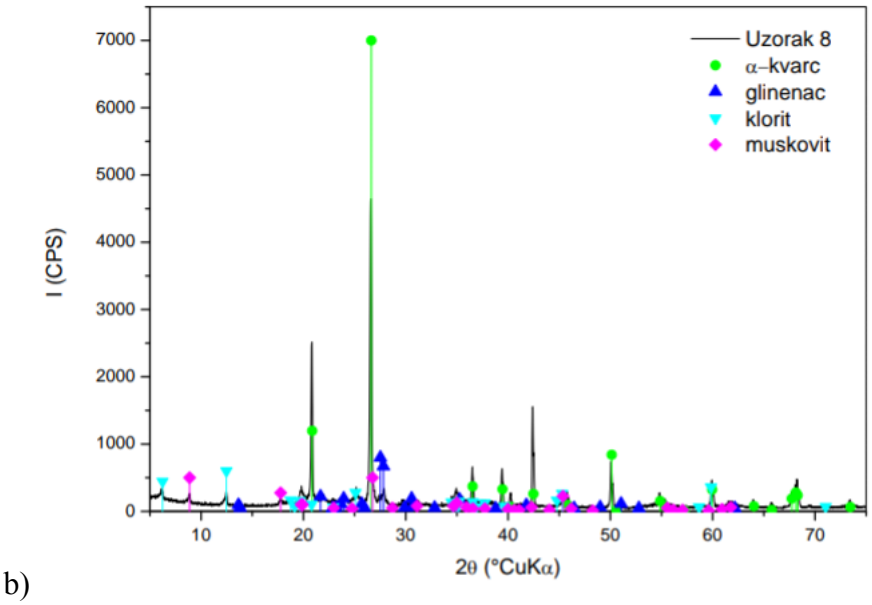


Slika 23. a) uzorak 5, b) uzorak 6

U uzorku 6 (slika 23 b) dominira niskotemperaturni kvarc, a prisutni su glinenac, anortoklas, klorit, klinoklor te filosilikat muskovit [27]. Dominantna faza u uzorku 7 (slika 24 a) je niskotemperaturni kvarc. Prisutni su dolomit, glinenac, anortoklas, klorit klinoklor, i muskovit. Na slici 24b prikazan je uzorak 8 u kojem dominira niskotemperaturni kvarc uz prisustvo glinenaca, anortoklasa, klorita, klinoklora i muskovita.



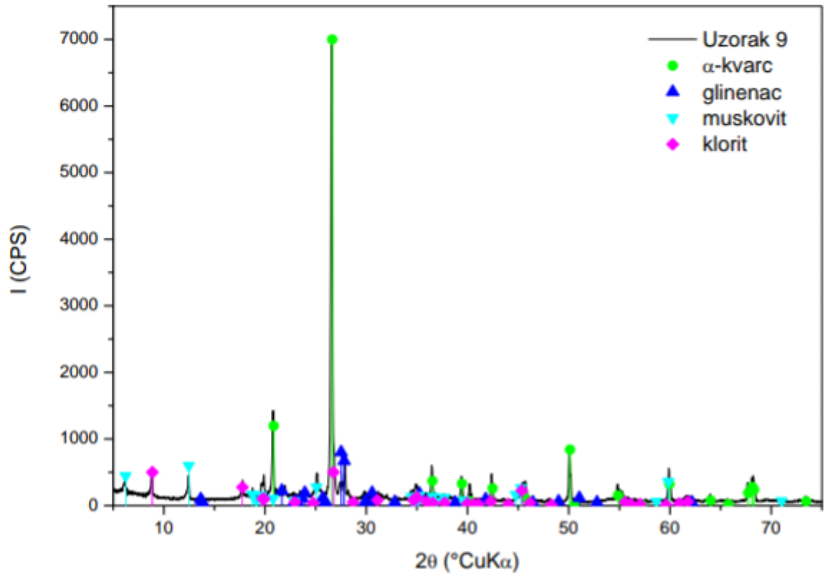
a)



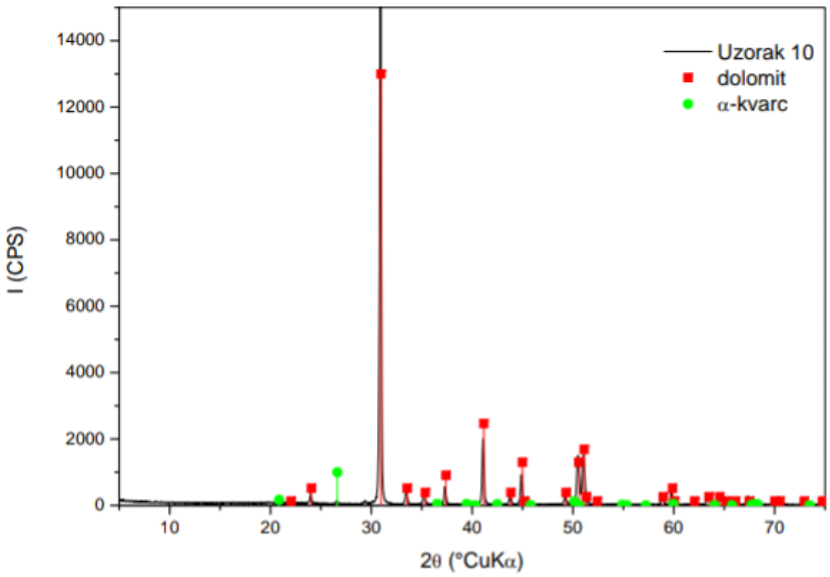
b)

