

# Primjena metode pomoću metilenskog modrila za karakterizaciju minerala gline i procjenu sitnih čestica na primjeru laporovite meke stijene

---

Sičaja, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:*

**University of Split, Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy / Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:123:177651>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-01**



*Repository / Repozitorij:*

[FCEAG Repository - Repository of the Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy, University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**FAKULTET GRAĐEVINARSTVA, ARHITEKTURE I GEODEZIJE**

# **ZAVRŠNI RAD**

**Marija Sičaja**

**Split, 2021.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**FAKULTET GRAĐEVINARSTVA, ARHITEKTURE I GEODEZIJE**

**PRIMJENA METODE POMOĆU METILENSKOG MODRILA ZA  
KARAKTERIZACIJU MINERALA GLINE I PROCJENU SITNIH  
ČESTICA NA PRIMJERU LAPOROVITE MEKE STIJENE**

**Završni rad**

**Split, 2021.**

***Sažetak:***

U ovom završnom radu je obrađena karakterizacija minerala glina i procjena sitnih čestica u slučaju mekih stijena, prvenstveno u laporima kao sedimentnim stijenama nastalim kao smjesa minerala gline i kalcita u različitim omjerima. Najprije su dane osnovne činjenice o laporima kao vrstama stijena te njihovim glavnim karakteristikama i ponašanju. Nakon toga su obrađene metode za procjenu sitnih čestica u odabranim uzorcima. Metoda uz pomoć metilenskog modrila korištena je za potrebe ovoga završnoga rada u laboratoriju na Fakultetu građevinarstva, arhitekture i geodezije u Splitu. Dane su osnovne teorijske značajke vezano za metode, a norme su korištene za izvođenje pokusa u laboratoriju. Rezultati su prikazani u tekstualnom dijelu, ali i među priložima u samom završnom radu. Na kraju su opisane mogućnosti primjene ovih metoda. Same metode nisu skupe i nije potrebno puno opreme te zbog toga imaju veliku primjenu.

***Ključne riječi:***

*lapor, metilensko modrilo, minerali glina*

**Application of the methylene blue method for characterization of clay minerals and assessment of fines in the case of marly soft rock*****Abstract:***

This work deals with the characterization of clay minerals and the assessment of fine particles in the case of soft rocks, primarily in marls as sedimentary rocks formed as a mixture of clay minerals and calcite in different proportions. First, basic facts were given about marls as types of rocks and their main characteristics and behavior. The methods for the assessment of fines in the selected samples were then processed. The methylene blue method was used for this research in the laboratory at the Faculty of Civil Engineering, Architecture and Geodesy in Split. Basic theoretical features related to the methods are given, and the standards were used to perform the experiments in the laboratory. The results are presented in the text part but also among the appendices in this paper. Finally, the possibilities of applying these methods are described. The same methods are not expensive and do not require a lot of equipment and therefore have great application.

***Keywords:***

*marl, methylene blue, clay minerals*

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA, ARHITEKTURE I GEODEZIJE**

Split, Matice hrvatske 15

STUDIJ: **PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
GRAĐEVINARSTVA**

KANDIDAT: MARIJA SIČAJA

MATIČNI BROJ (JMBAG): 0011167839

KATEDRA: **Katedra za geotehniku**

PREDMET: Mehanika tla i temeljenje

**ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD**

**Tema:** Primjena metode pomoću metilenskog modrila za karakterizaciju minerala glina i procjenu sitnih čestica na primjeru laporovite meke stijene

**Opis zadatka:** Na odabranim uzorcima laporovitih materijala provesti ispitivanja vrijednosti metilenskog modrila prema aktualnim ispitnim metodama i normama (HRN EN 933-9, prEN 17542-3). Rezultate ispitivanja prikazati, obraditi i usporediti s drugim fizikalno-mehaničkim svojstvima određenim na istim uzorcima unutar promatrane grupe uzoraka, kao i rezultatima provedenih mineraloških analiza iste grupe uzoraka. Na temelju rezultata ispitivanja procijeniti osjetljivost metode u identifikaciji aktivnih glina u sitnim čestima tla i produktima rastrošbe. Opisati metodu i njezin značaj te moguće primjene u geotehnici i građevinarstvu.

U Splitu, 15.3.2021. godine

Voditelj Završnog rada:

izv.prof.dr.sc. N. Štambuk Cvitanović

## SADRŽAJ

1.	POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA .....	1
2.	UVOD .....	3
3.	MEKE STIJENE - LAPORI .....	4
4.	METODE ISPITIVANJA - OPĆENITO .....	7
4.1.	METODA PREMA AFNOR-u.....	8
4.2.	METODA PREMA ASTM-u.....	9
5.	ISPITIVANJA PROVEDENA U LABORATORIJU .....	11
6.	REZULTATI I USPOREDBE S REZULTATIMA DRUGIH ISPITIVANJA.....	16
6.1.	REZULTATI GEOTEHNIČKOG LABORATORIJA (FGAG Split) .....	16
6.2.	ANALIZE MINERALOŠKOG SASTAVA (RGNF Zagreb) .....	19
7.	ZAKLJUČAK.....	24
8.	LITERATURA.....	25
9.	PRILOZI .....	26

# 1. POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

## Norme (organizacije za standardizaciju)

AFNOR – Association Française de Normalization (francuska nacionalna organizacija za normizaciju)

ASTM – American Society for Testing and Materials

## Oznake minerala i kemijski spojevi:

$C_{16}H_{18}ClN_3S, nH_2O$  (n=2 do 3) – metilensko modrilo

$CaCO_3$  – kalcijev karbonat

Cal – kalcit

Qtz – kvarc

Pl – plagioklas

Kfs – kalijev feldspat

Hem – hematit

Gt - getit

Py – pirit

T – tinjčasti minerali

Kln – kalionski minerali

Chl – klorit

Vrm – vermikulit

Chl-Vrm – mješanoslojni klorit-vermikulit

S – smektit

Ill-S – mješanoslojni ilit-smektit

MF – mješanoslojni filosilikati

AC – amorfna komponenta

SI jedinice:

mm – mjerna jedinica za dužinu

cm – mjerna jedinica za dužinu

°C- mjerna jedinica za temperaturu

g – mjerna jedinica za masu

L – mjerna jedinica za volumen

mL – mjerna jedinica za volumen

min – mjerna jedinica za vrijeme



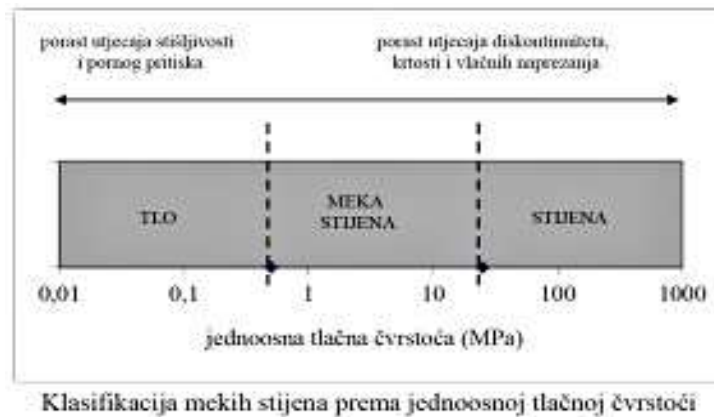
## 2. UVOD

Meke stijene su rubna grupa geotehničkih materijala čija se svojstava žele definirati poznavajući druga područja mehanike tla i mehanike stijena. Rasprava o ovom tipu stijena još uvijek se odvija u okviru Međunarodnog društva za mehaniku stijena (ISRM), gdje je formiran odbor za meke stijene. Iz tog su proizišle dvije podjele mekih stijena, geološke i inženjerske meke stijene. Geološke meke stijene su stijene koje imaju veći porozitet, slabu cementaciju, podložne se jakoj rastrošbi, sadrže bujajuće minerale gline. Inženjerske meke stijene su stijene koje imaju značajne plastične deformacije kod promjene naprezanja te imaju male čvrstoće ako ih se promatra kao stijene (prema Mišćević, 2015).

Najbolji opis za meke stijene bi bio da su to materijali na putu pretvorbe iz tla u stijenu, materijali koji nemaju čvrste veze među česticama zbog čega se raspadaju. Sama pretvorba tla u stijene je proces nastajanja sedimentnih stijena koji se sastoji od rastrošbe postojećih stijena, transporta nastalog materijala, taloženja te litifikacije rastrošnog materijala. Među istaloženim česticama se razvijaju veze koje ovise o mineraloškom sastavu čestica, fizikalnim i kemijskim procesima koji čine proces litifikacije. Sličan razvoj veza između čestica je i kod čestica gline koje procesom dijageneze prelaze u šejlove, glinence i lapore. Kod mekih stijena te su veze dosta slabe iz čega onda slijedi najvažnije svojstvo mekih stijena općenito, a to je podložnost rastrošbi. To svojstvo je odredilo meke stijene kao materijale koji se u svom prirodnom, neditnutom stanju ponašaju kao stijena sa svojstvima s donje granice područja koje pokrivaju stijene, ali koji se u procesu rastrošbe degradiraju u materijal koji se opisuje kao sitnozrnati materijal uz izraženu promjenu fizikalno-kemijskih svojstava. (Mišćević, 2015).

### 3. MEKE STIJENE - LAPORI

Meke stijene su vrsta stijena čija se jednoosna tlačna čvrstoća kreće u rasponu od 0,5 do 25,0 MPa. Kod klasifikacije prema jednoosnoj tlačnoj čvrstoći, za određivanje gornje granice naprezanja koriste se materijali koji se inače koriste u graditeljskoj praksi i čvrstoće im se poklapaju s ovom gornjom granicom, na primjer beton. Za donju granicu uzete su poznate vrijednosti materijala (Miščević, 2015).



Slika 1. Klasifikacija mekih stijena prema jednoosnoj tlačnoj čvrstoći (Miščević, 2015.)

Na slici 1 se vidi kako se meke stijene prema kriteriju jednoosne tlačne čvrstoće nalaze između tla i stijene. Polazeći od meke stijene prema tlu raste porni tlak i utjecaj stišljivosti, a od meke stijene prema čvrstoj strukturi stijene raste utjecaj diskontinuiteta, krtost te vlačna naprezanja. Na donjoj skali prikazana je promjena jednoosnih tlačnih naprezanja od 0,01 do 1000 MPa. Donja granica jednoosnih tlačnih naprezanja kod mekih stijena je između 0,5-0,8 MPa, a gornja granica je između 25-50 MPa.

Kao primjeri mekih stijena mogu se navesti: glinenci, tufovi, zelene stijene, siltiti, šejlovi, lapori, laporovite prekonsolidirane stijene, slejtovi...

## LAPORI

Lapor je stijena na prijelazu između klastične i kemijske (kristalne) sedimentne stijene, jer sadrži klastični materijal dimenzije gline ( $<0,002$  mm) i karbonat (kalcit). Laporu su jedan od primjera materijala koji se može opisati kao meka stijena iz razdoblja Eocenskog fliša, koji se često susreću u Dalmaciji. Flišne formacije kao geološka tijela su posljedica sedimentacije u morskim bazenima. U Eocenskom flišu razlikujemo više serija slojeva: tanko slojeviti laporu, glinoviti laporu, slojevi lapora različitih debljina, vapnenački pješčenjaci s brečama, vapnenačke breče i drugi. S gledišta problematike mekih stijena najzanimljiviji su litološki članovi: laporovite gline, glinoviti lapor, laporu i vapnoviti laporu koji su uglavnom izrađeni od kalcitnih spojeva i minerala gline u različitim omjerima. Proces rastrošbe značajno se brže razvija u materijalima sa nižim sadržajem karbonatne komponente (Mišćević, 2015).

Laporu imaju svojstvo rastrošbe u inženjerskom razdoblju vremena, odnosno vremenu korištenja konstrukcije. Lapor se degradira od materijala sa svojstvima meke stijene do sitnozrnatog materijala. Degradacija lapora odvija se zbog stalnih procesa sušenja i vlaženja, bubrenja, ljuštenja, hidratacije, raspucavanja, procesa grijanja i hlađenja, otapanja, oksidacije, abrazije te smrzavanja i odmrzavanja. Ti procesi uzrokuju razaranje veza u laporu što dovodi do raspucavanja lapora u manje komade ili ljuštenje materijala u obliku sitnih odlomaka sa površine. Proces raspucavanja se najčešće događa kod lapora sa više kalcita a proces ljuštenja sa površine najčešće se događa kod lapora sa više minerala gline (Mišćević, 2015).

## GLINE

Glina – pelitni sediment odnosno tip sitnozrnastog tla koji sadrži više od 2/3 čestica manjih od 0,002 mm. Primarno se sastoji od različitih minerala glina koji značajno utječu na njena svojstva. Gline vlaženjem ili sušenjem mijenjaju konzistenciju, a u dodiru s vodom mogu znatno povećati svoj obujam (bubrenje). Glina dovoljno zasićena pelikularnom vodom je plastična, a u suhom stanju kruta.

Svojstva glina bitno ovise o vrsti minerala koje sadrže. Minerali gline predstavljaju glavnu komponentu sedimentnih geomaterijala koji čine Zemljinu koru. Među mineralima gline najvažniji su kaolinit, hidroliskuni (ilit), smektit/montmorilonit, i drugi aluminijski silikati. Sporednim

sastojcima u glinama smatramo zrna kvarca i, veoma rijetko, cirkona, apatita, granata i drugih. Što se tiče veličine zrna, izraz glina obuhvaća različite minerale (uglavnom silikate) veličine zrna  $<2 \mu\text{m}$ , kao i kvarc, feldspat, karbonate, okside željeza -hidrokside itd. Minerale gline čine minerali koji pripadaju filosilikatnoj skupini minerala (silikati s ravnom strukturom). U glavnim vrstama sedimentnih geomaterijala (pijesak, mulj, glina i lapor) minerali gline općenito su prisutni kao sitne čestice (manje od  $2 \mu\text{m}$ ), pa se iz tog razloga identificiraju pomoću odgovarajućih analitičkih alata, kao što je rendgenska difraktometrija u prahu ili elektronički mikroskopi za skeniranje (SEM) i prijenos (TEM), koji se ponekad koriste zajedno s mikroanalitičkim uređajima.

