Mineraloške i sedimentološke značajke recentnog sedimenta iz Rogozničkog jezera

Domitrović, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:136953

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







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

MINERALOŠKE I SEDIMENTOLOŠKE ZNAČAJKE RECENTNOG SEDIMENTA IZ ROGOZNIČKOG JEZERA

Diplomski rad

Matea Domitrović
G 68

Zagreb, 2015

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

MINERALOŠKE I SEDIMENTOLOŠKE ZNAČAJKE RECENTNOG SEDIMENTA IZ ROGOZNIČKOG JEZERA

MATEA DOMITROVIĆ

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

Sažetak

U ovom diplomskom radu istražene su sedimentološke, mineraloške i morfološke značajke recentnog sedimenta iz jezgre korera duljine 50 cm uzorkovane u Rogozničkom jezeru. Granulometrijske značajke sedimenata analizirane su metodom laserske difrakcije (LD), mineraloški sastav određen je metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD), morfološke značajke mineralnih čestica istražene su pretraženim elektronskim mikroskopom s visokim razlučivanjem (FE-SEM). Rezultati ukazuju da Rogozničko jezero predstavlja anoksični sedimentacijski okoliš. Sediment s dubinom ne pokazuje značajno odstupanje u veličini čestica sedimenta te je prema Shepard (1954) klasificiran kao silt. Dominantna mineralna faza su karbonati (kalcit i aragonit). Specifični fizikalno-kemijski uvjeti ispod oksično-anoksično granice pogoduju nastanku autigenog pirita nanometarskih dimenzija. Morfološke značajke igličastog aragonita ukazuju da je aragonita organskog podrijetla nastao precipitacijom iz vodene otopine.

Ključne riječi: reduktivni uvjeti, fraimboidalni pirita, karbonati i porijeklo, sed. značajke.
Diplomski rad sadrži: 30 stranica, 1 tablica, 17 slika i 24 reference
Jezik izvornika: hrvatski
Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb
Voditelj: Prof. dr. sc. Ivan Sondi, RGNF
Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Ivan Sondi, RGNF
Prof. dr. sc. Goran Durn, RGNF
Doc. dr. sc. Uroš Barudžija, RGNF

Datum obrane: 30. rujna 2015

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master`s Thesis

MINERALOGICAL AND SEDIMENTOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE RECENT SEDIMENTS ORIGINATING FROM ROGOZNICA LAKE

MATEA DOMITROVIĆ

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

Abstract

This thesis describes the sedimentological and mineralogical properties of recent sediments Rogoznica lake. Granulometric characteristics of sediments were analyzed by laser diffraction (LD), mineralogical composition was determined by X-ray powder diffraction (XRD), the morphological features of mineral particles were determined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results indicate that Rogoznica lake represents anoxic sedimentary environment. Sediments with depth does not show significant variations in the sediment grain and it is classified as silt (Shepard, 1954). The dominant mineral phase are carbonates (calcite and aragonite). The specific physical and chemical conditions under oxic-anoxic boundary conducive to emergence autogenic pyrite nanometer dimensions. Morphological characteristics of needle aragonite indicate that aragonite is organic origin formed by precipitation from water solutions.

Keywords: reductive conditions, framboidal pyrite, carbonates and origin, sed. features
Thesis contains: 30 pages, 1 tables, 17 figures, and 24 references.
Original in: Croatian
Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb
Supervisor: Full Professor Ivan Sondi, PhD
Reviewers: Full Professor Ivan Sondi, PhD
Full Professor Goran Durn, PhD
assistant professor Uroš Barudžija, PhD

Date of defense: September 30th, 2015

SADRŽAJ

SADRŽAJ I

POPIS TABLICA II

POPIS SLIKA III

1. UVOD 1

1.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 1

1.2. GEOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA 4

1.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 5

1.4. POSTAVLJANJE PROBLEMA I CILJEVI ISTRAŽIVANJA 7

2. METODE ISTRAŽIVANJA 8

2.1. TERENSKO ISTRAŽIVANJE I UZORKOVANJE SEDIMENTA 8

2.2. LABORATORIJSKO ISTRAŽIVANJE SEDIMENTA 8

2.2.1. PRIPREMA UZORKA 8

2.2.2. GRANULOMETRIJSKE ANALIZE 9

2.2.3. MINERALOŠKE ANALIZE 10

2.2.4. MORFOLOŠKE STRUKTURNE ANALIZE 11

3. REZULTATI I DISKUSIJA 12

3.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE ZNAČAJKE VODENOG SUSTAVA ZMAJEVOG OKA 12

3.2. GRANULOMETRIJSKE ZNAČAJKE SEDIMENTA 17

3.3. MINERALOŠKE ZNAČAJKE SEDIMENTA 21

3.4. MORFOLOŠKE I STRUKTURNE ZNAČAJKE SEDIMENTA 25

4. ZAKLJUČAK 27

5. LITERATURA 28

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Volumni udio frakcija gline, silta i pijeska u jezgri uzorkovanog sedimenta. 20

POPIS SLIKA

Slika 1-1. Karta Rogozničkog jezera (preuzeto sa www.google.com/maps/place/Rogoznica). 2

Slika 1-2. A, B Lokalitet uzorkovanja (preuzeto sa www.google.com/Rogoznica). 3

Slika 2-1. Instrument LS 13 320 Beckman-Coulter, SAD. 9

Slika 2-2. Scheiblerova aparatura. 10

Slika 3-1. Promjena temperature s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera. 12

Slika 3-2. Promjena turbiditeta s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera. 13

Slika 3-3. Promjena koncentracije otopljenog kisika s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera..... 14

Slika 3-4. Promjena ORP s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera..... 15

Slika 3-5. Promjena saliniteta s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera 16

Slika 3-6. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine od 0-2 cm dubine. 18

Slika 3-7. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine 24-26 cm dubine. 18

Slika 3-8. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine 48-50 cm dubine. 19

Slika 3.9. Trokomponenetni dijagram klasifikacije sedimenata (Shepard, 1954) na temelju odnosa zastupljenosti gline, silta i pijeska (Wentworth, 1922)..... 19

Slika 3-10. Prikaz rezultata granulometrijske analize kumulativnim histogramom. 20

Slika 3-11. Vertikalna raspodjela ukupnog karbonata u jezgri sedimenta Rogozničkog jezera. 21

Slika 3-12. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 0-2 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini..... 23

Slika 3-13. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 24-26 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini..... 23

Slika 3-14. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 48-50 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini..... 24

Slika 3-15. FE-SEM mikrofotografije. A, B-sediment bogat organskom tvari; C, D-izdužene igličaste čestice aragonita pseudoheksagonskog habitusa; E, F, G, H i I-fraimboidalni pirit; 26

1. UVOD

1.1. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Rogozničko jezero ili Zmajevo oko nalazi se na poluotoku Gradina, pokraj Rogoznice odnosno oko trideset km JI od grada Šibenika (slika 1-1). Predstavlja jedinstven krški, zatvoreni, anoksični sedimentacijski okoliš. Jezero je nepravilnog oblika, površine oko 5.300 m², dubine do 15 metara, okruženo s okomitim stijenama visine od 4 do 24 metra iznad površine mora. U jezeru se nalazi morska voda koja je u stalnom kontaktu s okolnim morem kroz pukotine u vapnenačkim stijenama koje ga okružuju. Boja Rogozničkog jezera je u površinskom sloju zelenkasto - plava, te prelazi u žuto - zelenu boju, sve do sloja gdje oksični uvjeti jezera prelaze u anoksične uvjete (slika 1-2. A, B).

Granica oksično-anoksičnih uvjeta varira po dubini između 9 i 13 m dok se na dubini ispod 13 m nalaze isključivo anoksični uvjeti (Mihelčić i Marguš, 1992). Piknoklina i manjak strujanja sprječavaju miješanje vodenih slojeva zbog čega su anoksični uvjeti stalno prisutni. Na granici oksično-anoksičnih uvjeta nalaze se velike količine sumpornih bakterija zbog kojih vodeni sloj mijenja svoju boju od roze do ljubičaste (Mihelčić, 1996). Dublje u anoksičnom sloju pa sve do dna more je sivo-maslinaste do tamno-smeđe boje. Povremeno dolazi do miješanja vodenih slojeva pri čemu se boja jezera mijenja što lokalni stanovnici nazivaju "buđenje zmaja". Do pojave prevrtanja vodenog stupca dolazi zbog različitih uvjeta opskrbe kisikom (oksično-anoksično) pri čemu se oslobađa elementarni sumpor, a kao rezultat promjene godišnjih doba (jesen-ljeto) deblji sloj vode bogat nutrijentima (NH^{4+}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}) dolazi na površinu te na taj način potiče razvoj fitoplanktona (Ciglenečki, 2004).



Slika 1-1. Karta Rogozničkog jezera (preuzeto sa ww.google.com/maps/place/Rogoznica).





Slika 1-2. A, B Lokalitet uzorkovanja (preuzeto sa www.google.com/Rogoznica).

1.2. GEOLOŠKE ZNAČAJKE PODRUČJA

Poluotok Gradina je dio JZ krila prebačene gornjokredne antiklinale, izgrađene od prostranog i rijetko uslojenog vapnenca s dolomitnim lećama. Teritorij Rogoznice je klasificiran pod tektonsku jedinicu Primošten-Trogir-Split, omeđen Kozjaškim prelomom na sjeveru, na jugu morem i u dodiru s tektonskom jedinicom srednjodalmatinskih otoka. Podrijetlo nastanka Rogozničkog jezera povezuje se s propadanjem stropa špilje koja je formirana korozijom i erozijom podzemnim paleostrujama. Jezero na površini nema vidljive povezanosti s okolnim morem, ali se na klifovima uočavaju znakovi promjene plime i oseke. Isto ukazuje na izmjenu vode s okolnim morem kroz krške stijene (Ćosović, 2000). Tijekom Holocena, odnosno Flandrijske transgresije razina morske vode je porasla i ispunila špilju morskom vodom kroz pukotine i druge prolaze u stijeni te tako ostala do danas (Mihelčić,1996; Buljan, 1956).

