

Intenzitet prirasta i supkutane krške korozije u dolini rijeke Krke (Hrvatska)

Nenad Buzjak, Antonia Petković, Sanja Faivre

Na području doline Krke obavljeno je istraživanje intenziteta korozije metodom standardnih vapnenačkih pločica. Pločice su postavljene na ukupno pet lokacija u blizini Knina (Krčić) i Skradina. Na svaku lokaciju postavljene su po tri pločice. Za potrebe istraživanja obavljeno je uzorkovanje tla u koje su pločice položene te načinjena analiza njegovih fizikalno-kemijskih parametara. Mjerenjem mase tj. izračunom intenziteta prirasta ili korozije uočene su velike razlike između pločica. Na području Krčića izmjerena je prirast čije su maksimalne vrijednosti $0,7797 \mu\text{m}/\text{god.}$, a kod Skradina izmjerena je korozija čije vrijednosti iznose do maksimalno $0,2436 \mu\text{m}/\text{god.}$ Razlike u uvjetima zbog kojih je došlo do prirasta, odnosno korozije mogu se povezati s klimatskim uvjetima te fizikalno-kemijskim svojstvima tla, posebno njegovim pH te udjelom CaCO_3 i humusa.

Ključne riječi: supkutana korozija (geomorfologija), metoda standardnih vapnenačkih pločica, krš, Krka

The Intensity of Increment and of Subcutaneous Karst Corrosion in the Krka River Valley (Croatia)

In the Krka river valley the corrosion intensity was measured using the method of standard limestone tablets. Tablets were set on five locations near Knin (Krčić) and Skradin. On each location three tablets were used. In order to perform the physico-chemical analysis the soil was sampled in which the tablets were placed. By measuring the mass, that is by calculating the intensity of increment, or corrosion large differences between the tablets have been observed. In the area of Krčić increment amounts up to $0.7797 \mu\text{m} / \text{yr.}$, while in Skradin area corrosion amounts up to $0.2436 \mu\text{m} / \text{yr.}$ The obtained differences in increment and corrosion values could be related to diverse climatic conditions and to different physico-chemical properties of the soil, especially its pH, CaCO_3 and humus content.

Key words: subcutaneous corrosion (geomorphology), standard limestone tablets, karst, Krka

UVOD

Korozija je temeljni geomorfološki proces okršavanja. Zbog toga je pitanje njezina intenziteta i ovisnosti o različitim čimbenicima (geološkim, reljefnim, pedološkim, fizikalno-kemijskim, klimatskim, hidrološkim, biotičkim, antropogenim) predmet brojnih istraživanja. Jedna od metoda za egzaktno mjerenje korozije jest metoda standardnih vapnenačkih pločica. Počela se primjenjivati na poticaj I. Gamsa pedesetih godina 20. stoljeća (Gams, 1959). Zahvaljujući njezinoj jednostavnosti i egzaktnim podacima prihvatili su je znanstvenici diljem svijeta. Do sada je primijenjena za mjerenje korozije iznad površine, na površini, u tlu i u speleološkim objektima (Gabrovšek, 2009; Prelovšek, 2012).

Prvo mjerenje intenziteta korozije metodom vapnenačkih pločica obavio je Chevalier (1953) u speleološkom objektu, a nakon njega ih obavlja Gams (1959). Newson (1970) i Trudgill (1972) početnu su ideju nadopunili. Do 1977. metoda je pojedinačno upotrebljavana u raznim varijantama. Zahvaljujući dobrim rezultatima koje je dala, 1977. na 7. međunarodnom speleološkom kongresu u Sheffieldu (Velika Britanija) Komisija za kršku denudaciju odredila je standardni izgled, sastav i postupak upotrebe pločica (Gams, 1985). Izlaganje pločica trebalo bi trajati barem godinu dana. Na temelju razlike u masi prije i nakon izlaganja izračunavaju se razni parametri intenziteta korozije (u slučaju smanjenja mase) ili prirasta (u slučaju povećanja mase).

Najveći broj mjerenja obavljen je 1978. – 1983., kada su provedena opsežna istraživanja diljem svijeta. Gams (1981, 1985, 1987) obavljao je istraživanja na 59 lokacija, a upotrijebio je oko 1500 vapnenačkih pločica. Na svakoj lokaciji pločice su postavljene na tri mjesta: u zraku (1,5 m iznad tla), u tlu i na dodiru tla i stijene. Pločice su najviše izgubile na masi u humidnoj subtropskoj te gorskoj umjerenom klimi. Na područjima gdje prestaje vegetacijski pokrov bilježeni su manji intenziteti korozije u odnosu na područja pokrivena vegetacijom. Uočene su i razlike s obzirom na tip vegetacije, godišnje doba, iznos insolacije, konfiguraciju terena te značajke tla. Usporedba gubitka mase pločica na površini i u tlu pokazala je da je gubitak redovito veći kad su pločice ukopane u tlo. Razlike u intenzitetu korozije u različitim vrstama tla tumači različitim sastavom, strukturom i vlažnošću tla te $p\text{CO}_2$. U tlima aridnih i semiaridnih klima (u manjoj mjeri i u Sloveniji) lokalno su utvrđeni porasti mase pločica (Gams, 1985) zbog taloženja karbonatnih soli na površini pločice tijekom sušenja gornjeg sloja tla. Na sličan način u tlima nastaju pedogenetski karbonati (Monger, 2002). Gavrilović (1984a, 1984b) postavio je pločice na sedam lokacija različitih nadmorskih visina. Istraživanje je trajalo od 777 do 1173 dana, što je do tada bilo najdulje izlaganje. Zabilježio je znatno veću koroziju (od 4,4 do 7,2 puta) na lokaciji gdje su pločice bile ukopane u tlo nego na lokacijama gdje su bile izložene na površini. Usporedbom korozije pločica koje su postavljene iznad tla na lokacijama u Srbiji na većoj nadmorskoj visini i s više padalina s onima ukopanim u tlo na nižoj lokaciji s manje padalina te usporedbom rezultata koje je dobio Gams (1966, 1981) i on zaključuje da korozija više ovisi o biljnom pokrovu, konfiguraciji terena, vlažnosti tla i sadržaju CO_2 u tlu nego o količini padalina i temperaturi zraka. Gavrilović je uočio da na intenzitet korozije utječe i hrapavost pločica. Pregledom pločica pod mikroskopom uočio je jače trošenje cementa, koje objašnjava i kemijskim i mehaničkim trošenjem. Hrapavost povećava površinu izloženu trošenju, a time i intenzitet korozije.

Urushibara-Yoshino i dr. (1999) objavljuju istraživanja obavljena od 1993. do 1997. u Japanu koja su pokazala da litološke karakteristike terena nisu zanemariv čimbenik. Istovremeno rezultati Matsukura i Hirose (1999), također u Japanu, sugeriraju da je intenzitet trošenja (korozije) rezultat kako litologije tako i obilježjâ okoliša.

Za supkutanu koroziju važna su višegodišnja istraživanja koja je provodio Zambo sa suradnicima (Zambo, 1985-1986; Zambo i Ford, 1997; Zambo i dr., 2001). Prema tim istraživanjima, otapanje vapnenca u plitkim tlima pokazuje sezonske razlike. Prvi maksimum zabilježen je nakon topljenja snijega i ljeti, a sekundarni početkom zime. Kod dubljih tala situacija je kompliciranija. U vršnoj zoni profila zabilježene su i varijacije i sezonalnost, što se postupno gubi prema sredini profila. Najstabilniji uvjeti vladaju u najdubljem dijelu profila, gdje ritmične promjene više nisu stalne. Za korozijski kapacitet tla u ponikvama istraživane su varijable debljina pedološkog pokrova, nagib padina, klimatski uvjeti, temperatura tla, režim vlaženja i vlažnost tla te produkcija CO₂ u tlu. S obzirom na konstantno povećanu vlažnost pri dnu ponikve zbog usmjerene infiltracije s padina, tlo u dnu ponikve ima najviši korozijski kapacitet. Akumulacija organskih kiselina i CO₂, o kojima ovisi korozija karbonata u tlu, uglavnom je rezultat disanja korijenja u rizosferi, raspadanja organske tvari i drugih procesa raspadanja povezanih s mikroorganizmima, uz napomenu da uloga svih mikroorganizama nije jednako važna. Usporedbom korozije u tlima došlo se do spoznaje da je intenzitet korozije veći u tlima s više glina nego u rendzinama. No, s druge strane, količina procjedne vode i otopljenih karbonata u procjednoj vodi u rendzinama puno je veća. To je moguće jer rendzine na karbonatima u svom sastavu imaju više regolita, a udio CaCO₃ iznosi do 50 % (Vrbek, 2013). Pokusi su pokazali da je intenzitet korozije proporcionalan s udjelom organskih tvari u tlu, s tim da se korozijski kapacitet tla može mijenjati ovisno o mogućnosti obnove organskih sastojaka. Najjača korozija odvija se u rasponu temperature tla od 12 do 16 °C, što autori dovode u vezu s ekološkim optimumom za razvoj i aktivnosti mikroorganizama.

