

Geokemijske značajke sedimenata područja Novigradskog mora

Fiket, Željka

Doctoral thesis / Disertacija

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:938539>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Željka Fiket

GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE SEDIMENATA PODRUČJA NOVIGRADSKOG MORA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Željka Fiket

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS OF THE NOVIGRAD SEA AREA

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Željka Fiket

GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE SEDIMENATA PODRUČJA NOVIGRADSKOG MORA

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Goran Kniewald

Zagreb, 2014.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Željka Fiket

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS OF THE NOVIGRAD SEA AREA

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Goran Kniewald

Zagreb, 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

GEOKEMIJSKE ZNAČAJKE SEDIMENATA PODRUČJA NOVIGRADSKOG MORA

ŽELJKA FIKET

Rad je izrađen: Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Zagreb

Sažetak: Novigradsko more uvučeni je zaljev Jadranskog mora u čijem se sjeveroistočnom dijelu ulijeva rijeka Zrmanja tvoreći visokostratificirani estuarij.

Istraživanje geokemijskih, sedimentoloških i mineraloških značajki sedimenata šireg područja Novigradskog mora provedeno je u svrhu određivanje podrijetla materijala, uvjeta taloženja te prirodnih i antropogenih faktora utjecaja na sedimentaciju u Novigradskom moru.

Rezultati istraživanja pokazali su da je sastav recentnih sedimenata Novigradskog akvatorija određen prvenstveno prirodnim čimbenicima, iako sporadično nalazimo i utjecaj antropogenog djelovanja. Sastav istraživanih recentnih sedimenata, osim geološkom podlogom, hidrodinamskim uvjetima i biogenom produkcijom, uvjetovan je i fizikalno-kemijskim procesima koji reguliraju donos otopljene i partikulatne faze rijekama Zrmanjom i Karišnicom te koagulacijom donešenog koloidnog materijala duž gradijenta saliniteta. Materijal donešen rijekom Zrmanjom dijelom se taloži na ušća rijeke u Novigradsko more dok se neistaloženi materijal u suspenziji odnosi dalje i taloži u dubljim dijelovima bazena. Reoksidacija metalnih oksida na granici voda-sediment čini sedimente Novigradskog mora mjestom odlaganja metala. Zatvorenost bazena i ograničena izmjena vode s Novigradskim morem uvjetuje u Karinskom moru pojavu suboksičnih uvjeta. Većina materijala donešena rijekama Zrmanjom i Karišnicom zadržava se na području Novigradskog i Karinskog mora. Sastav sedimenata rijeke Zrmanje upućuje na utjecaj tvornice Jadral i prijenos materijala iz njezine neposredne blizine u vodeni sustav rijeke Zrmanje vjetrom. Sastav površinskih i pridnenih voda istraživanog područja odražava geološku i hidrogeološku podlogu, dok je raspodjela u vodenom stupcu uvjetovana salinitetom i remobilizacijom elemenata iz sedimenata u vodeni stupac.

Ključne riječi: elementi u tragovima, geokemijske značajke, Karinsko more, Novigradsko more, rijeka Zrmanja, sedimentacija;

Rad sadrži: 309 stranica, 105 slika, 25 tablica, 176 literaturna navoda i 64 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu

Mentor: prof. dr. sc. Goran Kniewald

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Mladen Juračić, prof. dr. sc. Vladimir Bermanec, dr. sc. Delko Barišić

Rad prihvaćen: 17.01.2014.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Doctoral Thesis

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENTS OF THE NOVIGRAD SEA AREA

ŽELJKA FIKET

Thesis completed in: Ruđer Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Zagreb

Abstract: Novigrad Sea is a small bay of the Adriatic Sea in which northeastern part Zrmanja River discharges and forms highly stratified estuary.

Investigation of geochemical, sedimentological and mineralogical characteristics of sediments of wider area of the Novigrad Sea was conducted in order to determine the origin of the material, the deposition conditions as well as natural and anthropogenic factors of influences on sedimentation in the Novigrad Sea.

The results showed that the composition of the Novigrad Sea sediments is primarily determined by natural factors, although sporadically we find the impact of anthropogenic activities. Composition of the investigated sediments is influenced by geological background, hydrodynamic conditions, biogenic production as well as the physico-chemical processes that govern the yield of dissolved and particulate phases of the Zrmanja River and Karišnica River and coagulation of colloidal materials along the salinity gradient. Material brought by Zrmanja River partly deposits on the mouth of the river in the Novigrad Sea while the material in suspension deposits in the deeper parts of the basin. Reoxidation of metal oxides at the water-surface interface makes Novigrad Sea sediments place of trace element disposal. Most of the material brought by River Zrmanja and River Karišnica deposits within the Novigrad Sea and the Karin Sea area. The composition of the Zrmanja River sediments indicates the impact of the ex-alumina factory Jadral and transfer by wind of the material from its immediate proximity to the water system of the Zrmanja River. The composition of surface and bottom water of the Novigrad Sea area reflects the geological and hydrogeological background, while the distribution of trace elements in the water column is determined by salinity and remobilization of elements from the sediment into the water column.

Keywords: geochemical characteristics, Karin Sea, Novigrad Sea, sedimentation, trace elements, Zrmanja River;

Thesis contains: 309 pages, 105 figures, 25 tables, 176 references and 64 annexes

Original in: Croatian

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb

Supervisor: prof. dr. sc. Goran Kniewald

Reviewers: prof. dr. sc. Mladen Juračić, prof. dr. sc. Vladimir Bermanec, dr. sc. Delko Barišić

Thesis accepted: 17.01.2014.

Zahvala

Zahvaljujem se

... prof. dr. sc. Goranu Kniewaldu na prilici za izradu doktorske disertacije, predloženoj temi, pomoći pri organizaciji i uzorkovanju, podršci i samostalnosti te korisnim savjetima ne samo tijekom izrade ovog rada, već tijekom svih 11 godina suradnje,

... dr. sc. Delku Barišiću na idejama pri razradi teme, pomoći pri terenskom uzorkovanju, analizama radionuklida, čitanju rada i korisnim razgovorima,

... prof. dr. sc. Vladimiru Bermanecu na doprinosu temi, terenskom uzorkovanju, obradi rezultata, čitanju rada te korisnim savjetima i idejama,

... dr. sc. Nevenki Mikac na svemu što me naučila o „elementima“ i „ICP-MS-u“, na pomoći pri planiranju i izvedbi terenskog i laboratorijskog rada, korisnim raspravama i sugestijama tijekom cijelog razdoblja izrade disertacije, detaljnom čitanju rada te komentarima koji su znatno poboljšali njegovu kvalitetu,

... dr. sc. Ivanu Sondiju na pomoći pri terenskom uzorkovanju sedimentnih jezgri,

... Srećku Karašiću na pomoći pri uzorkovanju i rezanju sedimentnih jezgri,

... dr. sc. Nedi Vdovič na pomoći s granulometrijskim analizama,

... dr. sc. Danijeli Bogner (IOR, Split) na razgradnji uzoraka,

... dr. sc. Sonji Kozar na pomoći pri razgradnji uzoraka,

... dr. sc. Ireni Tokić i Maji Ivanić na pomoći pri analizama udjela karbonata i udjela organske tvari u uzorcima,

... Jeleni Dautović na analizama ukupnog organskog ugljika u uzorcima,

... dr. sc. Željki Žigovečki Gobac na velikom trudu pri snimanju mineralnih faza,

... Tomislavu na „fluxevima“ i čitanju brojnih verzija rada u nastajanju,

... dr. sc. Kristini Pikelj na korisnim razgovorima i spremnosti za pomoć i suradnju,

... dr. sc. Marini Mlakar na podršci, čitanju rada i korisnim savjetima,

... prof. dr. sc. Mladenu Juračiću na detaljnom čitanju rada i korisnim komentarima i sugestijama pri izradi konačne verzije disertacije,

... Hrvatskom povjerenstvu za UNESCO i L'Oreal ADRIA na stipendiji programa "Za žene u znanosti" 2013.

... Državnom hidrometeorološkom zavodu na ustupljenim hidrološkim i meteorološkim podacima.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Dosadašnja istraživanja šireg područja Novigradskog mora.....	5
2.2. Elementi u tragovima i glavni elementi	5
2.3. Elementi rijetkih zemalja	6
2.4. Porne vode sedimenata	10
2.5. Radionuklidi	12
2.6. Minerali glina u sedimentima	14
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	16
3.1. Geografski položaj šireg istraživnog područja	17
3.1.1. Estuarij rijeke Zrmanje.....	17
3.1.2. Tvornica glinice Jadral.....	20
3.2. Geološke značajke istraživnog područja	21
3.2.1. Geomorfološki položaj.....	21
3.2.2. Geološka građa.....	23
3.2.3. Tektonska struktura	24
4. MATERIJALI I METODE	26
4.1. Terenski rad	27
4.2. Laboratorijski rad	35
4.2.1. Materijali	35
4.2.1.1. Kemikalije	35
4.2.1.2. Certificirani referentni materijali	36
4.2.2. Instrumenti	36
4.2.2.1. Terenska oprema.....	36
4.2.2.2. Laboratorijska oprema	36
4.2.3. Metode	37
4.2.3.1. Priprema uzoraka	37
4.2.3.2. Fizikalno-kemijski parametri	38

4.2.3.3. Sedimentološke analize	39
4.2.3.3.1. Granulometrijska analiza.....	39
4.2.3.4. Mineraloške analize	40
4.2.3.4.1. Fazna analiza ukupnih uzoraka	40
4.2.3.4.2. Razrada metode za određivanje minerala glina u karbonatnim sedimentima	40
4.2.3.4.3. Fazna analiza nekarbonatnog dijela uzoraka.....	41
4.2.3.4.4. Određivanje masenog udjela karbonata u sedimentima.....	41
4.2.3.5. Kemijske analize	42
4.2.3.5.1. Određivanje masenog udjela organske tvari i ukupnog organskog ugljika.....	42
4.2.3.5.2. Radiometrijska analiza.....	43
4.2.3.5.3. Određivanje koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata	44
4.2.3.5.4. Optimiziranje metode za određivanje elemenata rijetkih zemalja u čvrstim uzorcima	45
4.2.3.5.4.1. Razrada metode raščinjavanja uzoraka	46
4.2.3.5.4.2. Validacija metode.....	47
4.2.3.6. Statistička obrada podataka	49
 5. REZULTATI	50
5.1. Granulometrijske značajke sedimenata i tala	51
5.1.1. Granulometrijske značajke sedimenata	51
5.1.2. Granulometrijske značajke tala	57
5.2. Mineraloške značajke sedimenata i tala.....	60
5.2.1. Maseni udio karbonata u sedimentima.....	60
5.2.2. Mineralni sastav sedimenata i tala.....	62
5.2.2.1. Mineralni sastav ukupnih uzoraka.....	62
5.2.2.2. Sastav minerala glina	68
5.3. Udio i raspodjela organske tvari u sedimentima i tlima	71
5.4. Geokemijske značajke površinskih i pridnenih voda	73
5.4.1. Salinitet.....	73
5.4.2. Srednje godišnje količine oborina	73
5.4.3. Elementi u tragovima u površinskim i pridnenim vodama	75

5.5. <i>Geokemijske značajke sedimenata i tala</i>	82
5.5.1. <i>Raspodjela Eh i pH u sedimentima</i>	82
5.5.2. <i>Masene aktivnosti radionuklida u sedimentima</i>	83
5.5.3. <i>Elementi u tragovima u površnim vodama sedimenata</i>	88
5.5.4. <i>Elementi u tragovima i glavni elementi u sedimentima i tlima</i>	94
5.5.5. <i>Elementi rijetkih zemalja</i>	120
5.5.5.1. <i>Razrada metode za određivanje elemenata rijetkih zemalja u čvrstim uzorcima</i>	120
5.5.5.2. <i>Elementi rijetkih zemalja u sedimentima i tlima</i>	126
6. <i>RASPRAVA</i>	138
6.1. <i>Sedimentacija na području Novigradskog akvatorija</i>	139
6.2. <i>Mineralni sastav sedimenata i tala</i>	141
6.3. <i>Organska tvar u sedimentima i tlima</i>	142
6.4. <i>Elementi u tragovima u površinskim i pridnenim vodama</i>	143
6.5. <i>Geokemijski sastav sedimenata i tala istraživanog područja</i>	146
6.5.1. <i>Raspodjela radionuklida u sedimentnim jezgrama</i>	146
6.5.2. <i>Elementi u tragovima u površnim vodama sedimenata</i>	150
6.5.3. <i>Elementi u tragovima i glavni elementi u sedimentima i tlima</i>	151
6.5.4. <i>Elementi rijetkih zemalja u sedimentima i tlima</i>	164
6.5.5. <i>Procjena opterećenja sedimenata anorganskim zagađivačima</i>	168
6.5.6. <i>Porijeklo sedimenata šireg područja Novigradskog mora</i>	171
6.5.7. <i>Čimbenici promjena u sastavu sedimentnih jezgri po dubini</i>	192
7. <i>ZAKLJUČAK</i>	200
8. <i>LITERATURNI IZVORI</i>	203
9. <i>ŽIVOTOPIS</i>	220
10. <i>DODATAK</i>	226

1. UVOD

1. UVOD

Novigradsko more uvučeni je zaljev smješten u središnjem dijelu istočne obale Jadranskog mora. U sjeveroistočnom dijelu Novigradskog mora utječe rijeka Zrmanja tvoreći visokostratificirani estuarij. Područja estuarija predstavljaju jedinstvene prirodne vodene sustave u kojima procesi sedimentacije ovise o geološkim i hidrogeološkim karakteristikama slivnog područja, a procesi u samom vodenom stupcu su uvjetovani geokemijskim promjenama nastalim miješanjem riječne i morske vode. Upravo stoga estuariji se ponašaju kao klopka za brojna zagađivala povezana s antropogenom aktivnošću duž obala i u zaleđu.

Na desnoj obali rijeke Zrmanje, oko 8 km uzvodno od ušća Zrmanje u Novigradsko more, nalazi se bivša tvornica glinice Jadral. Iako je tvornica Jadral prestala s radom prije više od tri desetljeća, utjecaj rada tvornice, zaostalih sirovina i otpada na okoliš vidljiv je na nekoliko stotina metara od same lokacije tvornice, gdje su vjetrom i kišom raznošeni aerosoli i čestice stvorili opustošen krajolik bez vegetacije. Zbog postojećih meteoroloških uvjeta koji vladaju na istraživanom području, pretpostavlja se da se dio čestica površinskog materijala kišom i vjetrom prenosi prema obali, obuhvaćajući i šire područje Novigradskog mora.

Geokemijska karakterizacija recentnih sedimentacijskih sustava daje informacije o raspodjeli specifičnih elemenata odnosno grupa elemenata na temelju koje je moguće odrediti mehanizme njihove raspodjele te procijeniti razinu antropogenog utjecaja na istraživani sustav. Sedimentološke i mineraloške analize daju podatke o izvorima materijala, procesima transporta i taloženja.

Kako sedimenti predstavljaju prihvatnu sredinu za brojne prirodne i antropogene elemente, određivanje geokemijskih, sedimentoloških i mineraloških značajki njihovih vertikalnih profila dodaje vremensku komponentu istraživanju i omogućuje uvid u promjene u okolišu u određenom vremenskom razdoblju.

Predmet istraživanja su sedimenti te površinske i pridnene vode Novigradskog i Karinskog mora, rijeke Zrmanje i priobalno more Velebitskog kanala, okolna tla i izvorišne stijene. Mjesta uzorkovanja odabrana su na temelju batimetrijskih i hidrogeoloških karakteristika istraživanog terena kako bi se što bolje definirali prirodni i antropogeni faktori utjecaja na geokemijske i sedimentacijske procese na širem području Novigradskog mora.

Cilj i svrha rada:

Cilj ovog istraživanja je detaljno upoznavanje geokemijskih, sedimentoloških i mineraloških značajki sedimenata šireg područja Novigradskog mora.

Svrha istraživanja je odrediti podrijetlo materijala, uvjete taloženja te prirodne i antropogene faktore utjecaja na sedimentaciju šireg područja Novigradskog mora.

Hipoteza je da se korištenjem raspodjele elemenata rijetkih zemalja (ERZ) u sedimentu, uz pretpostavku da izvor zagađenja sadrži uzorak ERZ koji je različit od prirodnog, može utvrditi doseg i intenzitet zagađenja. Na temelju raspodjele ERZ u recentnim sedimentima šireg područja Novigradskog mora i rezultata ostalih provedenih analiza pokušat će se procijeniti utjecaj napuštene tvornice glinice Jadral na istraživano područje.

2. LITERATURNI PREGLED

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Dosadašnja istraživanja šireg područja Novigradskog mora

Do sada nisu provedena opsežnija istraživanja geokemijskih, mineraloških i sedimentoloških karakteristika šireg područja Novigradskog mora. Dosadašnja istraživanja u najvećem dijelu obuhvaćaju istraživanja njegovih hidroloških (Olujić i sur., 2007) i bioloških karakteristika (Caput i sur., 2005; Caput-Mihalić i sur., 2008), s posebnim naglaskom na distribuciju i ekologiju fitoplanktonskih zajednica (Burić i sur., 1999; Burić i sur., 2007; Burić i sur., 2008; Viličić i sur., 2001; Viličić, 2003; Viličić i sur., 2008) i zajednica riba (Matić-Skoko i sur., 2007; Sinovčić i Zorica, 2006). Na temelju prevladavajućih marinskih vrsta fitoplanktona Novigradsko more svrstano je u najvišu kategoriju prirodno eutrofičkih područja u istočnom Jadranu (Viličić, 1989; Burić i sur., 2005), s blagim antropogenim utjecajem (Viličić i sur., 2001). Podatke o hidrogeološkim i geološkim karakteristikama šireg područja Novigradskog mora nalazimo samo sporadično u literaturi. Prema radu Štambuk-Giljanović (2003) vode slivnog područja Zrmanje svojim značajkama predstavljaju tipične kalcijsko-bikarbonatne krške vode. Pavlović i sur. (2002) određivali su značajke sedrenih naslaga rijeke Zrmanje. Prema Pikelj (2010) udio karbonata u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora niži je od prosjeka dobivenog za sedimente dna istočne strane Jadranskog mora, pri čemu je povišen udio muljevite frakcije protumačen kao posljedica mirnog taložnog okoliša, odnosno nemogućnosti odnošenja materijala iz sustava.