Posebna značajka nekih minerala gline (smektit, vermikulit) je njihova sposobnost širenja u prisutnosti vode i organskih tekućina: obično se nazivaju rastezljivim (bubrećim) mineralima gline. Proučavanje geomaterijala koji sadrže gline često zahtijeva složene i skupe analize. Relativno jednostavni postupci, mogli bi se pokazati učinkovitim i ekspeditivnim za dobivanje naznaka o ponašanju glinenih geomaterijala kao što je test uz pomoć metilensko plave boje. (Chiappone i dr., 2004).

## 4. METODE ISPITIVANJA - OPĆENITO

Metoda ispitivanja uz pomoć metilenskog modrila omogućuje kvantificiranje ionske apsorpcijske sposobnosti tla mjerenjem količine metilenskog modrila potrebnog za pokrivanje ukupne (vanjske i unutarnje) površine čestica gline sadržane u tlu. Ova se tehnika ispitivanja temelji na kemijskim reakcijama izazvanim viškom negativnih električnih naboja u česticama gline i fenomenima ionske izmjene koji se odvijaju između lako izmjenjivih kationa gline i kationa metilenskog modrila koja se oslobađa tijekom raspadanja u vodi. Razvijene su različite tehnike ispitivanja pomoću elektrolita metilen plave boje. Najviše korištena tehnika, zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti, je takozvano ispitivanje 'mrlja' definirano u francuskim normama (AFNOR). U uporabi su i drugi normirani postupci, poput onog ASTM-a.

Obje norme definiraju indeks koji odražava tzv. "aktivnost" tla. Norma AFNOR-a (1993.) koristi indeks "plave vrijednosti tla" (VB), koji daje polukvantitativnu ocjenu aktivnosti tla i kvalitativne pokazatelje vrste minerala gline koji se nalaze u tlu. Adekvatna ASTM norma (1984.) definira sličan „indeks metilen plavog“ (MIB).

Parametri koji mogu utjecati na pojave apsorpcije iona (pri čemu je količina glinenih materijala u geomaterijalima ista) mogu se podijeliti u dvije skupine: čimbenici povezani s mineraloškim svojstvima materijala i njihova specifična površina; i čimbenici povezani s okolinom u kojoj se provodi ispitivanje (kiselo ili lužnato okruženje).

Prema normama AFNOR-a i ASTM-a zahtijevaju se sljedeći uređaji:

*Tablica 1. Uređaji za ispitivanje metodom metilenskog modrila (AFNOR i ASTM)*

AFNOR	ASTM
Mikser, 400–700 rpm, s krilcima (promjer 70–80 mm)	Mikser
—	pH metar
Posuda, 3000 mL, promjer 155 mm	Posuda, 600 mL
Staklena šipka za miješanje, promjer 8 mm	Staklena šipka za miješanje
Bireta	Bireta, 25 mL
Filter papir	Filter papir

#### 4.1. METODA PREMA AFNOR-u

Materijal je potrebno potpuno osušiti u sušioniku na temperaturi od 105 ° C u vremenu od 12 h. Ovako pripremljen uzorak stavlja se u posudu s 500 ml destilirane vode, rasprši se u vodi i održava u suspenziji pomoću miješalice. Uz biretu, suspenziji se dodaju jedinične doze (5 mL) otopine metilen plavog, koncentracije 10 g/L. Nakon dodavanja svake pojedinačne doze, mala količina suspenzije se sakupi šipkom, te se mala kap kapne na standardni filter papir čime nastaje tamnoplava mrlja, okružena bezbojnim vlažnim područjem.

Zatim se dodaju daljnje jedinične doze otopine i više kapi na određenom razmaku se taloži na filter papiru sve dok se ne pojavi svijetlo plavi obruč unutar vlažnog područja i oko plave mrlje. To odražava prisutnost viška količine metilenskog modrila kojeg mineral gline više ne apsorbira i ostaje u suspenziji. U ovom trenutku više se ne dodaje metilensko modrilo i suspenzija se provjerava u intervalima od 1 minute kako bi se utvrdila stabilnost svjetloplavog 'haloa'; ako se svjetloplava boja održi nakon 5 minuta, dodana je dovoljna količina metilenskog modrila. Inače, proces se nastavlja sve dok se ne pojavi svjetloplavi obruč oko kapljice pet puta za redom. Vrijeme ispitivanja kreće se od oko 15 do 60 minuta u ovisnosti o sadržaju minerala gline sadržanih u uzorku. Postoji određeni stupanj subjektivnosti u odlučivanju o tome je li proces titracije okončan, što dovodi do pogreške od  $\pm 1$  jedinične doze (5 ml otopine metilenskog modrila). Što je veći broj dodanih doza, manja je relativna pogreška, koju daje omjer između pojedinačne doze i zbroja dodanih doza.

Indeks dobiven ovom metodom ispitivanja naziva se plava vrijednost tla (eng. *the blue value of the soil* -  $V_B$ , u g/100 g) i daje se pomoću izraza:

$$V_B = V \times 0,01 \times 100/M, \quad (4.1)$$

gdje je  $V$  volumen (u  $\text{cm}^3$ ) korištene otopine metilenskog modrila, 0,01 je koncentracija ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) korištene otopine metilenskog modrila, a  $M$  je suha masa (u g) uzorka.

**Osim što pokazuje postotak sadržaja gline u uzorku, vrijednost indeksa plave boje također ukazuje na prisutnost vrste minerala;** na njega posebno utječe postotak montmorilonita (mineral gline u skupini smektita). Ako se analiziraju fine frakcije koje se sastoje od različitih smjesa minerala gline, vrijednost indeksa plave boje raste s povećanjem sadržaja montmorilonita.

## 4.2. METODA PREMA ASTM-U

ASTM norma temelji se na istim načelima u vezi s postupkom ispitivanja mrlja kao i AFNOR. Postupak se temelji na mehanizmu kemijske adsorpcije izazvanom "manjkom" električnih naboja čestice, tj. višak negativnih naboja nastoji se ponovno uravnotežiti kationima koje oslobađa metilensko modrilo nakon otapanja u vodi.

Postupci ispitivanja ASTM -a i AFNOR -a razlikuju se u pogledu količine materijala za analizu i koncentracije otopine metilenskog modrila. ASTM postupak mora se izvesti u kontroliranim pH uvjetima (u kiselom okruženju). Ispitivanje se provodi na 2 g materijala (suho izvagano nakon sušenja u sušioniku na 105 ° C tijekom 12 sati). Uzorak se stavi u posudu od 600 cm<sup>3</sup> s 300 mL destilirane vode i drži u suspenziji u miješalici. Ispitivanje se mora provesti u kiselom okolišu (pH između 2,5 i 3,8); prema tome, pH se mora mjeriti i po potrebi korigirati postupnim dodavanjem 0,1 N sumporne kiseline dok se pH ne stabilizira na željenu vrijednost. Ostatak postupka je kao i kod AFNOR metode, s tim da je jedinična doza metilenskog modrila koja se dodaje tijekom procesa titracije drugačija, tj. 1 mL 0,01 N otopine. Također i ovdje vrijedi da je test pozitivan ako svjetloplavi obruč oko kapljice na filter papiru ostaje postojan 4-5 minuta.

ASTM standard definiraju plavi indeks (MIB):

$$\text{MIB} = E \times V \times 100/M, \quad (4.2)$$

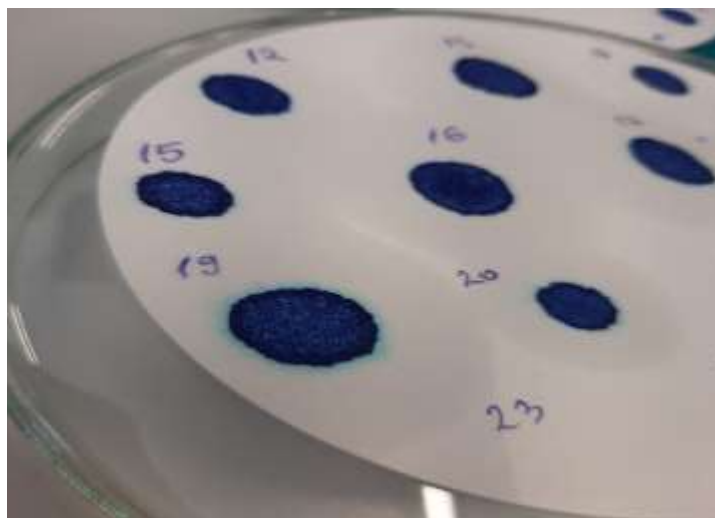
gdje je E miliekvivalent metilenskog modrila po mililitru (= 0,01), V je volumen (u mL) otopine korištene u postupku titracije, a M je masa (u g) suhog uzorka.

Stoga se za 2 g materijala plavi indeks može odrediti iz sljedeće formule:

$$\text{MIB} = 0,5V \quad (4.3)$$

Detaljniji opis prethodnih postupaka može se naći u literaturi (Chiappone i dr., 2004).

Na slikama 2 i 3 prikazani su karakteristični detalji pokusa.



*Slika 2. Prikaz kapljice otopine s uzorkom na filter papiru - svjetloplavi obruč oko kapljice*



*Slika 3. Uzorci materijala na kraju pokusa*



## 5. ISPITIVANJA PROVEDENA U LABORATORIJU

### NORME I METODE ISPITIVANJA

Ispitivanja su sprovedena u skladu s Hrvatskom normom i Europskom prednormom (HRN EN 933-9:2013 i prEN 17542-3:2020) u Geotehničkom laboratoriju na Fakultetu građevinarstva, arhitekture i geodezije u Splitu. Ispitivanje je rađeno na frakciji <0,063 mm (umjesto na frakciji <0,125 mm kao što je u normi navedeno) radi usporedivosti rezultata s rezultatima drugih ispitivanja korištenih u ovom radu (ispitivanja provedena u sklopu znanstvenog projekta HRZZ-a „Eksperimentalna i numerička istraživanja mehanizama u nesaturiranim geomaterijalima“).

Ispitivanja su provedena na tri uzorka različitog mineraloškog sastava. Isto tako, ispitivanja su provedena na svakom od tih uzoraka i na krupnoj frakciji (<5 mm) i na sitnoj frakciji (<0,063 mm). Krupna frakcija je ispitivana po Europskoj prednormi za zemljane radove (prEN 17542-3:2020) koja još nije prihvaćena u potpunosti (zadnja dostupna tj. 'draft' verzija), ali je zadovoljavajuća za ova ispitivanja te se navodi i u drugim nacionalnim propisima. Za sitnu frakciju je korištena hrvatska norma za agregate HRN EN 933-9:2013 (EN 933-9:2009+A1:2013).

Ovdje je važno napomenuti da se rezultati ispitivanja metilenskim modrilom dobiveni prema HRN EN 933-9 i prEN 17542-3 ne mogu direktno uspoređivati jer se u prEN17542-3 metodi indeksna vrijednost MB parametra daje kao „ $V_{BS}$ “ pokazatelj (postupak i granične vrijednosti za ocjenu uporabljivosti tla se temelje na francuskoj normi NF P94-068:1998), i to za zrna 0/5 mm umjesto za 0/2 mm (pokazatelj MB prema HRN EN 933-9) i 0/0,125 (pokazatelj  $MB_F$  prema HRN EN 933-9), te se računa u g/100 g umjesto u g/1000 g.

Slika 4 prikazuje 1%-tnu otopinu metilenskog modrila kakva je potrebna za ispitivanje. Postupak pripreme otopine moguć je i iz praha metilenskog modrila, a dan je detaljno u normi HRN EN 933-9:2013. Općenito je metilensko modrilo potrebno držati na tamnom mjestu i koristiti samo svježe pripremljenu otopinu starosti najviše 28 dana.



*Slika 4. Metilensko modriilo  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ,  $nH_2O$  ( $n=2$  do  $3$ )*

Korištena je jednaka aparatura za obje veličine čestica materijala: bireta (50-100mL), bijeli filter papir (za kvantitativnu analizu i bez prolaska pepela ( $<0,010\%$ )), stakleni štap (duljine 300 mm i promjera 8 mm), mješalica (magnetna ili tip mješalice s rotacijskom osovinom i krilcima), štoperica, ispitno sito, menzura, tikvica, ventilirani sušionik, termometar i špatula.



*Slika 5. Prikaz aparature u laboratoriju*

Prema Europskoj normi EN 933-9:2013, za određivanje  $MB_F$  pokazatelja uzima se uzorak (u ovom slučaju usitnjeni lapor) te se prosijava kroz sito 0,125 mm dok se ne dobije potrebna masa ispitnog uzorka ( $30 \pm 0,1$  g). Zatim se važe masa uzorka prije sušenja i nakon sušenja kako bi se mogla dobiti vlažnost samog uzorka prije ispitivanja (obično se određivanje vlažnosti provodi na drugom poduzorku i računski određuje polazna suha masa, osim ako se ne radi sa suhim uzorcima). Vlažnost uzorka je bila zanemarivo mala, ispod 1% (0,3% za uzorak 19/20 i 0,8% za uzorak 20/20).

Uzorak se potom stavlja u menzuru (prikladnu čašu ili drugu radnu posudu kapaciteta 1-2 L) s destiliranom vodom odmjerenom na  $500 \pm 5$  mL, nakon čega je potrebno suspenziju dobro promješati sa špatulom ili u miješalici. Menzura se zatim postavlja na magnetnu mješalicu (Slika 5). Bireta postavljena iznad mješalice se napuni otopinom metilenskog modrila te se preko zatvarača/pipca birete otopina dodaje u smjesu uzorka i destilirane vode. Kontroler mješalice se podese na brzinu rotacije (broj okretaja) od  $600 \pm 60$   $\text{min}^{-1}$ . Vrijeme se mjeri štopericom.