Istraživano područje Rogozničkog jezera predstavljeno je u potpunosti s OGK listom Primošten, i pripadajućim tumačem. Na području OGK lista Primošten najstarije stijene su kredne starosti (turon, K_2^2), na njih naliježu naslage krede (koniak, K_3^2) te naslage eocena i pliocena. Područje je rasjednuto i borano što je evidentirano na geološkoj karti. Rogozničko jezero se nalazi na naslagama turona izgrađene od dobro uslojenih vapnenca s nodulama rožnjaka i proslojcima dolomita na koje naliježu naslage koniaka izgrađene od gromadastih te uslojenih vapnenaca s lećama dolomita.

1.3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Sediment Rogozničkog jezera pripada anoksično-sulfatnom sedimentacijskom okolišu. Najzastupljenija mineralna faza koja se pojavljuje u ovom sustavu je autigeni karbonatni sediment većinom biogenog podrijetla i brze sedimentacije (Mihelčić, 1996). U usporedbi s okolnim područjem i estuarijem rijeke Krke razina sedimentacije je prilično visoka (0,093 g/cm^2 godišnje). Razlog je velika biološka produkcija u gornjem oksičnom sloju i manjak resuspenzije sedimenata malih dimenzija. Koncentracije teških metala su karakteristične za nezagađene marinske karbonatne sedimente. Smatra se da je olovo (Pb) podrijetlom iz plinova olovnih goriva, a cink (Zn) i kadmij (Cd) iz komunalnog ili tehnološkog otpada.

Dosadašnja istraživanja većinom su zasnovana na istraživanju sadržaja teških metala (Pb, Cu i Zn) u vodi i sedimentu jezera, mineraloškom sastavu sedimenta, određivanju otopljenog organskog ugljika i površinskog aktiviteta. Mihelčić i dr. (1996) su proveli istraživanje o taloženju teških metala Cd, Pb, Cu i Zn u anoksičnim sedimentima. Sadržaj teških metala Pb, Cu i Zn varira do dubine od 15 do 20 cm nakon čega im je koncentracija podjednakih vrijednosti dok je koncentracija Cd gotovo konstanta neovisno o dubini. Koncentraciju teških metala kontrolira istovremeno taloženje Fe sulfida ili formiranje vlastitih minerala. Međutim, točno podrijetlo Cu i Zn se ne može odrediti obzirom da nije utvrđeno da li su u sedimentu nastali iz antropogenih izvora ili komunalnog otpada. Pretpostavlja se da su Cu i Zn u jezero uvedeni kao otopljena faza nekontroliranog odlaganja komunalnog otpada, a da je Pb unešeno u sediment primarno zrakom iz plina bogatog Pb koji sadrži 0,6 g Pb/l.

Mineraloški sastav sedimenta je analiziran metodom rendgenske difrakcije na prahu te nije utvrđena značajna razlika u mineralnom sastavu sedimenta na manjim (0-10 cm) i na većim dubinama (10-20 cm). Sediment se sastoji od glavnih minerala kalcita (65-92 %) i aragonita te kvarca, feldspata, halita i dolomita (Mihelčić, 1996). Kalcit je autigeno biogenog podrijetla ili podrijetlom iz biološkog i fizičkog navodnjavanja i/ili je nastao abrazijom strmih karbonatnih stijena koje okružuju jezero. Aragonit je biogenog podrijetla u jezeru i okolini. Sadržaj terigenih minerala kvarca i feldspata je veoma nizak dok je sadržaj minerala glina ispod granice detektiranja. Halit je nastao procesom kristalizacije iz intersticijske vode tijekom sušenja. Dolomit ukazuje da su neki sediment nastali trošenjem stijena s dolomitnim lećama koje okružuju jezero. Slične grupe sporednih minerala (otpornih na HCl) tipične za

fliš srednje Dalmacije određene su u svim uzorcima: fragmenti stijena, kvarc, feldspati, pirit, coisit, amfiboli, piroksen, granat, turmalin, cirkon i apatit (Mihelčić, 1996).

Centralnu ulogu u morskom biokemijskom razvoju ugljika ima otopljeni organski ugljik (DOC). Distribuciju i sezonsko variranje otopljenog organskog ugljika (DOC) do dubine jezera od 15 m varira u vrijednostima 1-2 mg l^{-1} u 60% uzoraka i 2-3 mg l^{-1} u 40% uzoraka (Ćosović, B., 2000). Prosječna vrijednost DOC-a iznosi 1,75 mg l^{-1} od čega oko 40% uzoraka sadrži više od 2 mg l^{-1}. U dubljem sloju vodenog stupca DOC doseže vrijednosti do 5 mg l^{-1}. Izmjerene vrijednosti koncentracije DOC-a karakteristične su za priobalne marinske ekosustave. Glavni razlozi sezonske i prostorne distribucije DOC-a su akumulacija DOC-a tijekom cvjetanja fitoplanktona u proljeće i naknadno vertikalno miješanje vodenog stupca tijekom jeseni i zime. Velik udio otopljene organske tvari u morima predstavlja organske spojeve koji posjeduju svojstva površinskog aktiviteta (Žutić, 1981; Plavšić, 1990; Vojvodić, 1999).

Na istoj dubini površinski aktivitet je jednolik i usmjeren prema višim koncentracijama u odnosu na ostala obalna područja Jadrana. U vodenom stupcu na dubini 0,5-2 m su manje koncentracije, a na dubini 10-12 m su visoke koncentracije klorofila a, otopljene karbonske komponente i površinskog aktiviteta. U anaerobnim uvjetima eutrofikacija je uzorkovana recikliranjem nutrijenata (Ćosović, 2000).

Tijekom istraživanja evidentirano je 25 vrsta mikrofitoplanktona od čega 15 čine dijatomeje, 9 dinoflagelata i kokolitoforida (Ćosović, 2000). Tijekom najproduktivnijeg dijela godine (svibanj, lipanj i srpanj) maksimalno zasićenje kisikom i gustoća ćelija mikrofitoplanktona pomaknuta je prema dubljim slojevima jezera u odnosu na ostale mjesece u godini.

1.4. POSTAVLJANJE PROBLEMA I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Do sada su provedena sedimentološka i mineraloška istraživanja kojima su utvrđene osnovne mineraloške i morfološke značajke recentnih sedimenata. U ovom radu prvi puta su detaljno analizirane mineraloške, morfološke i sedimentološke značajke recentnog sedimenta Rogozničkog jezera u jezgri korera do dubine 50 cm. Utvrđena je zastupljenost mineralnih tvari, tip sedimenata te uvjeti okoliša koji utječu na pojedine strukture minerala i njihov nastanak.

Cilj ovog rada je upotpuniti dosadašnje spoznaje o mineraloškim, morfološkim i granulometrijskim značajkama recentnih sedimenata Rogozničkog jezera. U dosadašnjim istraživanjima granulometrijske značajke sedimenata analizirane su mokrim sijanjem i elektroničnim brojačem čestica Coulter Counter TA II (Mihelčić, 1996). U ovom radu granulometrijske značajke sedimenata su analizirane suvremenom metodom laserske difrakcije koja omogućuje određivanje raspodjele veličine čestica u rasponu od 40 nm do 2 mm. Strukturne i morfološke značajke mineralnih čestica karbonata utvrđene su primjenom pretražne elektronske mikroskopije s visokim razlučivanjem (FE-SEM). Specifični ciljevi ovog istraživanja su utvrditi tip sedimenta, pojave autigenih mineralnih faza (fraimboidalni pirit, aragonit, kalcit) te usporediti ta saznanja s prijašnjim istraživanjima.

2. METODE ISTRAŽIVANJA

2.1. TERENSKO ISTRAŽIVANJE I UZORKOVANJE SEDIMENTA

Recentni sedimenti Rogozničkog jezera (jezgra) uzorkovani su u središnjem dijelu jezera na dubini od 13 m uz pomoć gravimetrijskog korera duljine 50 cm (Uwitec, Mondsee, Austrija) koji su odmah nakon uzorkovanja zamrznuti i transportirani u laboratorij. Uzorkovanje je izvršeno u lipnju 2013. godine.

U sklopu terenskih istraživanja obavljena su mjerenja fizikalno-kemijskih parametara u vodenom stupcu Rogozničkog jezera. Za mjerenje fizikalno-kemijskih parametara u vodenom stupcu korištena je multiparametarska sonda opremljena senzorima za mjerenje temperature, dubine, vodljivosti, turbiditeta, koncentracije otopljenog kisika, Eh i pH uvjeta u okolišu (W-23XD, Horida, Japan).

2.2. LABORATORIJSKO ISTRAŽIVANJE SEDIMENTA

2.2.1. PRIPREMA UZORKA

Jezgra sedimenta uzorkovana na dubini od 13 m je u zamrznutom stanju izrezana te smo izdvojili tri (3) segmenta različitih dubina:

- 0-2 cm,
- 24-26 cm,
- 48-50 cm.

Uzorkovani sedimentni uzorci su prije mjerenja sušeni na zraku i prosijani na situ kako bi se odstranile veće čestice detritusa.

2.2.2. GRANULOMETRIJSKE ANALIZE

Metodom laserske difrakcije na instrumentu LS 13 320 (Beckman-Coulter, SAD) (slika 2-1) određena je volumna raspodjela veličine čestica u uzorcima jezgre sedimenta.



Slika 2-1. Instrument LS 13 320 Beckman-Coulter, SAD.

Raspon veličina čestica koje uređaj mjeri su u rasponu od 40 nm do 2 mm. Uzorci sedimenata su prije mjerenja stavljeni u posudice s redestiliranom vodom u kojoj su prije mjerenja ostavljeni da stoje 48 sati. Neposredno prije mjerenja, uzorci su stavljenu u ultrazvučnu kadu na period od 3 minute kako bi se postiglo što potpunije odvajanje agregiranih sedimentnih čestica.

Rezultati granulometrijske analize metodom laserske difrakcije su prikazani krivuljama raspodjele veličine čestica. Zastupljenost pojedinih sedimentnih frakcija određena je prema Wentworthovoj skali (1922), a sedimenti su klasificirani prema klasifikacijskom modelu koji je predložio Shepard (1954) na temelju udjela frakcija gline, silta i pijeska.