2.2. Elementi u tragovima i glavni elementi

Elementi u tragovima predstavljaju važnu komponentu svakog prirodnog vodenog sustava i sudjeluju u brojnim biogeokemijskim procesima. S obzirom na porijeklo, elementi u tragovima u prirodnim vodenim okolišima mogu biti prirodnog ili antropogenog porijekla. Procesi trošenja stijena i erozije tala glavni su njihov prirodni izvor u okolišu. Raspon prirodnih koncentracija ovisan je stoga primarno o geološkoj podlozi, a time i karakteristika svakog promatranog sustava. Nažalost, današnji okoliš opterećen je i brojnim izvorima elemenata (nadalje metala) nastalih kao posljedica ljudskog djelovanja. Ukoliko je antropogeni unos nekog metala u sustav veći od prirodnog, dolazi do poremećaja biogeokemijskog ciklusa u kojem sudjeluje, što za posljedicu može imati njegovu prekomjernu akumulaciju u bioti i posredno čovjeku.

Područja estuarija predstavljaju jedinstvene vodene sustave, prvenstveno zbog izraženog gradijenta mnogih parametara, saliniteta, temperature, pH, redoks potencijala te sastava čestica. Zbog geokemijskih procesa uvjetovanih miješanjem riječne i morske vode estuariji se ponašaju kao klopka za brojna zagađivala povezana s antropogenom aktivnošću. Upravo je zato raspodjela metala u vodama i sedimentima estuarija te biogeokemijski ciklusi u kojima sudjeluju predmet brojnih istraživanja. Do sada na području Novigradskog akvatorija nije provedeno sustavno istraživanje geokemijskih karakteristika voda i sedimenata, iako su se brojni autori bavili određivanjem koncentracija metala na području Jadranskog mora (Martinčić i sur., 1989; Dolenec i sur., 1998; Mikac i sur., 1996; Mikac i sur., 2007; Cukrov i sur., 2008; Cuculić i sur., 2009). Posljednjih 30-tak godina intenzivno se provode istraživanja na području rijeke Krke i njezinog estuarija. Brojni radovi koji su objavljeni obuhvaćaju istraživanja udjela metala u vodama, sedimentima i bioti (Prohić i Kniewald, 1987; Prohić i Juračić, 1989; Šurića i Branica, 1995; Mikac i sur., 1996; Cukrov, 2006, Mikac i sur., 2007; Cukrov i sur., 2008, Cukrov i sur., 2014).

Iako se sedimenti smatraju odlagalištima metala koji uđu u sustav, brojnim procesima isti mogu biti vraćeni u vodeni stupac, npr. resuspenzijom sedimenta, bioturbacijom ili difuzijom iz sedimenta, utječući na biotu i posredno, čovjeka. Vrlo je važno pratiti stanje zagađenja prirodnih vodenih sustava i po potrebi poduzeti mjere zaštite kako bi se spriječio prekomjerni unos metala u okoliš, posebice onih toksičnih.

2.3. Elementi rijetkih zemalja

U ovom istraživanju posebna pažnja posvećena je skupini elemenata rijetkih zemalja. Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) definirala je elemente rijetkih zemalja (ERZ) kao skupinu od sedamnaest kemijskih elemenata u periodnom sustavu, koju čine petnaest lantanoida (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) te skandij (Sc) i itrij (Y). Ovi elementi tvore koherentnu skupinu elemenata u tragovima čija se kemijska svojstva mijenjaju sustavno kroz seriju (Henderson, 1984). Spadaju u skupinu litofilnih elemenata i u okolišu ih nalazimo dominantno u oksidacijskom stanju $3+$, uz iznimku Ce (Ce^{4+}) i Eu (Eu^{2+}) čija oksidacijska stanja ovise o Eh uvjetima okoliša. Sličan ionski radijus i valentno stanje olakšava njihove međusobne zamjene u kristalnoj rešetci što uvjetuje njihovu široku rasprostranjenost, kako u stijenama, tako i unutar pojedinih minerala. Najčešća podjela elemenata rijetkih zemalja je na lake (LERZ) i teške elemente rijetkih zemalja (TERZ). Definicija LERZ i TERZ temeljena je

na njihovoj elektronskoj konfiguraciji. U lake ERZ spadaju elementi od lantana (La) do gadolinija (Gd), a u teške ERZ spadaju itrij (Y) i elementi od terbija (Tb) do lutecija (Lu). Teški ERZ razlikuju se od prvih osam po tome što imaju jedan ili više sparenih elektrona u vanjskoj ljusci, dok ih LERZ nemaju. Itrij je uključen u TERZ skupinu jer ima sličan ionski radijus i slična kemijska svojstva kao elementi od Tb do Lu. Iako pokazuje sličnosti s elementima grupe rijetkih zemalja, skandij međutim, nije uključen niti u jednu navedenu grupu.

Unatoč koherentnom karakteru grupe ERZ, sedimentacijski procesi i procesi trošenja, kao i promjene u redoks uvjetima mogu utjecati na njihovu pokretljivost i frakcionaciju (Rolinson, 1993). Upravo osjetljivost na promjene u uvjetima okoliša uvjetuje njihovu široku primjenjivost kod praćenja geokemijskih procesa u različitim taložnim sredinama (Goldstein i Jacobsen, 1988; Elderfield i sur., 1990; Sholkovitz, 1995; Johannesson i sur., 1996; Van Middlesworth i Wood, 1998; Zhang i sur., 1998, Johannesson i Zhou, 1999; Leybourne i sur., 2000; Nozaki i sur., 2000; Haley i sur., 2004). Nastale razlike u sadržaju ERZ upućuju nas na određene promjene u okolišu i omogućavaju nam razumijevanje brojnih geokemijskih procesa u prirodnim vodenim sustavima. Promjene se mogu uočavati u zastupljenosti pojedinih elemenata unutar grupe, na cjelokupnom uzroku raspodjele ili samo nekim njegovim dijelovima. Mnoga istraživanja potvrdila su manju mobilnost LERZ u odnosu na TERZ u uvjetima trošenja, uslijed njihovog jačeg vezanja na čestice (Vlasov, 1966; Rollinson, 1993). Primijećene su i razlike u ponašanju ERZ između pojedinih frakcija. Tako u vodenom mediju ERZ mogu imati različit uzorak u otopljenoj fazi, obogaćenoj teškim ERZ, koloidnoj fazi koja ima distribuciju vrlo sličnu šejlu te partikulatnoj fazi obogaćenoj lakim ERZ (Goldstein i Jacobsen, 1988; Elderfield i sur., 1990).

Smatra se da koncentracije ERZ u hondritnim meteoritima predstavljaju originalne i nefrakcionirane koncentracije, kao i srednje koncentracije ERZ u sjevernoameričkom šejlu (NASC - *North American Shale Composite*, Gromet i sur., 1984). Normalizacijom uzorka raspodjele ERZ na referentni standard, kao što je hondrit ili prosječan šejl (Gromet i sur., 1984) u mogućnosti smo uočiti nekoherentno ponašanje, odnosno anomaliju, pojedinog ili više elemenata u uzorku. Anomaliju možemo odrediti kao odklon od normalizirane krivulje uz pretpostavku da je u uvjetima bez anomalije krivulja ravna te je kvantificirati na temelju omjera koncentracija susjednih elemenata, uz pretpostavku da su oni konstantni. Drugim riječima, očekivana koncentracija elementa može se pretpostaviti ekstrapolacijom iz omjera koncentracija susjednih elemenata (Lawrence i Kamber, 2006), uz prethodnu provjeru pokazuju li elementi korišteni pri izračunu anomaliju. Ukoliko dobivena vrijednost iznosi 1

smatra se da za promatrani element ne postoji anomalija. Vrijednost veća od 1 ukazuje na koncentraciju višu od očekivane, odnosno pozitivnu anomaliju, dok vrijednost niža od 1 ukazuje na nižu koncentraciju od očekivane, odnosno negativnu anomaliju.

U prirodnim vodenim sustavima elementi cerij i europij izrazito su osjetljivi na redoks uvjete okoliša. Smanjenje koncentracije Ce u vodenom okolišu u oksidirajućim uvjetima posljedica je oksidacije iona Ce^{3+} u Ce^{4+} te taloženja CeO_2 (Braun i sur., 1990) ili sutaloženja sa Fe-Mn-oksihidroksidima (De Carlo i sur., 1998; Bau, 1999; Ohta i Kawabe, 2001, Seto i Akagi, 2008). Navedeno se odražava na uzorak raspodjele ERZ u vidu negativne “cerijeve anomalije”. U sedimentu, u reduktivnim uvjetima može doći do otapanja navedenih mineralnih faza i ponovnog oslobađanja Ce^{3+} u otopinu. U blizini hidrotermalnih izvora, u prevladavajućim reduktivnim uvjetima, Eu^{3+} prelazi u niže oksidacijsko stanje Eu^{2+} (Erel i Stolper, 1993; Sholkovitz i sur., 1994) i uklanja se iz otopine sutaloženjem s hidrotermalnim precipitatima što se odražava u pozitivnoj “europijevoj anomaliji” na normaliziranoj krivulji raspodjele ERZ u sedimentu. Obogaćenje sedimenta Eu također može biti posljedica sporog otapanja Eu-humatnih kompleksa u sedimentu, uklanjanje Eu vezanog na organske komplekse i/ili mineralne faze u reduktivnim uvjetima.

Frakcionaciju cerija u odnosu na susjedne elemente La i Pr nazivamo "cerijeva anomalija", a definira se kao

$$Ce/Ce^* = Ce_N / [(La_N)(Pr_N)]^{1/2} \quad (1)$$

ili

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N / [(La_N) + (Pr_N)] \quad (2)$$

Frakcionaciju europija u odnosu na susjedne elemente Sm i Gd nazivamo “europijeva anomalija”, a definira se kao

$$Eu/Eu^* = Eu_N / [(Sm_N)(Gd_N)]^{1/2} \quad (3)$$

ili

$$Eu/Eu^* = 2Eu_N / [(Sm_N) + (Gd_N)] \quad (4)$$

$_N$ – normalizirane vrijednosti

^{1), 3), 4)} Taylor i McLennan, 1995; ²⁾ Hannigan i sur., 2010;

Razlike dobivene izrazima (1) i (3) te (2) i (4) neznatne su za širi raspon anomalija (Kato i sur., 2002). U nastavku će se stoga koristiti izrazi (1) i (3) za izračun cerijeve, odnosno europske anomalije.

Estuariji, kao zone intenzivnog miješanja riječne i morske vode, predstavljaju sustave u kojima su raspodjela, ukupna koncentracija i specijacija elemenata u tragovima, uključujući i ERZ, uvjetovani koagulacijom donešenog koloidnog materijala duž gradijenta saliniteta te procesima adsorpcije i desorpcije ili ponovne remobilizacije iz sedimenta. Raspodjela ERZ u estuarijskim sedimentima uvjetovana je stoga ne samo provenijencijom (Taylor i McLennan, 1985; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz i sur., 1999), već i fizičkim i kemijskim procesima koji se odvijaju unutar samog ušća (McLennan, 1989; Brookins, 1989; Sholkovitz, 1990; Sholkovitz sur., 1994; Sholkovitz i sur., 1999). Primarni mehanizam uklanjanja ERZ iz vodenog stupca je adsorpcija na Fe-oksihidrokside (Bau, 1999), Fe-organske koloide (Sholkovitz i Elderfield, 1988; Elderfield i sur., 1990; Sholkovitz, 1993) i / ili organske čestice (Sholkovitz, 1992; Haley i sur., 2004) tijekom miješanja riječne i morske vode. Iz navedenog slijedi da se uzorci raspodjele ERZ u sedimentima mogu koristiti kao sredstvo za istraživanje interakcije terigenog izvora materijala i vodenih masa različitih karakteristika (saliniteta, temperature, vodljivosti).

U uvjetima miješanja morske i slatke vode dolazi do koagulacije koloidnog materijala i boljeg uklanjanja LERZ iz otopine u sediment. Intenzitet frakcionacije u estuarijskim/riječnim okolišima s obzirom na NASC stoga ide u smjeru $TERZ > LERZ$ u vodenom stupcu i $LERZ > TERZ$ u sedimentu. Koloidne čestice u otopini obogaćene su s LERZ u odnosu na TERZ kao posljedica većeg afiniteta LERZ za čestice (Sholkovitz, 1993; Sholkovitz i sur., 1999)

Na širem području Novigradskog mora uz odlagalište tehnoloških zaostataka tvornice glinice Jadral postoji više desetaka otvorenih boksitnih jama. Za potrebe tvornice glinice Jadral pretovarivane su i znatne količine donešenog boksitnog materijala u pretovarnoj luci za rasute terete u Maslenici. S obzirom na hidrometeorološke uvjete istraživanog područja, dominirane jakom burom, za očekivati je da se dio čestica površinskog materijala s područja bivše tvornice glinice Jadral i njegove neposredne blizine prenosi vjetrom i kišom prema obali, obuhvaćajući šire područje Novigradskog mora.

Karbonatne stijene obično sadrže vrlo male količine akcesornih minerala koji su najčešći nositelji ERZ. Suprotno tome *terra rossa* i boksit sadrže znatno više koncentracije ERZ. Brojni autori istraživali su povezanost koncentracija i raspodjele normaliziranih

koncentracija ERZ u tlima *terra rossa* u pokušaju određivanja njezinog podrijetla (Whitehead i sur., 1993; Durn, 2003; Ji i sur., 2004; Cooke i sur., 2007; Muhs i Budahn, 2009).

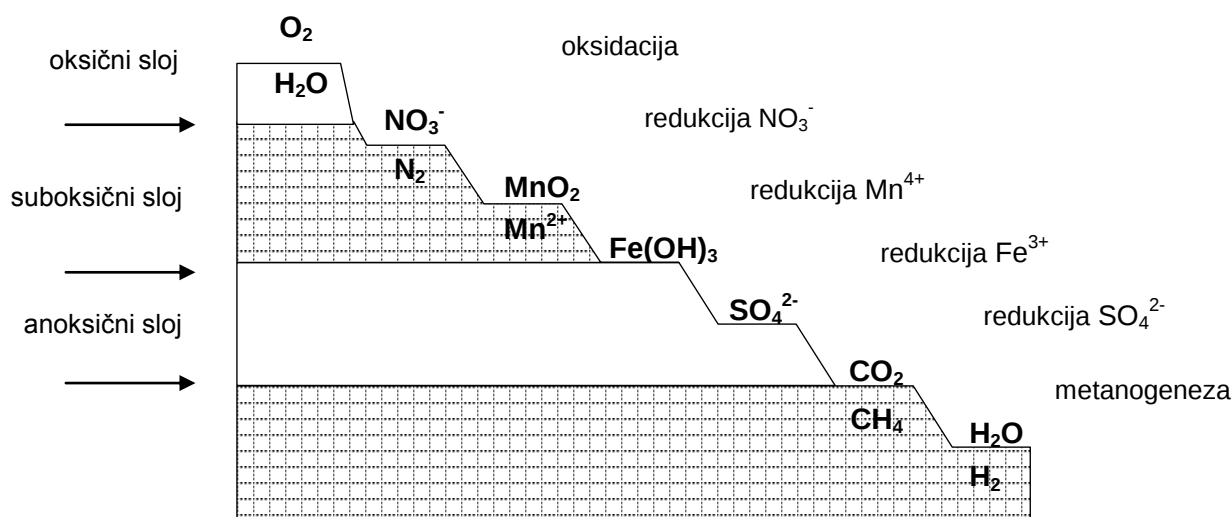
2.4. Porne vode sedimenata

Brojne prirodne i antropogene kemijske vrste koje mogu utjecati na fizičko-kemijske procese u čitavom vodenom ekosustavu prenose se iz sedimenta u vodeni stupac preko porne vode. Geokemijska karakterizacija pornih voda pruža uvid u geokemijski ciklus elemenata u sedimentu te daje osnovu za razumijevanje geokemijskih procesa na granici voda-sediment. Također, određivanje kemijskog sastava pornih voda sedimenata duž dubinskih profila pruža uvid u ranodijagenetske promjene u sedimentima koje nismo u mogućnosti odrediti iz kemijskog sastava samih sedimenata (Berner, 1980). Faza rane dijageneze obuhvaća promjene uslijed kemijskih, fizičkih i bioloških procesa koji se odvijaju u samom sedimentu neposredno nakon njegovog taloženja (Berner, 1980). U toj fazi, prisutne kemijske vrste mogu biti reciklirane na granici faza (voda-sediment) sudjelujući u procesima otapanja/precipitacije, adsorpcije/desorpcije ili prijenosa difuzijom.

Geokemijske karakteristike pornih voda prvenstveno ovise o sadržaju organske tvari u sedimentu, prisutnim mineralima i prevladavajućim sedimentacijskim procesima. U prirodnim vodenim sustavima materijal koji se taloži u oksičnim uvjetima vrlo brzo prelazi u anoksične uvjete ispod površinskog sloja sedimenta uslijed razgradnje organske tvari. Intenzitet produkcije organske tvari u vodenom stupcu, zasićenost pridnene vode kisikom te postojanje uvjeta za njen prijenos u sediment difuzijom (Rasmussen i Jorgensen, 1992; Lohse i sur., 1996), bioturbacijom i bioirigacijom (Christensen i sur., 1984), turbulencijom (Vanderborght i sur., 1977) ili advekcijom (Hüttel i Gust, 1992) određuju pojavu i doseg reduktivnih uvjeta u sedimentu.

Razgradnja organske tvari u sedimentu odvija se kroz niz mikrobioloških procesa koji ovise o prisutnosti pojedinih elektron-akceptora (Slika 1) (De Lange, 1986). U površinskom sloju sedimenta, u prvih nekoliko mm do nekoliko cm, kisik je primaran oksidans odgovoran za razgradnju organske tvari. Kada nestane O_2 , nastupa redukcija nitrata (NO_3^-), nakon čega slijedi redukcija Mn^{4+} i Fe^{3+} . Zbog osjetljivosti Fe i Mn oksida i hidroksida na ranodijagenetske promjene, u prvom redu promjene reduktivnih uvjeta, vertikalni profili navedenih elemenata dobar su indikator stanja sedimenta s obzirom na stupanj oksičnosti. Oslobođanje mangana u pornu vodu uslijed redukcije Mn^{4+} u Mn^{2+} obično prethodi redukciji željeza i smatra se dobrim pokazateljem prelaska iz oksičnih u suboksične uvjete u sedimentu.

U uvjetima intenzivne bioturbacije mogu se opaziti istovremeno povišenje koncentracija i Mn i Fe u pornoj vodi sedimenta, ukazujući na istovremeno koegzistiranje suboksičnih i anoksičnih uvjeta. Nadalje u sedimentu nastupa redukcija sulfata (SO_4^{2-}), nakon koje slijedi metanogeneza. Ova vremenska sukcesija razgradnje organske tvari predstavlja u grubo i vertikalnu raspodjelu redoks uvjeta u sedimentu.



Slika 1. Slijed razgradnje organske tvari u sedimentu u ovisnosti o prisutnim elektron-akceptorima (De Lange, 1986).