Plan (2005) postavio je sedamdeset vapnenačkih pločica različita sastava na jedanaest lokacija u tlo i dvije lokacije na površini u Austrijskim Alpama. Istraživao je utjecaj različitih čimbenika na koroziju: litologije i hrapavosti površine pločice, morfologije terena i vegetacijskog pokrova. Intenzitet korozije jako ovisi o litologiji, pa je korozija vapnenačkih pločica bila veća od dolomitnih. Potvrdio je Gavrilovičeva opažanja o utjecaju hrapavosti površine pločica na intenzitet korozije. Korozija pločica hrapave površine bila je veća nego na onima s poliranim površinom. Intenzitet korozije obrnuto je proporcionalan s porastom nadmorske visine (na sjevernoj padini masiva Hochschwab), što objašnjava smanjenjem pCO₂ u tlu zbog manje bioprodukcije. Potvrdio je da je u ponikvama, zbog koncentracije vlage, intenzitet korozije veći nego na ravnim površinama. Prelovšek (2009, 2012) proveo je istraživanje na 85 lokacija u speleološkim objektima dinaridskoga krša Slovenije radi mjerenja intenziteta korozije i taloženja sige. Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenima mikroerozijskim metrom. Iako je magnituda procesa jednaka, u pojedinim fazama mjerenja otkrio je znatne razlike u rezultatima (posebno na početku mjerenja), koji se mogu pripisati teškoćama u mjerenju mikroerozijskim metrom zbog sporog odvijanja korozije i malih iznosa promjena, koje je lakše zabilježiti pločicama.

Istraživanja utjecaja tla (njegova sastava, teksture, fizikalno-kemijskih svojstava i bioloških procesa) na intenzitet korozije pokazala su pozitivnu vezu. Shaw (1960)

dokazao je pokusima u laboratoriju i na terenu da temperatura tla utječe na porast korozije u tlima sastavljenim od krupnijih zrna te da je otapanje zbog nižih temperatura općenito slabije pri nižim temperaturama (zimi). Na pojačano otapanje djeluje i porast vlažnosti u tlu (od 50 do 100 %), koja je prirodno ovisna o odnosu padalina i evaporacije, s tim da se sitnije čestice karbonata u tlu uspješno otapaju i pri nižim vrijednostima vlažnosti, naročito na duži rok. Bitan je čimbenik i porast organske komponente. Uočena je i razlika u otapanju vapnenca i dolomitičnog vapnenca s obzirom na trajanje pokusa i veličinu zrna. U ukupnom iznosu vapnenac se brže otapao od dolomitičnog vapnenca. Brzina otapanja dolomitičnog vapnenca bila je proporcionalna vremenu otapanja i obrnuto proporcionalna veličini zrna. Istraživanja tekture tla mediteranskog pojasa jugoistočne Španjolske pokazuju da se tla s krupnijim česticama (> 2 mm) javljaju u sušnijim područjima, dok su tla s manjim česticama u vezi s frakcijama silta te većim sadržajem gline i organskog materijala (Boix-Fayos i dr., 2001). Za supkutanu koroziju bitno je da su krupnozrnata tla puna stabilnih mikroagregata te zbog veće poroznosti imaju veću propusnost. Tla koja se sastoje od sitnijih agregata i imaju veći udio gline imaju veću sposobnost zadržavanja vode. S obzirom na kemijsko trošenje minerala u tlu, osim već spomenutog $p\text{CO}_2$ u tlu, bitan je i $p\text{CO}_2$ u atmosferi jer njegovim porastom raste $p\text{CO}_2$ i u tlu, čime se povećava produkcija ugljične kiseline bitne za koroziju (Karberg i dr., 2005). Prema iskorištavanju (Trumbore i dr., 1996), na sadržaj ugljika u tlu jako utječe temperatura, tj. odnos između njegova unosa i produkcije u tlu.

Prva mjerenja korozije tom metodom u Hrvatskoj na šest lokacija na području Velebita obavljao je Perica 1994. – 1996. (Perica, 1998). Najveći intenzitet korozije izmjeren je na lokaciji s nekarbonatnom podlogom te na središnjim dijelovima, dok se neznatno smanjuje prema nižim, a izrazito prema vršnim dijelovima Velebita. Odnos intenziteta korozije na površini i u tlu kretao se od 1 : 2,55 (V. Paklenica) do 1 : 3,49 (Babrovača). Razliku općenito tumači biokorozijom, a manji intenzitet supkutane korozije u Paklenici manjom količinom padalina i jačom evaporacijom. Manji intenzitet supkutane korozije na većim nadmorskim visinama objašnjava fiziološkom sušnošću, kraćom biološkom aktivnošću i dugotrajnom zamrznutošću tla, a kao element spominje i debljinu tla. Ističe da su za koroziju bitne i vlažnost tla te zasićenost vode karbonatima. Pahernik (1998) objavljuje rezultate istraživanja na Velikoj Kapeli i analizira vezu između klimatskih elemenata (padalina i temperatura zraka) te intenziteta korozije. Pad intenziteta korozije zabilježen je na nadmorskim visinama od 900 do 1100 m, što povezuje sa smanjenjem biomase i smanjenjem produkcije CO_2 biokemijskim procesima. Do sličnih zaključaka došao je i Gavrilović (1986) uspoređujući rezultate iz Slovenije, Crne Gore i Srbije. Godine 2011. Krklec postavlja šezdeset pločica na deset lokacija (osam lokacija na otoku Visu, dvije lokacije na području Velikog Rujna te dvije na području Starigrada-Paklenice – naselje Šilježetarica). U istom istraživanju istovremeno je mjerena korozija mikroerozijskim metrom na trinaest lokacija, od čega jedanaest na otoku Visu. Mjerenje je trajalo godinu dana. Srednja izmjerena vrijednost korozije na otoku Visu metodom vapnenačkih pločica iznosila je $3,8725 \mu\text{m}/\text{god}$. Na području Šilježetarice ($5,5255 \mu\text{m}/\text{god}$) i Velikog Rujna vrijednosti su znatno veće ($7,1745 \mu\text{m}/\text{god}$), što je objašnjeno klimatskim razlikama.

Krklec i dr. (2013) uočili su da se disolucija ne odvija samo na površini pločice već i u mikrošuplinama u materijalu, zbog čega je površina na kojoj se odvija trošenje povećana

u odnosu na površinu koja se može izmjeriti. Još je važnije da pločice nisu homogenog sastava, nego se sastoje od materijala (zrna, matriksa i cementa) različitog potencijala otapanja te da tlo i voda ovisno o fizikalno-kemijskim uvjetima imaju različiti kapacitet otapanja (korozijski kapacitet) mineralnih tvari u stijenama (Zambo, 1985-1986; Zambo i dr., 2001). Prema Krklec i dr. (2013), otapanje je izraženije na mikritičnome kalcitnome matriksu, zbog čega dolazi do snižavanja njegove površine i nastanka mikrošupljina duž kontakata s dolomitnim zrnima, što rezultira postupnim odstranjivanjem zrna dolomita. Prema njima, smanjenje mase pločica rezultat je otapanja kalcitnog matriksa i odstranjivanja zrna dolomita.

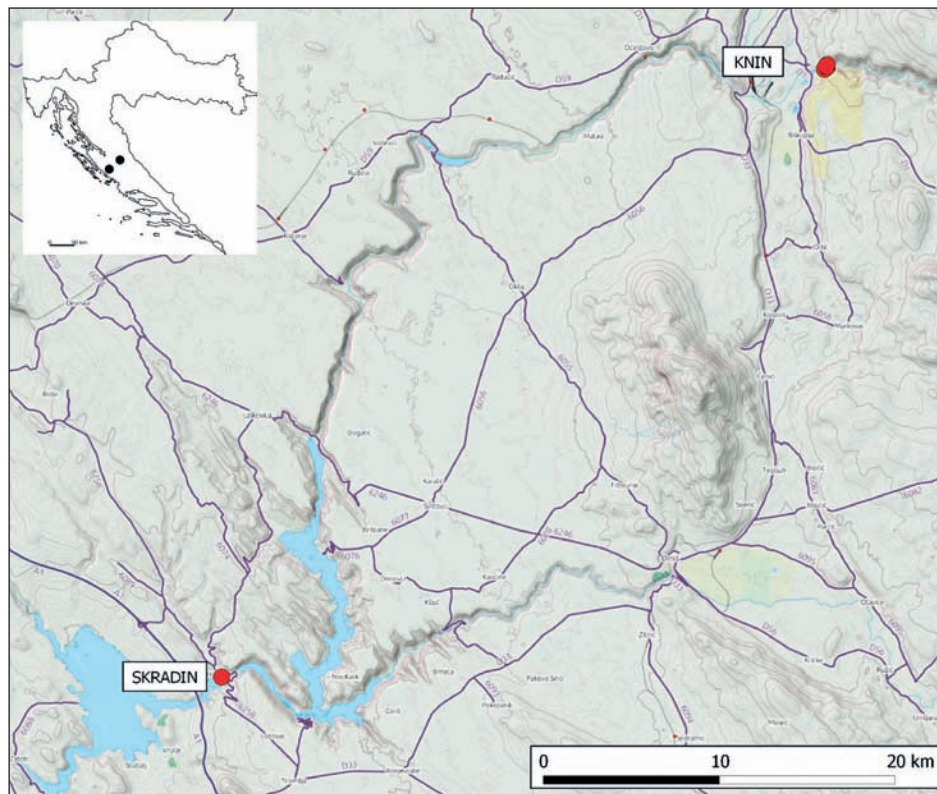
Glavne prednosti ove metode nad drugima jesu jednostavnost primjene, potencijalno velika preciznost (do $\pm 0,00005$) i točnost ($\pm 0,0002$ prosjek, maksimalna greška $\pm 0,0004$; Perica, 1998) te usporedivost rezultata. Nedostatak je nemogućnost točnog izračuna intenziteta korozije na određenom području zbog litoloških razlika između matičnih karbonatnih naslaga i sastava pločica. Valja spomenuti i nehomogenost u sastavu pločica s obzirom na strukturu zrna i mineralni sastav. No upotrebom standardnih vapnenačkih pločica dobiveni su usporedivi podaci u različitim dijelovima svijeta. Tu metodu moguće je upotrebljavati u kombinaciji s drugim metodama za mjerenje intenziteta korozije (mikroerozijski metar, hidrokemijske analize) radi dobivanja boljih rezultata. Mjerenja mikroerozijskim metrom u nas obavljali su Furlani i dr. (2009) i Krklec (2011).