Slika 24. a) uzorak 7, b) uzorak 8

Dominantna faza u uzorku 9 (slika 25 a) je faza niskotemperaturni kvarc, a prisutni su glinenac, anortoklas, filosilikat muskovit i klorit klinoklor [27]. Kloriti su monoklinska skupina minerala zelene boje iz skupine listićavih silikata [33]. U uzorku 10 (slika 25 b) dominira dolomit uz niskotemperaturni kvarc.



a)



b)

Slika 25. a) uzorak 9, b) uzorak 10

5. ZAKLJUČAK

NP Plitvička jezera predstavlja šumovit planinski kraj koji se sastoji od 16 jezera koja se pružaju u nizu od juga prema sjeveru pri čemu 12 jezera pripada uzvodnim Gornjim jezerima, a 4 nizvodnim Donjim jezerima. Jezera vodom prihranjuje voda Matice koja se ulijeva u najuzvodnije Prošćansko jezero. Proces stvaranja sedre je glavni uzrok ujezeravanja vode te najpoznatija pojava na NP Plitvička jezera. Na području NP Plitvička jezera dominantan tip tla je kalkokambisol i ubraja se automorfna ili terestrička tla.

Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) moguće je dobiti informacije o kemijskom sastavu, vrsti i strukturi tvari koje su prisutne u uzorku tvari.

Dobiveni rezultati tla, treseta i protočnog sedimenta ukazuju da su na području NP Plitvička jezera najčešće zastupljeni dolomiti $(Ca,Mg)CO_3$, kvarc SiO_2, glinenci anortoklas $Na_{0.667}K_{0.333}AlSiO_8$, kloriti klinoklora $Mg_{2.96}Fe_{1.55}Fe_{0.136}Al_{1.275}Si_{2.662}Al_{1.376}O_{10}(OH)_8$, kalciti $CaCO_3$ i muskovit $(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2Si_{3.1}Al_{0.9}O_{10}(OH)_2$.

6. LITERATURA

[1] *Plitvička jezera- tamo gdje voda prkosi kršu.*

Dostupno na: http://www.geografija.hr/hrvatska/plitvicka-jezera-tamo-gdje-voda-prkosi-krsu/. Datum pristupa: 25.02.2018.

[2] Matin J. *Procjena ranjivosti krških vodonosnika na primjeru sliva Plitvičkih jezera*. Diplomski rad. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2017.

[3] *Prošćansko jezero.* Dostupno na: http://uto-silver.hr/images/exc/npkrka.jpg. Datum pristupa: 06.06.2018.

[4] *Kozjak.*

Dostupno na: http://visit-lika.com/files/offer_image/img/222/web_large_Plitvice3.jpg. Datum pristupa: 19.06.2018.

[5] Sabol K. *Hidrogeološke značajke izvora Crne i Bijele rijeke na području Plitvičkih jezera.* Diplomski rad. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2014.

[6] *Sedra*. Dostupno na: https://np-plitvicka-jezera.hr/prirodna-i-kulturna-bastina/prirodna-bastina/sedra/. Datum pristupa: 28.02.2018.

[7] *Veliki slap*. Dostupno na: http://ivansivak.com/wp-content/uploads/2015/12/plitvice-044.jpg. Datum pristupa: 23.05.2018.

[8] Meaški H. *Model zaštite krških vodnih resursa na primjeru Nacionalnog parka „Plitvička jezera"*. Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko – naftni fakultet. 2011.

[9] Bašić F. *The Soils of Croatia.* World Soils Book Series. USA. 2013. p. 30.

[10] Vidaček Ž, Bogunović M, Husnjak S, Sraka M, Bensa A. Petošić D. *Tumač hidropedološke karte Republike Hrvatske*, M 1:300 000. Zavod za pedologiju, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet. 2004. p. 33

[11] Rešček A. *Aktivna ambalaža za pakiranje hrane na osnovi modificiranih polietilenskih nanokompoztnih filmova.* Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2014.

[12] Perešin A. *Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom*. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2015.

[13] *Braggova* jednadžba.

Dostupno na: https://www.periodni.com/gallery/bragg_angle.png. Datum pristupa: 07. 05. 2018.