Proizvodnja i razgradnja organske tvari u vodenom stupcu igra veliku ulogu u kontroli raspodjele brojnih elemenata u tragovima (npr. Cu, Cd, Zn, Fe) ne samo u vodenom mediju već i sedimentu, odnosno pornoj vodi. Uz organsku tvar vežu se brojni elementi u tragovima (Cd, Cu, Cr i Zn) (Young i Harvey, 1992; Beck i sur., 2008), a njezinom razgradnjom u sedimentu navedeni se elementi oslobađaju i prelaze u pornu vodu. Povišenje koncentracija navedenih elemenata u potpovršinskom sloju, uz izostanak povišenja koncentracija nekih drugih elementa, npr. Mn i Fe, ukazuje upravo na njihovo sutaloženje s organskom stvari. Mangan i Fe-oksidi i hidroksidi na sebe vežu mnoge elemente (As, Cu, Ni, Zn, Co, Mo, Pb, U, V itd.) koji se redukcijom Mn^{4+} u Mn^{2+} i Fe^{3+} u Fe^{2+} oslobađaju i prelaze u pornu vodu sedimenta (Turner i sur., 2004; Beck i sur., 2008). Željezo i Mn te elementi koji sutalože s njima (As, Co, Cu, Mo, Ni) smatraju se stoga pokazateljima autigene komponente, odnosno hidroksida i oksihidroksida nastalih u samom vodenom stupcu.

Daljnja sudbina elemenata u tragovima u pornoj vodi ovisi o formiranju metalnih sulfida ili njihovoj koprecipitaciji s Fe-monosulfidom (FeS) i piritom (FeS_2) prelaskom u

anoksične uvjete. U euksiničnim uvjetima, u kojima je prisutan S^{2-} u pomoćnoj vodi, elementi skloni formiranju topivih polisulfidnih kompleksa (Cd, Cu, Zn) mogu se ponovno pronaći u pomoćnoj vodi sedimenta u povišenim koncentracijama.

Poznato je da sedimenti predstavljaju prihvatne sredine za brojne elemente, međutim promjenom uvjeta okoliša (redoks potencijala, pH, veličine čestica) sedimenti mogu postati i izvorom pojedinih elemenata u vodenom ekosustavu (Di Toro i sur., 1990; Van Den Berg i sur., 1999).

Iz navedenog slijedi da multielementna analiza pornih voda sedimentata duž dubinskih profila pruža informacije ne samo o postojećim redoks uvjetima u sedimentu, odnosno ranodijagenetskim procesima već i o mehanizmima taloženja.

2.5. Radionuklidi

Istraživanje radioaktivnosti u prirodnim vodenim okolišima doprinosi razumijevanju sedimentacijskih i geokemijskih procesa te boljem upravljanju i zaštiti vodenih akvatorija (Matishov i Matishov, 2004). Poznavanje prirodnih procesa u kojima sudjeluju prirodni i antropogeni radionuklidi također je važan dio dugoročnog nadzora radioaktivne kontaminacije okoliša.

Prirodni radionuklidi mogu se svrstati u četiri radioaktivna niza: uranov, aktinijev, neptunijev i torijev. Svaki od navedena četiri niza započinje primarnim dugoživućim radionuklidom koji se raspada kroz niz alfa i beta raspada do stabilne jezgre. Uranov niz započinje izotopom urana ^{238}U s vremenom poluraspada od $4,47 \times 10^9$ god. i završava stabilnim izotopom olova ^{206}Pb . Iz uranovog niza često se određuje i ^{226}Ra s vremenom poluraspada od 1600 godina. Torijev niz počinje s dugoživućim izotopom torija ^{232}Th sa vremenom poluraspada $1,41 \times 10^{10}$ i završava sa stabilnim izotopom olova ^{208}Pb . Osim navedenih radionuklida često se određuje i aktivnost prirodnog dugoživućeg izotopa kalija ^{40}K s vremenom poluraspada od $1,28 \times 10^9$ godina.

Antropogeni radionuklidi uneseni su u okoliš kao posljedica ljudske aktivnosti. Radionuklid ^{137}Cs s vremenom poluraspada od 30,17 godina prvi put se javlja u prirodnom okolišu 1945. godine kao posljedica testiranja nuklearnog oružja. Prva znatnija depozicija ^{137}Cs koja je globalno zabilježena u sedimentima širom svijeta posljedica je upravo intenzivnog testiranja nuklearnog oružja 50-tih godina prošlog stoljeća (1951-1958) s maksimumom 1957-1958. godine (Norris i Arkin, 1998; Cukrov, 2006). Sljedeći maksimum ulaska ^{137}Cs u okoliš rezultat je intenzivnog testiranja atomskog oružja 1961. i 1962. godine

(Norris i Arkin, 1998; Cukrov, 2006). Procijenjeno je da je tijekom testiranja nuklearnog oružja u razdoblju od 1954 do 1996. godine iznad područja Mediterana otpušteno 12 PBq ^{137}Cs (Papucci i sur., 1996; Garcia-Orellana i sur., 2009), dok je globalna depozicija ^{137}Cs procijenjena je na 2.8 kBq m^{-2} (UNSCEAR, 2000).

S obzirom na porijeklo ^{137}Cs iznad područja Mediterana razlikujemo tri glavna izvora: (i) globalna depozicija kao posljedica testiranja nuklearnog oružja, (ii) havarija reaktora nuklearne elektrane u Černobilu 1986. godine i (iii) ispuštanja iz nuklearnih elektrana (Garcia-Orellana i sur., 2009).

U prirodnim sustavima na prisutnost radionuklida te njihovu distribuciju, migraciju, akumulaciju i redistribuciju utječe niz složenih fizikalnih i biogeokemijskih procesa. Prirodni radionuklidi se tijekom faza kristalizacije uključuju pretežno u kristalnu rešetku akcesornih minerala. Daljnjim procesima erozije mogu biti mobilizirani i u konačnici dospjeti u morske okoliše te postati dio sedimenta. Rasprostranjenost pojedinih radionuklida u sedimentima ovisi o karakteristikama samog sedimenta, granulometrijskom i mineralnom sastavu, udjelu organske tvari i magnetskom susceptibilitetu (Elejalde i sur., 1996; De Meijer i sur., 1990; Ligerio i sur., 2001). Koncentracija radionuklida u sedimentima najčešće je obrnuto proporcionalna veličini zrna u sedimentu (He i Walling, 1996) te proporcionalna gustoći samog sedimenta (Schulling i sur., 1985; Ligerio i sur., 2001). Stoga više aktivnosti radionuklida, ^{40}K , ^{232}Th i ^{238}U , možemo očekivati vezane uz glinovite sedimente, odnosno uz glinovitu i siltnu komponentu sedimenta.

Prisutnost radionuklida u sedimentu odražava ne samo sastav izvorišnog materijala već i razinu antropogenog utjecaja, ukazujući na moguće izvore terigenog materijala, ali i izvore zagađenja te mehanizme njihovog rasprostiranja na promatranom području (Venema i De Meijer, 2001). Antropogeni radionuklid ^{137}Cs , prirodni radionuklid ^{210}Pb iz uranovog niza te kozmogeni radionuklid ^7Be najčešće se koriste za određivanje brzine sedimentacije i erozije tala (Quine i Walling, 1991; Branca i Voltaggio, 1993; Zhang i sur., 1998) dok se radionuklidi raspadnog niza ^{238}U i ^{232}Th koriste za određivanje provenijencije sedimenata te uvjeta transporta materijala. U tu svrhu vrlo korisni pokazali su se i omjeri aktivnosti radionuklida $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ i $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$. Omjeri aktivnosti pokazuju veću osjetljivosti pri detektiranju razlika između promatranih uzoraka od samih aktivnosti i time mogu biti vrlo korisni indikatori promjena u okolišu (Krmr i sur., 2013). U prirodnim vodenim sustavima aktivnosti radionuklida u sedimentima odražavaju geološku podlogu i unatoč procesima erozije i transporta njihovi omjeri ostaju očuvani i iznose 1 (Venema i De Meijer, 2001). Međutim, pojedini geokemijski procesi te utjecaj čovjeka mogu promijeniti njihove odnose.

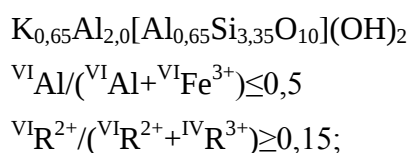
2.6. Minerali glina u karbonatnim sedimentima

U istraživanju recentnih sedimentacijskih sustava važne informacije o porijeklu materijala i uvjetima taloženja može nam pružiti mineralni sastav sedimenata, posebice minerali glina.

Recentni estuarijski sedimenti u krškim područjima obično sadržavaju znatan udio karbonatne komponente što može otežati analizu glinovite frakcije. Brojni literaturni izvori navode primjenu različitih kemijskih metoda za uklanjanje karbonatne frakcije u sedimentima (Ostrom, 1961; Carrol i Starkey, 1971; Reddy i sur., 1992; Cook, 1992; Xu i sur., 2009). Međutim, izbor kiseline kao i njezina jakost mogu utjecati na svojstva i strukturu minerala glina, a time i na konačan rezultat analize. Tako npr. pojedini minerali glina mogu biti uništeni djelovanjem jake kiseline, dok čak i razrijeđena kiselina može djelovati na silikatne slojeve kroz međuslojne prostore i izložene rubove.

Za pravilnu identifikaciju minerala glina, izdvojene frakcije glina podvrgavaju se daljnjim tretmanima saturacije i termalne obrade. Kao sredstvo bubrenja glina koriste se organske tekućine, prvenstveno etilen-glikol i glicerol. Pojava i stupanj bubrenja pružaju važne informacije za identifikaciju glina. Smektiti (npr. montmorillonit, nontronit i beidellit), neke mješanoslojne gline te vermikulit bubre primjenom etilen-glikola što se odražava u izgledu refleksa na difraktogramu, dok se kod npr. illita, palygorskita i kaolinita ne opažaju promjene. Termički tretmani na različitim temperaturama daljnji su korak u potvrđivanju prisutnosti pojedinih minerala glina, otkrivajući promjene u razmacima u kristalnoj strukturi ili gubitak strukture povišenjem temperature.

Jedan od glavnih minerala glina recentih sedimenata i *terra rosse* je illit. Prema važećoj nomenklaturi, illit daje ime seriji dioktaedrijskih tinjaca s manjkom međuslojnih kationa, definiranih sljedećom fomulom:



Tijekom dijageneze, u sedimentima dolazi do illitizacije smektita, kaolinita, feldspata i muskovita. Još 1960-te Weaver je zaključio da širina i oblik linije illita ovise o stupnju dijageneze i metamorfizma. Nekoliko godina kasnije, Kübler (1964) je uveo pojam kristalinitet illita KI (*illite crystallinity*) kao parametar za određivanje dijagenetskih promjena u sedimentima. Navedeni parametar definiran je poluširinom difrakcijskog maksimuma 001

nakon tretmana etilen-glikolom i korekcije na šum (Kisch, 1991), izražen u °2θ. U sedimentima, illit može biti detritalan, nastao trošenjem matične stijene, pretaložen, rezultat procesa alteracije ili nastao dijagenetskim procesima. Kristalinitet illita (KI) koristi se za procjenu stupnja dijageneze sedimenata, ali i za određivanje provenijencije minerala glina u recentnim sedimentima (Vidinha i sur., 2007; Xu i sur., 2009).

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

3.1. Geografski položaj šireg istraživanog područja

Šire promatrano područje u reljefnom je smislu vrlo jasno diferenciran prostor, sastavljen od nekoliko cjelina. Prisutni morfološki elementi pružaju se u smjeru SZ-JI. Masiv Velebita je morfološki najistaknutija cjelina promatranog prostora, s visinama od 700 m do gotovo 1800 m (Vaganski vrh, 1757 m). Predgorska stepenica Velebita dopire do visine od 500-600 m, dok se pobrđe Bukovice nalazi u visinskom pojasu do 700 m (Jurišinka, 674 m). Ravni kotari su najniža kopnena reljefna cijelina promatranog prostora, s visinama koje ne prelaze 300 m. Podmorska reljefna jedinica, Novigradsko i Karinsko more, su morem potopljene fliške udoline. Do potapanja navedenog područja došlo je nakon posljednje oledbe (Würm) uslijed porasta morske razine tijekom kasno pleistocensko-holocenske transgresije. Površinski vodeni tokovi teku između Velebita i Bukovice, gdje protječe kanjonom i krškim poljima rijeka Zrmanja, kao i njezini kratki, ali vodom bogati pritoci, Krupa i Dobarnica.

3.1.1. Estuarij rijeke Zrmanje

Novigradsko more duboko je uvučeni morski zaljev površine 28,7 km², smješten dvadesetak kilometara istočno-sjeveroistočno od Zadra. To je izolirani, izrazito razveden i složen hidrogeomorfološki sustav. Povezan je na sjeverozapadu Novskim ždrilom s Velebitskim kanalom, a Karinskim ždrilom na jugoistoku s Karinskim morem. Dužina zaljeva u smjeru zapad-istok je 11 km, a najveća širina je 4,8 km. Prosječna dubina u središnjem dijelu zaljeva iznosi 28 m, dok dubine veće od 30 m nalazimo samo ispred Novskog ždrila (Slika 2). Najveća dubina od 38 m nalazi se neposredno kod ulaza u Novsko ždrilo. Područje Novigradskog mora pod snažnim je utjecajem krških površinskih i podzemnih voda, a duž obala izviri i brojne vrulje.

Dominantan utjecaj ima rijeka Zrmanja koja utječući u Novigradsko more tvori estuarij. Ušće rijeke Zrmanje tipičan je krški estuarij. S obzirom na način kretanja riječne i morske vode svrstan je u kategoriju visoko stratificiranih estuarija s klinom slane vode. Estuarij slanog klina ima dominantan riječni tok ispod kojega kao klin duboko ulazi slana morska voda. Oštra haloklina dijeli vodeni stupac na bočati sloj iznad halokline i na morski sloj ispod halokline. Budući je riječna voda hladnije od morske, haloklina je ujedno i termoklina. Niska površinska slanost u Novskom ždrilu ukazuje na površinsko istjecanje riječne vode prema

Velebitskom kanalu (Burić i sur., 1999). Stratifikacija u estuariju znatno se ne mijenja tijekom godine zbog velike količine vode koje donosi rijeka Zrmanja (Burić i sur., 2007).

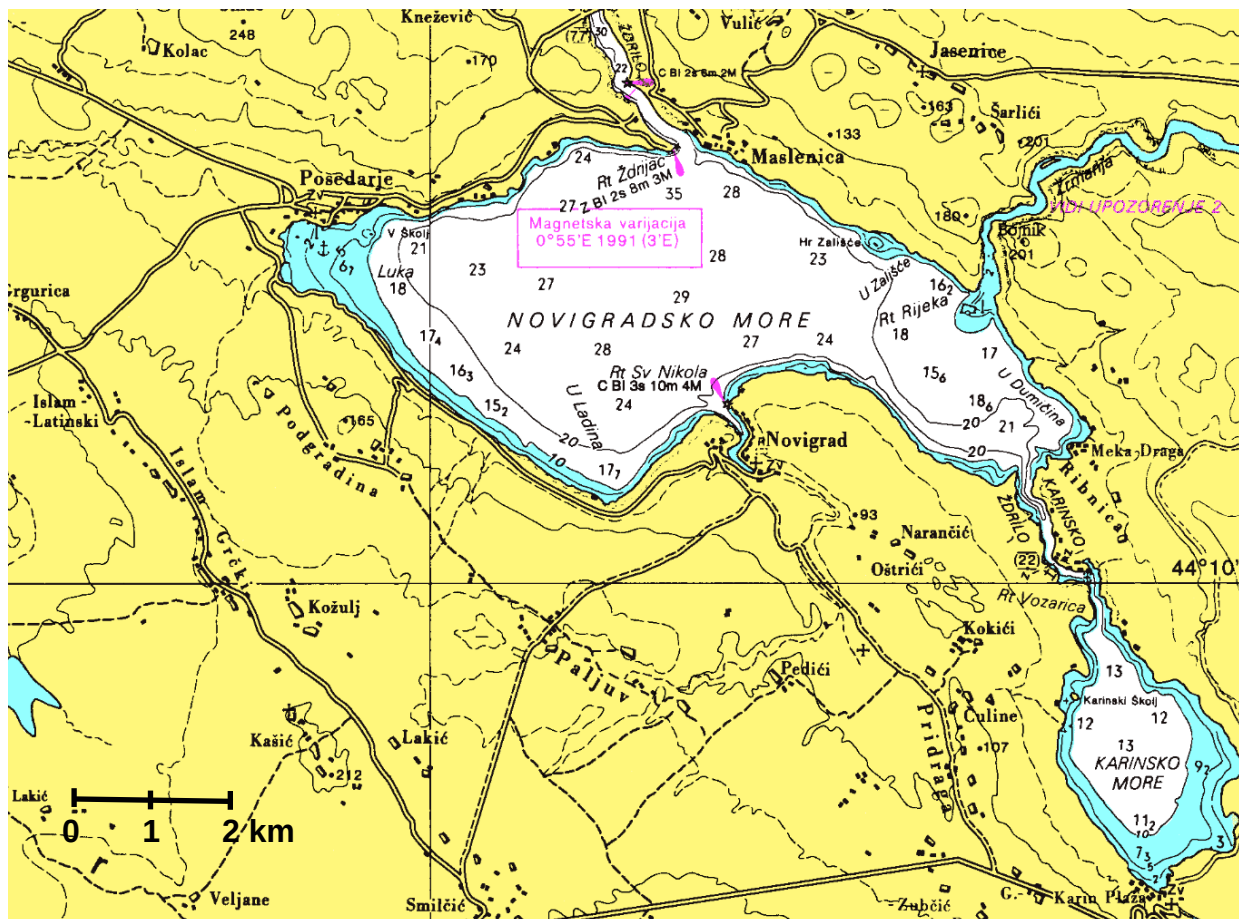
U proljeće i ljeto morska voda prodire sve do Jankovića buka, oko 15 km uzvodno od ušća Zrmanje u Novigradsko more, uz istovremeno stanjivanje sloja slatke vode uz površinu te zagrijavanje cjelokupnog estuarija. U zimskim mjesecima dotok vode je veći što ograničava prodiranje slane vode u estuarij i uvjetuje pomicanje vrha klina 10 km nizvodno (Viličić i sur., 2003).

Estuarij rijeke Zrmanje možemo podijeliti u tri dijela: gornji dio (kanjonski dio od Janković buka do Novigradskog mora), srednji dio (Novigradsko i Karinsko more) i donji dio (tjesnac koji povezuje Novigradsko more i Velebitski kanal (Viličić, 2003). Izmjena vode iznad halokline zimi traje jedan do dva dana, što je šest puta kraće nego u susjednom estuariju Krke (Viličić, 2011). Zbog svog položaja u poluzatvorenom zaljevu Novigradskog mora ušće rijeke Zrmanje je pod neznatnim utjecajem morskih valova i struja (Juračić i Crmarić, 2003). Područje Zrmanje i njenog estuarija određeno je kao zakonom zaštićeno područje, u kategoriji parka prirode, u okviru strategije zaštite krajobrazne i biološke raznolikosti Republike Hrvatske (NN 81/1999).