Prvih 5 minuta se održava miješanje samo suspenzije uzorka i destilirane vode bez dodavanja metilenskog modrila u menzuru. Nakon 5 minuta se smanjuje brzina miješanja na  $400 \pm 40$   $\text{min}^{-1}$ . Tada se počinje dodavati otopina metilenskog modrila u uzorak i to u inkrementima od 5 mL. Mjeri se vrijeme od jedne minute, uzima kap suspenzije s uzorkom i nanosi na filter papir. Ako se nakon par sekundi ne pojavi svjetloplavi obruč oko kapljice (mrlje na filter papiru), postupak se ponavlja na način da se ponovno doda količina otopine od 5 mL i miješa 1 min.

Kada se prvi puta pojavi svjetloplavi obruč oko kapljice uzorka na filter papiru, prestaje se dodavati metilensko modrilo u uzorak te se nastavlja miješati i ponavljati postupak uz isto vrijeme miješanja od 1 min. Ako se svjetloplavi obruč pojavi pet puta za redom (tj. održi tijekom 5 min.) bez dodavanja metilenskog modrila, postupak je gotov i dobili smo konačnu količinu metilenskog modrila koju uzorak može upiti.

Ako svjetloplava boja nestane tijekom prve četiri minute, onda se dodaje po 5 mL metilenskog modrila i nastavlja miješati sve dok se ne pojavi svjetloplavi obruč pet puta za redom, a ako nestane tijekom pete minute dodaje se ponovno samo 2 mL metilenskog modrila. U svakom slučaju, postupak se nastavlja dokle god se svjetloplavi obruč ne održi 5 minuta. Na kraju pokusa se zbroje sve vrijednosti dodanog metilenskog modrila te taj broj označava volumen  $V_1$  koji uzorak može upiti u mililitrima (mL).

Nakon toga se računa vrijednost metilenskog modrila MB uz pomoć jednadžbe:

$$MB_F = \frac{V_1}{M_1} \times 10 \quad (5.1)$$

gdje je  $M_1$  suha masa polaznog uzorka u gramima (g). Rezultat se zaokružuje na 0,1 g i iskazuje po kilogramu frakcije 0/0,063 mm.

Ovaj postupak se može koristiti i za materijale veličine frakcije 0,063 mm (iako je u normi navedena 0,125 mm).

Europska prednorma još nije usvojena, ali je korištena za ovu metodu za materijale veličine frakcije do 5 mm. Aparatura i sami postupak su gotovo jednaki uz neke male promjene. Pošto je veća veličina frakcije, potrebno je uzimati i veće količine materijala te veće količine destilirane vode. U menzuru od 3000 mL se ulije  $500 \pm 10$  mL destilirane vode, a količina materijala se dodaje ovisno o vrsti tla (30-60 g u slučaju srednje do vrlo glinovitih tala, > 60 g za ostala tla, ovisno o maksimalnom zrnu). Miješa se prvih 5 minuta bez dodavanja metilenskog modrila na  $600 \pm 100 \text{ min}^{-1}$ . Nakon toga se brzina rotacije smanji na  $400 \pm 100 \text{ min}^{-1}$  te se dodaje metilensko modrilo u količini od 5 do 10 mL. Ostatak postupka je jednak kao i u Europskoj normi EN 933-9:2013.

Zabilježi se ukupna količina dodanog bojila koja označava volumen V koji materijal može upiti i koji mora biti veći od 20 mL; ako je  $V < 20$  mL postupak se mora ponoviti s većom količinom materijala.

Vrijednost metilenskog modrila po ovoj metodi označava se kao  $V_{BS}$  i iskazuje u gramima boje na 100 g frakcije 0/50 mm:

$$V_{B\ 0/5} = \frac{B}{M_1} \times 100 \quad (5.2a)$$

$$V_{BS} = \frac{B}{M_1} \times C \times 100 \quad (5.2b)$$

gdje je

$V_{B\ 0/5}$  vrijednost metilenskog modrila na frakciji 0/5 mm

$M_1$  suha masa polaznog uzorka (g)

B ukupna dodana količina metilenskog modrila (otopine 10,0 g/L), u gramima, određena izrazom:  $B = V \times 0,01$  (V je ukupan dodan volumen otopine u mL kojim se svjetloplavi obruč održava 5 min.)

C postotak prolaza na situ 5 mm za frakciju 0/50 mm (maseni udio suhe frakcije 0/5 mm u materijalu)

$V_{BS}$  se zaokružuje na 0,01 g boje na 100 g frakcije 0/50 mm.

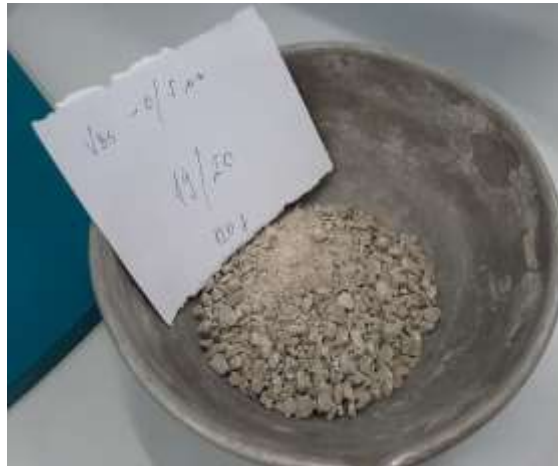
Taj rezultat se može izraziti i u g boje po kg frakcije 0/50 mm (tada se označava  $M_{BS}$ ) pomoću izraza:

$$M_{BS} = 10 \times V_{BS} \quad (5.3)$$

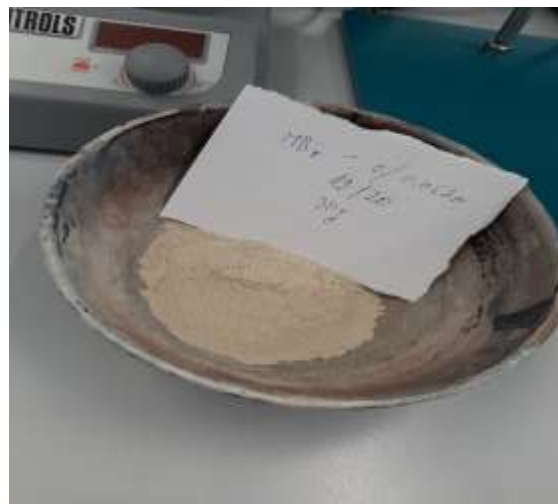
## 6. REZULTATI I USPOREDBE S REZULTATIMA DRUGIH ISPITIVANJA

### 6.1. REZULTATI GEOTEHNIČKOG LABORATORIJA (FGAG Split)

Ispitivani su uzorci 19/20 (slike 6 i 7), 20/20 i 24/21.



*Slika 6. Uzorak 19/20 - frakcija <5 mm*



*Slika 7. Uzorak 19/20 - frakcija <0,063 mm*

Na slikama 6 i 7 prikazana je razlika u veličini čestica kod poduzoraka < 0,063 mm i < 5 mm za primjenu u različitim prethodno opisanim metodama.

Uzorak 19/20 je s predjela Ravne Njive u Splitu, dok su uzorci 20/20 i 24/21 s predjela Trstenik također u Splitu. Za svaki od njih je provedeno ispitivanje na frakciji  $< 0,063$  mm i na frakciji  $< 5$  mm. Prema dobivenim rezultatima (iako se isti ne mogu direktno uspoređivati te je  $V_{BS}$  potrebno izraziti kao  $M_{BS}=10 V_{BS}$ ) može se uočiti da na upijanje metilenskog modrila utječe veličina frakcije materijala. Veličina frakcije najprije utječe prilikom samog miješanja uzorka sa destiliranom vodom, gdje se uzorci sitnije frakcije puno brže promješaju i krenu upijati metilensko plavu boju. Dakle, uzorci koji su veličine frakcije  $< 0,063$  mm upili su znatno više metilenskog modrila od istih uzoraka veličine frakcije  $< 5$  mm. Također, sadržaj gline utječe na upijanje metilenskog modrila. Svaki od tih uzoraka ima različite sastave i sadržaj gline.

Za ispitane uzorke određen je sadržaj karbonatne komponente:

- Uzorak 19/20: udio  $\text{CaCO}_3=76,99\%$  ,
- Uzorak 20/20: udio  $\text{CaCO}_3=45,87\%$ ,
- Uzorak 24/21: udio  $\text{CaCO}_3=56,67\%$ .

Uzorak 19/20 ima najveći sadržaj kalcijevog karbonata u svome sastavu što indicira da će upiti najmanje metilenskog modrila, dok uzorak 20/20 ima najmanji udio kalcijevog karbonata (najveći udio gline prema izvještaju o ispitivanju mineralošskog sastava; RGNF Zagreb, 2021 – prilog 2) što znači da će upiti najviše metilenskog modrila. Od svih šest uzoraka najviše boje je upio uzorak 20/20 i to frakcija  $< 0,063$  mm, iz razloga što ima najveći udio gline te su sitnije čestice. Nasuprot tome, najmanje vrijednosti MBF i  $V_{BS} / M_{BS}$  su registrirane kod uzorka 19/20, čemu odgovara i sam izgled uzorka na kraju pokusa, gdje neke čestice ostaju neraspadnute (slika 8).



*Slika 8. Prikaz uzorka 19/20 - frakcija < 5 mm na kraju pokusa*

Izračunate vrijednosti za svaki pojedinačni uzorak (MBF i  $V_{BS}$ ) su sljedeći:

- 19/20: za uzorak veličine frakcije < 0,063 mm vrijednost MBF je 12,33 (g/1000 g), a za uzorak veličine frakcije < 5 mm vrijednost  $V_{BS}$  je 0,46 (g/100 g).
- 20/20: za uzorak veličine frakcije < 0,063 mm vrijednost MBF je 49,0 (g/1000 g), a za uzorak veličine frakcije < 5 mm vrijednost  $V_{BS}$  je 0,62 (g/100 g).
- 24/21: za uzorak veličine frakcije < 0,063 mm vrijednost MBF je 34,0 (g/1000 g), a za uzorak veličine frakcije < 5 mm vrijednost  $V_{BS}$  je 1,20 (g/100 g).

Rezultati ispitivanja - vrijednosti ukupnog dodanog metilenskog modrila i izračunate vrijednosti odgovarajućih pokazatelja dane su u prilogima na kraju rada (prilog 1).



## 6.2. ANALIZE MINERALOŠKOG SASTAVA (RGNF Zagreb)

Razlike u količini i karakteru čestica gline koje su određene rezultatima procjene sitnih čestica pomoću metilenskog modrila (u daljnjem tekstu MB) dokazuju se i preko mineraloškog sastava (rezultati analize mineraloškog sastava su dani u prilogu 2). Drugim riječima, MB je odličan pokazatelj za karakterizaciju sitnih čestica i 'aktivnost' glinovite komponente koja je odgovorna za volumne promjene i nepovoljne deformacije koje mogu biti izrazito štetne u gradnji (bubrenje, skupljanje, kolaps). Kod sličnih problema u geotehničkim primjenama kao jedan od dodatnih pokazatelja određuje se i kapacitet kationske izmjene (CEC).

Za ispitane uzorke mogu se uočiti niže navedeni odnosi između pojedinih svojstava.

### Uzorak 19/20:

- udio  $\text{CaCO}_3=76,99\%$  (maksimum grupe);
- $\text{CEC}=23,94$  mmol/100 g (minimum grupe);
- sadrži malo (1-2 %) plagioklasa, najveću razinu kalcita od svih ispitanih uzoraka (77%), kvarca 3% (minimum grupe), 4% tinjčastih minerala (minimum grupe) i najmanju razinu smektita (5%).

### Uzorak 20/20:

- udio  $\text{CaCO}_3=45,87\%$  (minimum grupe);
- $\text{CEC}=32,33$  mmol/100 g (maksimum grupe);
- sadrži najviše plagioklasa u grupi (5%) i jedini sadrži feldspat na difrakcijskoj slici izvornog uzorka (bez tretmana), sadrži najmanju razinu kalcita (47%) u grupi ispitanih uzoraka, najveću razinu kvarca (11%), najveću razinu tinjčastih minerala (11%) te smektita 16%.

### Uzorak 24/21:

- udio  $\text{CaCO}_3=56,67\%$  (približno sredina raspona unutar grupe); nije uključen u analizu mineralnog sastava.

Napomena: Feldspati su glinenci, a plagioklasi također pripadaju toj skupini. Glinenci nisu postojani pa djelovanjem atmosferilija i vode prelaze u kaolinit i druge sastojke glina. Smektiti (bentoniti) su

montmorilonitska skupina glinenih minerala koji izrazito bubre. Odlikuju se i velikim kapacitetom izmjene kationa, koji se također nalaze među slojevima, u vodenom okruženju i relativno slabo vezani.

Iz izvještaja u prilogu 2 se također vidi da kemijska analiza (Bureau Veritas, Kanada) pokazuje da uzorak 20/20 sadrži najviše glavnih oksida (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O...), jedino za CaO ima minimum u grupi. Suprotno od toga, uzorak 19/20 ima većinu oksida u minimumu, dok je CaO u maksimumu unutar grupe.

Nadalje, iz tablice 2 (rendgenska analiza nakon tretmana, prilog 2), vidi se da osim minimalno kalcita (Cal) i maksimalno plagioklasa (Pl), uzorak 20/20 sadrži maksimum tinjčastih minerala T u grupi (koji vjerojatno uključuju i illit i interstratificirani illit-smektit), zatim sadrži maksimum smektita S, te interstratificirane illite-smektite (Ill-S) koji sadrže viši udio smektitnih slojeva (od onih unutar T) kao i miješanoslojne filosilikate (MF) unutar kojih su mogući illiti-smektiti s višim udjelom smektitnih slojeva.

Suprotno od toga, uzorak 19/20, osim maksimalno kalcita (Cal), sadrži minimum tinjčastih minerala T, jedini ima više klorita (Chl) od miješanoslojnih klorita-vermikulita (Chl-Vrm) (koji bi mogli biti i miješanoslojni kloriti-smektiti zbog sličnih difrakcijskih slika i ponašanja tijekom provedenih tretmana), zatim sadrži minimum smektita S i nema minerala s višim udjelom smektitnih slojeva (Ill-S i MF).