U ovom su radu vapnenačke pločice upotrebljavane za mjerenje intenziteta korozije na kontaktu tla i matične stijene, tj. supkutane korozije, jer je intenzitet korozije u tlu, prema dosadašnjim istraživanjima, višestruko veći od onih na površini tla ili stijena i u zraku. Cilj istraživanja bio je analiza intenziteta korozije u ovisnosti o obilježjima tla u koje se stavljaju pločice te povezivanje dobivenih podataka s geološkim, geomorfološkim i klimatskim obilježjima (temperatura zraka i količina padalina). Istraživanje je bilo dio projekta *Geomorfološka i geoekološka istraživanja krša RH* (MZOŠ) u okviru kojeg je izrađen i diplomski rad Petković (2011).

MATERIJALI I METODE

Za istraživanje su upotrijebljene pločice rezane iz bušačke jezgre gornjokrednog vapnenca iz kamenoloma u Lipici (Gams, 1985). Jezgru je pribavio M. Prelovšek (IZRK SAZU, Postojna, Slovenija). Rezanje pločica i čišćenje obavljeno je u laboratoriju IZRK SAZU u Postojni. Rubovi pločica lagano su izbrušeni kako bi se spriječilo njihovo odlamanje. Pločice su okrugle, promjera 41,1 mm, a izmjerena masa varirala je od 18 do 24 g. Sušenje, koje je trajalo petnaest dana, označivanje i vaganje pločica na vagi AGN200 obavljani su u kontroliranim uvjetima ($T_{\text{zrak}} = 22 - 23 \text{ }^\circ\text{C}$; $u = 40 \%$) Fizičkogeografskog laboratorija Geografskog odsjeka PMF-a Sveučilišta u Zagrebu. Svaka pločica vagana je deset puta te je izračunata srednja vrijednost mase s točnošću od 0,0001 g. Radi transporta do lokacija postavljanja pakirane su u zasebne vrećice kako bi se spriječilo dodirivanje rukama i moguće oštećenje rubova zbog sudaranja pločica.

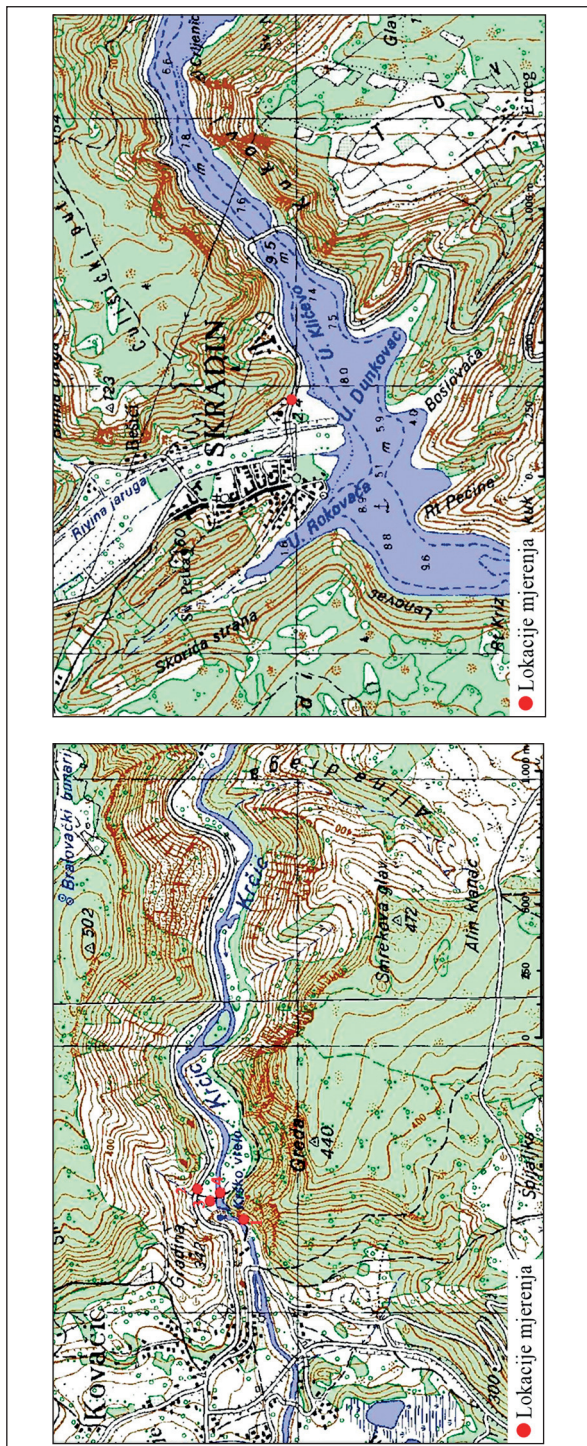
Na terenskom istraživanju 8. travnja 2009. odabrane su četiri mjerne točke na području Krčića, odnosno oko izvora rijeke Krke (sl. 1). Naknadno je 29. travnja komplet pločica postavljen u dolini Krke kod groblja u Skradinu (sl. 2). Na svaku točku postavljene su po



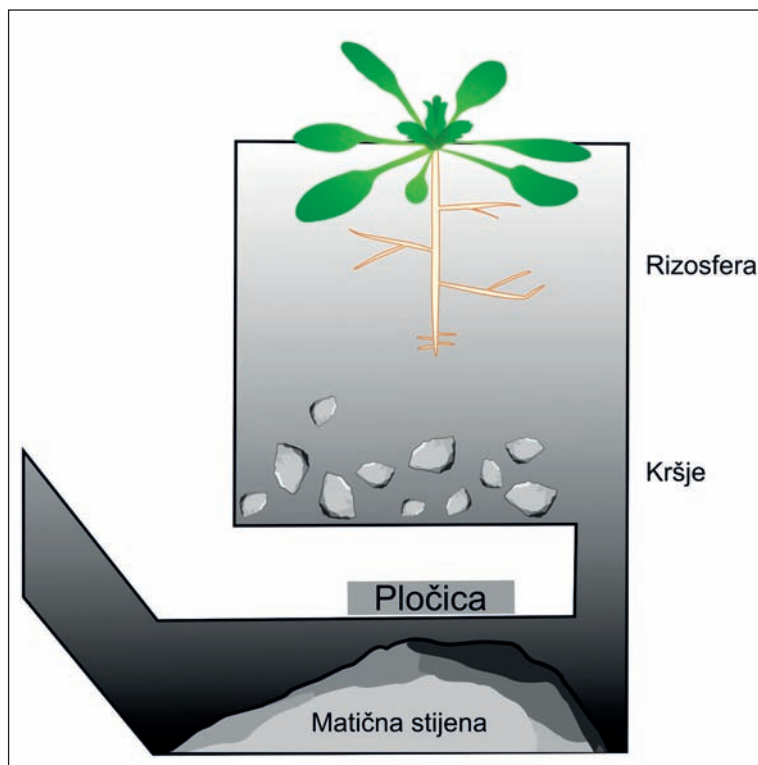
Sl. 1. Područje istraživanja s ucrtanim lokacijama mjerenja
 Fig. 1 The research area with marked locations of measurement

tri vapnenačke pločice u tlo. Pločice su ukopane bočno u profil, da se ne poremeti krovinski sloj profila i tekstura tla te da se očuva korijenski sustav bilja kroz koje se infiltrira voda s površine (sl. 3). Kako bi ih bilo lakše pronaći prilikom iskopavanja (da ne bi došlo do oštećivanja i gubitka), postavljene su prema oznakama i izrađen je nacrt lokacije. Prilikom ukopavanja od pločica do površine ukopan je i komadić tankoga plastičnog užeta, čiji je kraj ostavljen na površini i pokriven kamenom. Na pojedinim točkama ubodnim termometrom mjerena je temperatura tla. Na svakoj točki uzet je po 1 kg tla radi analize, koja je obavljena u Laboratoriju za fizikalno-kemijska ispitivanja Hrvatskoga šumarskog instituta u Jastrebarskome. Prikupljeni su podaci o lokaciji (GPS-prijamnikom), dubini (relativno, u odnosu na površinu tla), ekspoziciji lokacije/padine, obraštaju (nema/ima – bez određivanja tipa), uraslome korijenu na mjestu kopanja profila, teksturi (vizualno na terenu) i stanju s obzirom na vlagu.