Karinsko more gotovo je zatvoreni morski zaljev površine 5,7 km², uskim kanalom spojenim s Novigradskim morem. Prosječna dubina vode u zaljevu je 12 m (Slika 2). U Karinsko more ulijevaju se manji slatkovodni vodotoci, od kojih je najveći rijeka Karišnica.

Na temelju Okvirne direktive o vodama (WFD 2000/60/EC) vodne cjeline dijela rijeke Zrmanje nizvodno od Obrovca, Novigradsko i Karinsko more te Novsko ždrilo čine prijelazne vode rijeke Zrmanje. Dužina prijelaznih voda Zrmanje iznosi oko 35 km, a granicu između prijelaznih voda rijeke Zrmanje i priobalnog mora čini crta povučena između suprotnih obala Novskog ždrila na granici s Velebitskim kanalom.

Hidrogeografija istraživanog područja izrazito je krška. Površinski vodotoci nastali između Velebita i Bukovice prihranjuju sliv rijeke Zrmanje uključujući i njezine kratke, ali vodom bogate pritoke, Krupu s Krnjezom i Dobarnicu. Zrmanja izvire u području Zrmanja vrela, podno planine Poštak te nakon 69 km toka sa visinskim padom od 327 m utječe u Novigradsko more, 10 km nizvodno od Obrovca. Srednji protok rijeke Zrmanje u izvorišnom dijelu kod Palanke iznosi 5,4 m³ s⁻¹, a na donjem dijelu toka kod Jankovića buka, uzvodno od Obrovca, čak 37 m³ s⁻¹ što je uvjetovano pritokom Krupom i brojnim vrelima (Gereš, 2007). U svom donjem dijelu toka, posljednjih 14 km, od Jankovića buka, Zrmanja ima svojstva estuarija.



Slika 2. Odsječak karte MK12 Novigradsko more – Zadarski kanal (mjerilo 1:100000), Državni hidrografski institut, RH.

U odnosu na ukupnu zapreminu Novigradskog mora ($511,5 \times 10^6 \text{ m}^3$), Zrmanja godišnje donese u prosjeku 2,3 puta više vode ($1167 \times 10^6 \text{ m}^3$) (Gereš, 2007) utječući snažno na fizikalno-kemijska i biološka (Burić i sur., 2007) te hidrogeološka svojstva (Gereš, 2007) Novigradskog mora. Važne su i vode koje dotječu iz Karinskog mora u koje utječu Karišnica i Bijela.

Zemljopisni položaj, prirodna zatvorenost i izoliranost akvatorija te značajan priliv površinskih i podzemnih voda utječu na salinitet Novigradskog i Karinskog mora. Salinitet navedenih bazena je niži od voda otvorenog Jadrana i povećava se s dubinom. Salinitet na površini varira između 3 i 20, a u dubljim slojevima između 20 i 38 (Viličić, 2008).

S obzirom da meteorološki uvjeti mogu biti uzrokom značajnijeg transporta zagađivala potrebno je uzeti u obzir i meteorološke prilike koje vladaju na širem istraživanom području. Prema Köppenovoj klasifikaciji klima šire istraživano područje ima tip klime Cfa, umjereno toplu vlažnu klimu s vrućim ljetom (Šegota i Filipčić, 2003). Srednja godišnja

količina oborina na području toka rijeke Zrmanje iznosi 1050 to 1216 mm, a na području južnog Velebita 1493 do 3419 mm (Perica i Orešić, 1995; Caput i sur., 2005). Srednja temperatura zraka u Novigradu kreće se od 6.0 °C u siječnju do 24.3 °C u srpnju. Ljeta su topla i vruća sa srednjom temperaturom zraka od 35 °C, dok se zimi temperatura spušta i do -9 °C. Prevladavajući vjetar tog područja je bura, a zatim po učestalosti slijede istočnjak i zapadnjak (Oreščanin, 2003). Sjeveroistočni i istočni vjetrovi su posljedica spuštanja zračnih masa sa Velebita, dok zapadnjak pokazuje kanalizirani efekt strujanja s mora, koje dolinom Zrmanje dolazi do Obrovca. Svi su ostali smjerovi mnogo rjeđi.

3.1.2. Tvornica glinice Jadral

Bivša tvornica glinice Jadral nalazi se na desnoj obali rijeke Zrmanje, oko 2 km zračne linije od Obrovca, odnosno oko 8 km uzvodno od ušća Zrmanje u Novigradsko more (Oreščanin, 2003; ACT, 2000). Tvornica glinice u Obrovcu započela je s radom 1978., a zbog nerentabilnosti proizvodnje i nedostatka vlastitih sirovina prestala je s radom već 1981. godine. Nakon prestanka rada tvornice nije se vodilo računa o sanaciji zaostalih količina sirovine i otpada unutar i izvan tvorničkog kruga. Godinama je to područje bilo opasno odlagalište natrijeve lužine, crvenog mulja, mazuta, strojnog ulja, ostataka mehanizacije i ostalog. Najveći problem su upravo dva bazena ispunjena sa 650000 m³ otpadne lužine i 850000 m³ crvenog mulja (Oreščanin, 2003), odlagana tijekom svega dvije godine rada tvornice. Navedeni crveni mulj osim glavnih komponenata, oksihidroksida Fe, Al i Ti, ima i visoke koncentracije drugih teških metala, od kojih su neke i do dvadeset puta veće od prosječnoga sastava okolnog tla (Oreščanin, 2003). Otpadna lužina osim visokog pH (pH = 10,2) i visokog stupnja alkaličnosti ima i visoke koncentracije elemenata arsena, vanadija, kroma, bakra, kobalta i seleno koje i do 30 puta (arsen) premašuju granične vrijednosti propisane za otpadne vode koje se smiju ispuštati u prirodni prijamnik (Oreščanin, 2003).

Lokacija odlagališta otpadne lužine i crvenog mulja bivše tvornice glinice Jadral u Obrovcu je Strategijom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj (NN 150/05) i Planom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godine (NN 85/07, 126/10) proglašena “crnom točkom”, odnosno lokacijom visokog rizika koja je nastala dugotrajnim neprimjerenim gospodarenjem proizvodnim (tehnoškim) otpadom i koja svojim postojanjem predstavlja realnu opasnost za okoliš i zdravlje ljudi.

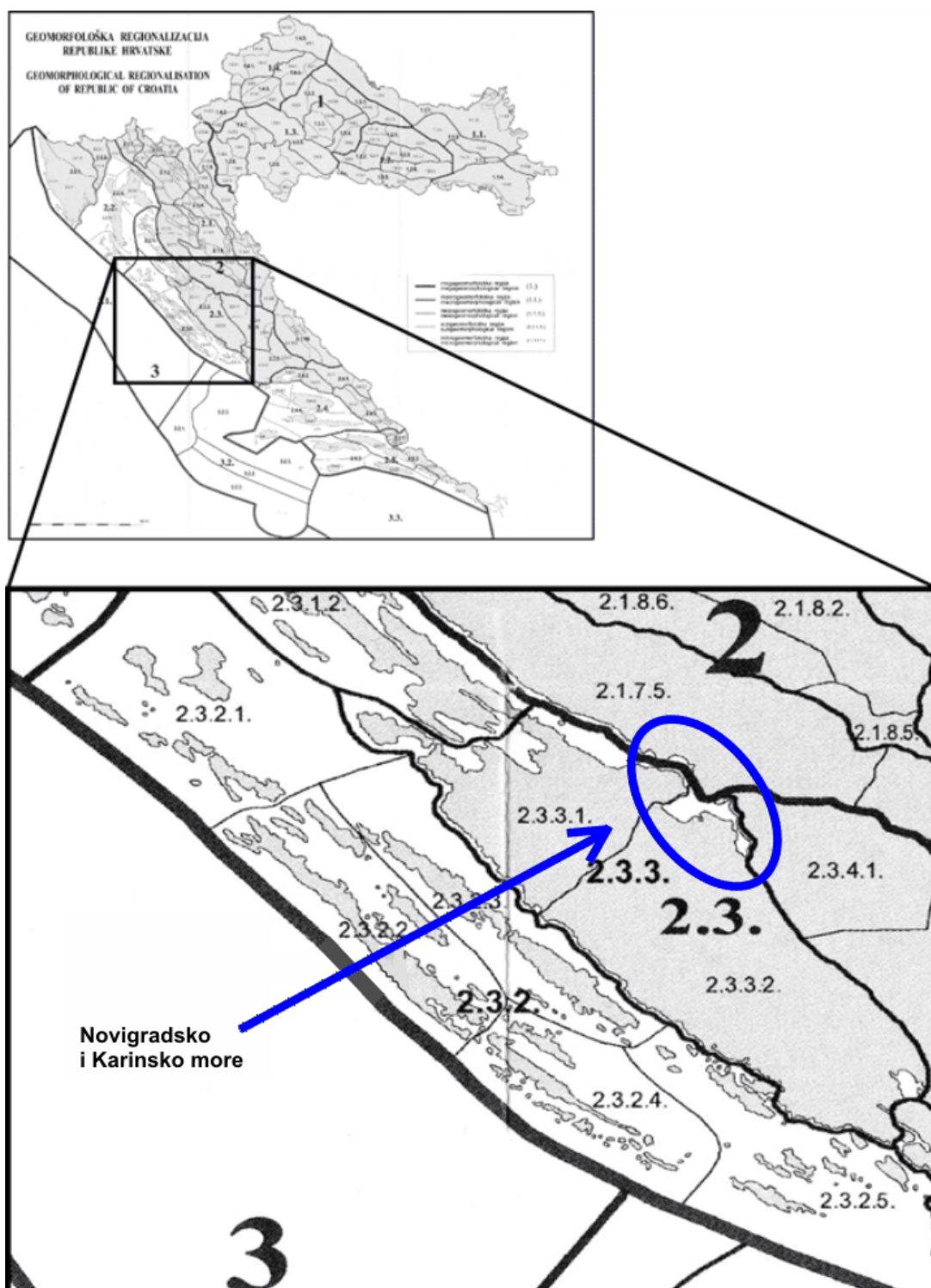
Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost je 2006. godine započeo sanaciju odlagališta otpadne lužine i crvenog mulja bivše tvornice glinice u Obrovcu. Bazeni crvenog mulja prekriveni su inertnim građevinskim materijalom čime je onemogućena bilo kakva emisija mulja u okoliš iz oba bazena te kontakt lužine i crvenog mulja. Od početka sanacije do kraja 2012. godine obavljani su radovi na stabilizaciji isparne površine i isparavanju lužine koji nisu u potpunosti završeni.

3.2. Geološke značajke istraživanog područja

Detaljnija geološka građa i opis litostratigrafskih jedinica nalaze se na Osnovnoj geološkoj karti (OGK) SFRJ M:100 000, listovi Obrovac (Ivanović i sur., 1967a), Zadar (Majcen i sur., 1967) i Knin (Grimani i sur., 1975a) (Prilog 1) i Tumaču za navedene listove (Ivanović i sur., 1967b; Majcen i Korolija, 1967; Grimani i sur., 1975b).

3.2.1. Geomorfološki položaj

Prema geomorfološkoj regionalizaciji Republike Hrvatske istraživano područje pripada megageomorfološkoj regiji Dinarskog gorskog sustava, makrogeomorfološkoj regiji SZ Dalmacije s arhipelagom, regiji JI zaravansko-udolinskog dijela Ravnih kotara (Slika 3) (Bognar, 2001). Potrebno je naglasiti da navedena mikroregija na istraživanom području graniči sa mikroregijom SZ brdsko-zaravansko-udolinskog dijela Ravnih kotara i mikroregijom Pobrđa Bukovice te mikroregijom Gorskog hrbata Južnog Velebita koja se nalazi u sklopu makroregije Gorske Hrvatske. Morfologija i hidrografija istraživanog područja imaju izrazite krške karakteristike.

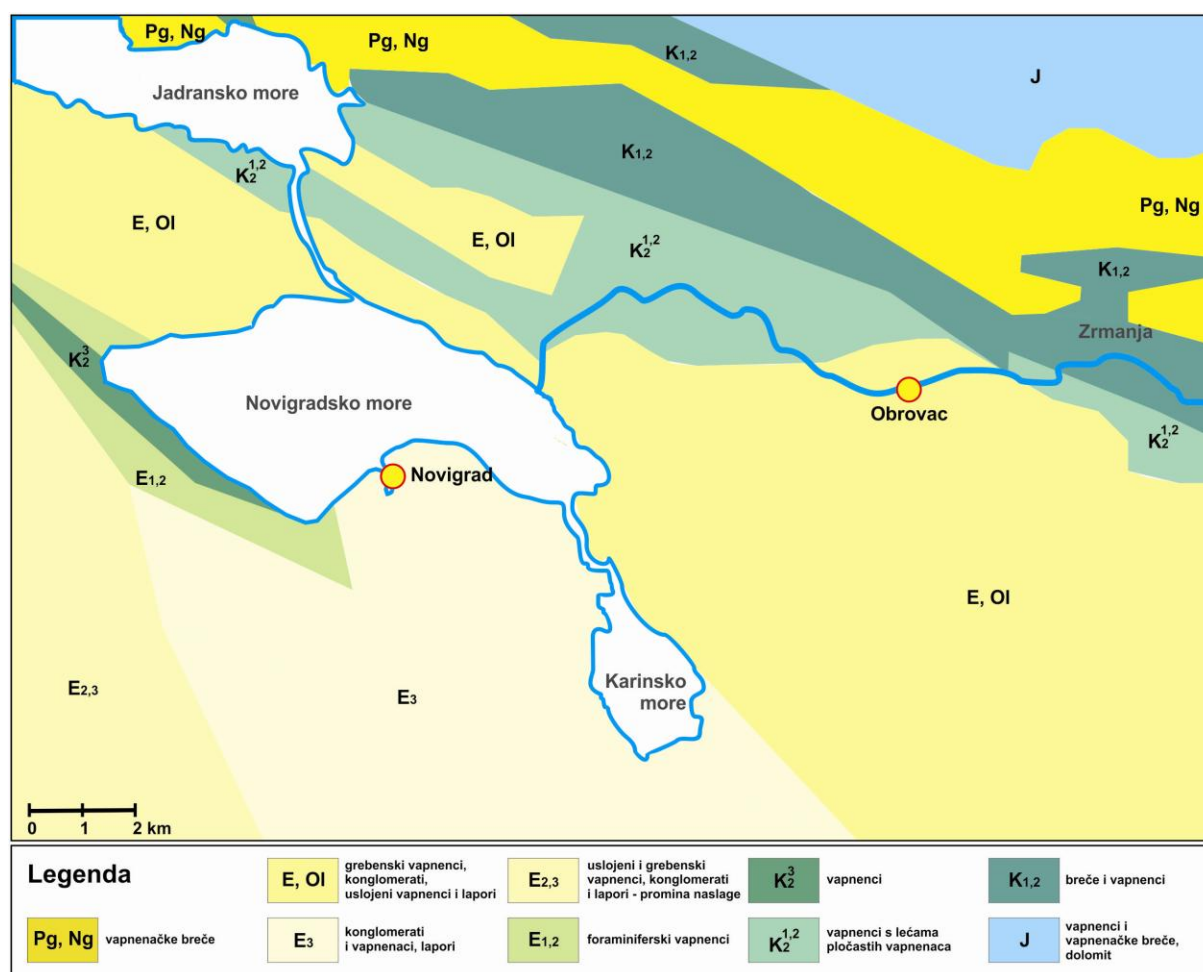


Slika 3. Geomofološki položaj istraživano područja: 2. – Dinarski gorski sustav; 2.1.7.5. – Gorski hrbat Južnog Velebita 2.3. – SZ Dalmacija s arhipelagom; 2.3.3. – Ravni kotari; 2.3.3.1. – SZ brdsko-zaravanski-udolinski dio Ravnih kotara; 2.3.3.2. – JI dio zaravansko-udolinski dio Ravnih kotara; 2.3.4.1. – Pobrđe Bukovice; (Bognar, 2001.).

3.2.2. Geološka građa

Šire promatrano područje uglavnom je građeno od stijena mezozojske (jura, kreda) i paleogenske (eocen, oligocen) starosti. Najveći dio prostora izgrađuju jurski i kredni vapnenci, dolomiti i vapnenačke breče, eocenski vapnenci, dolomiti i klastiti te oligocenski konglomerati, vapnenci i laporoviti vapnenci. Vapnenačke breče tercijara nalazimo kao transgresivni pokrivač preko starijih naslaga. Trijaskе naslage, škriljavce, vapnence, laporovite vapnence i klastite nalazimo jedino na širem području oko izvora rijeke Zrmanje. Radi bolje preglednosti uz geološku kartu (Prilog 1) prikazana je i shematska geološka karta istraživanog područja (Slika 4).

Naslage paleogena izgrađuju pretežni dio Ravnih Kotara, gotovo čitavu Bukovicu i znatan dio južnih obronaka Velebita. Sastoje se od vapnenaca, konglomerata i lapora srednjeg i gornjeg eocena te donjeg oligocena i čine tzv. Promina naslage.



Slika 4. Shematska geološka karta istraživanog područja.

Na većem dijelu istraživanog područja dominira *terra rossa*, definirana kao rezidualno tlo formirano preko vapnenačke podloge u uvjetima mediteranske klime (Bates i Jackson, 1987). Nalazimo i pijeske i tla s visokim udjelom vapnenog kršja.

Na širem području Obrovca ustanovljena su i brojna ležišta boksita različitih starosti. Najstarije boksite nalazimo u bazi klastičnih naslaga gornjeg trijasa, zatim u bazi naslaga starijeg paleogena te u bazi prominskih naslaga.

Otkrivene su i sedrene naslage uz tok rijeke Zrmanje na više lokacija.

Razvitak doline rijeke Zrmanje započinje nakon posljednjih intenzivnih tektonskih zbivanja u gornjem eocenu i na prijelazu iz oligocena u miocen. U prošlosti je rijeka Zrmanja utjecala u rijeku Krku, međutim prije oko 40000 godina dolazi do proboja njenog toka prema zapadu i prestanak oticanja u Krku (Fritz, 1972). Do razdoblja pleistocensko-holocenske transgresije rijeka Zrmanja je usjekla svoje korito za oko 130 m. Podizanjem razine mora nakon posljednje oledbe formira estuarij. Krška podloga drenažnog područja uvjetuje zanemariv donos materijala Zrmanjom u Novigradsko more te i danas nalazimo dubine od nekoliko desetaka metara na području Novigradskog akvatorija. Materijal donešen rijekom Zrmanjom taloži se na samom ušću formirajući prodeltu, na što ukazuju i dubine ispred samog ušća (vidi Slika 2).