Tablica 2. Mineralni sastav uzoraka (%)

Mineralni sastav		Cal	Qtz	Pl	Kfs	Gt i/ili Hem	Py	T	Kln	Chl	Vrm	Chl-Vrm	S	Ill-S	MF	AC
Uzorak																
16/20	8193	72	3-4	1-2	?	-	-	4	?	2	?	+	8	?	?	+
										Chl < Chl-Vrm				+		
17/20	8194	67	4-5	1-2	?	-	-	6	-	2	?	+	9	-	-	+
										Chl < Chl-Vrm						
18/20	8195	71	4	2	-	-	?	6	-	5	-	?	6	-	+	+
19/20	8196	77	3	1-2	?	?	-	4	-	+	?	+	5	-	?	+
										Chl ≥ Chl-Vrm						
20/20	8197	47	11	5	?	-	-	11	+	+	?	+	16	?	?	+
										Chl ≤ Chl-Vrm				+		
21/20	8198	55	6-7	2-3	-	-	-	10	?	+	?	+	14	?	?	+
										Chl ≤ Chl-Vrm				+		
22/20	8199	74	3-4	1	?	-	-	4	?	1-2	-	+	8	-	-	+
										Chl < Chl-Vrm						
23/20	8200	73	4	1-2	?	-	?	5	-	2-3	?	?	6	?	+	+

+ nizak udio minerala u uzorku (< 5 tež. %)

? mineral nije sa sigurnošću utvrđen u uzorku (zbog njegovog malog udjela i/ili zbog preklapanja njegove difrakcijske slike s difrakcijskim slikama drugih minerala)

- mineral nije utvrđen u uzorku

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da je MB vrijednost zapravo povezana s mineraloškim sastavom (npr. količina glinoviti čestica, tip minerala glina...) te da tri uzorka lapora s različitim udjelom glinovite i  $\text{CaCO}_3$  komponente imaju i posve različit rezultat MB, što ide u prilog osjetljivosti metode. Ta se činjenica dalje može na više načina iskoristiti u građevinarstvu, odnosno MB rezultat povezati s drugim svojstvima - karakterizacija sitnih čestica u cestogradnji i geotehnici te detekcija aktivnih glina u sitnim česticama tla, veza sa specifičnom površinom minerala, kapacitetom kationske izmjene CEC, udjelom  $\text{CaCO}_3$ , usisom u nesaturiranom području.

Primjena metoda ispitivanja pomoću metilenskog modrila u određivanju svojstava tla, uključujući specifičnu površinu (SSA), kapacitet kationske izmjene (CEC), indeks bubrenja i potencijal bubrenja, istraživana je (Yukselen i Kaya, 2008) na uzorcima glinovitog tla s različitim mineralnim sastavima u širokom rasponu. Dok su standardne metode određivanja CEC-a dugotrajne i uključuju više koraka (npr. nekoliko pranja alkoholom), rezultati pokazuju da MB metode daju točno predviđanje nekih svojstava tla i lako se primjenjuju jednostavnim testom prikladnim za tla koja imaju vrlo različite mineralogije.

MB pokus postao je popularan jer je lako primjenjiv i ne traži posebnu opremu; unatoč tome, daje točne rezultate. Lako dostupna indeksna svojstva tla dobivena MB metodom postaju važna posebno za preliminarna terenska istraživanja. U tu su svrhu metode ispitivanja MB korištene za određivanje kapaciteta kationske izmjene, specifične površine, potencijala bubrenja, određivanje sitne frakcije u rahlom materijalu te u betonu ili mortu.

Mjerenja specifične površine SSA glinovitih tala važna su za karakterizaciju privlačenja čestica u suhom stanju, plastičnosti, svojstava protoka, adsorbiranja spojeva kao što su neki pesticidi i onečišćujuće tvari i za opisivanje ponašanja bubrenja i skupljanja. Međutim, specifična površina glinovitih tala pokazuje velike varijacije ovisno o njihovoj mineralogiji, organskom sastavu i dimenzijama čestica.

Metilen plava boja koristi se za određivanje SSA različitih materijala već nekoliko desetljeća. U tekućem stanju to je kationska boja,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ , koja se može adsorbirati na negativno nabijene glinene površine. Specifična površina može se odrediti uz pomoć dvije vrste MB metode (metoda točke 'MB-spot test' i titracije 'MB-titration test') i  $\text{N}_2$  adsorpcijskim metodama. Glavna razlika između ove dvije MB metode je uglavnom vremensko trajanje. Metoda MB točke je metoda koja

je primijenjena u ovom radu, dok metoda titracije traje duže (otopina s uzorkom se može ostaviti preko noći kako bi se postigla ravnoteža adsorpcije).

Po metodi točke vrijednost SSA se može računati iz izraza (Hang i Brindley, 1970; prema: Maček i dr., 2013):

$$SSA = \frac{1}{M_{MB}} \times V_{MB} \times \rho_{MB} \times A_v \times S_{MB} \times \frac{1}{m_s} \times 10^{-23} \quad (6.1)$$

gdje je SSA ukupna specifična površina ( $m^2/g$ ),  $M_{MB}$  molarna masa MB boje koja iznosi 319,87 g/mol,  $\rho_{MB}$  je koncentracija MB (10 g/L),  $V_{MB}$  je ukupna dodana količina metilenskog modrila (mL),  $A_v$  je Avogadrov broj koji iznosi  $6,02 \times 10^{23}/mol$ ,  $S_{MB}$  je površina MB molekule ( $130\text{\AA}^2 = 130 \times 10^{-20}m^2$ ),  $m_s$  je suha masa uzorka.

SSA izračunat prema gornjoj relaciji za ispitane uzorke iznosi:

$$19/20: SSA=30,17 m^2/g$$

$$20/20: SSA=119,88 m^2/g$$

$$24/21: SSA=83,19 m^2/g$$

Također se može računati i vrijednost CEC-a odnosno kapacitet kationske izmjene uz pomoć dobivenih rezultata MB metilenskim modrilom. Vrijedi sljedeća jednadžba (Çokca i Birand, 1993; prema: Yukselen i Kaya, 2008):

$$C = V_{CC} \times N_{mb} \times \frac{100}{m_s} \quad (6.2)$$

gdje je C kationska izmjena (meq/100 g gline),  $V_{CC}$  volumen dodanog metilenskog modrila (mL),  $m_s$  je masa uzorka (g), a  $N_{mb}$  (normalnost MB tvari u meq/mL) se računa pomoću sljedećeg izraza:

$$N_{mb} = \frac{100-X}{100} \times \frac{\text{količina dodanog praha bojila (g)}}{320} \quad (6.3)$$

gdje je X vlažnost MB tvari (%).

Količina dodanog praha bojila za ispitivanje je uzeta 11,553 g, dok je vrijednost X=15,526%. Iz ovog slijedi da je  $N_{mb}=0,0305$  meq/mL.

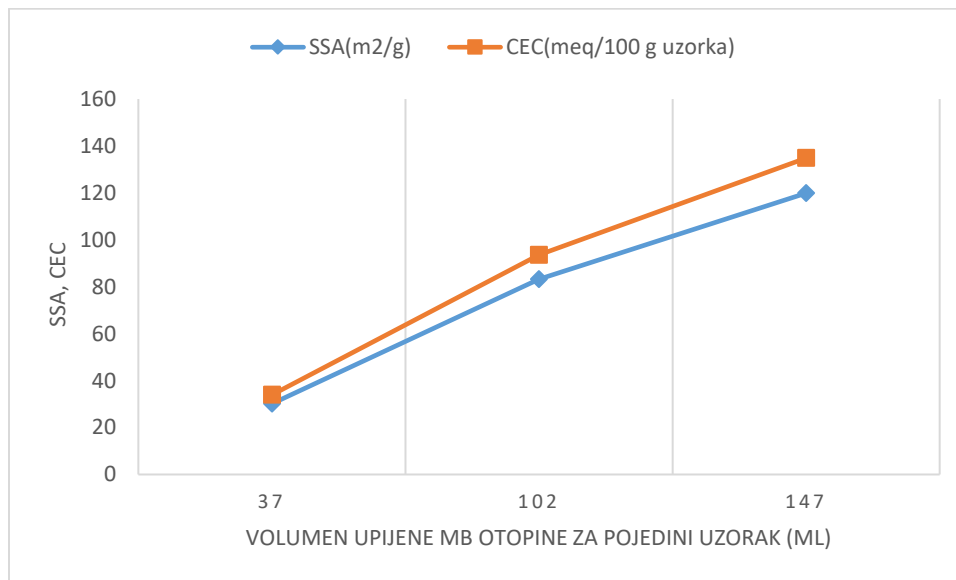
Prema danim izrazima za ispitane uzorke vrijednost CEC-a iznosi:

19/20:  $C=3,762$  meq/100 g uzorka

20/20:  $C=14,945$  meq/100 g uzorka

24/21:  $C=10,37$  meq/100 g uzorka

Rezultati dobivenih SSA i CEC vrijednosti prikazani su na slici 9.



*Slika 9 Grafički prikaz rezultata SSA i CEC-a u odnosu na volumen upijene otopine metilenskog modrila VI, gdje VI (mL) vrijednosti predstavljaju zbroj svih inkremenata dodane otopine prema prilogu 1*

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu su obrađene i primijenjene neke eksperimentalne metode i teorijske osnove vezane uz meke stijene općenito, gdje su kao tipični predstavnici mekih stijena promatrani lapori. Provedena su ispitivanja metilenskim modrilom za procjenu sitnih čestica (MB) i uspoređena s drugim ispitivanjima uključujući i ona vezana za mineraloški sastav, te je s obzirom na dobivene rezultate analizirano ponašanje mekih stijena. MB rezultat je povezan s mineraloškim sastavom (npr. količina glinovitih čestica, tip minerala glina), što je pokazano preko rezultata ispitivanja triju uzoraka lapora s različitim udjelom glinovite i  $\text{CaCO}_3$  komponente koji imaju i posve različit rezultat MB. Ta se činjenica dalje može na više načina iskoristiti u građevinarstvu, odnosno MB rezultat se može povezati s drugim svojstvima lapora - karakterizacija sitnih čestica u cestogradnji i geotehnici te detekcija aktivnih glina, veza sa specifičnom površinom minerala (SSA), kapacitetom kationske izmjene (CEC), udjelom  $\text{CaCO}_3$ , usisom u nesaturiranom području (veza usisa i SSA). Ispitana vrijednost MB za tri uzorka je različita i u skladu s drugim promatranim svojstvima, posebno sa sadržajem i karakterom minerala glina, što onda utječe i na proces rastrošbe mekih stijena kao njihove najvažnije karakteristike.

## 8. LITERATURA

ASTM C 837-99, Standard test method for methylene blue index of clay, 1999.

CHIAPPONE Antonella, MARELLO Stefania, SCAVIA Claudio, SETTI Massimo, *Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method*, Canadian Geotechnical Journal 41, 1167-1178, 2004.

HRN EN 933-9:2013, Ispitivanje geometrijskih svojstava agregata – 9. dio: Procjena sitnih čestica – Ispitivanje metilenskim modrilom (EN 933-9:2009+A1:2013).

MAČEK Matej, MAUKO Alenka, MLADENVIČ Ana, MAJES Bojan, PETKOVŠEK Ana, *A comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays*, Applied Clay Science 83-84, 144-152, 2013.

MIŠČEVIĆ Predrag, *Inženjerska mehanika stijena*, Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, 2015.

NF P94-068:1998, Sols: Reconnaissance et essais — Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux — Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tache / Soils: Investigation and testing — Measuring of the methylene blue adsorption capacity of a rocky soil — Determination of the methylene blue of a soil by means of the stain test.

prEN 17542-3:2020, Earthworks – Geotechnical laboratory tests – Part 3: Methylene blue value VBS on soils and rocks.

YUKSELEN Yeliz, KAYA Abidin, *Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils*, Engineering Geology 102, 38-45, 2008.

VLASTELICA Goran, MIŠČEVIĆ Predrag, ŠTAMBUK CVITANOVIĆ Nataša, *Durability of soft rocks in Eocene flysch formation (Dalmatia, Croatia)*, Engineering Geology 245, 207–217, 2018.

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET Sveučilišta u Zagrebu, Izvješće o ispitivanjima mineralošskog sastava „*Rendgenske analize uzoraka*“, srpanj 2021. (arhiva FGAG-Split).