2.2.3. MINERALOŠKE ANALIZE

2.2.3.1. ODREĐIVANJE UDJELA KARBONATA

Kvantitativno određivanje karbonata određeno je pomoću Scheiblerove aparature (slika 2-2). Uzorci sedimenata su prije mjerenja hladno sušeni (eng.freeze drying) pomoću instrumenta FreeZone 2,5 (Labconco, SAD) koji radi na principu sublimacije (liofilizirani uzorci). Analiza je izvedena prema austrijskoj normi ÖNORM L1084. Kalibracija je izvršena sa standardnim uzorkom $CaCO_3$ visoke čistoće. U posebnu bočicu se odvagne 2 g uzorka u koju se dodaje kloridna kiselina (HCl). Kloridna kiselina s karbonatnom komponentom oslobađa CO_2 koji potiskuje tekućinu u središnjoj cijevi na kojoj se vrši očitovanje u ml. Na osnovi temperature i tlaka u prostoriji u tablici očita se vrijednost 1 ml CO_2 te se uz faktor 2,274 izračuna mas % $CaCO_3$.



Slika 2-2. Scheiblerova aparatura.

2.2.3.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJA NA PRAHU

Određivanje mineraloškog sastava recentnog sedimenta provedena je metodom rendgenske difrakcije na prahu (eng. X-ray Diffraction-XRD). Metoda je provedena na maloj količini suhog uzorka koji je samljeven u fini prah pomoću visokoenergetskog kugličnog mlina Pulverisette 7 (Frizsch, Njemačka). Uzorci su snimani rendgenskim difraktometrom D4 Endeavor (Bruket AXS, Njemačka) s CuKλ radijacijom te Sol-X energijsko disperzivnim detektorom (Bruket AXS, Njemačka). Dobivena difrakcijska slika ispitivanog uzorka uspoređuje se s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka ili se izmjerene vrijednosti *d* i *l* uspoređuju s difrakcijskim podacima za prah pojedinačnih kristalnih tvari u Powder Diffraction File (PDF). Difrakcije podatke izdaje JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards), International Centre for Diffraction Dana, USA. Simboli minerala uz pripadajuće difrakcijske linije na difraktogramima u radu su: A–aragonit, C-kalcit, Q-kvarc, Py-pirit, H-halit, Pl-plagioklas, Kfs-K-feldspat.

Kako bismo preciznije odredili mineralni sastav nekarbonatne frakcije, otapanjem u 100 ml destilirane vode smo uklonili halit. Tretiranjem uzorka s 5 % acetatnom kiselinom (kroz 24 h) smo uklonili karbonate nakon čega su uzorci filtrirani i sušeni na zraku..

2.2.4. MORFOLOŠKE STRUKTURNE ANALIZE

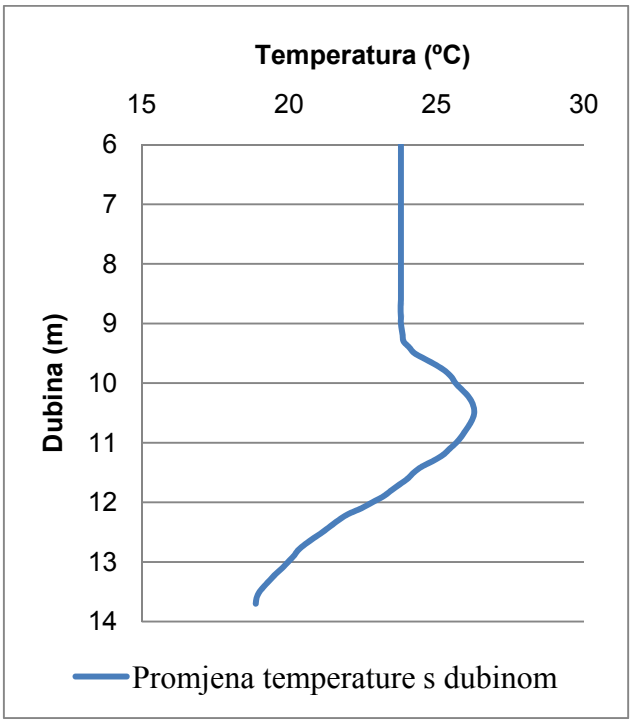
Pretražnim elektronskim mikroskopom s visokim razlučivanjem (eng. Field-Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM; Zeiss Supra 35 VP, Njemačka) istražene su morfološke i strukturne značajke čestica recentnog sedimenta. Mikroskop je opremljen spektometrom za energijski razlučujuću/disperzivnu rendgensku analizu (eng. Energy-Disperzive X-Ray Spectometer, EDXS; Inca 400, Oxford instruments, UK). Kako bi se osigurala dobra vodljivost za vrijeme FE-SEM istraživanja, uzorci su prekriveni ugljikom korištenjem PECS-a (Gatan, Model 682, Germany). Povećanja koja su korištena tijekom analiza su u rasponu od 20 do 500.000 puta uz moć razlučivanja od 10 nm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. FIZIKALNO-KEMIJSKE ZNAČAJKE VODENOG SUSTAVA ZMAJEVOG OKA

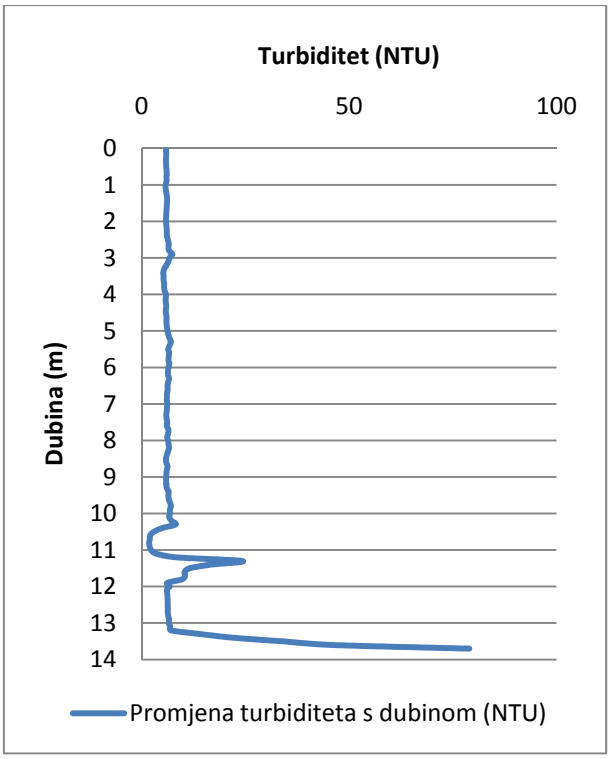
Fizikalno -kemijske značajke vodenog stupca Rogozničkog jezera (temperatura, turbiditet, koncentracije otopljenog kisika i pH) izmjereni su od površine jezera do 13,7 m dubine. Mjerenje je provedeno 12. lipnja 2013. godine.

Temperatura od površine jezera do dubine od 9 m iznosi 24 ºC, a do dubine od 11 m raste do 26 ºC. Na dubinama većim od 11 m temperatura se smanjuje (slika 3-1).



Slika 3-1. Promjena temperature s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera.

Površina jezera je podložnija promjenama temperature zbog utjecaja sunčeve energije, vjetra i padalina, stoga se temperatura vode u jezeru s dubinom smanjuje. Promjena temperature i salinitet pogoduju nastanku zone piknokline koja nastaje u jezeru zbog nagle promjene saliniteta i gustoće vode (Buljan, 1956). Promjena saliniteta i gustoće vode odvija se na granici oksično-anoksične zone pri čemu se zbog smanjenja opskrbe kisikom povećava udio uginulih organizama.

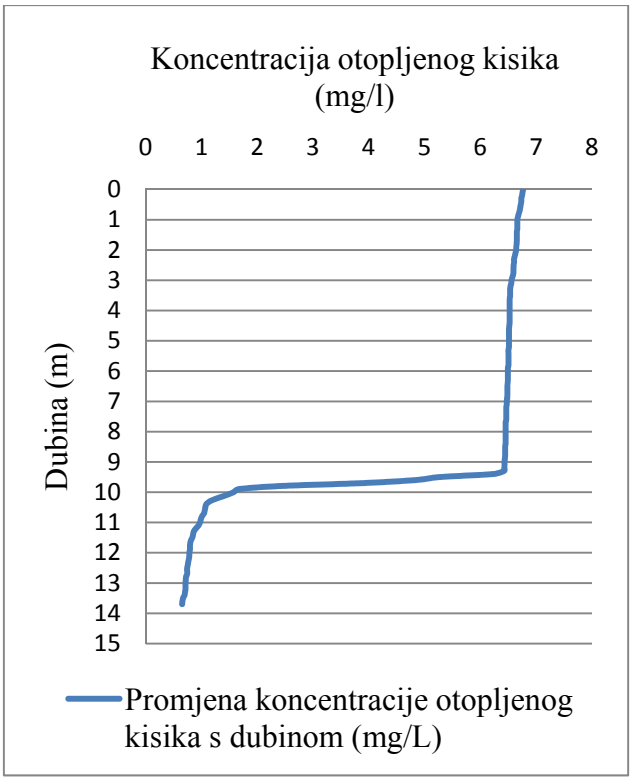


Slika 3-2. Promjena turbiditeta s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera.

Izmjerene vrijednosti mutnoće kreću se od 2 do 79 NTU s time da se vrijednosti od površine jezera do dubine od 10 m kreću od 5 do 7 NTU. Na dubini od 10 m izmjeren je povećan turbiditet do 24 NTU nakon čega vrijednost naglo opada na 6 NTU na 12 m. Na dubini iznad 13 m turbiditet značajno raste (slika 3-2).

Turbiditet opisuje koncentraciju suspendiranih čestica veličine od 0,004 mm do 1,0 mm koje se nalaze u vodenoj otopini, a uključuje čestice tla (silt, glina i pijesak), alge, planktone, mikrobe i slično. Stoga je u vodenom stupcu Rogozničkog jezera turbiditet veći s dubinom (slika 3-2), odnosno ispod oksično-anoksične granice jer se neposredno ispod granice anoksničnosti nalazi veći broj uginulih organizama dok veće čestice zbog utjecaja gravitacije i ne miješanja vodenog stupca padaju na dno jezera.