3.2.3. Tektonska struktura

Geotektonski šire istraživano područje pripada makrostrukturnoj jedinici Dinarida, zoni Vanjskih Dinarida, za koju je karakteristična borano-rasjedno-ljuskava geološka struktura (Ivanović i sur., 1967).

U okviru zone Vanjskih Dinarida razlikujemo tri geodinamski i paleogeografski različite cjeline: Dinarska karbonatna platforma (Dinarik), međuplatformski pelagički pojas (Epiadriatik) i Jadranska karbonatna platforma (Adriatik) (Herak, 1991). Šire promatrano područje nalazi se u dodirnom prostoru Adriatika i Dinarika.

Promatrano područje pripada Istarsko-dalmatinskoj geotektonskoj jedinici, koju izgrađuju naslage gornje krede i paleogena, dislocirane u linearne izdužene bore pravca pružanja SZ-JI. Na jugozapadnoj strani su naslage krede i foraminiferskih vapnenaca ovog područja pokrivene transgresivnim naslagama Bukovice. Na sjeverozapadnoj strani graniče s tektonskom jedinicom Velebit, a na sjeveru s tektonskom jedinicom Velika Popina. Granice s navedenim jedinicama nose karakter postupnog prijelaza paleogenskog sinklinorija Istre i

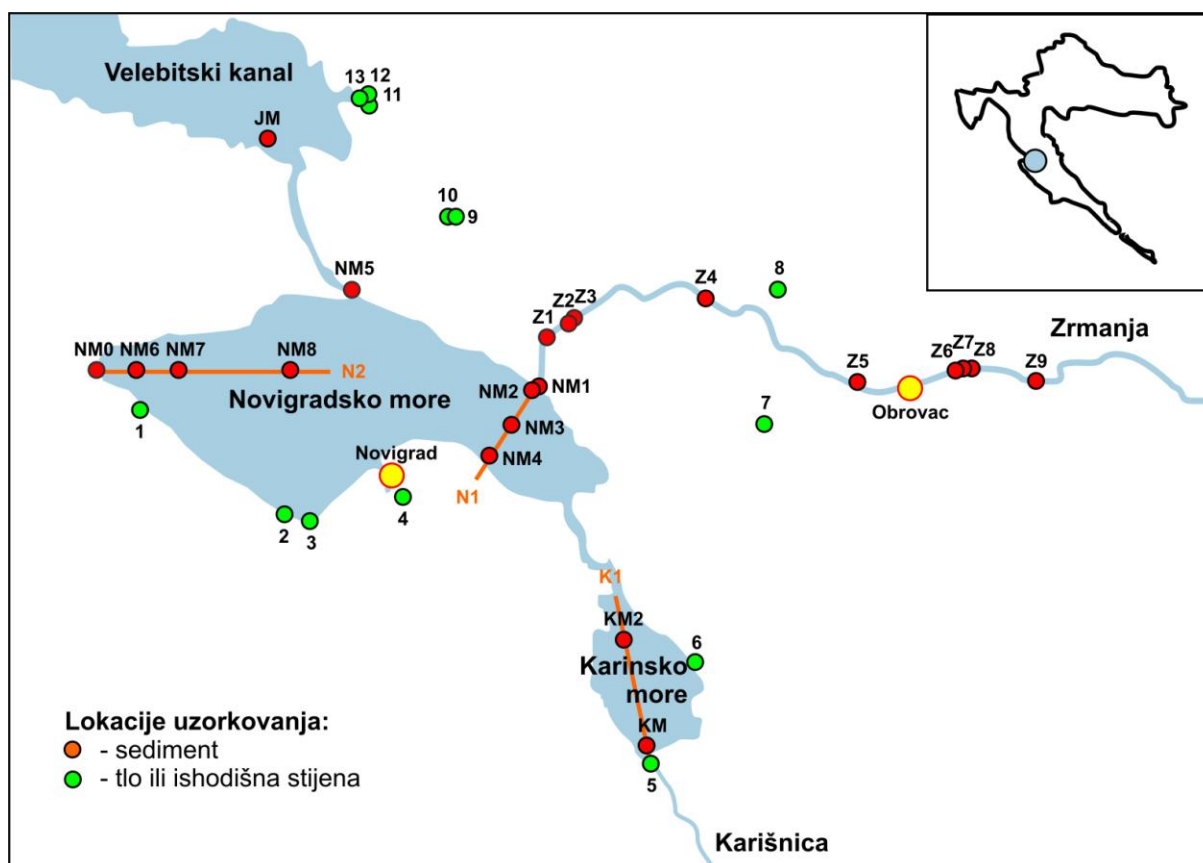
Dalmacije u antiklinalne dijelove Like i Velebita s paleozojskim i mezozojskim naslagama zonarno raspoređenim i nagnutim prema jugu i jugozapadu (Ivanović i sur., 1967).

4. MATERIJALI I METODE

4. MATERIJALI I METODE

4.1. Terenski rad

Uzorkovanje je obavljeno tijekom lipnja 2008. godine i tom prilikom uzorkovane su površinske i pridnene vode te sedimenti rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora, okolna tla i izvorišne stijene. Lokalizacije uzorkovanja odabrane su kako bi se što bolje definirali geološki faktori utjecaja na geokemijske i sedimentacijske procese u Novigradskom moru. Na istraživanom području kao posljedica Domovinskog rata zaostala su brojna minsko-eksplozivna sredstva te smo savjetovani da se zbog sigurnosti ne udaljavamo od prometnica, što je ograničilo kretanje po terenu i pristup pojedinim izdancima. Prostorni raspored lokacija uzorkovanja na istraživanom području prikazan je na slici 5.



Slika 5. Prostorni raspored lokacija uzorkovanja na istraživanom području s naznačenim profilima (K1, N1 i N2).

Tla i izvorišne stijene

Tla i izvorišne stijene uzorkovani su na ukupno 12 lokacija (Slika 5) i uključuju 4 uzorka crvenice (*terra rossa*), 4 uzorka boksitne zemlje, 2 uzorka pješčanog tla i po jedan uzorak crnice i lapora. Uzorci su prikupljeni lopaticom, pri čemu je uzorkovan podpovršinski sloj do dubine od 10-15 cm, i pohranjeni u plastične vrećice. Uzorci boksitne zemlje predstavljaju uzorke naslaga uzete u neposrednoj blizini površinskih otkopa boksita. Uzorak lapora uzorkovan je na izdanku uz pomoć čekića, međutim zbog svoje rastresite strukture također je pohranjen u plastične vrećice. Za uzorke boksitne zemlje i lapora u daljnjem je tekstu korišten zajednički naziv ishodišna stijena.

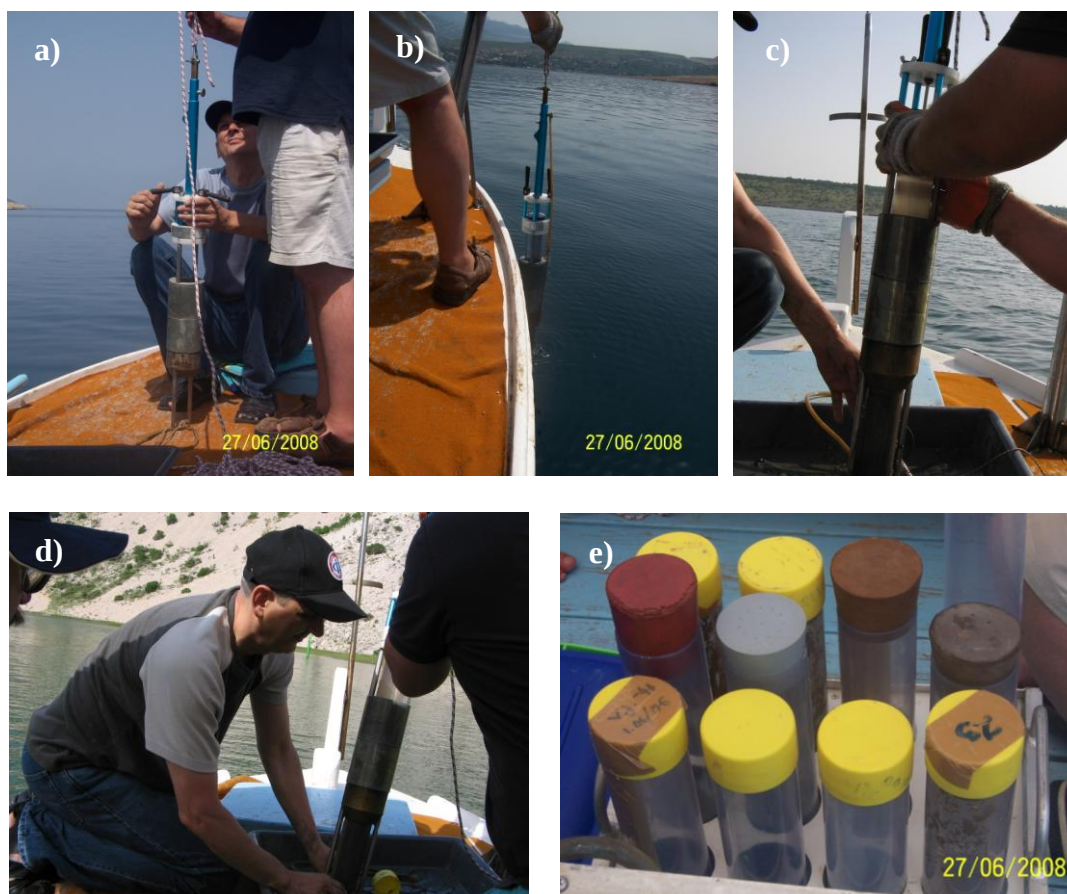
Sediment

Sedimenti su uzorkovani na ukupno 22 lokacije (Slika 5) i obuhvaćaju obalne sedimente (3), površinske sedimente (6) i sedimentne jezgre (13). Uzorci obalnih sedimenata prikupljeni su lopaticom, pri čemu je uzorkovan površinski sloj sedimenta do dubine od 0-10 cm, i pohranjeni u plastične vrećice. Sedimentne jezgre su uzorkovane gravitacijskim jezgrilom (UWITEC, Austrija) (Slika 6a-c) uz upotrebu PVC cijevi promjera 6 cm i dužine 60 cm (Slika 6d-e). Zbog dubine ili karakteristika dna na 6 lokacija nije bilo moguće kvalitetno uzorkovati gravitacijskim jezgrilom te su uzorci iz jezgrila prebačeni u plastične vrećice i dalje obrađivani kao jedinstveni uzorak površinskog sedimenta dubine 0-10 cm.

Rijeka Zrmanja uzorkovana je nizvodno od Jankovića buka na ukupno 9 lokacija (Slika 5). Na lokacijama Z1, Z4, Z7 i Z8 uzorkovani su površinski sedimenti, na lokacijama Z2, Z3, Z5 i Z6 sedimente jezgre, a na lokaciji Z9 obalni sediment. Dodatno su na lokaciji Z9 uzet uzorci sedre (S1 i S2).

Radi što boljeg uvida u prostornu raspodjelu sedimenata, s obzirom na udaljenost od obale, odnosno dubinu, područje Novigradskog mora uzorkovano je duž dva profila: (1) N1: NM1 – NM2 – NM3 – NM4 i (2) N2: NM0 – NM6 – NM7 – NM8 (Slika 5), a uzet je uzorak i na lokaciji kod Maslenice (NM5). Na lokaciji NM0 uzorkovan je obalni sediment na način da su uzeta 3 uzorka međusobne udaljenosti manje od 10 m (NM0₁, NM0₂, NM0₃). Na lokacijama NM2 i NM5 uzorkovani su površinski sedimenti, dok su na preostalim lokacijama uzorkovane sedimentne jezgre.

Karinsko more uzorkovano je duž profila K1: 5-KM-KM2 (Slika 5). Na lokaciji 5 uzorkovan je obalni sediment, dok su na preostale dvije lokacije uzorkovane sedimentne jezgre.



Slika 6. Uzorkovanje sedimentnih jezgri.

Uz navedene, uzorak sedimentne jezgre uzet je i s područja Velebitskog kanala, kod Rovanske (JM) (Slika 5).

Na lokacijama JM, KM2 i NM8 uzorkovane su dodatne jezgre kako bi se osigurala dovoljna količina uzorka za analizu radionuklida.

Dio sedimentnih jezgri odmah je po uzorkovanju razrezan na slojeve od 2 cm, dok je ostatak zamrznut i po povratku u laboratorij razdijeljen na poduzorke.

Fizičko-kemijski parametri u pornoj vodi

Na lokacijama JM, KM2, NM3 i NM8, uz već navedene, izvađene su i dodatne sedimentne jezgre u svrhu određivanja fizikalno-kemijskih parametara (Eh i pH) u pornoj vodi. Mjerenje Eh i pH sedimenta izvršeno je *in situ* na sedimentnim jezgrama uzorkovanim upravo za tu namjenu izrađenim jezgrilima s bočnim otvorima za umetanje elektroda.

Voda

Površinske vode uzorkovane su na ukupno 16 lokacija, na istim mjestima gdje su uzete i sedimentne jezgre. Uzorci su prikupljeni u plastične boce koje su prethodno isprane nekoliko puta vodom s mjesta uzorkovanja. Uzorci pridnene vode su vode iznad sedimenta uzorkovane zajedno sa sedimentom gravitacijskim jezgriлом.

Točne koordinate mjesta uzorkovanja određivane su GPS uređajem, s točnošću od ± 5 m. Koordinate svih lokacija uzorkovanja, kao i vrste uzoraka uzete na spomenutim lokacijama navedene su u Tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Lokacije uzorkovanja površinskih i pridnenih voda te sedimenata istraživanog područja rijeke Zrmanje, Novigradskog mora, Karinskog mora i dijela Velebitskog kanala.

Područje	Uzorak	Koordinate	Dubina	Vrsta uzorka	Dužina jezgre
Karinsko more	5	N 44°07'47 E 15°37'08	-	S	-
	KM	N 44°07'07 E 15°37'05	1,2 m	P+S	30 cm
	KM2	N 44°09'03 E 15°36'34	13 m	P+PO+S	26 cm
Novigradsko more	NM0 ₁	N 44°12'20 E 15°28'17	-	S	-
	NM0 ₂	N 44°12'20 E 15°28'19	-	S	-
	NM0 ₃	N 44°12'20 E 15°28'20	-	S	-
	NM1	N 44°12'06 E 15°35'17	2 m	P+S	18 cm
	NM2	N 44°12'05 E 15°35'15	6,5 m	S	-
	NM3	N 44°11'39 E 15°34'44	15 m	PO+S	30 cm
	NM4	N 44°11'16 E 15°34'27	21 m	P+S	28 cm
	NM5	N 44°13'16 E 15°32'13	34 m	P+D+S	-
	NM6	N 44°12'23 E 15°28'53	6,5 m	P+S	20 cm
	NM7	N 44°12'19 E 15°29'18	17 m	P+S	34 cm
	NM8	N 44°12'17 E 15°31'20	34 m	P+D+PO+S	38 cm
Velebitski kanal	JM	N 44°14'58 E 15°30'57	38 m	P+D+PO+S	22 cm
Rijeka Zrmanja	Z1	N 44°12'40 E 15°35'27	6 m	P+D+S	-
	Z2	N 44°12'42 E 15°35'48	5,5 m	P+D+S	22 cm
	Z3	N 44°12'50 E 15°35'48	6 m	S	14 cm
	Z4	N 44°12'07 E 15°43'09	4,5 m	P+D+S	-
	Z5	N 44°12'11 E 15°41'57	6,5 m	P+D+S	16 cm
	Z6	N 44°12'09 E 15°41'57	6,5 m	S	14 cm
	Z7	N 44°12'05 E 15°41'56	1 m	D+S	-
	Z8	N 44°12'08 E 15°40'19	4 m	P+D+S	-
	Z9	N 44°13'08 E 15°37'56	-	S	-

S – sediment; P – površinska voda; D – pridnena voda; PO – pora voda,

Tablica 2. Lokacije uzorkovanja tala i izvorišnih stijena istraživanog područja.

Područje	Uzorci	Koordinate	Opis uzorka
Posedarje	1	N 44°12'07 E 15°28'31	crnica
	2	N 44°10'31 E 15°31'18	<i>terra rossa</i>
	3	N 44°10'31 E 15°31'17	<i>terra rossa</i>
Novigrad	4	N 44°10'51 E 15°32'34	lapor
Karin Gornji	6	N 44°11'40 E 15°38'50	<i>terra rossa</i>
Obrovac	7	N 44°13'11 E 15°39'04	boksitna zemlja
tvornica Jadral	8	N 44°14'01 E 15°33'54	boksitna zemlja
Jasenice	9	N 44°14'01 E 15°33'53	boksitna zemlja
	10	N 44°15'30 E 15°32'34	boksitna zemlja
	11	N 44°15'29 E 15°32'34	<i>terra rossa</i>
	12	N 44°15'29 E 15°32'35	pjeskovito tlo
	13	N 44°15'29 E 15°32'35	pjeskovito tlo

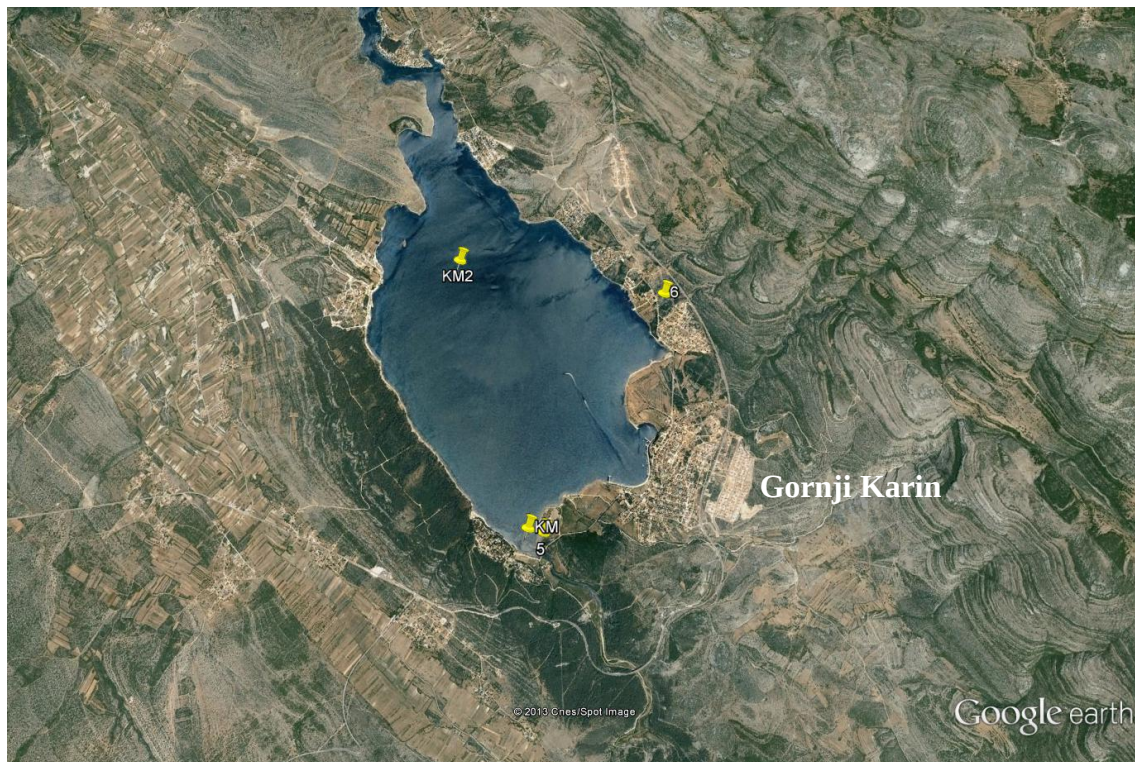
Daljnji tijek obrade uzoraka određen je njihovom konačnom namjenom i detaljnije je opisan u poglavlju Priprema uzoraka. Radi bolje preglednosti, lokacije uzorkovanja prikazane su na slikama 7-12 koristeći program Google Earth.