## 9. PRILOZI

### PRILOG 1: Rezultati ispitivanja za uzorke 19/20, 20/20 i 24/21



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



#### OBRAZAC 8

UZORAK: 19/20  
LOKACIJA: Ravne Njive

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM			DATUM: 29.04.2021.	
Frakcija (mm)	0.063	Posuda br.	62	
Masa uzorka (g)	30	Masa vlažnog uzorka (g)	13.62	
Masa vode (g)		Masa suhog uzorka (g)	13.58	
		Vlažnost w (%)	0.295	

#### Očitavanja količine metilenskog modrila

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	6	38		75	
2	4	39		76	
3	5	40		77	
4	5	41		78	
5	5	42		79	
6	5	43		80	
7	5	44		81	
8	0	45		82	
9	0	46		83	
10	2	47		84	
11	0	48		85	
12	0	49		86	
13	0	50		87	
14	0	51		88	
15	0	52		89	
16		53		90	
17		54		91	
18		55		92	
19		56		93	
20		57		94	
21		58		95	
22		59		96	
23		60		97	
24		61		98	
25		62		99	
26		63		100	
27		64			
28		65			
29		66			
30		67			
31		68			
32		69			
33		70			
34		71			
35		72			
36		73			
37		74			

ISPITAO: Sičaja Marija

1/1





SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



**OBRAZAC 8**

UZORAK: 19/20  
LOKACIJA: Ravne Njive

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM			DATUM:	29.04.2021.
Fracija (mm)	5	Posuda br.	78	
Masa uzorka (g)	150	Masa vlažnog uzorka (g)	22,93	
Masa vode (g)	500	Masa suhog uzorka (g)	22,89	
		Vlažnost w (%)		

**Očitavanja količine metilenskog modrila**

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	10	38		75	
2	5	39		76	
3	5	40		77	
4	5	41		78	
5	5	42		79	
6	5	43		80	
7	5	44		81	
8	5	45		82	
9	5	46		83	
10	5	47		84	
11	0	48		85	
12	5	49		86	
13	0	50		87	
14	0	51		88	
15	0	52		89	
16	5	53		90	
17	0	54		91	
18	0	55		92	
19	0	56		93	
20	0	57		94	
21	2	58		95	
22	0	59		96	
23	0	60		97	
24	0	61		98	
25	0	62		99	
26	2	63		100	
27	0	64			
28	0	65			
29	0	66			
30	0	67			
31	0	68			
32		69			
33		70			
34		71			
35		72			
36		73			
37		74			

ISPITAO: Sičaja Marija

1/1



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



**OBRAZAC 8**

UZORAK: 20/20

LOKACIJA: Trstenik vrtić

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM			DATUM: 29.04.2021.	
Frakcija (mm)	5	Posuda br.	67	
Masa uzorka (g)	110	Masa vlažnog uzorka (g)	22,41	
Masa vode (g)		Masa suhog uzorka (g)	22,22	
		Vlažnost w (%)		

**Očitavanja količine metilenskog modrila**

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	5	38		75	
2	5	39		76	
3	5	40		77	
4	5	41		78	
5	5	42		79	
6	5	43		80	
7	5	44		81	
8	5	45		82	
9	5	46		83	
10	5	47		84	
11	0	48		85	
12	0	49		86	
13	2	50		87	
14	0	51		88	
15	0	52		89	
16	2	53		90	
17	0	54		91	
18	2	55		92	
19	0	56		93	
20	0	57		94	
21	0	58		95	
22	0	59		96	
23	2	60		97	
24	5	61		98	
25	5	62		99	
26	0	63		100	
27	0	64			
28	0	65			
29	0	66			
30	0	67			
31		68			
32		69			
33		70			
34		71			
35		72			
36		73			
37		74			

ISPITAO: Sičaja Marija

1/1



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



**OBRAZAC 8**

UZORAK: 20/20

LOKACIJA: Trstenik vrtić

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM			DATUM:	29.04.2021.	
Frakcija (mm)	0,063	Posuda br.		57	
Masa uzorka (g)	30	Masa vlažnog uzorka (g)		15,69	
Masa vode (g)	500	Masa suhog uzorka (g)			
		Vlažnost w (%)			

**Očitavanja količine metilenskog modrila**

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	5	38	0	75	
2	5	39	5	76	
3	5	40	0	77	
4	5	41	0	78	
5	5	42	0	79	
6	5	43	0	80	
7	5	44	0	81	
8	5	45		82	
9	5	46		83	
10	5	47		84	
11	5	48		85	
12	5	49		86	
13	5	50		87	
14	5	51		88	
15	5	52		89	
16	5	53		90	
17	5	54		91	
18	5	55		92	
19	5	56		93	
20	5	57		94	
21	5	58		95	
22	5	59		96	
23	5	60		97	
24	5	61		98	
25	5	62		99	
26	0	63		100	
27	5	64			
28	0	65			
29	5	66			
30	0	67			
31	0	68			
32	5	69			
33	0	70			
34	0	71			
35	0	72			
36	0	73			
37	2	74			

ISPITAO: Sičaja Marija

1/1



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



**OBRAZAC 8**

UZORAK: 24/21

LOKACIJA: Trstenik vrtić

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM		DATUM:	29.04.2021.
Frakcija (mm)	0,063	Posuda br.	106
Masa uzorka (g)	30	Masa vlažnog uzorka (g)	12,02
Masa vode (g)	500	Masa suhog uzorka (g)	
		Vlažnost w (%)	

**Očitavanja količine metilenskog modrila**

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	5	38	0	75	
2	5	39	0	76	
3	5	40	0	77	
4	5	41	0	78	
5	5	42		79	
6	5	43		80	
7	5	44		81	
8	5	45		82	
9	5	46		83	
10	5	47		84	
11	5	48		85	
12	5	49		86	
13	5	50		87	
14	5	51		88	
15	5	52		89	
16	5	53		90	
17	0	54		91	
18	0	55		92	
19	5	56		93	
20	0	57		94	
21	0	58		95	
22	5	59		96	
23	0	60		97	
24	0	61		98	
25	0	62		99	
26	5	63		100	
27	0	64			
28	0	65			
29	0	66			
30	0	67			
31	2	68			
32	0	69			
33	0	70			
34	0	71			
35	5	72			
36	0	73			
37	0	74			

ISPITAO: Sićaja Marija

1/1



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
FAKULTET GRAĐEVINARSTVA,  
ARHITEKTURE I GEODEZIJE

Katedra za geotehniku  
Geotehnički laboratorij



**OBRAZAC 8**

UZORAK: 24/21

LOKACIJA: Trstenik vrtić

PROCJENA SITNIH ČESTICA - METODA METILENSKIM MODRILOM			DATUM: 29.04.2021.	
Frakcija (mm)	5	Posuda br.	99	
Masa uzorka (g)	110	Masa vlažnog uzorka (g)	23,5	
Masa vode (g)	500	Masa suhog uzorka (g)	23,35	
		Vlažnost w (%)		

**Očitavanja količine metilenskog modrila**

Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)	Točka br.	Količina metilenskog modrila (mL)
1	10	38	2	75	
2	5	39	5	76	
3	5	40	0	77	
4	5	41	0	78	
5	5	42	0	79	
6	5	43	5	80	
7	5	44	0	81	
8	5	45	0	82	
9	5	46	0	83	
10	0	47	5	84	
11	5	48	0	85	
12	5	49	0	86	
13	5	50	5	87	
14	0	51	0	88	
15	5	52	0	89	
16	5	53	0	90	
17	0	54	0	91	
18	0	55	0	92	
19	0	56		93	
20	5	57		94	
21	5	58		95	
22	0	59		96	
23	5	60		97	
24	0	61		98	
25	5	62		99	
26	0	63		100	
27	0	64			
28	5	65			
29	0	66			
30	5	67			
31	0	68			
32	0	69			
33	5	70			
34	0	71			
35	0	72			
36	0	73			
37	0	74			

ISPITAO: Sičaja Marija

1/1

PRILOG 2: Izvještaj RGNF

Zaprimljeno je 8 praškastih uzoraka, svakog po 50 g. Uzorcima su dodijeljeni laboratorijski brojevi.

Laboratorijski broj	Izvorno ime uzoka
8193	16/20
8194	17/20
8195	18/20
8196	19/20
8197	20/20
8198	21/20
8199	22/20
8200	23/20

Uzorcima je pomoću Münselovih tablica boja određena boja:

Laboratorijski broj	Boja
8193	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8194	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8195	GLE Y1 8/10Y light greenish grey
8196	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8197	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8198	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8199	HUE 2,5Y 8/2 pale yellow
8200	GLE Y1 8/10Y light greenish grey

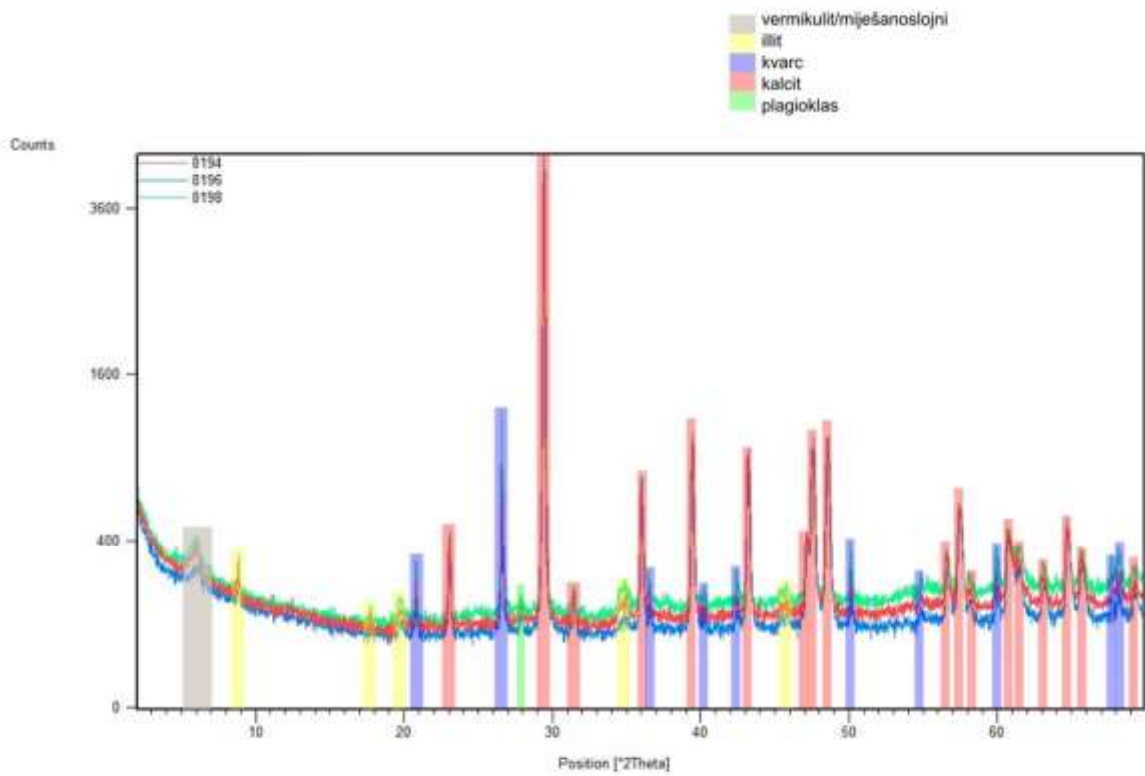
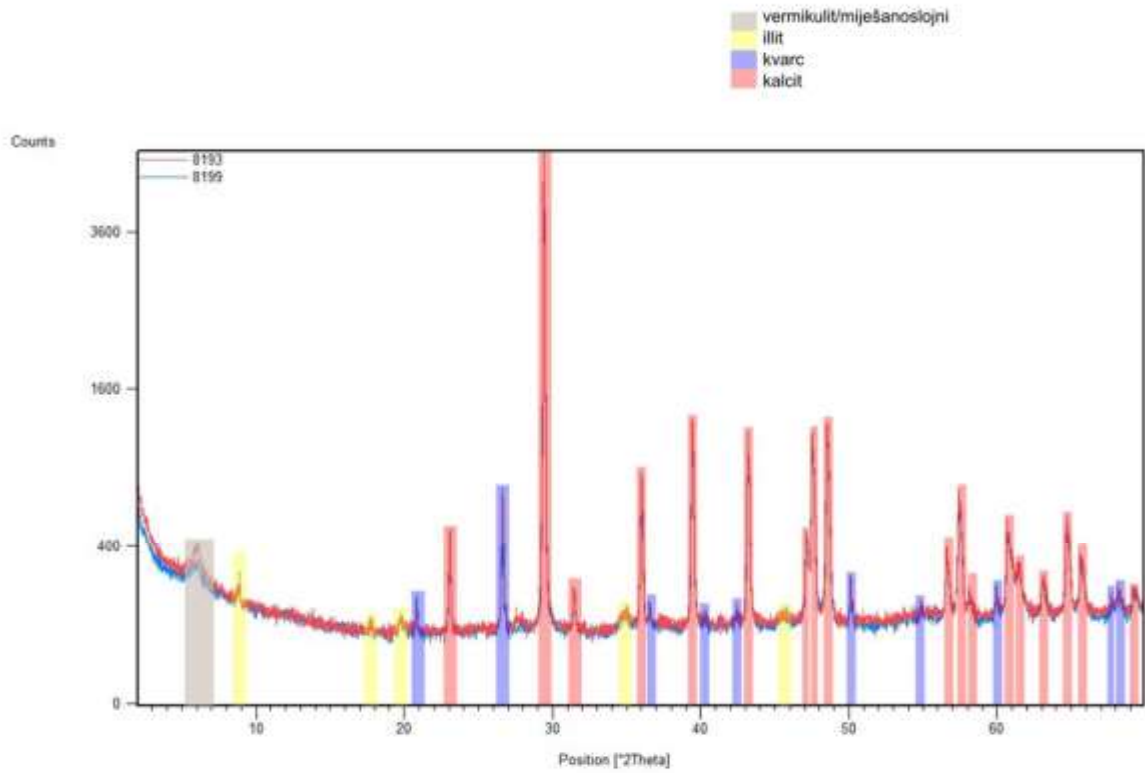
Većina uzoraka je blijedo žute boje. Iznimka su uzorci 8195 i 8200 koji su blago zelenkasto sive boje.