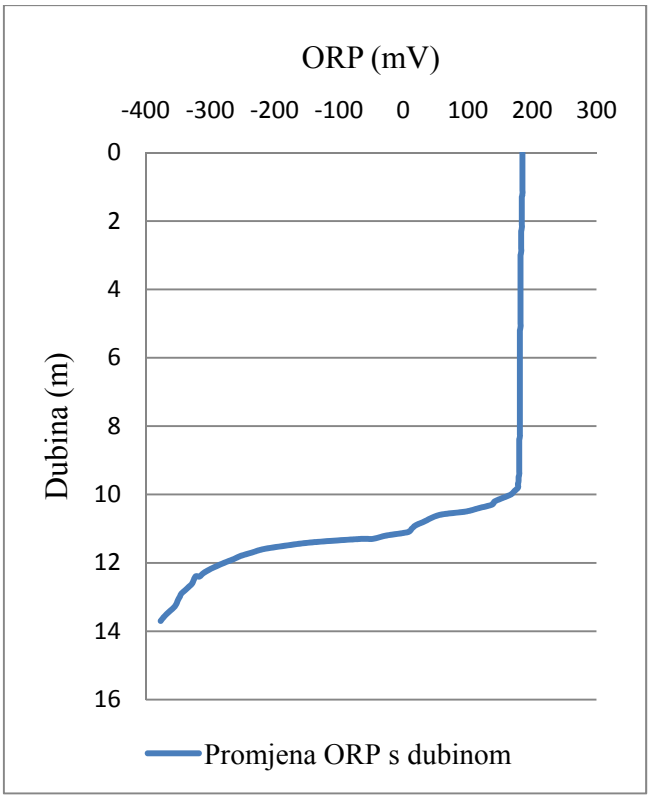
Sunčeva svjetlosti koja dopire u slojeve vode (fotična zona) pogoduje odvijanju procesa fotosinteze pri čemu se povećava udio kisika. Neposredno ispod fotične zone nalazi se sloj vode s malo kisika, a u kojima mjera trošenja kisika premašuje mjeru proizvodnje kisika. U njima se turbulencijama i fotosintezom ne može održati unos kisika.



Slika 3-3. Promjena koncentracije otopljenog kisika s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera.

Slika 3-3 prikazuje kako se koncentracija otopljenog kisika od površine jezera do dubine od 9 m polagano smanjuje za oko 0,01 mg/l za svakih 0,5 m dubine nakon čega koncentracija naglo pada sa 6 mg/l na 1 mg/l na dubini od 10 m. Taj rezultat potvrđuje da se ispod 10 m dubine nalazi anoksična zona obzirom da su na dubinama većim od 10 m koncentracije otopljenog kisika vrlo niske.

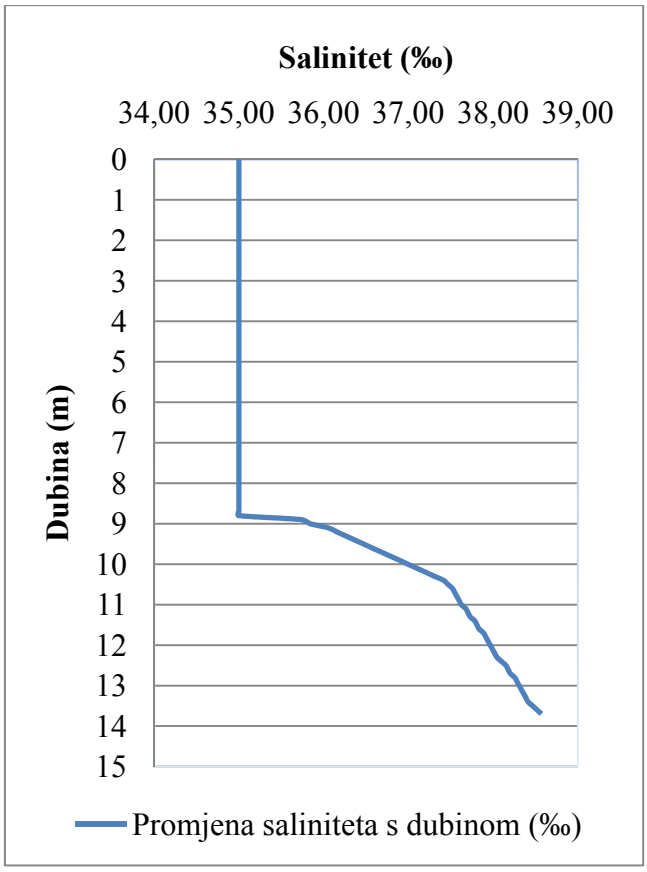
Izmjerene vrijednosti koncentracije otopljenog kisika u skladu su s izmjerenim vrijednostima ORP-a (slika 3-4). Naime, do dubine od 10 m ne zapaža se velika promjena oksidacijsko-redukcijskog potencijala (ORP) te je izmjerena vrijednosti oko 200 mV. Međutim, nakon navedene dubine, ORP se značajno smanjuje te već na dubini od 11 m bilježi negativnu vrijednost od -26 mV. Porastom dubine njegova se vrijednost i dalje smanjuje i dosiže -377 mV na dubini od 14 m.



Slika 3-4. Promjena ORP s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera

Salinitet (SAL) za razliku od prethodno izmjerenih vrijednosti bilježi porast vrijednosti s dubinom. Salinitet ima konstantnu vrijednost do dubine od 9 m nakon čega se njegova vrijednost povećava te u najdublje izmjerenom dijelu jezera iznosi 39‰ (slika 3-5).

Vrijednosti saliniteta su u skladu s vrijednostima dosadašnjih istraživanja prema kojima vrijednost saliniteta varira između 28‰ na površini i 39‰ u dubljim dijelovima jezera (Stipančev i Branica, 1996). Salinitet površine jezera se mijenja sezonski ovisno o padalinama, a smanjuje se u dubljim dijelovima jezera.



Slika 3-5. Promjena saliniteta s dubinom u vodenom stupcu Rogozničkog jezera

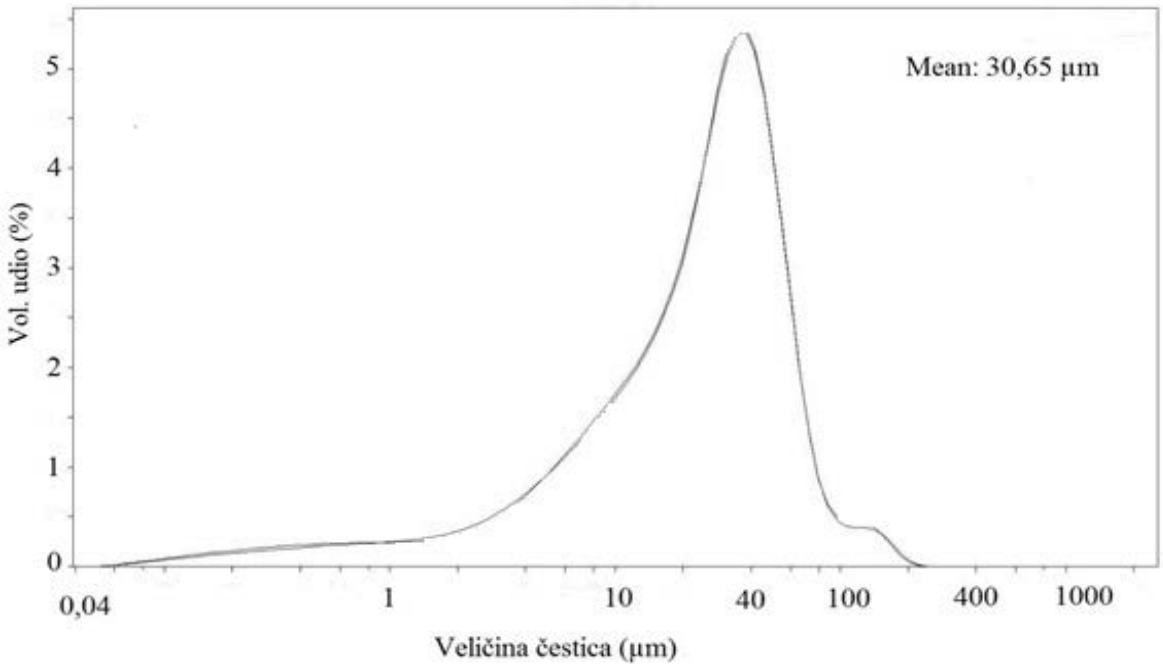
Izmjerene vrijednosti fizikalno-kemijskih značajki vodenog stupca u Rogozničkom jezeru ukazuju da se radi o zatvorenom morskom sedimentacijskom sustavu koji se odlikuje anoksičnim uvjetima u pridnenom sloju. Naime, u vodenom stupcu se na dubini od 10 m naglo smanjuju izmjerena koncentracija otopljenog kisika te temperatura i oksidacijsko-redukcijski potencijal dok se salinitet i turbiditet povećavaju s dubinom. Smanjenje koncentracije otopljenog kisika pogoduje anoksičnim uvjetima te dolazi do povećanja gustoće u vodenom stupcu. Isto dovodi do prevrtanja vodenog stupca i redukcije sulfata.

3.2. GRANULOMETRIJSKE ZNAČAJKE SEDIMENTA

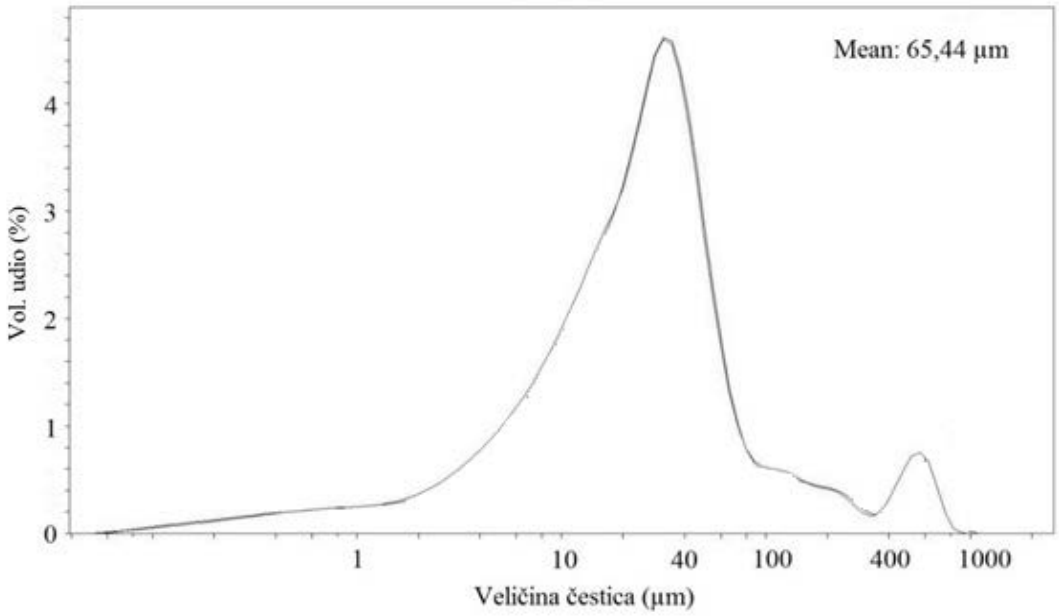
U prethodnim istraživanjima granulometrijski sastav sedimenata analiziran je mokrim sijanjem i primjenom elektroničkog brojača čestica Coulter Counter TA II (Mihelčić, 1996). U ovom radu granulometrijski sastav je određen metodom laserske difrakcije pomoću instrumenta LS 13 320 (Beckman Coulter, SAD), a klasifikacija sedimenta je određena prema modelu koji je predložio Shepard (1954).