Slika 7. Područje istraživanja s označenim lokacijama uzorkovanja.



Slika 8. Rijeka Zrmanja.



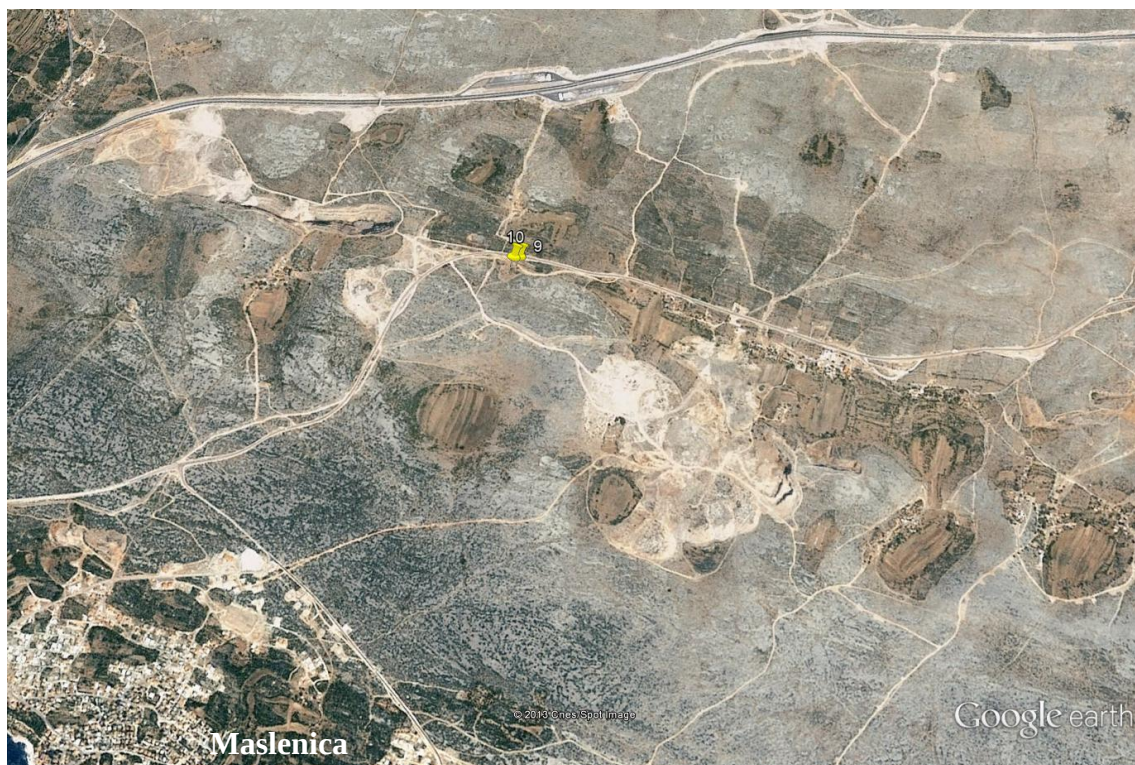
Slika 9. Karinsko more.



Slika 10. Novigradsko more.



Slika 11. Tvornica glinice Jadral.



Slika 12. Površinski otkopi boksita kod Maslenice.

4.2. Laboratorijski rad

4.2.1. Materijali

4.2.1.1. Kemikalije

Za pripremu svih otopina korištena je Milli-Q voda (vodljivost $0,07 \mu\text{S cm}^{-1}$). Masena kalibracija instrumenta (HR ICP-MS) izvršena je multielementnom otopinom (Merck KGaA, Darmstadt, Njemačka) koja sadrži sljedeće elemente: B, Ba, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Tl, U i Y.

Serijski standardnih otopina, na temelju koje su određene koncentracije elemenata u tragovima u uzorcima, pripremljena je odgovarajućim razrjeđivanjem standardne multielementne otopine (Analytika, Prag, Češka) od $100 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ koja sadrži sljedeće elemente: Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Tl, V i Zn uz dodatak pojedinačnih standardnih otopina Sn ($1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Analytika, Prag, Češka), Sb ($1,000 \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Analytika, Prag, Češka), U ($1,000 \text{ g L}^{-1} \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Aldrich, Milwaukee, WI, SAD) i Ag ($1,000 \text{ g L}^{-1} \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Fluka, Steinheim, Švicarska). Standardne otopine na temelju kojih su određene koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima pripremljene su odgovarajućim razrjeđivanjem standardne multielementne otopine (Analytika, Prag, Češka) koja sadrži sljedeće elemente: Ce, La, Nd i Pr ($100 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) te Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Sc, Sm, Tb, Tm, Y i Yb ($20 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$). Koncentracije glavnih elemenata u uzorcima (Ca, K, Mg, Na) određene su na temelju standardnih otopina pripremljenih odgovarajućim razrjeđivanjem standardne multielementne otopine (Fluka, Steinheim, Švicarska). Sve otopine (standardi i uzorci) stabilizirane su dodatkom 2 % (v/v) HNO_3 (65 %, *supra pur*, Fluka, Steinheim, Švicarska). Kao interni standard korištena je standardna otopina In ($1,000 \text{ g L}^{-1} \pm 0,002 \text{ g L}^{-1}$, Fluka, Steinheim, Švicarska).

Za raščinjavanje uzoraka korištene su sljedeće kemikalije: dušična kiselina, HNO_3 (65 %, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), klorovodična kiselina, HCl (36,5 %, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), fluorovodična kiselina, HF (48 %, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska) i borna kiselina, H_3BO_3 (Fluka, Steinheim, Švicarska).

Za otapanje karbonata u uzorcima korištene su sljedeće kemikalije: klorovodična kiselina, HCl (36,5 %, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), octena kiselina, CH_3COOH (48 %, *pro analysi*, Carlo Erba, Italija) i mravlja kiselina, HCOOH (99 %, *pro analysi*, Carlo Erba, Italija).

Za određivanje udjela karbonata u uzorcima korištena je klorovodična kiselina, HCl (36,5 %, *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska)

4.2.1.2. Certificirani referentni materijali

U svrhu razrade metoda, odnosno kontrole mjerenja, korišteni su sljedeći certificirani referentni materijali:

- SLRS-4 River water, National Research Council Canada, Ontario, Kanada
- CASS-4 Seawater, National Research Council Canada, Ontario, Kanada
- SLEW-3 Estuarine water, National Research Council Canada, Ontario, Kanada
- NCS DC 75301 Offshore Marine sediment, China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina
- NCS DC 73309 Stream Sediment, China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina
- NCS DC 73302 Soil, China National Analysis Center for Iron and Steel, Peking, Kina
- IAEA 405 Trace and Major Elements in Estuarine Sediments, IAEA, Beč, Austrija
- MESS-3 Marine sediment, National Research Council Canada, Ontario, Kanada
- IAEA-306 Sediment, IAEA, Beč, Austrija
- IAEA-313 Stream sediment, IAEA, Beč, Austrija
- IAEA-314 Stream sediment, IAEA, Beč, Austrija

4.2.2. Instrumenti

4.2.2.1. Terenska oprema

Od terenske opreme korištena su gravitacijska jezgrila (UWITEC, Austrija), uređaj za globalno pozicioniranje (GPS Magellan eXplorist 600 (MiTAC Digital Corporation, Santa Clara, California, USA) i Eh/pH metar (Mettler Toledo MP 120, Schwerzenbach, Švicarska).

4.2.2.2. Laboratorijska oprema

Mjerenje saliniteta površinskih i pridnenih voda izvršeno je pomoću refraktometra (Atago, S-10E, Tokio, Japan).

Izdvajanje pornih voda iz sedimenata izvršeno je primjenom centrifuge marke Sigma, s rotorom brzine od 4000 okr min⁻¹.

Za potrebe granulometrijske analize korištena je tresilica (Analysette 3, Fritsch, Njemačka) i brojač čestica (Coulter Counter, Model TA II, Coulter Electronics Ltd, Velika Britanija).

Mineralni sastav uzoraka određen je na rendgenskom difraktometru (Philips PW3040/60 X'Pert PRO).

Analize aktivnosti radionuklida izvršene su na gama-spektrometru visokog razlučivanja koji se sastoji od High Purity Germanium (HPGe) detektora povezanog s Canberra 8192 kanalnim analizatorom.

Analize ukupnog organskog ugljika izvršene su na analizatoru ugljika (TOC-V_{CPH} carbon analyser, Shimadzu, Japan).

Za analizu elemenata u tragovima, glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja u uzorcima korišten je maseni spektrometar visokog razlučivanja uz induktivno spregnutu plazmu (Element 2, Thermo, Njemačka). Za potrebe raščinjavanja uzoraka korišteni su sljedeći mikrovalni sustavi: Multiwave 3000 (Anton Paar) s rotorom XF-100 i mikrovalna pećnica (Panasonic).

4.2.3. Metode

4.2.3.1. Priprema uzoraka

Površinske i pridnene vode

Uzorci površinskih voda su neposredno nakon uzorkovanja filtrirani kroz 0,45 µm membranski (acetatni) filtrirni papir pod tlakom te zakiseljeni dušičnom kiselinom, 1 % s.p. HNO₃ (v/v). Uzorci pridnenih voda su nakon odmrzavanja sedimentnih jezgri prebačeni u za to predviđene bočice i dalje obrađivane kao i uzorci površinskih voda. Svi su uzorci čuvani u hladnjaku na 4°C. Prethodno analizi određen je salinitet i uzorci su po potrebi dodatno razrijeđeni. Uzorci saliniteta između 10 i 20 razrijeđeni su 10x, a uzorci saliniteta većeg od 20 razrijeđeni su 20x. Prije analize u uzorke je dodavan interni standard, In (1 µg L⁻¹).

Porne vode

Sedimentne jezgre iz kojih su izdvajane porne vode obrađivane su prve po povratku u laboratorij radi očuvanja postojećih geokemijskih ravnoteža. S obzirom na anoksičan karakter pornih voda cijeli postupak njihovog izdvajanja iz sedimenta izveden je u atmosferi dušika, u

plastičnim komorama namijenjenim za tu svrhu. Postupak se sastojao od dva koraka, pri čemu su oba koraka provedena u plastičnoj komori ispunjenoj dušikom. Prvi korak obuhvaćao je rezanje sedimentne jezgre na slojeve željene debljine (2 cm) te njihovo prebacivanje u bočice za centrifugiranje. Porna voda je izdvojena iz sedimenta centrifugiranjem u trajanju od 30 min brzinom od 4000 okretaja min⁻¹. U drugom koraku izdvojena tekućina je filtrirana kroz 0,45 µm membranski (acetatni) filtrirni papir i prebačena u prethodno pripremljene bočice te zakiseljena nitratnom kiselinom (0,5 % HNO₃, s.p.). Zakiseljeni uzorci skladišteni su u hladnjaku na 4°C do analize. Prije analize u uzorke je dodan interni standard, In (1 µg L⁻¹).

Sedimenti i tla

Uzorci sedimenata i tala podvrgnuti su sedimentološkim, mineraloškim i geokemijskim analizama te je tijekom njihove obrade ovisio o njihovoj konačnoj namjeni.

Uzorci sedimenata korišteni za granulometrijske analize nisu sušeni već su mokri pohranjeni u hladnjak na 4°C do analize, dok su preostali uzorci sušeni u laminaru u struji filtriranog zraka, potom usitnjeni u ahatnom mlinu i skladišteni na sobnoj temperaturi do analiza.

Za gamaspektrometrijske analize nije bio dostatan materijal dobiven iz samo jedne sedimentne jezgre te su uzorkovane po dvije sedimentne jezgre na istoj lokaciji od kojih je dobiven kompozitni uzorak.

Uzorci tala su neposredno nakon uzorkovanja sušeni na zraku, prosijani kroz sito otvora 2 mm radi odvajanja ostataka bilja i većih valutica i skladišteni na sobnoj temperaturi do daljnjih analiza.

Za potrebe multielementne analize uzorci sedimenata i tala su prethodno podvrgnuti raščinjavanju u zatvorenom mikrovalnom sustavu (Multiwave 3000) prema metodi koja je opisana u poglavlju Razrada metode raščinjavanja uzoraka.

4.2.3.2. Fizikalno-kemijski parametri

Redoks potencijal i pH određeni su na sedimentnim jezgrama Karinskog (KM2) i Novigradskog (NM3, NM8) mora te Velebitskog kanala (JM) *in situ*. Sedimenti su uzorkovani jezgrilom namijenjenim upravo za određivanje navedenih parametara.

Salinitet je određen na uzorcima površinskih i pridnenih voda pomoću refraktometra po povratku u laboratorij.

4.2.3.3. Sedimentološke analize

4.2.3.3.1. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza napravljena je u Laboratoriju za geokemiju koloida, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković.

Uzorci su analizirani kombiniranom metodom mokrog prosijavanja kroz standardna sita (promjera oka od 2000 μm do 32 μm) te analizom na brojaču čestica frakcije sitnije od 32 μm .

Granulometrijska analiza sedimenata provedena je na približno 10 g uzorka. Uzorci su prosijavani još mokri uz prethodnu dezintegraciju u ultrazvučnoj kadi. Udio vode u uzorku određen je na paralenom poduzorku približno iste mase, iz odvage prije i nakon sušenja 16-20 h u sušioniku na 50 °C.

Granulometrijska analiza tala provedena je na približno 5 g uzorka. Prije granulometrijske analize na uzorcima je uklonjena organska tvar pomoću vodikovog peroksida (H_2O_2 , v/v 30 %). Uklanjanje organske tvari istovremeno je provedeno u dva paralelna uzorka približno iste mase, poduzorku A i poduzorku B. Vodikov peroksid dodavan je uzorcima do prestanka reakcije, što je trajalo između 7 i 14 dana, ovisno o količini organske tvari u pojedinom uzorku. Nakon prestanka reakcije poduzorci A podvrgnuti su prosijavanju uz prethodnu dezintegraciju u ultrazvučnoj kadi, dok su poduzorci B sušeni 12h na 50 °C i potom vagani. Iz razlike u odvazi prije i nakon reakcije uzorka s vodikovim peroksidom određen je udio organske tvari u uzorku. Navedene vrijednosti korištene su u svrhu određivanja suhe mase uzorka.

Za obradu dobivenih podataka korišten je Gradistat v7, makro Microsoft Excel-a (Blott i Pye, 2001). Interpretacija granulometrijskih značajki analiziranih tala i sedimenata temeljila se na dobivenim krivuljama raspodjele čestica i sljedećim granulometrijskim parametrima (Folk i Ward, 1957): srednja veličina zrna (M_z), sortiranje (S_o), asimetričnost raspodjele (S_k) i zaoštrenost krivulje (K_g) (Prilog 2). Na temelju udjela čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline određen je tip sedimenta prema Folkovoj (1954) i Shepardovoj (1954) klasifikaciji te tip tla prema USDA (1998) klasifikaciji.

4.2.3.4. Mineraloške analize

4.2.3.4.1. Fazna analiza ukupnih uzoraka

Mineraloške analize provedene su na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a Sveučilišta u Zagrebu.

Mineralni sastav sedimenata, tala i izvorišnih stijena određen je primjenom rentgenske difrakcije na prahu na difraktometru Philips PW 3040/60 X'Pert PRO, s bakrenim zračenjem ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54055 \text{ \AA}$). Prethodno analizi uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku do čestica veličine praha, a zatim stavljeni u aluminijski nosač i snimljeni.

Ukupno je analizirano 9 uzoraka tala i izvorišnih stijena te 21 uzorak recentnih sedimenata. Uzorci recentnih sedimenata predstavljaju poduzorke (površinski, srednji i najdublji uzorkovani sloj) 7 sedimentnih jezgri (JM, KM2, NM3, NM8, Z2, Z5 i Z6), obuhvaćajući područje rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala (Slika 6).

Uzorci su snimani pri naponu od 40 kV i jakosti struje od 40 mA uz korištenje standardne optike koja uključuje grafitni monokromator u difraktiranom snopu. Korišten je divergentni prorez od $\frac{1}{4}^\circ$ te antiraspršujući prorez od $\frac{1}{2}^\circ$. Veličina koraka iznosila je $0,02^\circ 2\theta$, a vrijeme mjerenja 1 sekundu po koraku. Uzorci su snimani u kutnom rasponu od 4 do $65^\circ 2\theta$.

Za očitavanje dobivenih difraktograma korišten je računalni program X'Pert HighScore Plus v. 2.1. (PANalytical, 2004) opremljen bazom podataka koja se sastoji od PDF kartica (PDF 2, ICCD, 2004).

4.2.3.4.2. Razrada metode za određivanje minerala glina u karbonatnim sedimentima

Istraživani recentni sedimenti sadrže visok udio karbonata te su u svrhu detaljnije analize glinovite frakcije podvrgnuti selektivnom otapanju. Ispitan je utjecaj tri različite kiseline na difrakcijsku sliku netopivih ostataka istraživanih sedimenata. Odabrani set uzoraka obuhvaćao je sedimente Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala, za koje se pretpostavlja da sadrže različite udjele karbonatne frakcije. Izdvajanje netopivih ostataka izvršeno je na poduzorcima tri sedimentne jezgre (JM, KM2 i NM8) na 5-6 poduzoraka, ovisno o duljini uzorkovane jezgre. Uzorci su tretirani pri sobnoj temperaturi s tri različite kiseline: klorovodičnom HCl (1 M), mravljom HCOOH (4 M) i acetatnom CH₃COOH (4 M). Kiselina je dodavana do prestanka reakcije, što je trajalo između 7 i 10 dana. Nakon završetka reakcije uzorci su ispirani do neutralnog pH, osušeni i usitnjeni u ahatnom tarioniku.