Pločice na lokacijama Krčić bile su izložene 416, a na lokaciji Skradin 432 dana. U vrijeme izlaganja pronađene su sve pločice u svom originalnom položaju. Prilikom vađenja nije došlo do oštećenja. Nakon terenskih istraživanja pločice su pažljivo očišćene od



Sl. 2. Lokacije mjerenja na području Krčića i Skradina
Fig. 2. Locations of measurement in the area of Krčić and Skradina



Sl. 3. Shematski prikaz postavljanja pločice u tlo

Fig. 3 Schematic representation of placing limestone tablets in the soil

nečistoća, isprane destiliranom vodom te sušene petnaest dana u istim uvjetima kao prije prvog mjerenja. Vaganje je obavljano na isti način kao i početno mjerenje.

Za izračunavanje intenziteta korozije u radu upotrijebljena je formula:

$$R = \frac{m_1 - m_2}{P \times \rho} \times \frac{365}{t} \quad (1)$$

gdje je:

R – intenzitet korozije/prirasta ($\mu\text{m}/\text{god.}$)

m_1 – masa pločice (g) prije izlaganja

m_2 – masa pločice (g) nakon izlaganja

P – površina izloženog dijela pločice (cm^2)

ρ – gustoća pločice (g/cm^3)

t – broj dana izlaganja.

Ta formula izvedena je iz formule koju je upotrebljavao Plan (2005) u svojim istraživanjima u Austrijskim Alpama. Gustoća vapnenačkih pločica standardna je ($\rho = 2,68 \text{ g}/\text{cm}^3$). Površina izloženog dijela vapnenačke pločice izračunata je pomoću formule za ploštinu

valjka. U slučaju taloženja minerala na pločicu dolazi do porasta mase. Ako se masa pločice smanjila, riječ je o koroziji. Najveće odstupanje zabilježeno je u slučaju pločice Krka-6 jer se na njezinoj površini nakupila smolasta tvar biogenog porijekla. Taj rezultat zbog toga nije reprezentativan te nije uzet u obzir.

GEOLOŠKA I FIZIČKOGEOGRAFSKA OBILJEŽJA LOKACIJA MJERENJA

Najstarije naslage u dolini Krke donjotrijaske su starosti, a nalaze se u Kninskom polju. Karakterizira ih izmjena klastično-karbonatne komponente (pješčenjaci, lapori i vapnenaci). Oko Krčića i uzvodno javljaju se gornjotrijaski dolomiti. Donjojurske i srednjotrijaske naslage javljaju se nizvodno od Knina, a zastupljene su izmjenom vapnenaca i dolomita. Na njih se diskontinuirano nastavlja gornjokredni vapnenici i dolomiti u izmjeni, na koje se kontinuirano nastavlja vapnenici s rudistima (Mihelčić i dr., 2007). Najveći dio Sjevernodalmatinske zaravni izgrađuju tercijarne naslage. Paleogenske naslage čine jezgre sinklinala, dok u gornjem dijelu porječja, uz polja u kršu, danas predstavljaju erozijske ostatke na krednoj podlozi. Starijem dijelu paleogenskih naslaga pripadaju vapnenici i eocenski fliš. Na njima transgresivno leže Promina-naslage. Kvartarne naslage ispunjavaju dna dolinskih proširenja. Pleistocenske naslage nalazimo u dolini Butišnice i u poljima. Holocenske naslage zastupljene su u dolinskim proširenjima, koritima i na pojedinim padinama u obliku crvenice, smeđih tala, aluvijalnih i padinskih sedimenata te sedre.

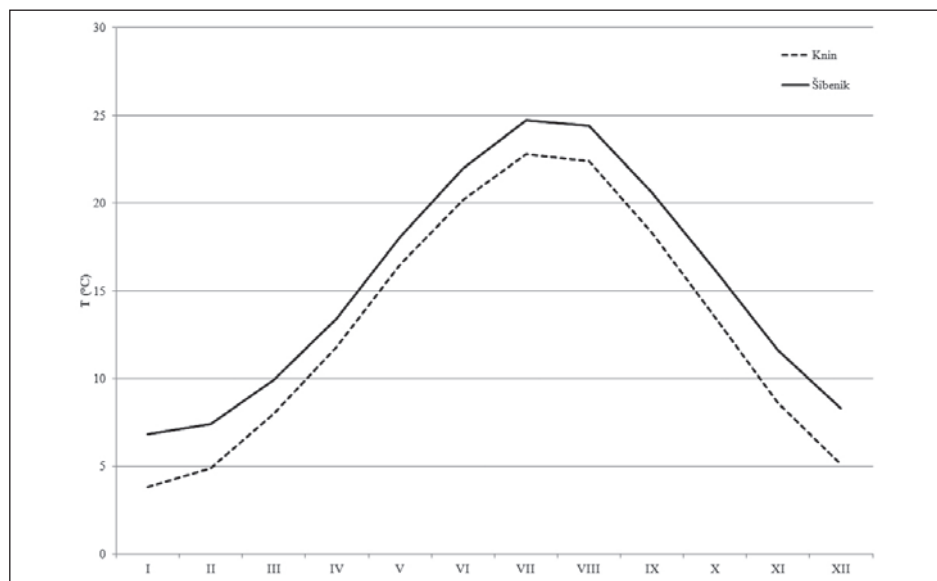
Prema navedenom, glavninu terena izgrađuju vodopropusne karbonatne naslage. Na samom izvoru Krke izbijaju donjotrijaske naslage, a nalazimo i proboje gornjopermskoga gipsa. Te naslage imaju ulogu barijera jer presijecaju podzemne tokove i omogućuju dotok vode na površinu (Ridanović, 1974/75). Na kontaktu propusnih i nepropusnih naslaga javljaju se najznačajniji izvori koji prihranjuju rijeku Krku. Topografsko porječje ima površinu od 2083 km², a hidrogeološko 2500 – 2650 km² (Ferić, 2000). Hidrogeološkim istraživanjima utvrđeno je da dio vode pritječe Krki iz zaleđa (Grahovo polje), ali i iz gornjeg porječja Zrmanje. Utvrđeno je da se u geološkoj prošlosti rijeka Zrmanja površinski ulijevala u rijeku Krku oko 4 km nizvodno od Knina, a danas se podzemno pojavljuje na izvoru Miljacka oko 15 km nizvodno od Knina (Fritz i dr., 1990).

Reljef, odnosno geomorfološka raznolikost poligenetske kompozitne doline Krke u osnovi je rezultat geomorfoloških procesa usmjerenih međudjelovanjem geološkog sastava i hidrogeoloških značajki, tektonske evolucije terena, klimatskih i hidroloških uvjeta tijekom gornjeg pleistocena i holocena te bioloških i antropogenih čimbenika. Oni se očituju u tlocrtu doline, izmjeni dolinskih proširenja, uskih probojnica i kanjonskih dijelova te dolinskih strana i dna modificiranih taloženjem i denudacijom sedrenih naslaga. Većim dijelom toka nizvodno od Knina rijeka Krka siječe geološke strukture. Proširenja paralelna pružanju geoloških struktura razvila su se u području gdje se na površini nalaze stijene koje su podložnije mehaničkom trošenju. Smatra se da su erozijski procesi bili najintenzivniji tijekom pleistocena, kada je erozija iznosila ~3,8 mm/god. (Juračić, 1987). Tadašnja rijeka oblikovala je dolinu do južne obale otoka Zlarina. Početkom holocena oblikovano je ušće koje se proteže od Šibenika do Prokljanskog jezera. Slabljenjem erozijske moći te ostvarenjem povoljnih fizičko-kemijskih i biotičkih uvjeta u kanjonu je na povoljnim mjestima došlo do osedranja. Stvaranjem sedrenih naslaga u holocenu počeli

su oblikovanje Skradinskog buka, potapanje ušća Čikole i nastanak Visovačkog jezera. Optimalni uvjeti za nastanak sedre bili su u tzv. atlantskoj fazi prije 5000 – 3200 godina (Juračić, 1987) iako sedru u dolini Krke i njezinih pritoka nalazimo i do 20 m iznad današnjega korita, što nam govori da je Krka postojala (tekla) znatno ranije. Također tragovi siparišnih breča pleistocenske starosti, većinom ispod današnjih aktivnih sipara, upućuju na starost i cikličku prirodu usijecanja doline Krke (Perica i dr., 2005).