Volumna distribucija veličine čestica sedimenta iz Rogozničkog jezera je slična za svaki uzorak te ne pokazuje značajno odstupanje (tablica 3-1). Rezultati su prikazani na krivuljama distribucije veličine čestica za tri segmenta različite dubine. Najzastupljenija su zrna veličine 35 do 40 μm u sva tri segmenta. Prema klasifikacijskom modelu koji je predložio Shepard (1954) (slika 3-9), sediment je klasificiran kao silt .

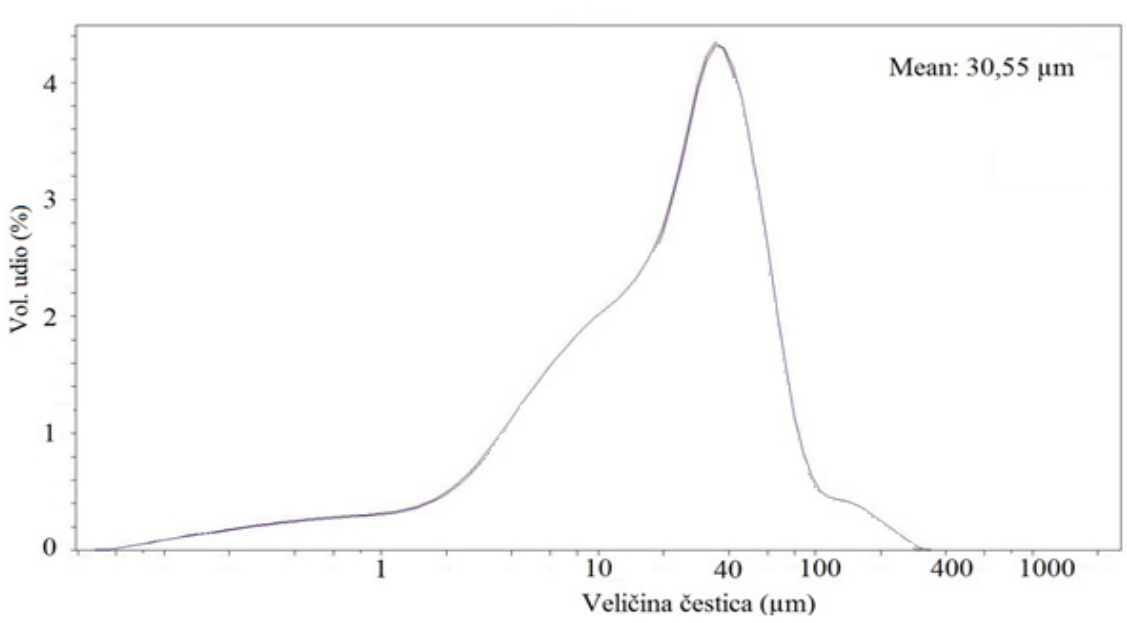
Na krivulji volumne distribucije veličine čestica segmenta na dubini od 24 do 26 cm uočavamo povećan udio čestica veličine između 400 i 1000 μm (slika 3-7). Na makroskopskom uzorku smo prilikom granulometrijske analize uočili fragmente školjkaša i ostataka detritusa, pa možemo zaključiti da su oni uzrokovali povećane količine udjela većih čestica. Usporedimo li sve tri krivulje raspodjele čestica segmenta, uočavamo da se za sediment na segmentu jezgre od 48 do 50 cm (slika 3-8) povećao udio čestica od 2 do 15 μm. Dakle, s porastom dubine povećava se sadržaj glinovite i pjeskovite frakcije. Ti rezultati ukazuju na neprekidno taloženje nedavno akumuliranih materijala (Mihelčić, 1996).



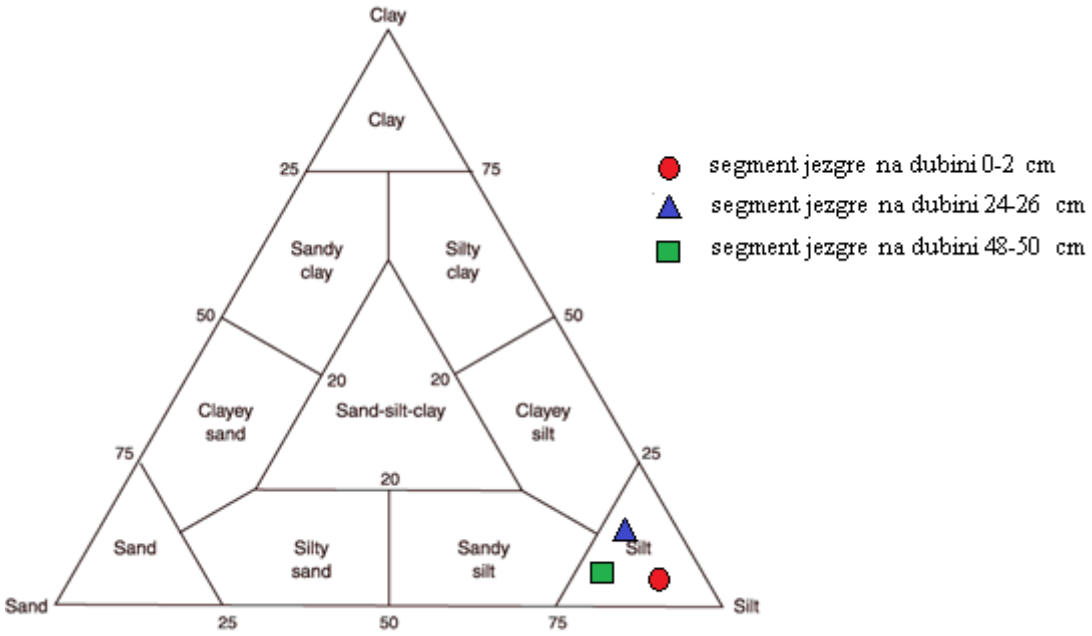
Slika 3-6. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine od 0-2 cm dubine.



Slika 3-7. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine 24-26 cm dubine.

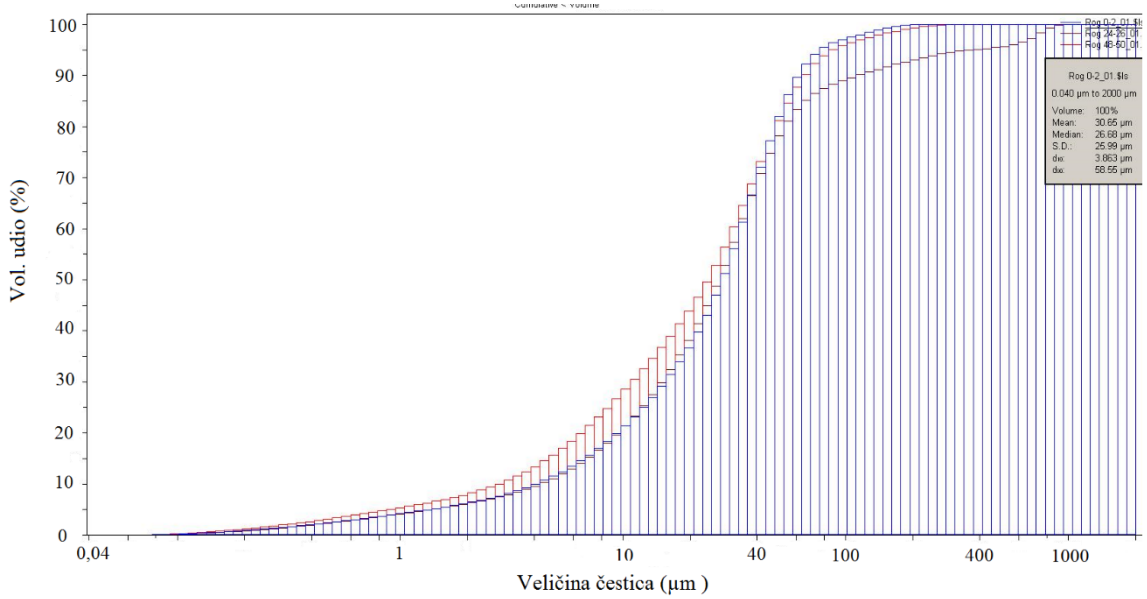


Slika 3-8. Volumna raspodjela veličine čestica segmenata jezgre sedimenta s dubine 48-50 cm dubine.



Slika 3.9. Trokomponenetni dijagram klasifikacije sedimenata (Shepard, 1954) na temelju odnosa zastupljenosti gline, silta i pijeska (Wentworth, 1922).

Prethodna istraživanja granulometrijske značajke sedimenata Rogozničkog jezera (Mihelčić, 1996) ne možemo usporediti s dobivenim rezultatima obzirom da su izmjereni različiti rasponi veličine čestica sedimenta. Mihelčić i dr. (1996) izmjerili su veličine čestica sedimenta manje od 32 µm. Najveći udio od 96% pripada veličini čestica od 0,04 µm dok najmanji udio (56%) imaju čestice veličine 15 µm. Sediment je klasificiran kao sitnozrnati silt. Prema našem istraživanju, izmjerene veličine čestica su u rasponu od 0,04 do 2000 µm (slika 3-10). Najzastupljenija veličina čestica je u rasponu od 35 do 40 µm u sva tri segmenta te je prema Shepard (1954), sediment klasificiran kao silt.