Metodom rendgenske difrakcije na prahu analizirano je 8 izvornih uzoraka (bez izdvajanja frakcija i/ili tretmana). Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Emyrean difraktometra firme Malvern Panalytical. Izvor zračenja je Cu lampa, (korišteno je CuK $\alpha$  zračenje pri U=45kV, I=40mA), a detektor PIXcel3D. U uzorcima su detektirane slijedeće faze:

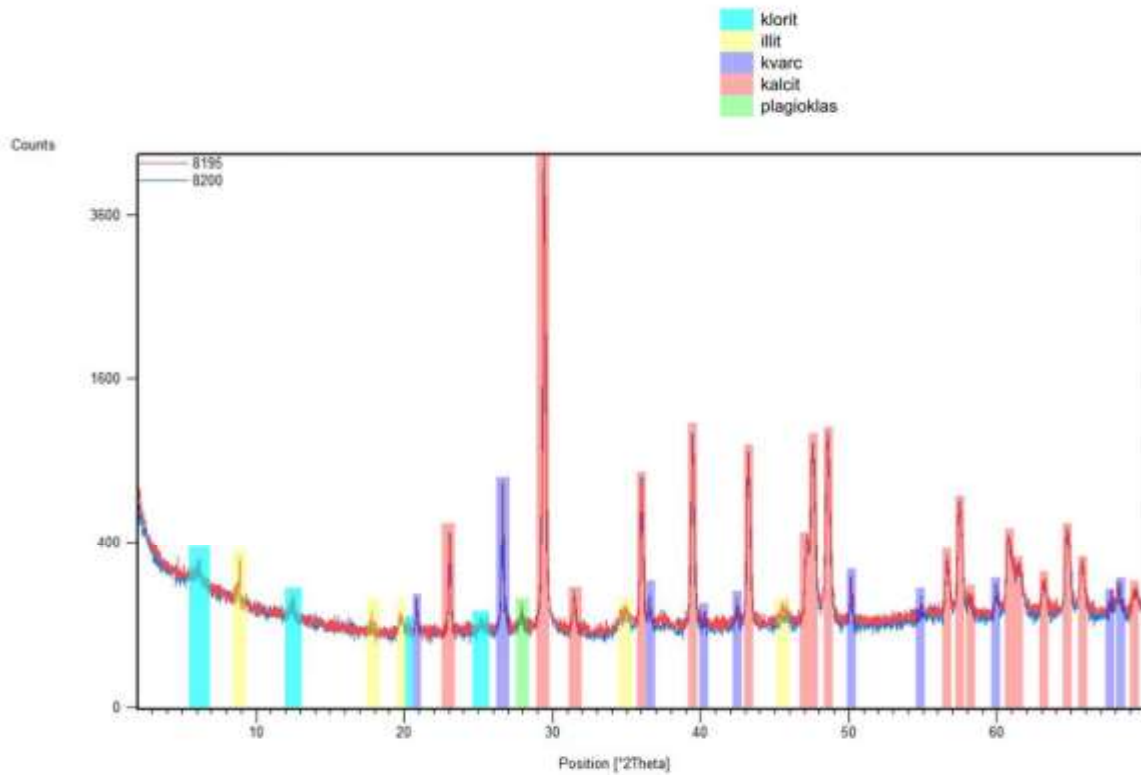
Uzorak	Kalcit	Kvarc	Illit	Vermikulit/miješanoslojni	Fe-Klorit	K-Feldspat	Plagioklas
8193	+++	++	+	+	-	+	?
8194	+++	++	+	+	-	-	?
8195	+++	++	+	-	+	-	+
8196	+++	++	+	+	-	-	+
8197	+++	++	+	+	-	+(Mikl)	++

8198	+++	++	+	+	-	+	(Mikl)	+
8199	+++	++	+	+	-	-	-	-
8200	+++	++	+	-	+	-	-	?

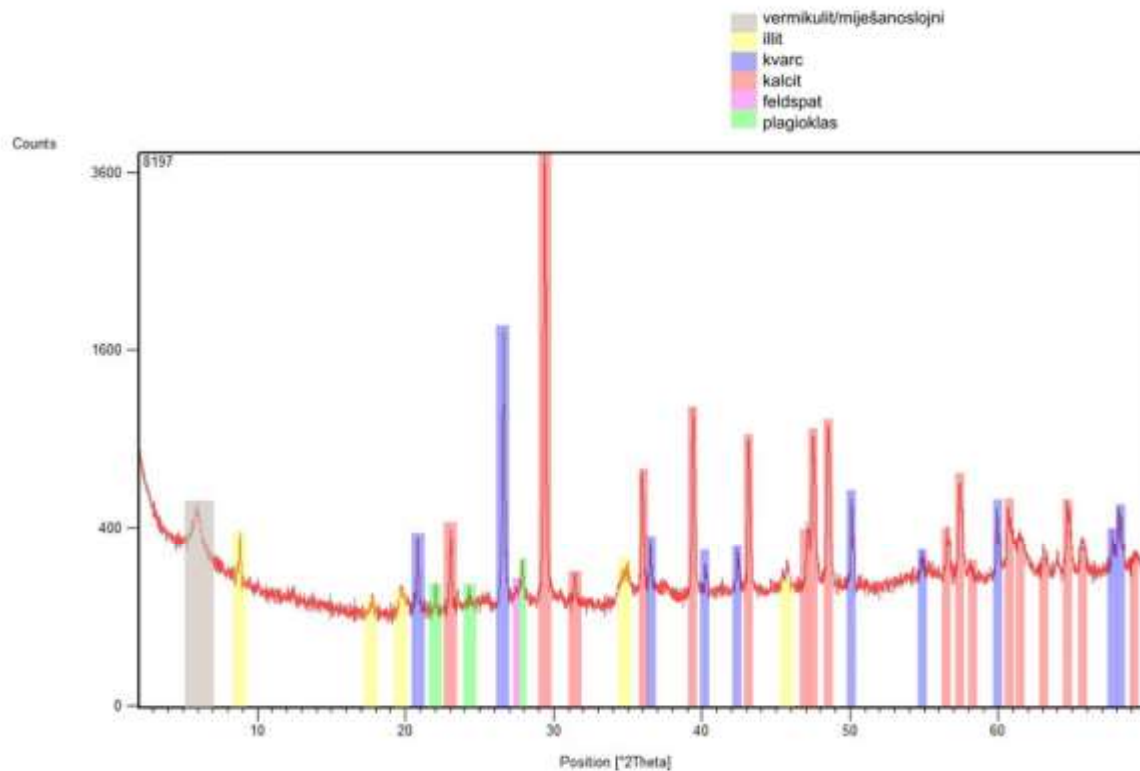
U svim uzorcima dominira kalcit, a u značajnijoj mjeri prisutan je i kvarc. Uz navedena dva minerala u uzorcima se nalaze minerli glina (ilitični materijal te 14A minerali vjerojatno vermikulit i/ili klorit. U pojedinim uzorcima nalaze se i feldspati (K feldspati i/ili plagioklasi). Razliku u boji prati i razlika u mineralnom sastavu. Sivi uzorci vjerojatno sadrže Fe-klorite a žuti vermikulite. Točniji mineralni sastav, osobito sastav minerala glina, potrebno odrediti selektivnim otapanjem i dijagnostičkim testovima netopivog ostatka.







Iz uzoraka se izdvaja 8197 koji još dodatno sadrži difrakcijske maksimume dobro definirane kristalne strukture plagioklasa.



Kapacitet kationske izmjene određen je pomoću ISO 11260, metodom BaCl<sub>2</sub>, rezultati slijede:

Uzorak	CEC (cmol <sup>+</sup> /kg)*	L1,2
8193	26,97	1,19
8194	27,77	2,12
8195	25,51	1,32
8196	23,94	0,09
8197	32,33	1,23
8198	31,48	0,11
8199	27,40	1,24
8200	23,90	0,19

\* - odgovara mmol/100 g

Određeni su i oslobođeni ioni prema ISO11260. Uslijed saturacije barijevim ionima je došlo i do otapanja kalcitične komponente te do signifikantnog povećanja oslobođenog kalcija. Prilikom detekcije istog došlo je i do otklona od ISO 11260 te uzorci su pipetirani 0,5 ml ekstrakta u 20 ml što je uzeto u obzir prilikom izračuna.

Uzorak	K		Na		Mg		Ca	
	cmol <sup>+</sup> /kg	L1,2	cmol <sup>+</sup> /kg	L1,2	cmol <sup>+</sup> /kg	L1,2	cmol <sup>+</sup> /kg	L1,2
8193	0,19	0,01	LOD	/	0,94	0,16	91,50	16,13
8194	0,61	0,01	LOD	/	0,90	0,03	127,73	9,79
8195	0,70	0,03	LOD	/	1,32	0,11	129,02	10,83
8196	0,43	0,01	LOD	/	1,23	0,10	149,88	7,70
8197	0,50	0,04	LOD	/	0,84	0,09	127,53	6,86
8198	0,64	0,01	LOD	/	1,22	0,04	126,73	6,65
8199	0,54	0,04	LOD	/	1,06	0,06	136,56	0,96
8200	0,61	0,04	LOD	/	0,91	0,05	146,58	12,52

Natrijeve ione nije bilo moguće razlikovati od šuma.

## RENDGENSKE ANALIZE UZORAKA

Metodom rendgenske difrakcije na prahu analizirano je 8 uzoraka. Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Malvern Panalytical-ovog višenamjenskog difraktometra, CuK $\alpha$  zračenjem (U = 45 kV, I = 40 mA). Snimljene su difrakcijske slike originalnih uzoraka, a također i neotopljenih ostataka dobivenih otapanjem uzoraka u 5 %-tnoj octenoj kiselini. Navedenim otapanjem iz uzoraka je odstranjen kalcit te je povećan relativni udio neotopljenih minerala. Radi preciznije identifikacije u uzorcima uočenih filosilikata, neotopljeni ostaci su tretirani glicerinom, etilenglikolom i po 2 sata su žareni na temperaturama od 350 °C, odnosno 650 °C. Radi provjere eventualne prisutnosti kaolinskih minerala, također su 24 sata otapani u toploj 18 %-tnoj HCl. Nakon svakog navedenog tretmana i otapanja snimljene su difrakcijske slike.

U opisu mineralnog sastava (**Tablica 1**) i na priloženim difrakcijskim slikama (**Prilozi 1-8**) upotrijebljene su sljedeće oznake za minerale:

Cal	– kalcit	Kln	– kaolinski minerali
Qtz	– kvarc	Chl	– klorit
Pl	– plagioklas	Vrm	– vermikulit
Kfs	– kalijev feldspat	Chl-Vrm	– miješanoslojni klorit-vermikulit
Gt	– goethite (getit)	S	– smektit
Hem	– hematit	Ill-S	– miješanoslojni illit-smektit
Py	– pirit	MF	– miješanoslojni filosilikati
T	– tinjčasti minerali	AC	– amorfna komponenta

Mineralni sastav uzoraka određen je metodom rendgenske difrakcije, a orijentacioni udjeli minerala (**Tablica 1**) dobiveni su usklađivanjem rezultata navedene metode s rezultatima kemijskih obrada uzoraka.

Naziv „**tinjčasti materijal**“ (oznaka “**T**”) odnosi se na smjesu, koja vjerojatno sadrži **illit** i **interstratificirani illit-smektit** s malim udjelom smektitnih slojeva te vjerojatno **muskovit**.

Od miješanoslojnih (interstratificiranih) filosilikata u nekim uzorcima prisutni su **kloriti-vermikuliti** (oznaka **Chl-Vrm**). Zbog sličnih difrakcijskih slika i ponašanja tijekom provedenih tretmana to bi mogli biti i miješanoslojni kloriti-smektit, ali oni su bitno rjeđi. Također, u nekim su uzorcima mogući i interstratificirani **illiti-smektit** (oznaka **Ill-S**) koji sadrže

viši udio smektitnih slojeva od ranije navedenog illita-smektita (vidi opis „tinčastih minerala“). Oznaka “MF” (**miješanoslojni filosilikati**) u opisu mineralnog sastava korištena je u slučajevima kad uzorci, osim spomenutih, sadrže i miješanoslojne filosilicate kod kojih nema raznaka o tipu interstratifikacija. To su, vjerojatno, nepravilno interstratificirani filosilikati, možda kloriti-vermikuliti i/ili illit-smektiti s višim udjelom smektitnih slojeva. U uzorcima određeni filosilikati uglavnom su dioktaedrijski, nema vidljivih naznaka prisutnosti trioktaedrijskih.

Uzorci vjerojatno sadrže i amorfnu tvar (AC), tip koje rendgenskom difrakcijom nije moguće odrediti.

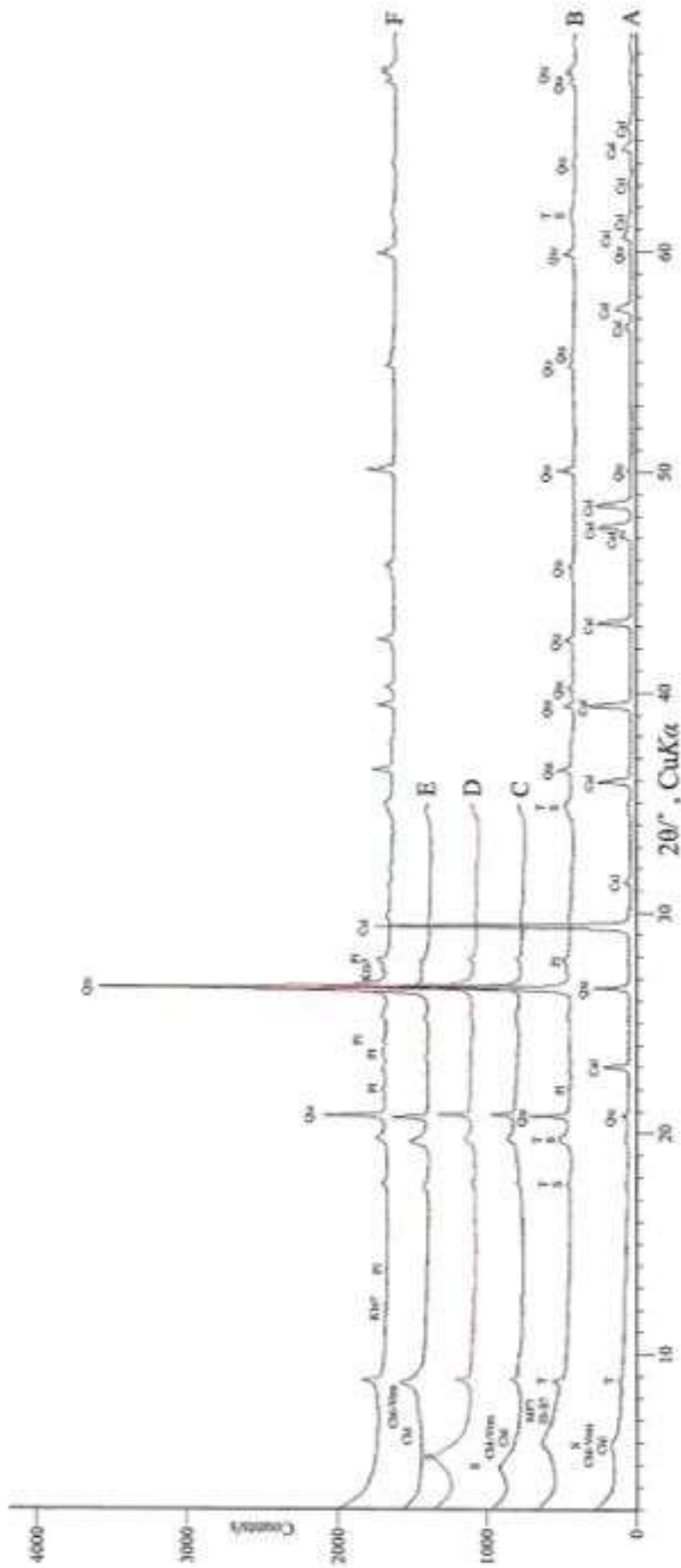
**Tablica 1.** - Mineralni sastav uzoraka (orijentacijski udjeli u tež. %).