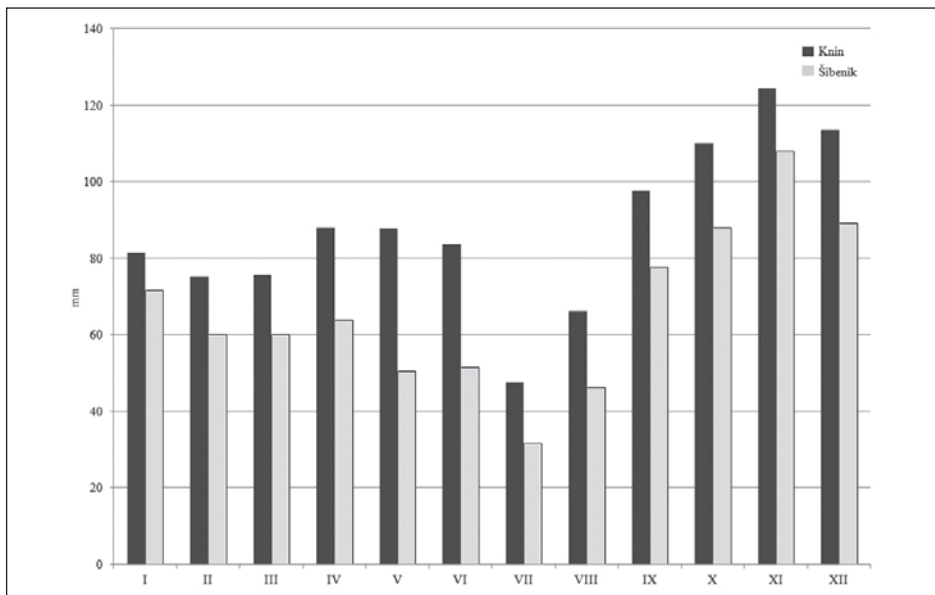
Kao što je već napomenuto u uvodu, klima prostora, uz ostale čimbenike, bitan je faktor korozije. Prema Köppenovoj klasifikaciji, primorski dio doline ima klimu Csa. Prema kopnu na nju se nadovezuje klima Cfsa (Penzar i Penzar, 1990).

Srednja godišnja temperatura zraka na području cijele doline jest 10 – 15 °C (sl. 4). Njezin se iznos s jačanjem kontinentalnosti smanjuje od ušća prema izvoru. Srednja godišnja temperatura zraka na ušću (Šibenik) jest 14,3 – 16 °C, u Drnišu 12,2 – 14 °C, a na gornjem dijelu porječja (Knin) 12 – 13,8 °C. Ledeni dani ($T_{\min} \leq -10$ °C) pojavljuju se u prosjeku svake treće godine u gornjem dijelu doline, dok se pri ušću takvi dani javljaju jednom u deset godina. Hladnih dana ($T_{\min} < 0$ °C) u gornjem dijelu ima oko pedeset godišnje, dok ih u zimskim mjesecima može biti i do pola u mjesecu. Na prostoru ušća i donjeg dijela ima ih oko sedamnaest godišnje. Topli dani ($T_{\max} \geq 25$ °C) podjednako se pojavljuju na cijelom području. Vrući dani ($T_{\max} \geq 30$ °C) puno su češći u gornjem dijelu zbog ohlađujućeg utjecaja mora pri ušću. Količina padalina povećava se od Šibenika (808,1 mm) prema Drnišu (1063,2 mm) i dalje prema Kninu (1074,1 mm; sl. 5). Studeni i prosinac imaju najviše dana s padalinama, a od listopada do prosinca padne trećina ukupne godišnje



Sl. 4. Dijagram godišnjeg hoda srednjih mjesečnih temperatura zraka u Kninu i Šibeniku 1951.-2001. (Milković i Trninić, 2007)

Fig. 4 Diagram of annual variation of mean monthly air temperature in Knin and Šibenik 1951-2001. (Milković and Trninić, 2007)



Sl. 5. Dijagram godišnjeg hoda srednjih mjesečnih količina padalina u Kninu i Šibeniku 1951.-2001. (Milković i Trninić, 2007)

Fig. 5 Diagram of annual variation of mean monthly rainfall in Knin and Šibenik 1951.-2001. (Milković i Trninić, 2007)

količine. Najmanje je padalina ljeti. Područje oko ušća tad primi oko 30 mm (Šibenik), a izvorsko područje oko 46 mm (Knin). Snijeg je rijetka pojava. U Kninu u prosjeku ima pet dana sa snježnim pokrivačem, a na prostoru kod ušća tek tri dana. U gornjem dijelu toka zrak je nešto vlažniji nego u donjem dijelu doline i oko ušća. Srednja relativna vlažnost zraka u Kninu iznosi 67 %, a u Šibeniku 57 %. U hladnom dijelu godine zrak je nešto vlažniji nego ljeti (Milković i Trninić, 2007; Zaninović, 2007).

REZULTATI I DISKUSIJA

Na lokaciji **Krčić-1** pločice su postavljene u profil smeđeg tla u obliku “džepa” smještenog unutar krupnozrnatoga klastičnog padinskog materijala (kršje i blokovi) u podnožju strme padine s vidljivim tragovima površinskog spiranja i osipanja (sl. 6). S obzirom na takav sastav tlo je jako skeletno, s malo humusa i dobro propusno (tab. 1 i 2). To je bitno jer je često izloženo direktnom vlaženju s obzirom na to da je udaljenost od Topoljskog buka svega 12,5 m. Iako površina nije obrasla vegetacijom, korijenja ima jer u neposrednoj blizini raste grmlje. Povećana vlažnost i zasjenjeni položaj u boku kanjona rezultiraju najmanjim vrijednostima temperature tla (tab. 2). Vlažnost tla bitan je modifikator jer je srednje kolebanje temperature u vlažnom tlu manje u odnosu na suho tlo, pa je i izmjena topline manja (Kaučić, 1989). Na intenzivno raspadanje stijena upućuje povišeni udio glina (tab. 3). Na lokaciji **Krčić-2** pločice su postavljene u smeđe tlo na strmoj padini građenoj od gornjotrijaskog dolomita uz makadamski put prema Krčiću (sl. 7). Zbog nagiba također su izraženi površinsko spiranje i osipanje. Ekspozicija u južnom



Sl. 6. Postavljanje pločica na lokaciji Krčić-1

Fig. 6 Setting of limestone tablets on location Krčić-1

kvadrantu utječe na povišene temperature tla. Tlo je skeletoidno i s malim udjelom gline te je zato dobro propusno (tab. 3). **Krčić-3** nalazi se na terenu gdje, sudeći po tragovima na tlu, postoji mogućnost povremenog plavljenja terena kad je povišena razina vode. U tlu je veliki udio raspadnute sedre. U teksturi prevladavaju sitni pijesak i prah s također vrlo visokim udjelom CaCO_3 . Na lokaciji **Krčić-4** pločice su ukopane u tlo nastalo raspadanjem sedre, na što upućuju veliki udio pijeska u teksturi i vrlo visoki udio CaCO_3 .



Sl. 7. Postavljanje vapnenačkih pločica na lokaciji Krčić-2

Fig. 7 Setting of limestone tablets on location Krčić-2

Lokacija **Skradin** smještena je u području građenom od senonskih vapnenaca. Pločice su postavljene u 5 cm duboku udubinu na gornjoj plohi sloja ispunjenu crvenicom. Zbog male debljine temperatura nije mjerena. Tlo je slabo skeletoidno i najbogatije humusom jer je lokacija smještena na rubu šume. U teksturi prevladavaju najfinije frakcije. Visoki udio glina upućuje na najviše uznapredovali proces trošenja.

Tab. 1. Podaci o lokacijama

Tab. 1 Data on locations

Lokacija	Dubina (cm)	Ekspozicija	Obraštaj	Korijenje	Tekstura	Skeletnost	Stanje tla
Krčić-1	20	SZ	ne	da	prah, pijesak, kršje, blokovi	jako skeletno	vlažno
Krčić-2	25	JZ	da	da	prah, pijesak, kršje	skeletoidno	suho
Krčić-3	20	J	da	da	prah, pijesak, kršje	slabo skeletoidno	suho
Krčić-4	40	SZ	da	da	prah, pijesak	slabo skeletoidno	suho
Skradin	10	JZ	ne	ne	prah	slabo skeletoidno	suho

Tab. 2. Temperatura tla u trenutku postavljanja pločica (8. travnja 2009.)

Tab. 2 Soil temperature at the time of pleasing (setting?) the limestone tablets (April 8, 2009.)

Dubina (cm)	Krčić-1	Krčić-2	Krčić-3	Krčić-4
1	9,8	20,4	24,9	21,8
10	9,2	17,9	18,4	19,4
15	9,0	12,4	13,9	14,0

Tlo je osnovni medij u kojem se u zoni epikrša odvija intenzivna supkutana korozija. Unutar pedološkog profila mogu se izdvojiti zone s obzirom na potencijal korozije (Zambo, 1985): I. zona, u kojoj prevladava čisto tlo s malo detritusa, II., prijelazna zona, gdje se miješaju tlo i komadi stijena, i III. zona, koju predstavlja matična podloga gdje se tlo nalazi u pukotinama. U sve tri zone, ovisno o fizikalno-kemijskim uvjetima, može doći do korozije ili taloženja, čime nastaju sekundarni pedogeni karbonati.