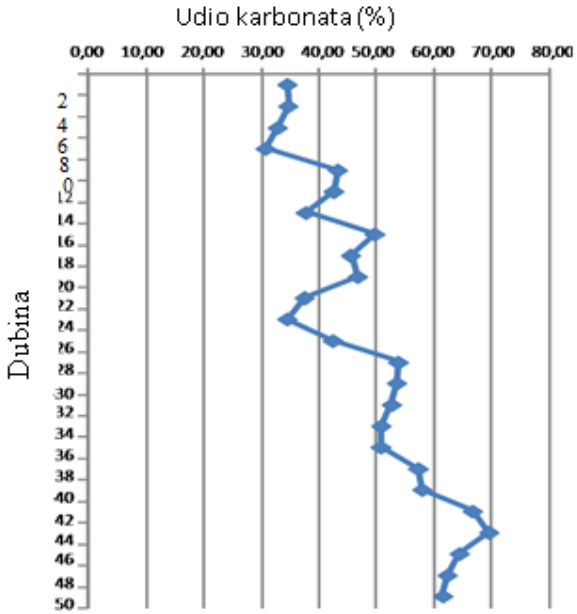
Slika 3-10. Prikaz rezultata granulometrijske analize kumulativnim histogramom.

Tablica 3-1. Volumni udio frakcija gline, silta i pijeska u jezgri uzorkovanog sedimenta.

Uzorak	Dubine 0-2 cm (%)	Dubine 24-26 cm (%)	Dubine 48-50 cm (%)
Glina	10	9,5	12,5
Silt	89	82	84,5
Pijesak	1	8,5	3
Ukupno	100	100	100

3.3. MINERALOŠKE ZNAČAJKE SEDIMENTA

Sedimenti Rogozničkog jezera najvećim dijelom sadrže karbonatnu mineralnu fazu. Ukupna količina karbonata u jezgri sedimenta nije jednolika (slika 3-11). Udio karbonata u jezgri sedimenta nema jednoličan trend rasta. Međutim, zapaža se kako se udio karbonata povećava s dubinom. U površinskom djelu segmenta jezgre (0-2 cm) udio karbonata iznosi 35%, dok udio karbonata u segmentu jezgre od 48 do 50 cm iznosi 61% (slika 3-11).



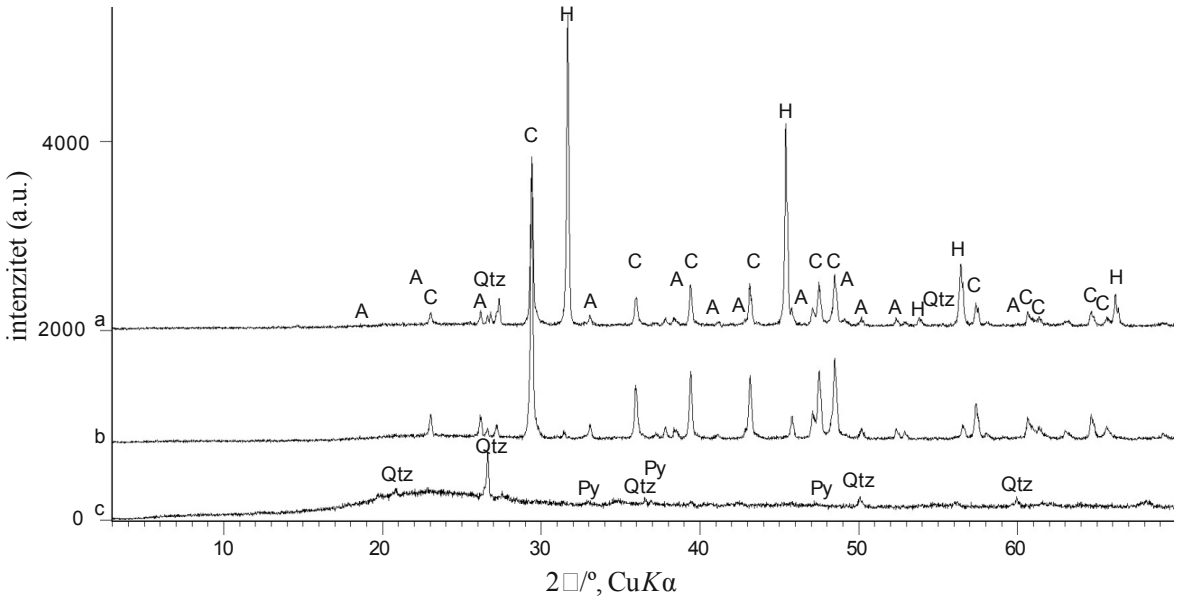
Slika 3-11. Vertikalna raspodjela ukupnog karbonata u jezgri sedimenta Rogozničkog jezera.

Izmjerene vrijednosti nisu u skladu s prethodnim istraživanjem (Mihelčić, 1996) prema kojima je udio kalcita između 65% i 92%. Kalcit je autigenog biogenog podrijetla (Mihelčić, 1996). Na difrakcijskim slikama za sva tri istraživana segmenta utvrđeno je da se nakon uklanjanja karbonata ističe povećan udjel MgCa biogenog porijekla. Navedeno ukazuje na povećan udio amorfnog SiO_2 (iz dijatomeja). Visok udio amorfnog SiO_2 utvrđen je u prethodnim istraživanja (Ćosović, 2000) zbog cvjetanja fitoplanktona u proljeće te naknadno miješanje vodenog stupca. Drugi izvor kalcita je iz biološkog i prirodnog navodnjavanja i/ili abrazije stijena koje okružuju jezero. U slatkovodnim sredinama glavni mehanizam formiranja recentnih karbonata su cijanobakterije (Thompson i Ferris, 1990). Najčešća kristalna faza kalcijevog karbonata je aragonit koji se taloži iz morske vode u uskom rasponu fizikalno-kemijskih uvjeta. Pretpostavlja se da je aragonit u Rogozničkom jezeru biogenog podrijetla.

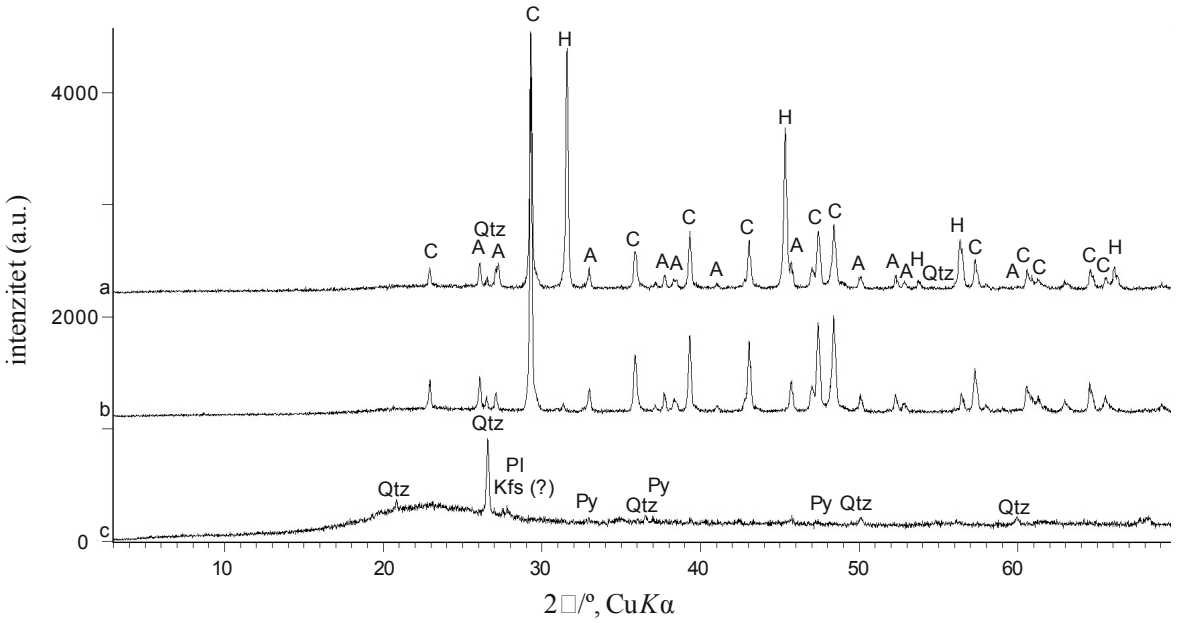
Velik broj znanstvenika istražuje formiranje aragonita u morskim vodenim sustavima. Naime, grupa znanstvenika tvrdi kako su aragonit i recentni aragonitni sedimenti posljedica biološke aktivnosti organizama. Organizmi za građu svojih skeleta stvaraju aragonit procesima biomineralizacije čijim raspadom nastaju igličaste forme koje se talože i izgrađuju recentne sedimente (Lowenstam i Epstein, 1957; Neumann i Land, 1975). Smatraju da se aragonitne čestice proizvode raspadanjem vapnenačkih codiacean algi koje precipitiraju aragonit. Kompleksne biomineralne strukture aragonita kontrolirane su organskim molekulama, uglavnom peptidima, polipeptidima, proteinima i polisaharidima, koje reguliranju nukleaciju, rast i morfologiju precipitata (DeOliveira i Laursen, 1997; Sondi i Salopek-Sondi, 2004; Elhadj, 2006).

Dio znanstvenika smatra da je aragonit anorganskog podrijetla, odnosno da je nastao precipitacijom iz morske vode u određenim fizikalno-kemijskim uvjetima. Novija istraživanja pokazuju da je igličasti aragonit vezan za pojavu tzv. „koloidnog bjelila“ (eng. whiting event) koje se javlja uglavnom u tropskim i suptropskim okolišima u površinskom sloju vode (Shinn, 1989; Milliman, 1993; Morse i He, 1993; Robbins, 1997). „Koloidno bjelilo“ je mliječno bijela koloidna suspenzija u površinskom sloju vode bogata suspendiranim submikronskim česticama koje su nastale direktnom kemijskom precipitacijom u vodenom sustavu. Povećana temperatura, salinitet i biološka aktivnost u površinskim vodama tijekom bjelila pogoduju nastanku fizikalno-kemijskih uvjeta za anorgansku precipitaciju aragonita. Ukoliko je u vodenom stupcu povećana prisutnost organske tvari, ostvarit će se uvjeti za flokulaciju i sedimentaciju aragonitnih iglica (Sondi i Juračić, 2010).