Uzorak	Mineralni sastav	Cal	Qtz	Pl	Kfs	Gl i/ili Hem	Py	T	Kln	Chl	Vrm	Chl-Vrm	S	Ill-S	MF	AC
16/20	8193	72	3-4	1-2	?	-	-	4	?	2	?	+	8	?	?	+
												Chl < Chl-Vrm				
17/20	8194	67	4-5	1-2	?	-	-	6	-	2	?	+	9	-	-	+
												Chl < Chl-Vrm				
18/20	8195	71	4	2	-	-	?	6	-	5	-	?	6	-	+	+
19/20	8196	77	3	1-2	?	?	-	4	-	+	?	+	5	-	?	+
												Chl ≥ Chl-Vrm				
20/20	8197	47	11	5	?	-	-	11	+	+	?	+	16	?	?	+
												Chl ≤ Chl-Vrm				
21/20	8198	55	6-7	2-3	-	-	-	10	?	+	?	+	14	?	?	+
												Chl ≤ Chl-Vrm				
22/20	8199	74	3-4	1	?	-	-	4	?	1-2	-	+	8	-	-	+
												Chl < Chl-Vrm				
23/20	8200	73	4	1-2	?	-	?	5	-	2-3	?	?	6	?	?	+

+ nizak udio minerala u uzorku (< 5 tež. %)

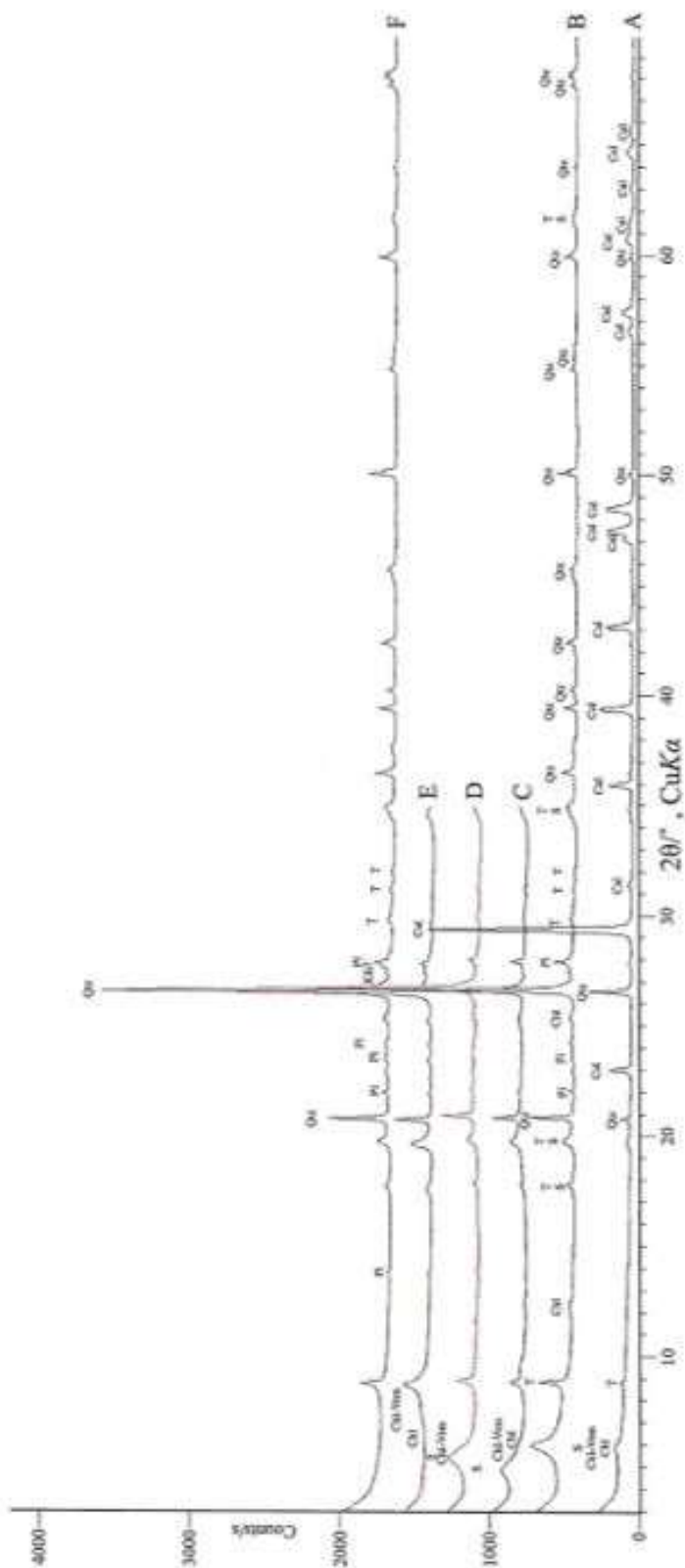
? mineral nije sa sigurnošću utvrđen u uzorku (zbog njegovog malog udjela i/ili zbog preklapanja njegove difrakcijske silba s difrakcijskim silbama drugih minerala)

- mineral nije utvrđen u uzorku



**Prilog 1.** Difrakcijske slike uzorka 16/20:

- A - difrakcijska slika originalnog uzorka
- B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini
- C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom
- D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom
- E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650°C
- F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).



**Prilog 2.** Difrakcijske slike uzorka 17/20.

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini

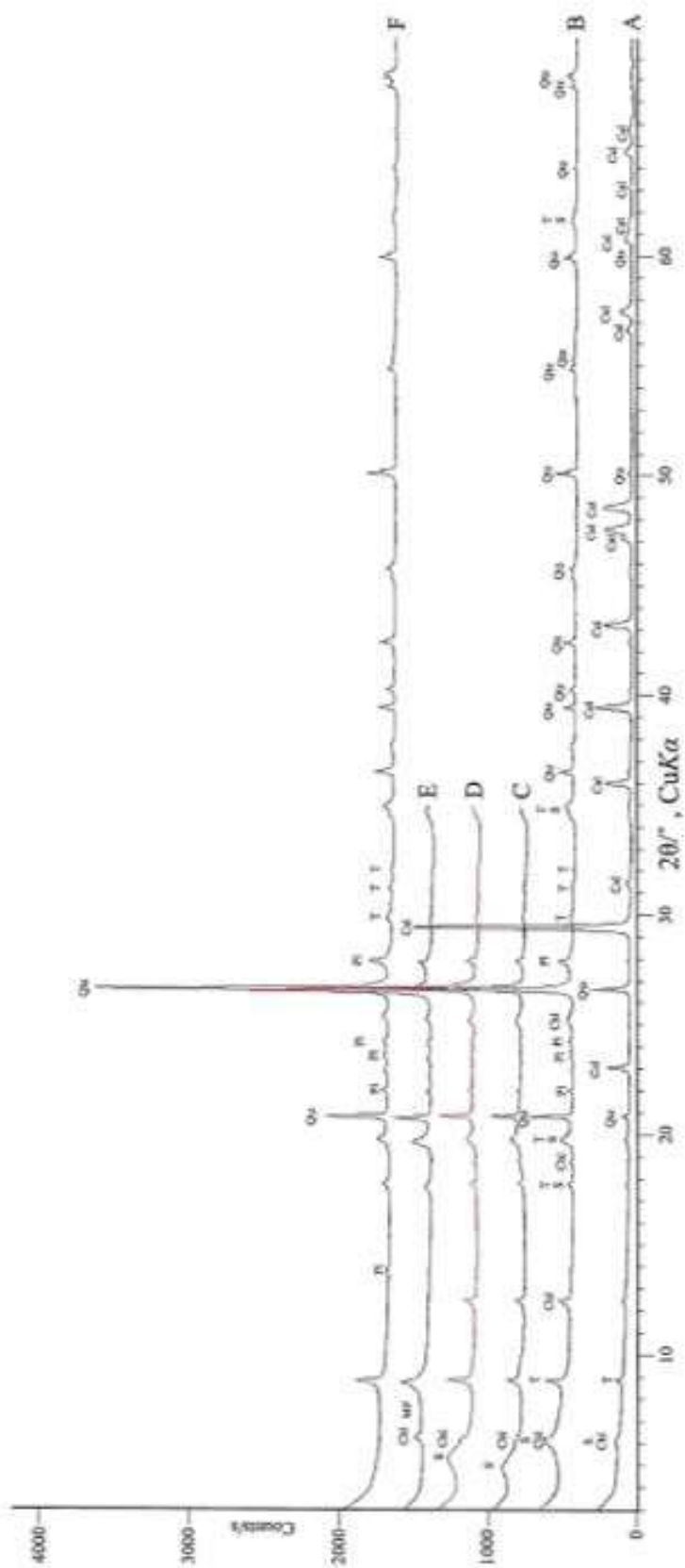
C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650 °C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).





**Prilog 3.** Difrakcijske slike uzorka 18/20:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

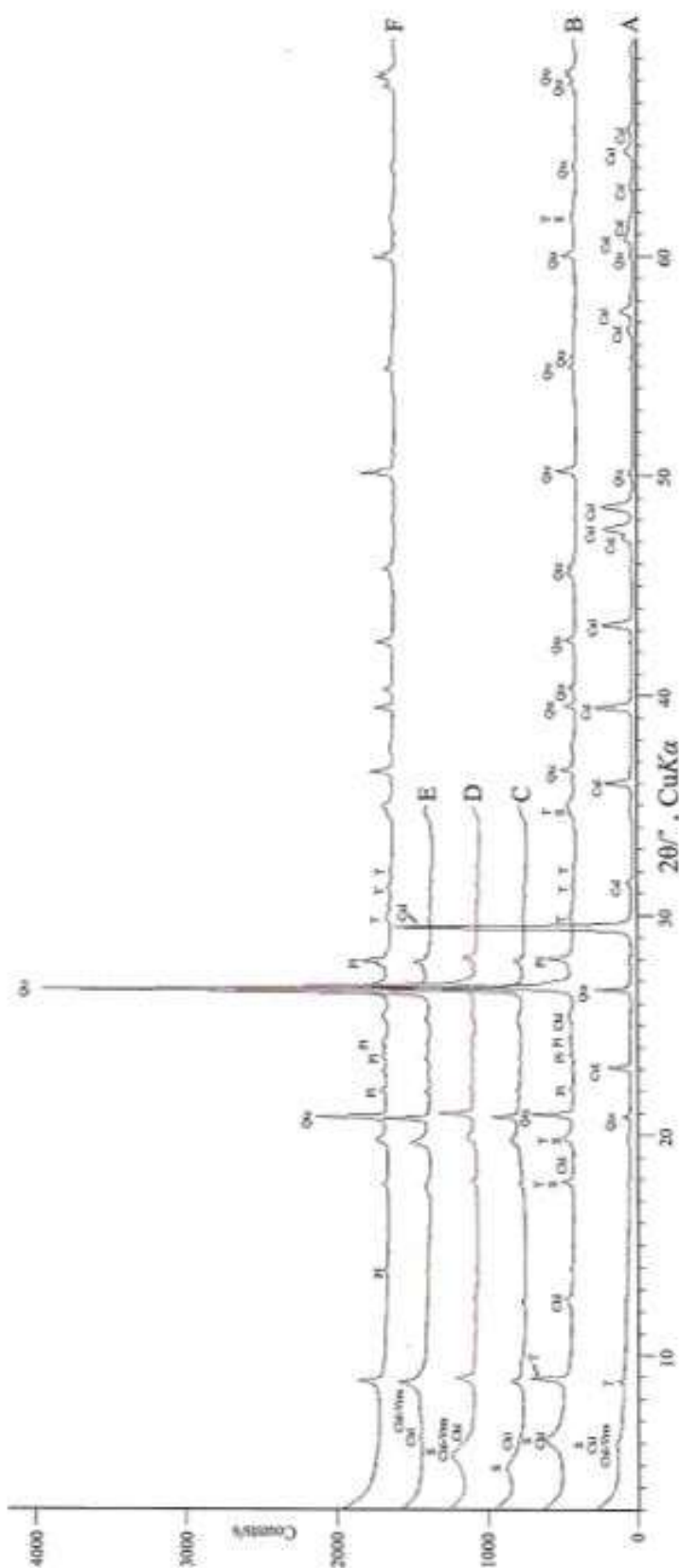
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini

C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650 °C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).