Tlo je toplinski izolator, sposobno je zadržavati vodu i tako produljiti kemijske reakcije. Zbog njih je u tlu parcijalni tlak CO_2 ($p\text{CO}_2$) višestruko veći nego u atmosferi (Prohić, 1998; Karberg i dr., 2005). Na njega utječe i temperatura tla, pa je izrazito sezonskoga karaktera. Osim CO_2 produkt intenzivne biokemijske aktivnosti kompleksne su mješavine agresivnih kiselina. Tlo u zoni korijenja (rizosferi) ima značajke koje su rezultat stalne interakcije između korijenja, mineralnih i organskih komponenti te mikroorganizama (Young, 1998; Gregory, 2006; Lian, 2011). Korijenje utječe na otpornost tla prema eroziji i na sadržaj kemijskih tvari u tlu te je stanište mikroorganizama koji utječu na biokemijske procese. Supkutana korozija koja počinje u rizosferi uključuje cijeli niz kemijskih reakcija između vapnenca i kemijskih reagensa, poput organskih kiselina nastalih aerobnim raspadanjem

organske tvari (Assaad i dr., 2004). Anorganske kiseline (ugljična, sulfatna, dušična) i soli koje su proizvod biokemijskih i anorganskih procesa trošenja tla također imaju važnu ulogu. Ugljična kiselina najvažnija je kiselina, koja dolazi iz atmosfere i/ili je proizvod rizosfere. Druge kiseline od manjeg su značenja, a mogu nastati različitim procesima: npr. sumporna kiselina najčešće je rezultat oksidacije (anorganske ili biokemijske kao rezultat aktivnosti bakterija) ili sulfida (npr. pirita) i sumporovodika. Dušična kiselina najčešće nastaje od amonijaka, koji pak nastaje raspadanjem organske tvari. Korijenje utječe na kapacitet tla za zrak i vodu, što je bitno za intenzitet korozije.

Podaci o temperaturi tla (tab. 2) odnose se na trenutačne vrijednosti, ali ovdje se navode jer upućuju na različite uvjete zbog kojih u tlu vladaju drugačiji uvjeti korozije. Ona utječe na biokemijske procese u tlu te sposobnost otapanja plinova i minerala. Temperature i temperaturne promjene u tlu ovise o dobu dana (dan/noć), raspoloživoj radijaciji, dubini tla, njegovoj teksturi, vlažnosti, boji i obraštenosti vegetacijom. U plitkom sloju u kojem je mjerenje obavljeno (do 15 cm) maksimum temperature kasni za onim na površini do tri sata. Na golim površinama te su razlike veće nego na onima obraslim vegetacijom (Penzar i Penzar, 2001). Srednja temperatura tla raste od unutrašnjosti prema obali, a to je zorno i na istraživanom području. Srednja godišnja temperatura tla na području Knina na dubini od 20 cm iznosi 13,6 °C, dok je u dalmatinskom priobalju (na temelju podataka postaje Zadar) između 15 i 17 °C (Derežić i Vučetić, 2011; Kaučić, 1989).

Obraštaj vegetacijom, osim kroz već istaknuto značenje rizosfere, utječe na izloženost površine direktnoj Sunčevoj radijaciji, vjetru i na intenzitet dugovalnog zračenja kojim se tlo hladi.

Tekstura utječe na sastav i poroznost tla, a time i na njegovu vodopropusnost. O teksturi ovisi i skeletnost, koja je određena odnosom relativnog udjela skeleta (čestica promjera > 2 mm – šljunka i kršja) i sitnice (< 2 mm – pijeska, praha i gline). U tom smislu na krškim terenima česta je vertikalna i lateralna nehomogenost, koja je, uz ostale čimbenike, bitna za supkutanu koroziju. Ona je rezultat “nečistoća” karbonatnih naslaga, posebno zrna pijeska i čestica gline, ali i donosa terigenog materijala iz drugih područja (npr. djelovanjem vjetra). Taj je pokazatelj određen na cijelom profilu, a ne samo na uzorku u koji su ukopane pločice, pa se donekle razlikuje od rezultata fizikalne analize tla, koja se odnosi samo na tlo u koje su pločice postavljene. Stanje tla određeno je prema trenutačnoj prisutnosti vode u tlu.

Tab. 3. Fizikalna analiza uzoraka tla (%)

Tab. 3 Physical analysis of soil samples (%)

LOKACIJA	Krupni pijesak	Sitni pijesak	Prah	Glina	Teksturna oznaka
	2,0 – 0,2*	0,2 – 0,02*	0,02 – 0,002*	< 0,002*	
KRČIĆ-1	22,20	40,90	16,20	20,70	pjeskovito-glinasta ilovača
KRČIĆ-2	17,50	56,20	11,50	14,80	sitno-pjeskovita ilovača
KRČIĆ-3	19,20	31,20	28,10	21,50	praškasto-glinasta ilovača
KRČIĆ-4	32,20	37,80	16,80	13,20	krupno-pjeskovita ilovača
SKRADIN	5,80	2,20	33,20	36,80	laka glina

Na svih pet lokacija izmjerene su vrijednosti pH (tab. 4) iznad 7,2 (alkalno), što je karakteristično za vlažne klime (Jenny, 1994). Prema izmjerenim vrijednostima CaCO_3 (karbonatnost tla), tla na svim lokacijama osim Skradina karbonatna su tla ($> 30\%$). Na lokaciji Skradin tlo je srednje karbonatno (10 – 30 %). Prema količini humusa, tlo na lokaciji Krčić-1 vrlo je slabo humozno tlo ($< 1\%$). Na ostatku lokacija Krčić nalaze se slabo humozna tla (1 – 3 %). Tlo s lokacije Skradin ima najveću količinu humusa i spada u jako humozna tla ($> 10\%$). Vrijednosti pH zabilježene u tlu ponikava na Velebitu na odgovarajućim dubinama slične su, u obalnom pojasu iznose od 6,3 do 7,5, a na vršnim dijelovima variraju od 6,8 do 8,0 (Ballut i Faivre, 2012).

Na različitim pločicama zabilježeni su različiti iznosi prirasta/korozije (tab. 5). Odstupanje (s) iznosi do 0,1276 $\mu\text{m/god.}$ ili relativno (V) do 53 %. Te razlike posljedica su najvjerojatnije nehomogenosti u sastavu i teksturi materijala same pločice, koje su vidljive i makroskopski.

Tab. 4. Kemijska analiza uzoraka tla
Tab. 4 Chemical analysis of soil samples

LOKACIJA	pH		CaCO_3 (%)	Humus (%)
	H_2O	1 M KCl		
KRČIĆ-1	7,62	7,62	71,02	0,75
KRČIĆ-2	7,58	7,65	93,00	2,19
KRČIĆ-3	7,81	7,83	90,47	1,81
KRČIĆ-4	7,91	7,96	97,23	1,22
SKRADIN	7,72	7,29	27,06	19,86

Na svim lokacijama na području Knina (Krčić) izmjeren je prirast, koji je primjenom ove metode prvi put zabilježen u Hrvatskoj (tab. 5). Sličan porast zabilježen je i mjerenjem na otoku Cresu (lokacija Žanja kod Lubenica), gdje su pločice postavljene u siparišni materijal/koluvijalno tlo s visokim udjelom CaCO_3 i malim udjelom organskih komponenti (Buzjak, usmeno). Vrijednosti prirasta u pravilu su manje od 1 $\mu\text{m/god.}$ Na lokacijama Krčić-1 – Krčić-4 zabilježen je prirast u iznosima (za pojedine pločice) od 0,0186 do 0,7797 $\mu\text{m/god.}$ Prirast je najvjerojatnije rezultat precipitacije CaCO_3 na površini pločica. Za to postoji nekoliko mogućih uzroka. Jedan je slaba bioprodukcija, na što upućuju vrlo slaba do slaba humoznost tla te povišeni pH. Bitno je istaknuti da kroz regulaciju $p\text{CO}_2$ na proces utječu vegetacija, temperatura, evapotranspiracija i količina padalina (odnosno vlažnost tla). Iako su lokacije obrasle, ta je obraštenost (a time i prinos organskih tvari u tlu) oskudna. Rizosfera (kao glavna sredina produkcije CO_2 u tlu) slabo je razvijena. Sljedeći je uzrok povišena alkalnost tla zbog visokog udjela CaCO_3 , koji neutralizira kiselost. Budući da je tlo bogato CaCO_3 , na pločicama je došlo do taloženja kalcita tijekom evapotranspiracije. Odnos otapanja i taloženja u tlu, prema nekim autorima (npr. Fairchild i Baker, 2012), primarno ovisi o odnosu količine padalina i evapotranspiracije (P-E). U uvjetima kada su vrijednosti P i E podjednake, ispiranje minerala ograničeno je, dolazi do otapanja, ali i taloženja u nižim dijelovima profila; javlja se snažna oksidacija, koja (ovisno o mineralnom sastavu) tlu daje crvenu boju. U vlažnim uvjetima, kada je tlo bogato vodom, dolazi

do otapanja karbonata. Upijanjem vode u rizosferi i evaporacijom smanjuje se količina slobodne vode raspoložive za otapanje. Smanjenjem $p\text{CO}_2$ počinje taloženje kalcita. Na to utječu i velika poroznost tla te neravnoteža; čim $p\text{CO}_2$ u šupljinama postane manji od $p\text{CO}_2$ u vodi, prestaje otapanje i počinje taloženje. Zbog gibanja kapilarne vode kroz tlo izazvanog evapotranspiracijom, voda iz dubljih slojeva tla obogaćena CaCO_3 može doći bliže površini, gdje zbog isušivanja tla dolazi do taloženja sekundarnih karbonata (Gams, 1985; Monger, 2002). S obzirom na visoki udio CaCO_3 u tlu na lokacijama Krčić to se realno može očekivati.