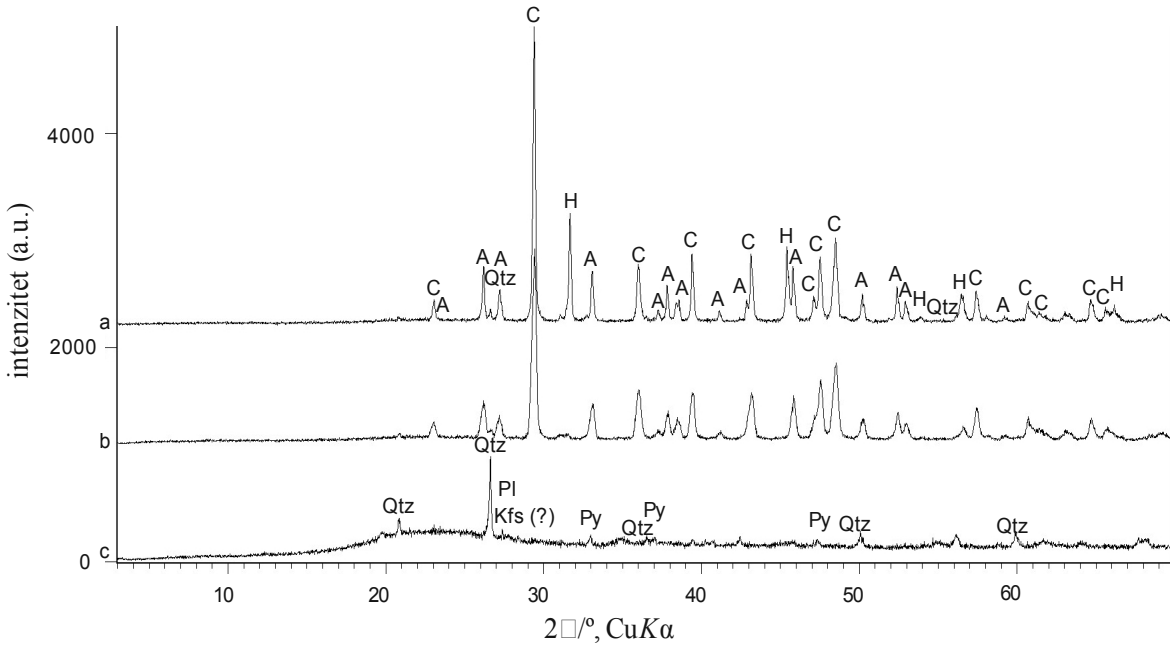
Rendgenskom difrakcijom na prahu određen je mineralni sastav recentnih sedimenata Rogozničkog jezera. Mineralni sastav je određen na tri segmenta jezgre: 0-2 cm, 24-26 cm i 48-50 cm. Površinski sloj segmenta jezgre (0-2 cm) sastoji se od halita te aragonita i kalcita (slika 3-12). U srednjem segmentu jezgre (24-26 cm) prevladava kalcit i aragonit (slika 3-13) dok u najdubljem sloju sedimenta (48-50 cm) (slika 3-14) prevladava kvarc. Otapanjem halita u destiliranoj vodi rendgenskom difrakcijom je utvrđeno kako se uzorak sastoji od gotovo isključivo kalcita (C) te je potvrđena prisutnost kvarca (Q). Uklanjanjem karbonata, uz kvarc je potvrđena prisutnost pirita u sva tri uzorka. U uzorku jezgre dubine 24-26 nije potvrđena prisutnost K-feldspata zbog čega su na slici 3.13. i slici 3.14. stavljeni s upitnikom.



Slika 3-12. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 0-2 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini.



Slika 3-13. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 24-26 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini.



Slika 3-14. Rendgenska difrakcijska slika praha površinskog sedimenta jezgre 48-50 cm; a-originalni uzorak, b-uzorak nakon uklanjanja halita, c-uzorak nakon otapanja karbonata u acetatnoj kiselini.

Mineraloške analize (slika 3-12, slika 3-13, slika 3-14) ukazuju da se u sedimentu jezgre Rogozničkog jezera nalazi pirit. Stvaranje pirita je indirektno uvjetovano metaboličkom aktivnošću sulfat reducirajućih mikroorganizama (anaerobne sulfat reducirajuće bakterije i archaebakterije) u kojima sulfat služi kao donor elektrona u energetskim procesima (Tribovillard, 2006). U uvjetima kada se kemoklina nalazi iznad kontakta sediment-voda može se stvarati singenetski pirit sitnozrnatih idiomorfnih kristala. U uvjetima kada je kemoklina na ili ispod kontakta sediment-voda stvara se dijagenetski pirit sferičnih framboida (Tribovillard, 2006). Singenetsko i dijagenetsko formiranje pirita moguće je u bazenima sa slobodnim H_2S u vodenom stupcu, a koji imaju vrlo brzu akumulaciju organske tvari.

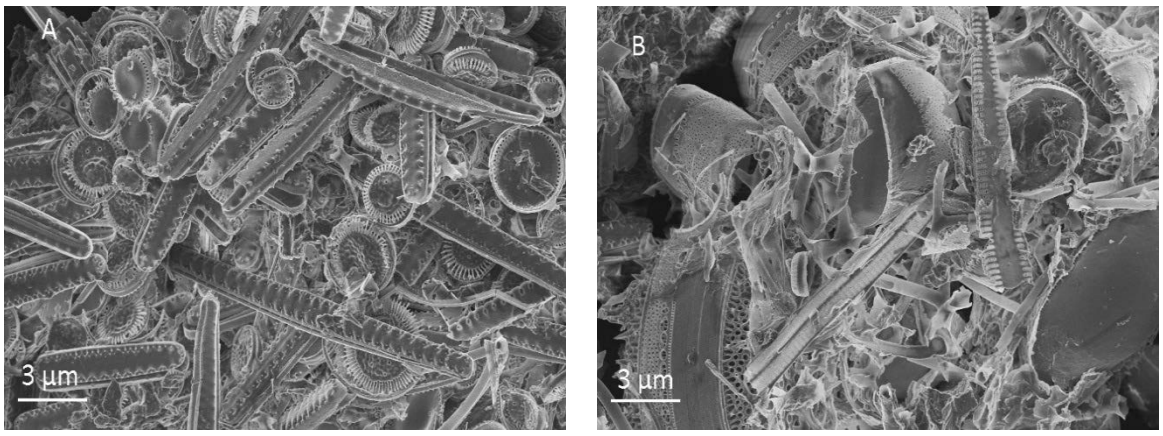
Tijekom rane dijageneze sedimentacijsko formiranje pirita je glavni proces kontroliranja razine kisika u atmosferi i koncentracije sulfata u morskoj vodi tijekom geološkog vremena (Berner, 1984). Količina formiranja pirita je ograničena opskrbom otopljenje organske komponente, otopljenih sulfata i reaktivnim detritusom željeznih minerala. U normalnim terigenim marinskim sedimentima koji su bogati otopljenim sulfatima i željeznim mineralima organska tvar kontrolira formiranje pirita. U marinskom okolišu bez kisika i s visokom koncentracijom sulfida, formiranje pirita je uvjetovano slobodnim reaktivnim željeznim mineralima (Berner, 1984).

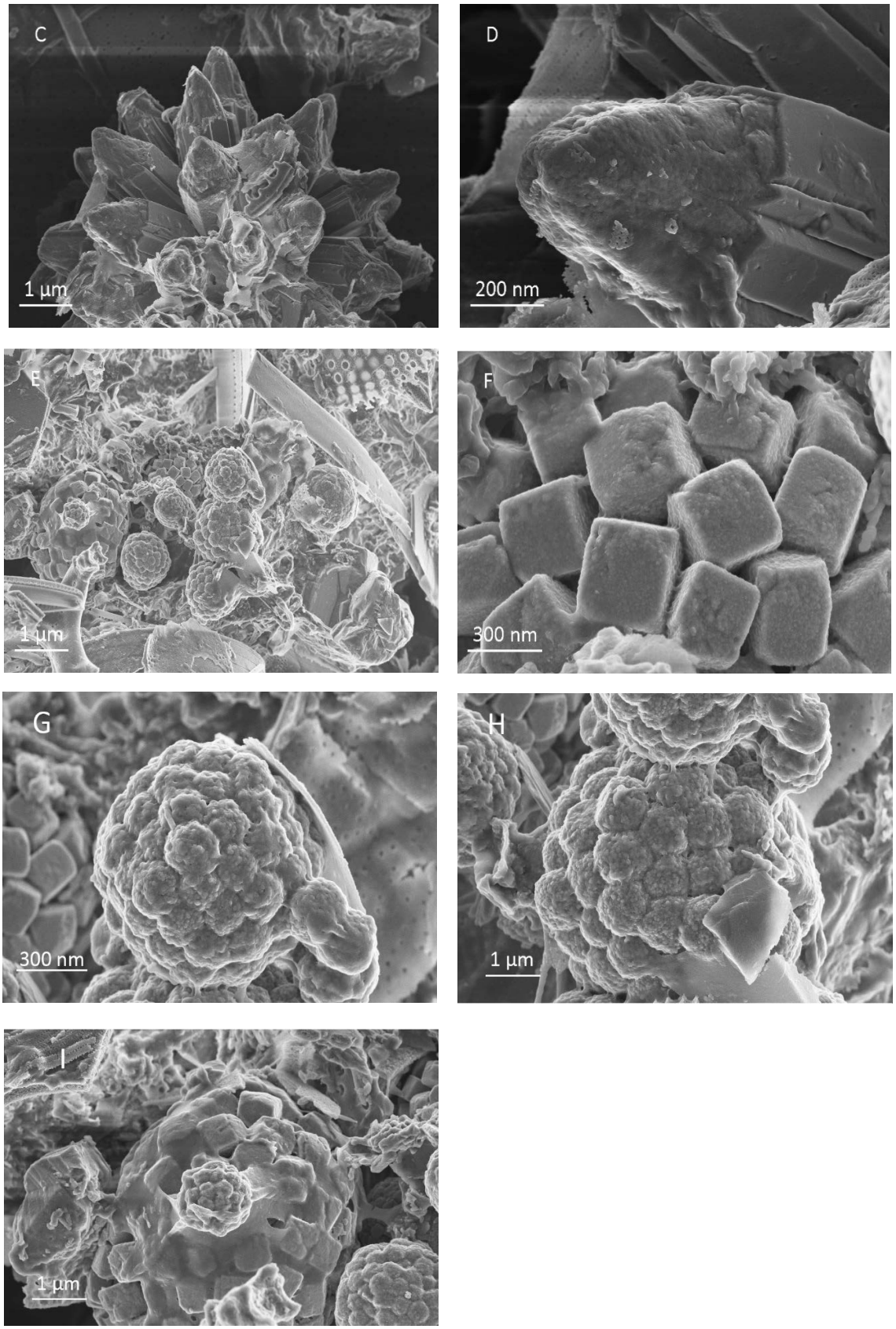
3.4. MORFOLOŠKE I STRUKTURNE ZNAČAJKE SEDIMENTA