4.2.3.4.3. Fazna analiza nekarbonatnog dijela uzoraka

Mineralni sastav nekarbonatne frakcije određen je u uzorcima recentnih sedimenata uz prethodno uklanjanje karbonata gore opisanim postupkom. Difrakcijske slike praha snimane su u području od 4 do 65°(2θ). Uzorak je potom tretiran etilen-glikolom (C₃H₅(OH)₃) 24 h te žaren u dva navrata na 400°C i 550°C po pola sata. Nakon svaka od tri navedena koraka snimane su difrakcijske slike praha u području od 4 do 25°(2θ).

Za identifikaciju minerala glina korištena je Tablica 1 iz Starkey i sur. (1984). Kriteriji na temelju kojih su razlikovani pojedini minerali glina opisani su u tekstu koji slijedi.

Nakon usporedbe difrakcijskih maksimuma “sirovih” uzoraka, drugi korak u identifikaciji minerala glina je usporedba difrakcijskih maksimuma nakon solvatacije etilen-glikolom, pri čemu je moguće utvrditi prisutnost odnosno odsutnost ekspandirajućih minerala glina (smektita i vermikulita). Potvrdu navedenog omogućuje treći korak žarenja na 400°C. U četvrtom koraku, žarenjem pri 550°C, moguće je potvrditi prisutnost kaolinita koji na toj temperaturi postaje amorfan, odnosno njegov difrakcijski maksimum izostaje.

Članove serije illita karakteriziraju intenzivni 10 Å maksimum (001) i 3,3 Å maksimum (003) koji ostaju nepromijenjeni nakon solvatacije etilen-glikolom te grijanja na 400°C i 550 °C (Starkey i sur., 1984). Grupa kaolina – serpentina uključuje dioktaedrijske minerale kaolinit, dickit, nakrit i halloysit te trioktaedrijske antigorit, krizotil i cronstedit. Dioktaedrijski članovi grupe kaolina – serpentina (kaolinit, dickit, nakrit i halloysit) lako se identificiraju jer postaju amorfni zagrijavanjem na 550°C i njihovi difraktogrami nestaju. Od klorita se navedeni minerali mogu razlikovati usporedbom vrha na 3,58 Å koji pripada kaolinitu s vrhom 3,54 Å koji pripada kloritu (Starkey i sur., 1984). Od trioktaedrijskih članova grupe kaolina – serpentina, klorit možemo razlikovati interkaliranjem s kalij-acetatom (Wada, 1965).

4.2.3.4.4. Određivanje masenog udjela karbonata u sedimentima

Udio karbonata određen je u Laboratoriju za geokemiju koloida, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković.

Udio karbonata u uzorcima određen je volumetrijski Scheiblerovom metodom. (ÖNORM L1084, 1989). Postupak se temelji na volumetrijskom određivanju ugljikovog dioksida koji se razvija uslijed reakcije klorovodične kiseline i karbonata u uzorku. Za analizu se odvaže približno 0.5 g suhog uzorka i tretira s 5 mL HCl (v/v 15% HCl), pri čemu se

zabilježi volumen razvijenog CO₂. Za točan izračun udjela karbonata u uzorku potrebno je uzeti u obzir uvjete temperature i tlaka zraka u prostoriji u vrijeme mjerenja.

Jednadžba za izračun udjela karbonata glasi:

$$CaCO_3(\%) = \frac{V \cdot (p - T) \cdot 2.274}{m} \quad (1)$$

$CaCO_3(\%)$ = maseni udio kalcita

V = volumen CO₂ (mL)

p = tlak (mbar)

T = temperatura (°C)

2.274 = stehiometrijski faktor (uz pretpostavku da su svi prisutni karbonati u uzorku kalcit - CaCO₃)

m = masa uzorka (mg)

4.2.3.5. Kemijske analize

4.2.3.5.1. Određivanje masenog udjela organske tvari i ukupnog organskog ugljika

Maseni udio organske tvari određen je gravimetrijskom metodom gubitka žarenjem (eng. *Loss on ignition, LOI*) na ukupno 41 uzorku. Izračun se temeljio na razlici u odvagama paralelnih poduzoraka približno iste mase prije i nakon žarenja na 400°C u trajanju od 16 sati.

Ukupni organski ugljik (eng. *Total Organic Carbon, TOC*) određen je Laboratoriju za fizičku kemiju vodenih sustava, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Za određivanje ukupnog organskog ugljika u uzorcima primijenjena je metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije s nedisperznom infracrvenom detekcijom (eng. *Sensitive high-temperature catalytic oxydation (HTCO) method with non-dispersive infrared (NDIR) detection*) na TOC-V_{CPH} analizatoru ugljika (Shimadzu, Japan). Analizirano je ukupno 36 uzoraka. Od katalizatora korištena je platina na siliki, a kao standard za kalibraciju uređaja D(+) glukoza (Merck, Njemačka). Prethodno analizi uklonjena je anorganska karbonatna frakcija zakiseljavanjem 2M HCl te sušenjem na 50°C preko noći.

4.2.3.5.2. Radiometrijska analiza

Izvršena su mjerenja aktivnosti radionuklida iz uranovog i torijevog niza. Iz uranovog niza mjerena je aktivnost urana ^{238}U i radija ^{226}Ra . Iz torijevog niza mjerena je aktivnost torija ^{232}Th . Uz navedene određivane su i aktivnosti prirodnog radionuklida ^{40}K i antropogenog radionuklida ^{137}Cs .

Mjerenje aktivnosti radionuklida (^{40}K , ^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{238}U) u sedimentima obavljeno je gamaspektrometrijski u Laboratoriju za radioekologiju, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Analizirani su sedimenti na tri lokacije, KM2, JM i NM8, duž cijelog vertikalnog profila.

Uzorci su mjereni (brojani) po 80 000 sekundi na HPGe detektoru s Canberra 8192 kanalnim analizatorom (Meriden, USA). Za kalibraciju sustava korišteni su standardi National Bureau of Standards (USA), Analytix-a (USA) i Amersham International (Buckinghamshire, UK). Dobiveni spektri obrađeni su pomoću Canberra GENIE 2K software-om.

Za provjeru kalibracije korišteni su kalibracijski standardi Međunarodne Agencije za Atomsku Energiju, IAEA-306, IAEA-313 i IAEA-314.

Aktivnost ^{137}Cs izračunata je iz foto vrha na 661,6 keV-a, dok je aktivnost ^{40}K izračunata je iz foto-vrha na 1460,75 keV-a. Aktivnosti ^{226}Ra izračunate su preko njegovog potomka ^{214}Bi koji je određen iz foto-vrha na 609,4 keV-a. Aktivnosti ^{232}Th određene su pomoću aktivnosti ^{228}Ra uzimajući u obzir činjenicu da u gotovo svim prirodnim uzorcima vrijednosti za aktivnost ^{232}Th odgovaraju aktivnostima ^{228}Ra (Murray i Aitken, 1988; Greeman i sur., 1990). Aktivnosti ^{228}Ra izračunate su preko njegovog potomka ^{228}Ac koji je određen iz foto-vrha na 911,1 keV-a. Aktivnosti ^{238}U izračunate su preko aktivnosti ^{235}U , koristeći omjer aktivnosti $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ od 0,0460 (Murray i Aitken, 1988). Aktivnosti ^{235}U izračunate su iz foto-vrha na 186 keV-a, nakon što je od površine foto-vrha oduzet preklapajući udio foto-vrha ^{226}Ra (Barišić, 1989; Martinez-Lobo i Palomares, 1991).

Aktivnost ^{238}U od 12,45 Bq kg⁻¹ suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm urana, dok aktivnost ^{232}Th od 4,06 Bq kg⁻¹ suhe mase odgovara koncentraciji od 1 ppm torija (Barišić, 1996). Aktivnost ^{40}K od 309,28 Bq kg⁻¹ suhe mase odgovara koncentraciji kalija od 1 % (Barišić, 1996).

Brzina sedimentacije određena je na temelju markerskih vrhova ^{137}Cs koji na dubinskim profilima predstavljaju prethodno spomenute maksimume depozicije, 1963. i 1986. godine.

Jednostavan izraz za izračun brzine sedimentacije glasi:

$$v = d / (t_0 - t_{\max}) \quad (2)$$

v – prosječna brzina sedimentacije (cm god⁻¹)

d – dubina maksimuma ¹³⁷Cs u odnosu na površinu sedimenta (cm)

t_0 – godina uzorkovanja (god)

$t_{\max}$ – godina maksimuma ¹³⁷Cs (god)

4.2.3.5.3. Određivanje koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata

Koncentracije elemenata u tragovima, elemenata rijetkih zemalja i glavnih elemenata u uzorcima određene su primjenom metode spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HR ICP-MS*). Za mjerenje korišten je autosampler ASX 510 (CETAC, USA) povezan s HR ICP-MS instrumentom Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka). Parametri HR ICPMS-a korišteni za mjerenje koncentracija elemenata u uzorcima navedeni su u Tablici 3.

U uzorcima riječne i morske vode te pornih voda sedimenata izmjerene su koncentracije sljedećih elemenata: As, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Sb, Sr, Ti, U i V. U uzorcima recentnih sedimenata i izvorišnih stijena izmjerene su koncentracije ukupno 46 elemenata (Al, Ag, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Tb, Tm, Ti, Tl, U, V, Y, Yb i Zn).

Za kvantifikaciju je korištena vanjska kalibracija pomoću multielementnih standardnih otopina u rasponu koncentracija 1-10 µg L⁻¹ za elemente u tragovima, odnosno 1-2 mg L⁻¹ za glavne elemente (Ca, K, Na, Mg). Standardi su pripremljeni odgovarajućim razrijeđenjem multielementnog referentnog standarda uz dodatak Sc, Sb, Sn i U. Za određivanje glavnih elemenata korišten je multielementni standard koji sadrži Ca, K, Mg i Na.

Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala.

Tablica 3. Parametri HR ICPMS-a korišteni za mjerenje koncentracija elemenata.

Instrument:	Element 2 (Thermo, Njemačka)
Rezolucija (m/ Δ m):	niska (LR) = 300, srednja (MR) = 4000, visoka (HR) = 10000;
RF snaga:	1200 W
Pomoćni plin:	0.85 L min ⁻¹
Plin za uzorak:	1.063 L min ⁻¹
Plazmenik:	Fasselov, 1.5 mm i.d.
Raspršivač:	Micro Mist, AR40-1-F02, 0,2 ml/min (Glass Expansion)
Komora za raspršivanje:	Twister, 50 ml, Cyclonic (Glass Expansion)
Konus uzorka:	Nikal, promjera otvora 1.1 mm
Probirni konus:	Nikal, promjera otvora 0.8 mm
Način pretrage:	E-scan
Broj pretraga:	12 za svaku rezoluciju
Uvođenje uzorka:	Peristaltička pumpa povezana na automatski uzorkivač ASX 510, CETAC
Mjereni izotopi na pojedinim rezolucijama:	LR: ⁷Li, ⁹Be, ⁸⁵Rb, ⁹⁵Mo, ¹⁰⁹Ag, ¹¹¹Cd, ¹²⁰Sn, ¹³³Cs, ¹³⁸Ba, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³⁸U; MR: ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁶Sr, ⁸⁹Y, ¹²¹Sb, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷¹Yb, ¹⁷⁵Lu; HR: ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc, ⁵⁶Fe, ⁷⁵As;

4.2.3.5.4. Optimiziranje metode za određivanje elemenata rijetkih zemalja u čvrstim uzorcima

Analiza elemenata u tragovima, glavnih elemenata te elemenata rijetkih zemalja u sedimentima i tlima tehnikom HR ICP-MS zahtijeva prethodnu razgradnju uzorka. Raznovrsnost matrica obuhvaćenih ovim istraživanjem zahtijeva upotrebu postupka koji bi jamčio potpunu ekstrakciju i kvantitativno određivanje svih navedenih elemenata kako u sedimentima tako i u tlima, odnosno boksitima.

Provedena je prilagodba standardne metode za određivanje elemenata u tragovima i glavnih elemenata u uzorcima sedimenata i tala kako bi zadovoljila uvjete potpune ekstrakcije i kvantitativnog određivanja i elemenata rijetkih zemalja. S obzirom da su elementi rijetkih

zemalja vezani uz silikatne minerale, njihovo kvantitativno određivanje u navedenog tipu matrica zahtjeva totalnu digestiju uzoraka uz nužnu uporabu fluorovodične kiseline.

Prilagodba metode provedena je u dva koraka. Prvi korak obuhvaća usporedbu 2 analitička postupka za raščinjavanje čvrstih uzoraka korištenjem mikrovalnog sustava. Drugi korak odnosi se na validaciju metode mjerenja koncentracija ERZ u navedenim uzorcima tehnikom spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu.

4.2.3.5.4.1. Razrada metode raščinjavanja uzoraka

Usporedba uvjeta ekstrakcije ERZ u uzorcima sedimenata i tala utvrđena je na nizu od 13 uzoraka, 3 certificirana referentna materijala i 10 realnih uzoraka. Uzorci su odabrani tako da obuhvaćaju sve tipove istraživanih matrica, riječne, estuarijske i morske sedimente te tla. Od certificiranih referentnih materijala (CRM) korišteni su riječni (NCS DC 73309), estuarijski (IAEA 405) i morski (NCS DC 73309) sediment. Vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u CRM NCS DC 73501 su certificirane, dok su one u preostala dva materijala, IAEA 405 i NCS DC 73309, informativne. Od realnih uzoraka za usporedbu postupaka razgradnje uzeti su sedimenti rijeke Zrmanje (3), Novigradskog (2) i Karinskog mora (1) te dva uzorka boksitne zemlje.

Detaljan opis analitičkih postupaka korištenih za raščinjavanje čvrstih uzoraka naveden je u tablici 4. U postupku I korištena je mikrovalna pećnica Panasonic (Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split), a u postupku II mikrovalni sustav za razaranje uzoraka Anton Paar – Multiwave 3000.

Dobivene otopine pripremljene su za analizu HR ICP-MS razrijeđenjem od 10x i dodatkom internog standarda (In, 1 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Tablica 4. Opis analitičkih postupaka korištenih za raščinjavanje čvrstih uzoraka primjenom mikrovalnog sustava.

POSTUPAK I	POSTUPAK II
Odvaže se 0.100 do 0.110 g uzorka (prethodno osušenog na temperaturi od 60°C) u teflonski lončić. Razgradnja obuhvaća sljedeće korake: 1) dodaje se smjesa kiselina: 1 mL HNO₃ (konc.) i 1,5 mL HF (konc.) 2) zatvoreni teflonski lončić stavi se u mikrovalnu pećnicu te se uzorak razgrađuje prema sljedećem programu: 90 min - 10 % snage, 60 min - 30 % snage, hlađenje uzoraka, 60 min - 30 % snage, hlađenje uzoraka; 3) lončić se stavi na vruću ploču na 150°C, dok ne ispare kiseline 4) dodaje se 1 mL HClO₄ (konc.) i 1,5 mL HF (konc.) 5) lončić se stavi na vruću ploču na 180°C, dok ne ispare kiseline 6) dodaje se 1 mL HNO₃ (konc.) 7) lončić se stavi u mikrovalnu pećnicu na 20 min, 30 % snage 8) ohlađeni uzorak razrijedi se na 25 mL sa 0,2 % HNO₃	Odvaže se 0.1 g uzorka u teflonske posude Razgradnja obuhvaća sljedeće korake: 1) dodaje se smjesa kiselina: 8 mL HNO₃ (konc.), 1 mL HCl (konc.) i 1 mL HF (konc.). Primjenjeni program karakteriziran je sljedećim parametrima: $t_{max}=230^{\circ}\text{C}$, $P_{max}=1400\text{ W}$, postupno zagrijavanje (20 min), zagrijavanje pri max. temperaturi (30 min), hlađenje 2) dodaje se 6 mL H₃BO₄ (konc.) Primjenjeni program karakteriziran je sljedećim parametrima: $t_{max}=230^{\circ}\text{C}$, $P_{max}=1400\text{ W}$, postupno zagrijavanje (20 min), zagrijavanje pri max. temperaturi (20 min), hlađenje 3) ohlađeni uzorak razrijedi se na 100 mL i odvoji se alikvot (cca 20 mL) za potrebe daljnje analize.

4.2.3.5.4.2. Validacija metode

U svrhu dokazivanja da je odabrana metoda za multielementno određivanje elemenata rijetkih zemalja u prirodnim uzorcima prikladna primijenjeni su sljedeći parametri validacije (Dragun i Raspor, 2005):

Selektivnost

Selektivnost je mogućnost metode da se nedvosmisleno odredi željeni analit u prisustvu drugih komponenti u uzorku. Glavni izazov pri određivanju elemenata rijetkih zemalja tehnikom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu predstavljaju spektralne interferencije. Stoga je pri izboru izotopa, uz iznimku monoizotopnih elemenata, i instrumentne rezolucije potrebno uzeti u obzir očekivane spektralne interferencije i izračunatu rezoluciju pri kojoj se osigurava odvajanje signala analita od signala interferirajućih iona.

Selektivnost metode određena je s obzirom na izotop i rezoluciju svakog elementa grupe rijetkih zemalja.

Točnost

Točnost metode određena je analizom nekoliko certificiranih referentnih materijala (CRM) koji su podvrgnutih istoj seriji analitičkih postupaka kao i analizirani uzorci sedimenata. Odabrani CRM-ovi predstavljaju materijale različitog geološkog porijekla: (i) dubokomorski sediment - OMS (Offshore marine sediment; NCS DC 75301), (ii) estuarijski sediment - IAEA 405, (iii) riječni sediment – SS (Stream sediment; NCS DC 73309).

Preciznost

Preciznost mjerenja određena je kroz ponovljivost mjerenja, obnovljivost mjerenja i ponovljivost pripreme uzoraka. Ponovljivost mjerenja određena je na temelju 3 uzastopna mjerenja u dva uzorka. Obnovljivost mjerenja određena je na temelju mjerenja s vremenskim odmakom, dok je ponovljivost pripreme uzoraka određena kao slaganje niza mjerenja dobivenih na uzorku pripremljenom u šest replika.

Granica detekcije

Granica detekcije izračunata je kao standardna devijacija (σ) devet uzastopnih mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi pomnožena faktorom 3.

Granica kvantifikacije

Granica kvantifikacije izračunata je kao standardna devijacija (σ) devet uzastopnih mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi pomnožena faktorom 10.

4.2.3.6. Statistička analiza

Statistička obrada podataka provedena je upotrebom statističkih programskih paketa Sigma Stat 1.0. i Statistica 6. Primijenjene su sljedeće statističke metode:

- Test normaliteta Wilks-Shapiro
- Korelacijska analiza (Spearmanov koeficijent korelacije)
- Analiza glavnih komponenata (PCA)
- Klaster analiza
- Kruskal-Wallis ANOVA

Prostorne karte raspodjele koncentracija elemenata izrađene su pomoću programa Surfer 8 (Golden Software, USA).