Samo na lokaciji Skradin zabilježena je korozija (tab. 5). Te su vrijednosti u odnosu na dosada izmjerene vrijednosti supkutane korozije u Hrvatskoj iznimno male. Na području Skradina zabilježena je korozija unatoč tanjem profilu tla i manjoj količini vode u tlu tijekom godine. Ako se uspoređuju podaci o fizičkim i kemijskim svojstvima profila na lokacijama Krčić i Skradin, očito je da su udio CaCO_3 u sastavu tla te humoznost i njima regulirani pH iznimno bitni čimbenici. U skladu s rezultatima dosadašnjih istraživanja tim čimbenicima treba dodati i vlažnost, pa je bilo očekivano da će na lokaciji Krčić-1 intenzitet korozije biti veći nego na ostalima.

Tab. 5. Izmjereni intenzitet prirasta i korozije
Tab. 5 The measured intensity of growth (increment?) and corrosion

LOKACIJA	NAZIV PLOČICE	INTENZITET PRIRASTA/KOROZIJE ($\mu\text{m}/\text{god.}$)	\bar{R}	s	V
KRČIĆ-1	KRKA-1	0,4703	0,6376	0,1276	20,0067
	KRKA-2	0,7797			
	KRKA-3	0,6628			
KRČIĆ-2	KRKA-4	0,5737	0,6129*	0,0393	6,38819
	KRKA-5	0,6520			
	KRKA-6	5,9937			
KRČIĆ-3	KRKA-7	0,2056	0,2257	0,0685	30,3232
	KRKA-8	0,3178			
	KRKA-9	0,1538			
KRČIĆ-4	KRKA-10	0,0186	0,070	0,037	52,9686
	KRKA-11	0,0863			
	KRKA-12	0,1046			
SKRADIN	KRKA-13	-0,0568**	-0,1753	0,08414	-47,987
	KRKA-14	-0,2436**			
	KRKA-15	-0,2256**			

* Bez Krka-6.
Without Krka-6

** Vrijednosti korozije označene su minusom.
Values of corrosion are marked with minus

Rezultati komparativnih mjerenja na otoku Visu, u Velikom Rujnu i Šilježetarici (Krklec, 2011) suprotni su od većine dosadašnjih (npr. Gams, 1981, 1985; Pahernik, 1998; Plan, 2005). Intenzitet korozije zabilježen na površini bio je veći od onog u tlu, što je objašnjeno fiziološkom sušnošću tla zbog isušivanja vjetrom i male debljine tla te oskudne vegetacije. Također zbog potencijalno manje količine vode u tlu na otoku Visu mogući su brzo zasićenje vode CaCO_3 i usporavanje ili prestanak korozije. No u tom slučaju valja očekivati taloženje sekundarnog CaCO_3 na pločicama, što nije zabilježeno. Vrijednost supkutane korozije na otoku Visu izmjerena vapnenačkim pločicama na dubini od -10 cm (kao što je slučaj na lokaciji Skradin) mjerena je na četiri točke (od ukupno osam) i prosječno iznosi $2,51978 \mu\text{m/god.}$, što je znatno veća vrijednost od onih dobivenih u ovom istraživanju. Zanimljivo je da su mjerenja na području Krčića i Visa počela na isti dan, 8. travnja 2009., zbog čega su podaci u tom smislu dobri za usporedbu.

Pahernik (1998) zabilježio je na području Velike Kapele povećanje intenziteta korozije u tlu na dubini od -10 cm s porastom nadmorske visine: od $2,69 \mu\text{m/god.}$ na 320 m nadmorske visine do $7,28 \mu\text{m/god.}$ na 1480 m, što je u korelaciji s količinom padalina. No s porastom nadmorske visine smanjuje se temperatura zraka i tla, a s njom i $p\text{CO}_2$ u tlu zbog smanjene bioprodukcije. Razlog rasta korozije s nadmorskom visinom u tlu u ovom slučaju može biti posljedica unosa organske tvari izvana. Veće vrijednosti korozije u tlu dobivene su i na Velebitu (Perica, 1998).

ZAKLJUČAK

Mjerenjem intenziteta supkutane korozije metodom standardnih vapnenačkih pločica utvrđene su razlike u intenzitetu korozije između lokacija u gornjem i donjem dijelu doline rijeke Krke. Na svim lokacijama oko Krčića kod Knina zabilježen je porast mase pločica, a jedino je na području Skradina izmjereno smanjenje mase pločica. Sve dobivene vrijednosti prirasta i korozije iznimno su male u odnosu na dosada zabilježena mjerenja. Područje Krčića obilježeno je većom količinom padalina i nižim prosječnim godišnjim temperaturama u odnosu na područje ušća gdje se nalazi lokacija Skradin. Prema teksturnim oznakama, sva tla spadaju u alkalne ilovače s visokim udjelom CaCO_3 i niskim udjelom humusa. Na temelju promjene mase pločica i broja dana izlaganja izmjereni prirast na području Krčića iznosi od $0,0186$ do $0,7797 \mu\text{m/god.}$ Na području Skradina zabilježena je korozija u iznosu od $0,0568$ do $0,2436 \mu\text{m/god.}$ Pločice su bile postavljene u tlo koje je po teksturnim oznakama laka glina, s manjim udjelom CaCO_3 i udjelom humusa do devetnaest puta većim nego na lokacijama Krčića. Budući da je profil tla bio izuzetno tanak te da su pločice postavljene na dva do četiri puta manjoj dubini u odnosu na one na lokaciji Krčić, očito je humus važnija varijabla od debljine profila. Lokacija je bogatija humusom zbog gušće vegetacije. U tlu s lokacije Skradin udio CaCO_3 manji je $2,6 - 3,6$ puta nego na lokacijama Krčić, pa za kemijske reakcije ostaje veća količina slobodne kiseline. Veći udio gline osigurava dulje zadržavanje vode, što je također vjerojatno faktor koji treba uzeti u obzir.

S obzirom na relativno mali broj uzoraka i lokacija dobiveni rezultati još ne mogu poslužiti za izvođenje dalekosežnih zaključaka. Problem je nehomogenost pločica u sastavu i teksturi, zbog čega su dobiveni različiti rezultati na različitim pločicama.

Odstupanje izraženo koeficijentom varijacije V iznosi 6,4 – 53 %. Također, vapnenac od kojeg su građene pločice ne odgovara sastavu stijena u istraživanom području. S jedne strane takvi su rezultati usporedivi sa svim lokacijama gdje se upotrebljava isti materijal, ali ne prikazuju u potpunosti stvarno stanje na terenu. Zbog toga bi uz standardizirane pločice uvijek valjalo upotrebljavati pločice napravljene od lokalne stijene. No zajedno s rezultatima prethodnih istraživanja ovi će rezultati biti upotrijebljeni u planiranju budućih istraživanja. S obzirom na značenje tla, posebno rizosfere u dinamici supkutane korozije, evidentno je da u budućnosti treba posvetiti veću pozornost pedološkim čimbenicima, i to međusobno povezanom pH, $p\text{CO}_2$, udjelu CaCO_3 i humusa te teksturi tla.

ZAHVALA

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta *Geomorfološka i geokološka istraživanja krša RH*, br. 119-1191306-1305, provedenog uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske. Na pomoći u radu i korisnim savjetima zahvaljujemo M. Prelovšku (IZRK SAZU, Postojna).

LITERATURA

- Assaad, F. A., LaMoreaux, P., Hughes, T., 2004: *Field Methods for Geologists and Hydrogeologists*, 13-14, Springer, Berlin Heidelberg.
- Ballut, C., Faivre, S., 2012: New data on the dolines of Velebit mountain: An evaluation of their sedimentary archive potential in the reconstruction of landscape evolution, *Acta Carsologica* 41/1, 59-74.
- Boix-Fayos, C., Calvo-Cases, A., Imeson, A. C., Soriano-Soto, M. D., 2001: Influence of soil properties on the aggregation of some Mediterranean soils and the use of aggregate size and stability as land degradation indicators, *Catena* 44, 47-67.
- Chevalier, P., 1953: Erosion ou corrosion? Essai de controle du mode de creusement des reseaux souterrains, *Communications, 1^{er} Congress Internationale Speleologique*, Paris, 33-39.
- Derežić, D., Vučetić, V., 2011: Tendencija povećanja srednje temperature tla u Hrvatskoj, *Hrvatski meteorološki časopis* 46, 85-96.
- Fairchild, I. J., Baker, A., 2012: *Speleothem Science*, Wiley-Blackwell, 73-104.
- Ferić, S., 2000: *Krka: vodič rijekom Krkom i Nacionalnim parkom Krka* (ur. Marguš, D.), Javna ustanova "Nacionalnog parka Krka", Šibenik.
- Fritz, F., Pavičić, A., Renić, A., 1990: Porijeklo voda u Nacionalnom parku Krka, u: *Nacionalni park Krka: Simpozij NP Krka – stanje istraženosti i problemi zaštite ekosistema: zbornik radova* (ur. Kerovec, M.), Ekološke monografije 2, Hrvatsko ekološko društvo, Zagreb, 115-126.
- Furlani, S., Cucchi, F., Forti, F., Rossi, A., 2009: Comparison between coastal and Inland Karst limestone lowering rates in the northeastern Adriatic Region (Italy and Croatia), *Geomorphology* 104, 73-81.
- Gabrovšek, F., 2009: On concepts and methods for the estimation of dissolutional denudation rates in karst areas, *Geomorphology* 106, 9-14.
- Gams, I., 1959: Pokus s ploščicami v Podpeški jami, *Naše jame* 1/2, 76-77.