Morfološke i strukturne značajke mineralnih čestica sedimenata Rogozničkog jezera i njihova veličina istraženi su pretražnim elektronskim mikroskopom s visokim razlučivanjem (FE-SEM). Analizirani su uzorci tri segmenta različitih dubina: 0-2 cm, 24-26 cm i 48-50 cm. Sediment je u jezgri sedimenta na dubini 0-2 cm bogat organskom tvari i dijatomejama (slika 3-15 a,b) zbog cvjetanja fitoplanktona i naknadnog miješanja vodenog stupca.

Na difrakcijskim slikama iz jezgre korera određeni su aragonit i pirit. FE-SEM mikrofotografije ukazuju na zastupljenost igličastog aragonita na uzorcima sedimenta 0-2 cm (slika 3-15 c,d). Aragonit je štapićaste strukture sa zaobljenim vrhom, orijentiran u različitim smjerovima. Aragonit je najčešće pseudoheksagonalnog habitusa kao posljedica proraštanja tri individuuma (Slovenec, 2002). Na slici 3-15 c sraslaci su orijentirani u različitim smjerovima te tvore agregate. Čestice aragonita su širine oko 600 nm, a duljine oko 2 μm

Na slikama 3-15 d,f,g,h,i potvrđeno je prisustvo pirita koji je također utvrđen i metodom rendgenske difrakcije na prahu. Framboidalni pirit se nalazi u formi heksaedra submikro-metarski dimenzija. Framboidi su različitih dimenzija, od idiomorfno razvijenih čestica (heksaedri) veličine 300 nm (slika 3-15. f) do manjih sferičnih čestica veličine do 1 μm (slika 3-15. h). Sferične čestice su nanostrukturirane. Različite veličine čestica uzrokovane su različitim pH-Eh uvjetima i aktivnošću sulfat reducirajućih mikroorganizama tijekom njihova nastanka u reduktivnoj sredini.





Slika 3-15. FE-SEM mikrofotografije. A, B-sediment bogat organskom tvari;

C, D-izdužene igličaste čestice aragonita pseudoheksagonskog habitusa;

E, F, G, H i I-fraimboidalni pirit;

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu istraživane su fizikalno kemijske značajke vodenog sustava Rogozničkog jezera te granulometrijske, mineraloške, morfološke i strukturne značajke recentnog sedimenta iz Rogozničkog jezera.

Prosječna veličina čestica sedimenta iz Rogozničkog jezera je 35-40 μm. Prema Shepard (1954) sediment je klasificiran kao silt. Dobiveni rezultati nisu u skladu s istraživanjima koje je preveo Mihelčić (1996) i utvrdio da je sediment silt obzirom da je Mihelčić (1996) mjerio samo zastupljenost zrna manjih od 32 μm.

Utvrđeni mineraloški sastav sedimenta Rogozničkog jezera u skladu je s prethodnim istraživanjima. Dominantna mineralna faza su karbonati, odnosno kalcit i aragonit. Naime, prethodnim istraživanjem (Mihelčić, 1996.) izmjerene su vrijednosti kalcita od 65% do 92%. U usporedbi s našim istraživanjima, udio karbonata je manji, od 35 od 61%. Kao razlog odstupanja u udjelu karbonata možemo navesti različito vrijeme uzorkovanja, odnosno naše mjerenje je provedeno u svibnju 2013. godine dok je prema Mihelčić, 1996 uzorkovanje izvršeno u rujnu 1993. godine. Izvor kalcita su karbonatne stijene koje okružuju jezero unesen u okoliš atmosferskim djelovanjem na stijene i/ili abrazijom stijena koje okružuju jezero. Aragonit je uz kalcit najzastupljeniji mineral, a što je utvrđeno i prethodnim istraživanjima. Aragonit se na FE-SEM fotografijama odlikuje igličastom oblicima.

Metodom FE-SEM potvrđena je prisutnost fraimboidalnog pirita koji je prethodno određen metodom rendgenske difrakcije na prahu. Fremboidi predstavljaju agregate pirita koji su sastavljeni od nepravilnih i heksaedrijskih submikronskih i mikronskih kristalnih formi (Wilkin, 1996). Dominanta forma kristala je heksaedar. Pojava pirita povezana je s reduktivnim uvjetima tijekom formiranja sedimenta. Reduktivni uvjeti su posljedica slabe cirkulacije tijekom ljetnih mjeseci. Uslijed sunčevog zagrijavanja i smanjenja količine padalina tijekom ljetnih mjeseci površinska voda se zagrijava te dovodi do izjednačavanja gustoće vodenog stupca, odnosno saliniteta i temperature (Ciglenečki, 2013.) što do prevrtanja vodenog stupca. Pri tome na granici sediment-voda dolazi do redukcije sulfata i nastanku fraimboidalnog pirita.

5. LITERATURA:

Berner, Robert A., 1984. Sedimentary pyrite formation, Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 48, Issue 4, , Pages 605-615

Buljan, M., 1956. Prvi nalazi sumporovodika (H2S) u vodi Jadrana. Mornarički glasnik (Split) 2, 207-214.

Ciglenečki, I., Bura-Nakić, E., Marguš, M., 2013. Rogozničko jezero jedinstveni anoksični sustav na Jadranskoj obali. Hrvatske vode, 2013, 86, str. 295-302.

Ciglenečki, I., Carić, M., Kršinić, F., Viličić, D., Ćosović, B., 2004. The extinction by sulfide-turnover and recovery seawater lake.

Ćosović, B., Ciglenečki, I., Viličić, D., Ahel, M., 2000. Distibution and seasonal variability of organic matter in a small eutrophicated Salt Lake.

DeOliveira, D. B., Laursen, R. A., 1997. Control od calcite crystal morphology by a peptide designed to bind to a specific surface, Journal of American Chemical Society, 119, str. 10627-10631.

Elhadj, S., De Yoreo, J. J., Hoyer, J. R., Dove, P. M., 2006. Role of molecular charge and hydrophilicity in regulating the kinetics of crystal growth, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 103, str. 19237-19242.

Lowenstam, H. A. i Epstein, S., 1957. On the origin of sedimentary aragonite needles oft he Great Bahama Bank, J. Geol., 65, str. 364-375.

Mihelčić, G., Šurija, B., Juračić M., Barišić, D., Branica, M., 1996. History of accumulation of trace metals in sediments of the saline Rogoznica Lake (Croatia). Sci. Total Environ. 182, 105-115.

Mihelčić, G., Marguš, D., 1992. Biochemical characteristics of the Rogoznica Lake. Pomor. Zb., 30: 619-631.

Milliman, J. D., Freile, D., Steinen, R. P. i Wilber, R. J., 1993. Great Bahama Bank aragonitic muds: mostly inorganically precipitated, mostly exported, J. Sed. Petrol., 63, str. 589-595.

Morse, J. W. i He, S. L., 1993. Influence od T, S and P(CO2) on the pseudo-homogeneous precipitation of CaCO3 from seawater-implications for whiting formation, Marine Chemistry, 41, str. 291-297.

Neumann, A. C. i Land, L. S., 1975. Lime mud deposition and calcareous algae in the Bight of Abaco: a budget, J. Sed. Petrol, 45, str. 763-786.

Plavšić, M., Vojvodić & Ćosović, B., 1990. Characterization of sufrace actvie substance during a semi-field experiment on a phytoplankton bloom. Analytica Chimica Acta 232, 131-140.

Robbins, L. L., Tao, Y., Evans, C. A., 1997. Temporal and spatial distribution of whitings on Great Bahama Bank and a new lime mud budget, Geology, 25(10), str. 947-950.

Shinn, E. A., Steinen, R. P., Lidz, B. H., Swart, P. K., 1989. Whitings, a sedimentologic dilemma, Journal of Sedimentary Research, 59(1), str. 147-161.

Slovenec, D., 2002. Sistematska minerologija-Minerologija nesilikata. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu.

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

Sondi, I., Salopek-Sondi, B., 2004. The influence of the primary structures of urease enzyme on the formation of CaCO3 polymorphs: A comparison of plant (Canavlia ensiformis) and bacterial (Bacillus pasteurii) ureases, Langmuir, 21, 8876-8882.

Stipančev, V. i Branica, M., 1996. Iodine speciation in the water column of the Rogoznica Lake (Eastern Adriatic Coast), Sci. Total Environ., 182, str. 1-9.

Thompson, J.B. i Ferris, F.G., 1990. Cyanobacterial precipitation of gypsum,calcite, and magnesite from natural alkaline lake water. Geology, 18, 995–998.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T. i Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chemical Geology, 232, 12–32.

Vojvodić, V., Ćosović, B:, Cauwet, G:, Gašparović, B. & Kodba, Z., 1999. Variability of surface active organic material in the northern Adriatic. In Proceedings of the PORTANOVA Conference (April 23-27, 1996), EC/Enviroment, Bruxells, EUR 18834, pp, 281-295.

Wilkin, R. T. i Barnes, H. L. i Brantley S. L., 1996. The size distribution od framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (20), str. 3897-3912.

Žutić, V., Ćosović, B., Marčenko, E. Bihari, N. & Kršinić, F., 1981. Surfactant production by marine phytoplankton. Marine Chemistry 10, 505-520.