[14] *Znanstvena oprema.*

Dostupno na: https://www.fkit.unizg.hr/en/science/scientific_equipment. Datum pristupa: 27. 04. 2018.

[15] Bencetić Klaić Z. *Hidrodinamičko modeliranje sustava Plitvičkih jezera.* Pilot studija Prošćanskog jezera. 2017.

[16] *Ahatni tarionik.* Dostupno na: https://www.2spi.com/catalog/items/01448-AB.jpg. Datum pristupa: 23.05.2018.

[17] *Perkin-Elmer Spectrum One.* Dostupno na: http://www.triadsci.com/pics/1413.jpg. Datum pristupa: 25.05.2018.

[18] Ponnusamy V, Ramasamy V, Rajkumar P. Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. *Article in Indian Journal of Physics Indian J. Phys*. 2009. 83(9), pp. 1295–1308.

[19] *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials.* Dostupno na: http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/. Datum pristupa: 23.04.2018.

[20] Fadil-Djenabou S, Ndjigui P. D, Mbey J. A. Mineralogical and physicochemical characterization of Ngaye alluvial clays (Northern Cameroon) and assessment of its suitability in ceramic production. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2015. 3(1), pp. 50-58.

[21] Davarcioglu B. Investigation of Central Anatolian region Nigde-Dikilitas (Turkey) clays by FTIR spectroscopy. *Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials.* 2010. 62(2), pp. 55-60.

[22] Khang V. C, Korovkin M. V, Ananyeva L. G. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2016. 43(1).

[23] Gunasekaran S, Anbalagan G. *Thermal decomposition of natural dolomit*. *Vol. 30: Bulletin of Materials Science*, 2007. pp. 339–344.

[24] Boldea D. A, Praisler M, Quaranta M, Minguzzi V. Multi-technique characterisation of painted eneolithic ceramics originating from Cucuteni (Romania). *European Journal of Science and Theology*. 2013. 9 (4), pp. 253-262.

[25] Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies.3. izd.* London. 2004. John Wiley & Sons, Ltd

[26] Farias T. M. B, Gennari R. F, Chubaci J. F. D, Watanabe S. FTIR spectra and TL properties of quartz annealed at high temperatures. *In Physics Procedia*. 2009. 2(2), pp. 493-496.

[27] Ruffel A, Wiltshire P. Conjuctive use of quantitative X-ray diffraction analysis of soils and roks for forensic analysis. *Forensic Science International.* 2004. 145(1), pp. 13-23.

[28] *Kremen.* Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33866. Datum pristupa: 08.06.2018.

[29] *Kalcit.* Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=29872. Datum pristupa: 08.06.2018.

[30] Constan C. *Clay Mineral XRD Sample Preparation and Interpretation.* Dostupno na: https://www.scribd.com/document/378869474/Clay-Sample-Prep-and-Interp. Datum pristupa: 08.06.2018.

[31] *Dolomit*. Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=15803. Datum pristupa: 08.06.2018.

[32] *Muskovit.* Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61390. Datum pristupa: 08.06.2018.

[33] *Kloriti*. Dostupno na: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31984. Datum pristupa: 08.06.2018.

POPIS SLIKA

Slika 1. Geografski položaj NP Plitvička jezera 2
Slika 2. a) Prošćansko jezero i b) jezero Kozjak 3
Slika 3. Detalj sedrene barijere 4
Slika 4. Veliki slap 5
Slika 5. Pregledna geološka skica područja NP Plitvička jezera 7
Slika 6. Kartografske jedinice 11
Slika 7. Tekstura tla u sloju 11
Slika 8. Vibracija istezanja i vibracija deformacije 12
Slika 9. Princip rada FTIR spektrometra 13
Slika 10. Difrakcija rendgenskih zraka na uzorku 14
Slika 11. Shematska geološka karta šireg sliva Prošćanskog jezera 16
Slika 12. Shematska geološka karta izravnog sliva Prošćanskog jezera 17
Slika 13. Ahatni tarionik 18
Slika 14. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar 19
Slika 15. Shimadzu XRD 6000 s 19
Slika 16. a) uzorak 1, b) uzorak 2 20
Slika 17. a) uzorak 3, b) uzorak 4 21
Slika 18. a) uzorak 5, b) uzorak 6 22
Slika 19. a) uzorak 7, b) uzorak 8 23
Slika 20. a) uzorak 9, b) uzorak 10 24
Slika 21. a) uzorak 1, b) uzorak 2 25
Slika 22. a) uzorak 3, b) uzorak 4 27
Slika 23. a) uzorak 5, b) uzorak 6 28
Slika 24. a) uzorak 7, b) uzorak 8 29
Slika 25. a) uzorak 9, b) uzorak 10 30

POPIS TABLICA

Tablica 1. GPS lokacija i opis mjesta uzoraka..... 18