- Gams, I., 1985: Mednarodne primerjalne meritve površinske korozije s pomočjo standardnih apneniških tablet, *Razprave IV. reda SAZU*, 361-388.
- Gavrilović, D., 1984: Eksperimentalna istraživanja intenziteta površinske korozije u krasu Srbije, u: *Zbornik radova sa 9. jugoslavenskog speleološkog kongresa u Karlovcu 17 – 20. X. 1984.*, Zagreb, 217-224.
- Gregory, P., 2006: *Plant roots*, Blackwell, 10-17.
- Jenny, H., 1994: *Factors of soil formation*, Dover publications, New York, 191.
- Kaučić, D., 1989: Karakteristike temperatura tla u Hrvatskoj, *Rasprave* 24, 65-71.
- Karberg, N. J., Pregitzer, K. S., King, J. S., Friend, A. L., Wood, J. R., 2005: Soil carbon dioxide partial pressure and dissolved inorganic carbonate chemistry under elevated carbon dioxide and ozone, *Oecologia* 142, 296-306.
- Krklec, K., 2011: *Korozija karbonatnih stijena i geneza reljefa na otoku Visu – korelacija s odabranim priobalnim lokalitetima*, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Geološki odsjek.
- Krklec, K., Perica, D., Marjanac, T., 2013: Analysis of “standard” (Lipica) limestone tablets and their weathering by carbonate staining and sem imaging, a case study on the Vis island, Croatia, *Acta Carsologica* 42/1, 135-142.
- Lian, B., Yuan, D., Liu, Z., 2011: Effect of microbes on karstification in karst ecosystems, *Chinese Scientific Bulletin* Vol. 56, No. 35, 3743-3747.
- Matsukura, Y., Hirose, T., 1999: Five year measurements of rock tablet weathering on a forested hillslope in a humid temperate region, *Engineering geology* 55, 69-76.
- Mihelčić, G., Kniewald, G., Mihelčić, V., Marguš, D., 2007: Geološki i geotektonski aspekti nastajanja rijeke Krke, u: *Simpozij Rijeka Krka i Nacionalni park “Krka” – prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak: zbornik radova* (ur. Marguš, D.), Javna ustanova “Nacionalni park Krka”, Šibenik, 101-109.
- Milković, J., Trinić, D., 2007: Meteorološke i hidrološke značajke sliva, u: *Simpozij Rijeka Krka i Nacionalni park “Krka” – prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak: zbornik radova* (ur. Marguš, D.), Javna ustanova “Nacionalni park Krka”, Šibenik, 79-91.
- Monger, C., 2002: Pedogenetic carbonate: links between biotic and abiotic CaCO₃, 17th *World Congress of Soil Science*, 897-1 – 897-9.
- Pahernik, M., 1998: Utjecaj klime i reljefa na intenzitet površinske korozije karbonata gorske skupine Velike Kapele, *Acta Geografica Croatica* 33, 47-57.
- Perica, D., 1998: *Geomorfologija krša Velebita*, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Geografski odsjek, 220.
- Perica, D., Orešić, D., Trajbar, S., 2005: Geomorfološka obilježja doline i porječja rijeke Krke s osvrtom na dio od Knina do Bilušića buka, *Geoadria* 10, 2, 131-156.
- Petković, A., 2011: *Mjerenje intenziteta korozije u porječju rijeke Krke metodom vapnenačkih pločica*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Geografski odsjek, Zagreb.
- Plan, L., 2005: Factors controlling carbonate dissolution rates quantified in a field test in the Austrian alps, *Geomorphology* 68, Elsevier, 201-212.
- Prelovšek, M., 2009: *Present day speleogenetic processes, factors and features in the epiphreatic zone*, doktorska disertacija. Sveučilište Nova Gorica.
- Prelovšek, M., 2012: *The Dynamics of Present-Day Speleogenetic Processes in the Stream Caves of Slovenia*, *Carsologica* 15, Karst research Institute, ZRC SAZU, Postojna, Slovenija.
- Riđanović, J., 1974/75: Hidrografske značajke južne Hrvatske, *Geološki vjesnik* 28, 97-108.
- Trudgill, T. S., 1975: Measurement of erosional weight – loss of rock tablets. British Geomorphological Research Group, *Technical Bulliten* 17, 13-19.
- Trumbore, S. E., Chadwick, O. A., Amudson, R., 1996: Rapid exchange between soil carbon and atmospheric carbon dioxide driven by temperature change, *Science, New series* 272, Issue 5260, 393-396.
- Urushibara-Yoshino, K., Miotke, F.-D., Kashima, N., 1999: Solution rate of limestone in Japan, *Physical and Chemistry of the Earth, Series A* 24 (10), 899-903.

- Vrbek, B., 2013: *Tloznanstvo*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 151.
- Young, I. M., 1998: Biophysical interactions at the root–soil interface: a review, *The Journal of Agricultural Science* 130, 01, 1-7.
- Zambo, L., 1985-1986: Impact of karst soils on limestone solution and some practical experiences, *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis, Saparatum Sectio Geographica* Tomus XX-XXI, 87-95.
- Zambo, L., Ford, D. C., 1997: Limestone dissolution processes in Beke doline, Aggtelek National Park, Hungary, *Earth Surface Processes and Landforms* 22, 531-543.
- Zambo, L., Horvath, G., Telbisz, T., 2001: Investigations of microbial origin of karst corrosion of soils depending on different temperatures, *Chinese Science Bulletin* 46, Supp., 28-32.
- Zaninović, K., 2007: Klima i bioklima Nacionalnog parka Krka, u: *Simpozij Rijeka Krka i Nacionalni park "Krka" – prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak: zbornik radova* (ur. Marguš, D.), Javna ustanova "Nacionalni park Krka", Šibenik, 67-77.

SUMMARY

The Intensity of Increment and of Subcutaneous Karst Corrosion in the Krka River Valley (Croatia)

Nenad Buzjak, Antonia Petković, Sanja Faivre

In the Krka river valley the corrosion intensity was measured using the method of standard limestone tablets. Tablets were set on five locations near Knin (Krčić) and Skradin. On each location three tablets were used. Only the subcutaneous corrosion was measured, as according to the previous research, the corrosion intensity in soil is multiply higher than the one on the soil or rock, or in the air. The geological, geomorphological, pedological and climatological parameters (temperature and precipitation) have been also analysed.

In order to perform the physico-chemical analysis the soil in which the tablets were placed was sampled. By measuring the intensity of subcutaneous corrosion using standard limestone tablets differences in the intensity of corrosion between localities in the upper and lower part of the valley of the river Krka were obtained. At all locations around Krčić, near Knin, an increase of limestone tablets mass was obtained. Only in the area of Skradin the reduction of mass was measured. All obtained values whether we deal with the increment or corrosion are very small in comparison to previously recorded measurements (results). The Krčić area is characterized by higher rainfall and lower average of annual temperatures in relation to the area of the estuary at the location of Skradin. According to the texture all soils are alkaline clay with a high proportion of CaCO_3 and low percentage of humus. Based on the change in tablets weight and the number of days of exposure measured growth in the area of Krčić is 0.0186 to 0.7797 $\mu\text{m}/\text{year}$. In the area of Skradin corrosion was obtained at the amount of 0.0568 to 0.2436 $\mu\text{m}/\text{year}$. The tablets were placed in the soil of light clay texture with a smaller proportion of CaCO_3 and with up to 19 times higher proportion of humus than in the Krčić area. Due to the very thin profile of soil the tablets were placed in the 2-4 times smaller depth compared to those at the site Krčić. Obviously humus is a more important variable than the profile thickness. The site is rich in humus due to the denser vegetation. The soil

from the site Skradin has 2.6 to 3.6 times lower proportion of CaCO_3 than in localities Krčić and consequently a greater amount of free acid remains for chemical reactions. Higher proportion of clay provides longer retention of water which is probably also a factor to be taken into account.

Given the relatively small number of samples and locations of measurement results provide now only partial conclusions. The problem is the lack of homogeneity in composition and texture, of limestone tablets what influence on different results obtained on different tablets. Deviation expressed by the coefficient of variation V is 6.4 to 53 %.

Also limestone of which the tablets are created of does not match the composition of the rocks in the study area. On one hand, these results are comparable with all the locations where the tablets of the same material are used, but do not show completely the real situation in the field. Therefore, with standardized tablets, the tablets made from local rocks should be used. However, together with the results of previous studies these results will be used in planning future research. Given the importance of soil, especially rhizosphere in dynamics of subcutaneous corrosion, it is evident that more attention should be given to the factors of soil that is to the interconnected pH, $p\text{CO}_2$ the proportion of CaCO_3 , organic matter content, and soil texture in the future.

Primljeno (Received): 12-03-2013

Prihvaćeno (Accepted): 14-12-2013

Nenad Buzjak,

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geografski odsjek
Zavod za fizičku geografiju
Marulićev trg 19/II, 10000 Zagreb
nbuzjak@geog.pmf.hr

Antonia Petković,

Iznad lokve II 35, Šibenik

Sanja Faivre,

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geografski odsjek
Zavod za fizičku geografiju
Marulićev trg 19/II, 10000 Zagreb
sfaivre@geog.pmf.hr