**Prilog 4.** Difrakcijske slike uzorka **19/20**:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

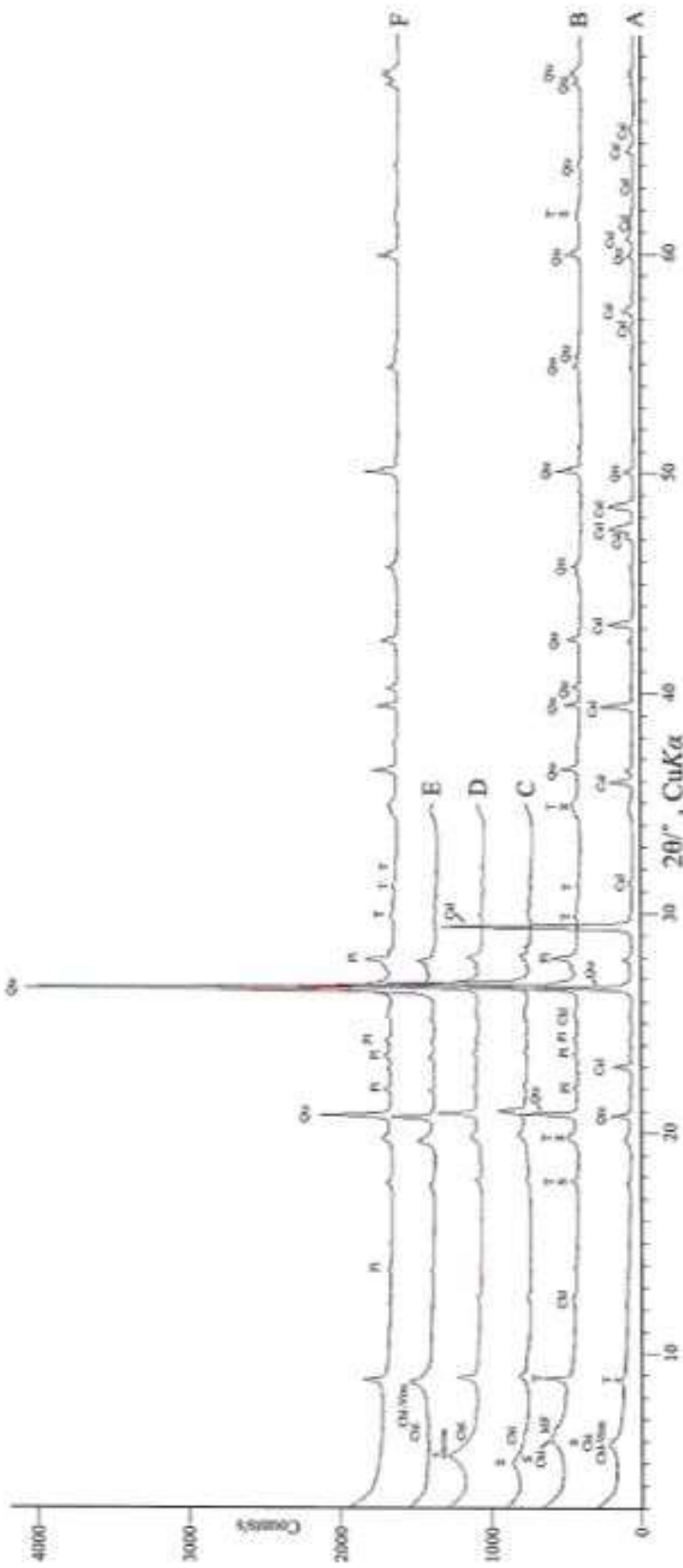
B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj otopnoj kiselini

C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj otopnoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj otopnoj kiselini tretiranog etilenglikolom

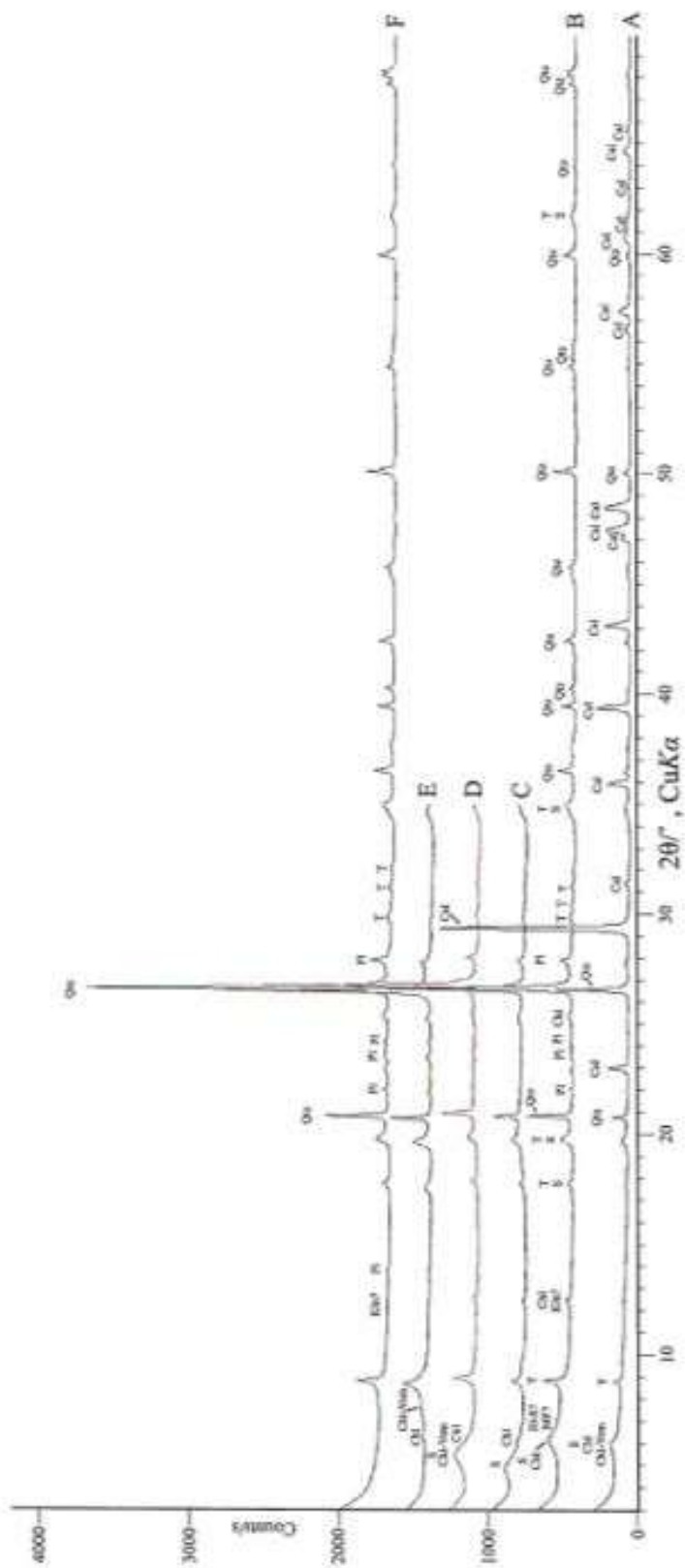
E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj otopnoj kiselini žarenog 2 sata na 650 °C

F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj otopnoj kiselini).



**Prilog 5.** Difrakcijske slike uzorka 20/20:

- A - difrakcijska slika originalnog uzorka
- B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini
- C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom
- D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom
- E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650°C
- F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).



**Prilog 6.** Difrakcijske slike uzorka **21/20**:

A - difrakcijska slika originalnog uzorka

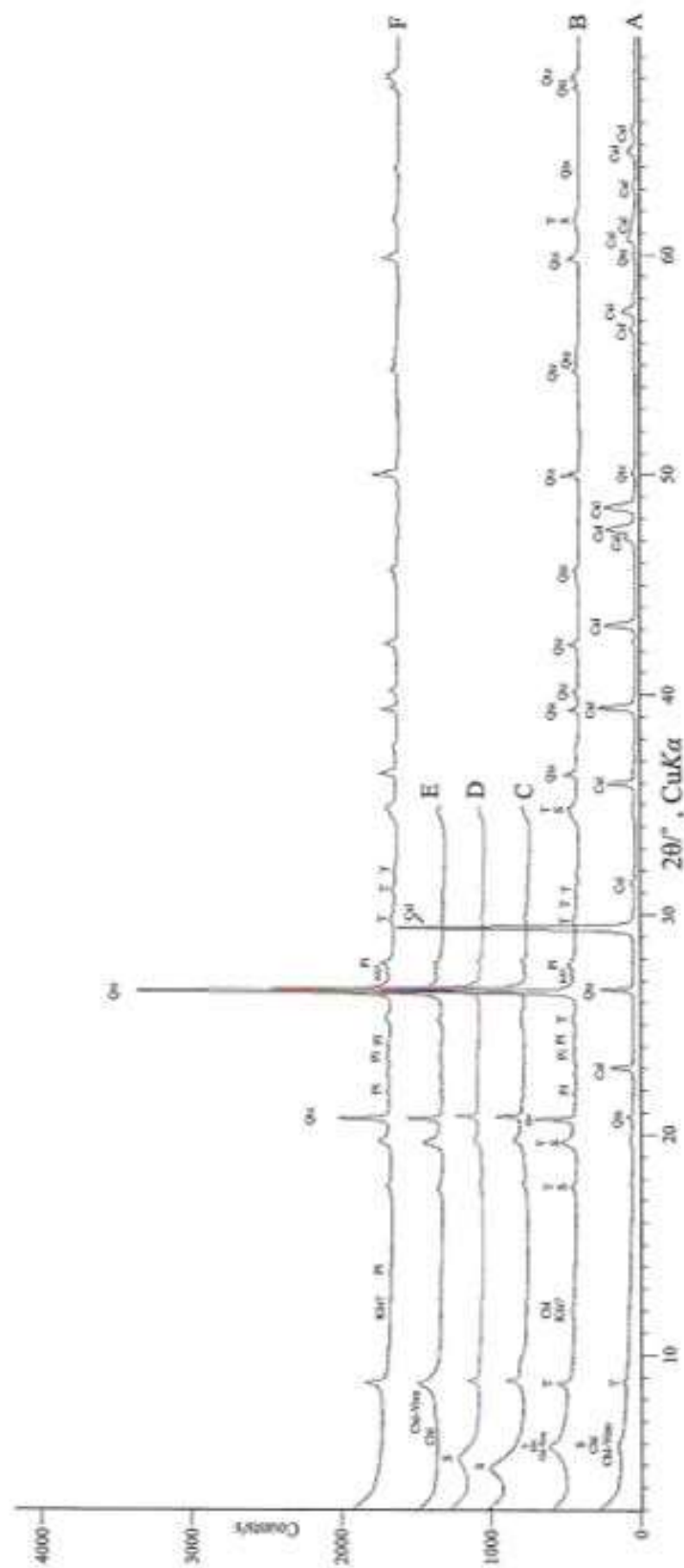
B - difrakcijska slika neotopijenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini

C - difrakcijska slika neotopijenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom

D - difrakcijska slika neotopijenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom

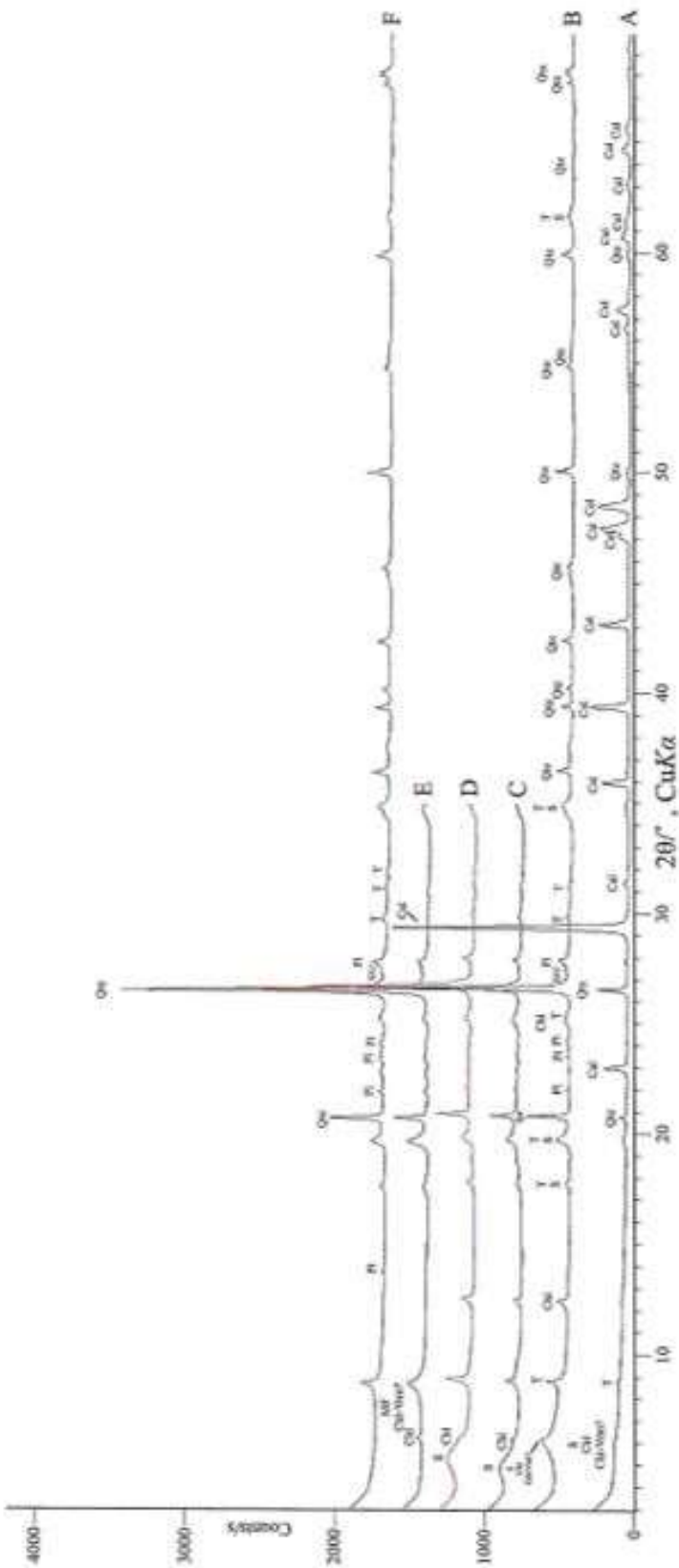
E - difrakcijska slika neotopijenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na  $650^\circ\text{C}$

F - difrakcijska slika neotopijenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).



**Prilog 7.** Difrakcijske slike uzorka **22/20**:

- A - difrakcijska slika originalnog uzorka
- B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini
- C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom
- D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom
- E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na 650°C
- F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).



**Prilog 8.** Difrakcijske slike uzorka 23/20:

- A - difrakcijska slika originalnog uzorka
- B - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini
- C - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog glicerinom
- D - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini tretiranog etilenglikolom
- E - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog otapanjem uzorka u 5 %-tnoj octenoj kiselini žarenog 2 sata na  $650^\circ\text{C}$
- F - difrakcijska slika neotopljenog ostatka dobivenog 24-satnim otapanjem uzorka u toploj 18 %-tnoj HCl (uzorak je prethodno otapan u 5 %-tnoj octenoj kiselini).