5. REZULTATI

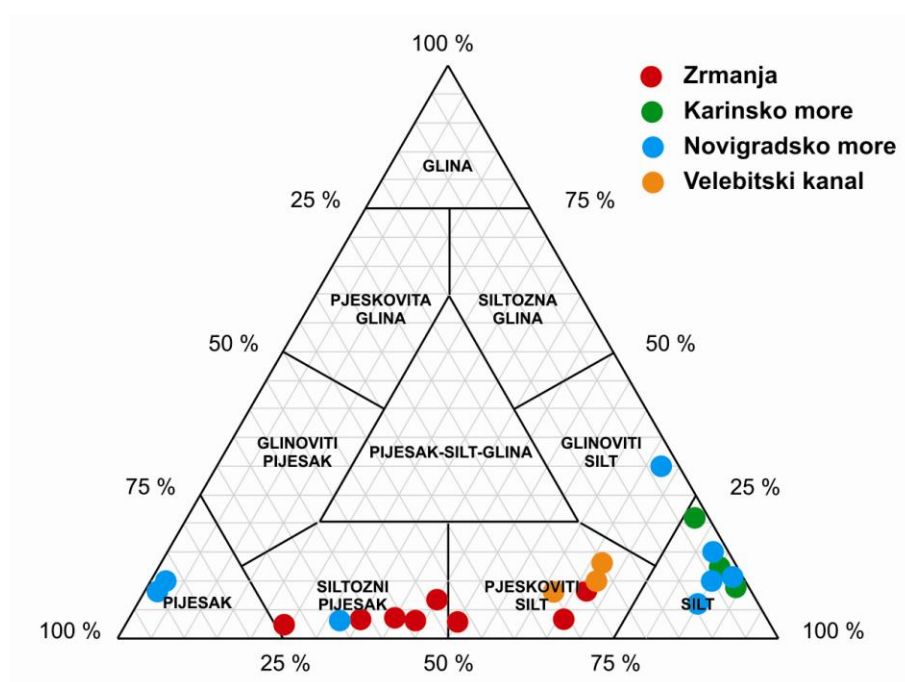
5. REZULTATI

5.1. Granulometrijske značajke sedimenata i tala

5.1.1. Granulometrijske značajke sedimenata

Granulometrijske značajke sedimenata Novigradskog, Karinskog i Velebitskog kanala te rijeke Zrmanje određene su na ukupno 11 lokacija. Kako bi se osim prostornog dobio i vertikalni profil raspodjele veličine čestica, granulometrijska analiza provedena je na površinskom, srednjem i donjem sloju ukupno 7 sedimentnih jezgri. Na preostale 4 lokacije, uzorci podvrgnuti granulometrijskoj analizi obuhvaćaju obalne sedimente Karinskog i Novigradskog mora.

Rezultati granulometrijskih analiza navedeni su u Prilogu 3 i 4. Slika 13 prikazuje klasifikaciju analiziranih uzoraka sedimenata prema Shepardu (1954).



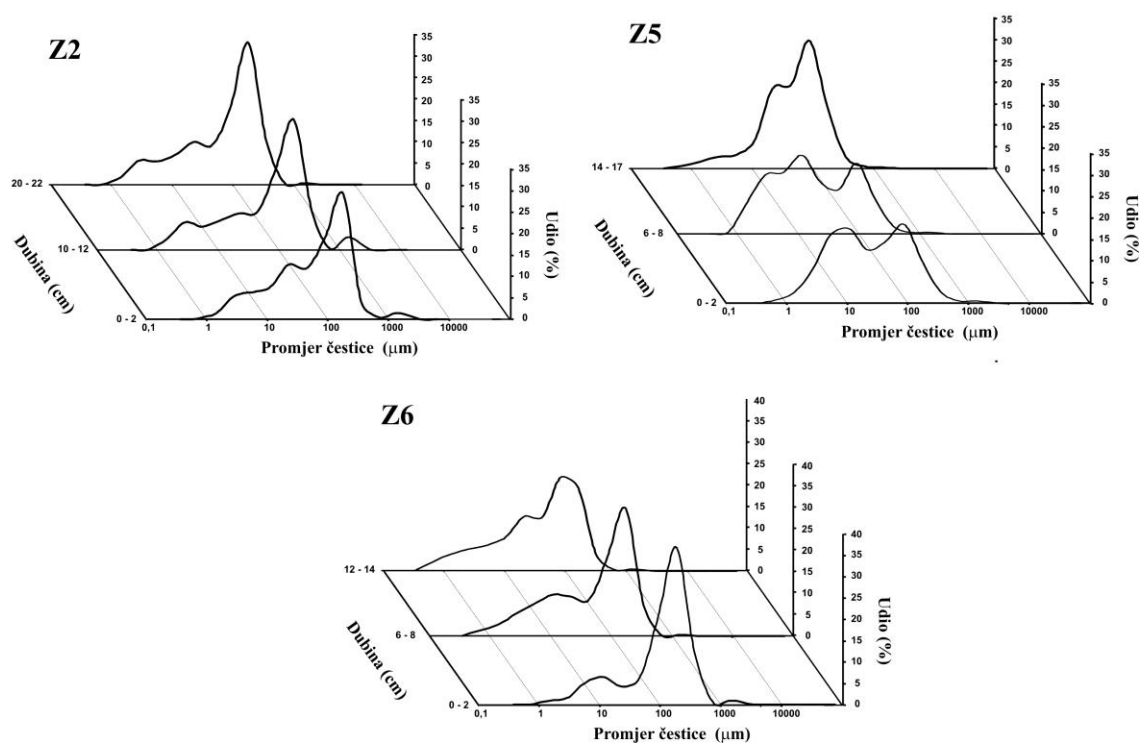
Slika 13. Shepardova klasifikacija sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.

Rijeka Zrmanja

Granulometrijske značajke sedimenata rijeke Zrmanje određene su na sedimentnim jezgrama uzorkovanim na tri različite lokacije, u gornjem dijelu toka rijeke prije Obrovca (Z6), u središnjem dijelu toka rijeke nakon Obrovca (Z5) i na ušću rijeke Zrmanje u Novigradsko more (Z2).

Granulometrijske karakteristike uzoraka na sve tri lokacije pokazuju da se radi o sedimentu u kojem prevladavaju čestice veličine pijeska i silta. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica prikazane su na slici 14, a granulometrijski parametri u Prilogu 3. Krivulje pokazuju dominantno bimodalnu raspodjelu, uz iznimku unimodalne raspodjele donjeg sloja sedimentne jezgre Z5 (14-17 cm) i trimodalne raspodjele donjeg sloja sedimentne jezgre Z2 (20-22 cm). Prosječna veličina zrna sedimenata (M_z) kreće se u rasponu od 16 μm do 87 μm . Najsitniji su sedimenti u srednjem dijelu toka rijeke Zrmanje (lokalitet Z5), dok je sediment s najvećom prosječnom veličinom zrna površinski sediment (0–2 cm) gornjeg dijela toka rijeke (Z6). Promatrajući vertikalne profile sva tri lokaliteta primjećuje se neujednačenost raspodjele veličine čestica s dubinom. U srednjem dijelu toka rijeke Zrmanje, na lokaciji Z5, najsitniji su sedimenti srednjeg dijela jezgre (6–8 cm) s prosječnom veličinom zrna od 16 μm , dok najveću prosječnu veličinu zrna ima najdonji uzorkovani sloj (51 μm). U gornjem dijelu toka rijeke (Z6) prosječna veličina zrna u sedimentu opada s dubinom, od 87 μm do 39 μm , dok se suprotno tome, na ušću rijeke u more (Z2) prosječna veličina zrna povećava s dubinom, od 53 μm do 63 μm . Prema granulometrijskim parametrima (Prilog 3) sortiranje (S_o) je vrlo loše za sve uzorke, što je posljedica pretežno bimodalne raspodjele čestica. U skladu s time je i zaoštrenost krivulja (0,766 do 1,093) koja ukazuju da se radi o materijalu u kojem je zastupljeno više veličinskih klasa, s iznimkom površinskog sloja srednjeg dijela toka, na lokaciji Z6, u kojem prevladavaju čestice veličine pijeska (75 %). Asimetričnost krivulje (K_g) za poduzorke sedimenata Z2 i Z6 ne mijenja se bitno s dubinom, ima negativan predznak i kreće se od -0,489 do -0,358, što potvrđuje prevladavanje čestica veličine pijeska. Za sediment Z5 krivulje su gotovo simetrične u površinskom (0,003) i srednjem sloju (0,093), što govori o prevladavanju siltne faze, dok je za najdonji sloj krivulja negativno zakošena (-0,237) i ukazuje na znatniju prisutnost krupnije frakcije (48 % pijeska, 50 % silta).

Prema Shepardovoj (1954) klasifikaciji sedimenti Z2 i Z6 predstavljaju siltne pijeske, dok je sediment Z5 klasificiran kao pjeskoviti silt (Slika 13).



Slika 14. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica poduzoraka sedimentnih jezgri rijeke Zrmanje Z2, Z5 i Z6.

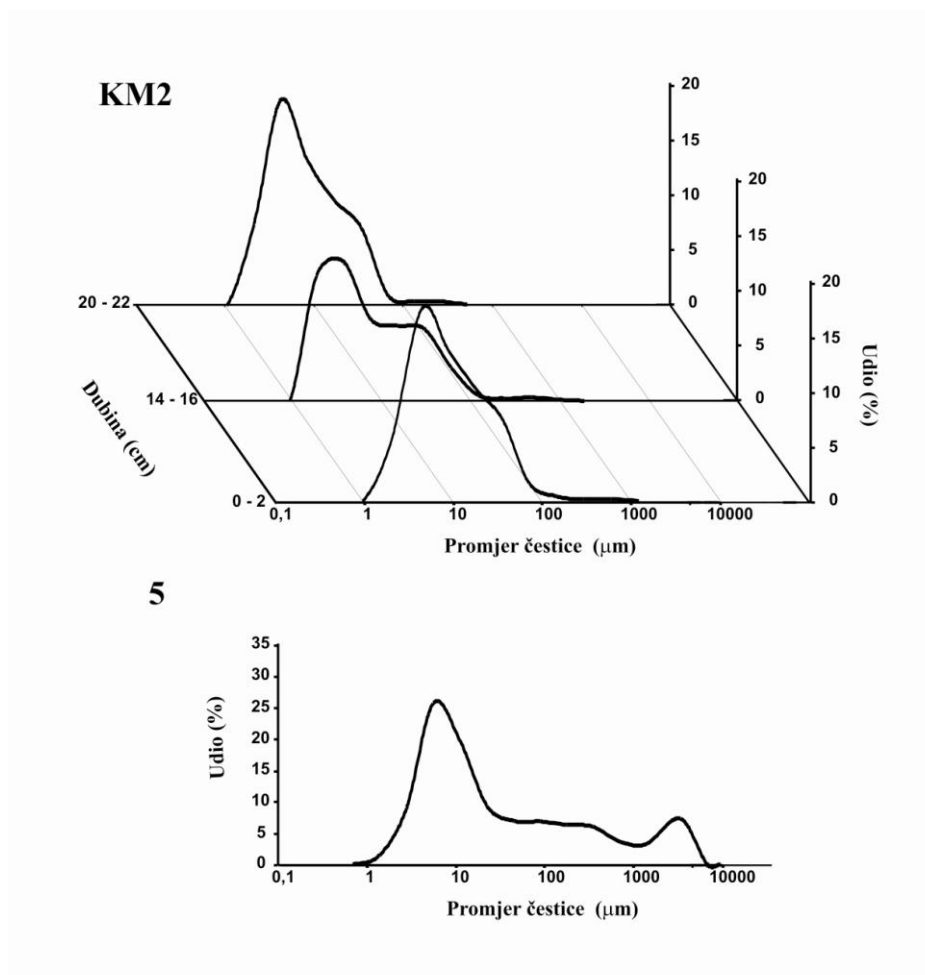
Karinsko more

Granulometrijske značajke sedimenata Karinskog mora određene su na dvije lokacije, na sedimentnoj jezgri (KM2) i obalnom sedimentu (005).

Granulometrijske karakteristike poduzoraka sedimentne jezgre KM2 i obalnog sedimenta 5 pokazuju da se radi o sedimentima u kojem prevladavaju čestice veličine silta. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica prikazane su na slici 15, a granulometrijski parametri u Prilogu 3. Krivulje raspodjele sedimentne jezgre KM2 pokazuju unimodalnu raspodjelu za sva tri poduzorka, površinski, srednji i donji sloj jezgre, ukazujući na jedan dominantan izvor materijala. Bimodalna raspodjela uzorka obalnog sedimenta 5 rezultat je prisutnosti čestica biogenog porijekla, dijelova školjki i ljuštura. Prosječna veličina zrna u sedimenatu KM2 ne mijenja se bitno s dubinom i kreće se u rasponu od 5,3 μm do 6,0 μm , dok za uzorak 5 ona iznosi 34 μm . Prema granulometrijskim parametrima (Prilogu 3) sortiranje je loše za sve poduzorke sedimentne jezgre KM2 i jako loše za uzorak 5. Zaoštrenost krivulje (0,810 do 0,893) oba navedena uzorka govori o materijalu u kojem je prisutno više veličinskih klasa čestica. Poduzorci sedimentne jezgre KM2 imaju pozitivno zakošene krivulje (0,169 do 0,288), pri čemu se asimetričnost ne mijenja bitno s dubinom,

dok je za uzorak 5 krivulja vrlo pozitivno zakošena (0,514). Navedeno potvrđuje prevladavanje čestica veličine silta u tim sedimentima.

Prema Shepardovoj (1954) klasifikaciji sediment s lokaliteta KM2 predstavlja silt (Slika 13). S obzirom da obalni sediment 5 sadrži 10 % frakcije veličine šljunka, navedeni uzorak klasificiran je prema Folkovoj (1954) klasifikaciji kao šljunkoviti mulj.



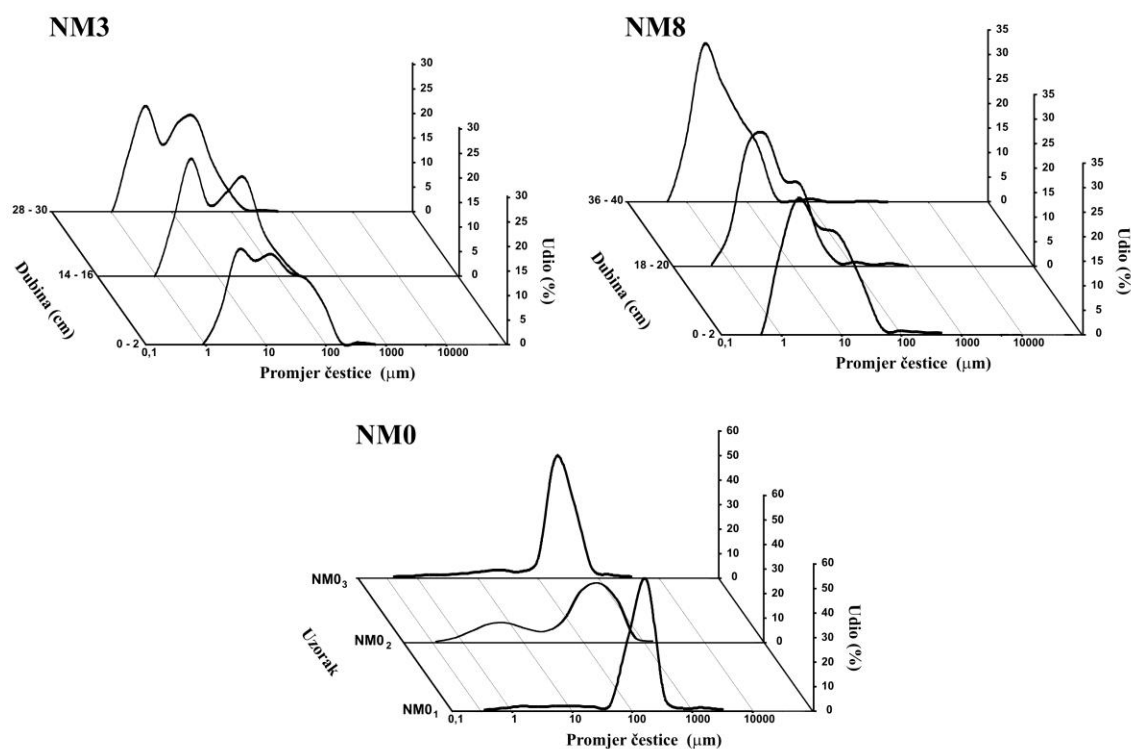
Slika 15. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica poduzoraka sedimentne jezgre KM2 i obalnog sedimenta 5 iz Karinskog mora.

Novigradsko more

Granulometrijske značajke sedimenata Novigradskog mora određene su na dvije sedimentne jezgre, NM3 i NM8, i obalnom sedimentu, NM0 (3 poduzorka: NM0₁, NM0₂ i NM0₃).

Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica u uzorcima sedimenata Novigradskog mora prikazane su na slici 16, a granulometrijski parametri u Prilogu 4.

Granulometrijske karakteristike uzoraka NM3 i NM8 pokazuju da se radi o sedimentu u kojem prevladavaju čestice veličine silta. Krivulje raspodjele poduzoraka sedimentne jezgre NM3 pokazuju bimodalnu raspodjelu, dok krivulje poduzoraka sedimentne jezgre NM8 pokazuju unimodalnu raspodjelu. Prosječna veličina zrna sedimenata ne mijenja se bitno s dubinom i u jezgri NM3 kreće se u rasponu od 8,2 μm do 10,7 μm , a u jezgri NM8 od 3,6 μm do 5,3 μm . Prema granulometrijskim parametrima (Prilog 4) sortiranje je loše za sve poduzorke jezgri NM3 i NM8. Vrijednosti zaoštrenosti krivulje svih poduzoraka jezgre NM3 upućuju na zaravnjenu krivulju, kao i poduzorci površinskog i srednjeg sloja jezgre NM8. Donji sloj jezgre NM8 prema vrijednostima zaoštrenosti pripada srednje zaoštrenoj krivulji. Dobivene vrijednosti zaoštrenosti krivulje (0,789 do 0,910) ukazuju da se radi o sedimentima u kojem je prisutno više veličinskih klasa. Vrijednosti za asimetričnost krivulje poduzoraka u obje sedimentne jezgre opadaju s dubinom, od 0,081 do -0,010 u NM3 i od 0,113 do 0,173 u NM8, ukazujući na prevladavanje sitnije frakcije, silta.



Slika 16. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica poduzoraka sedimentnih jezgri NM3 i NM8 i obalnog sedimenta NM0 iz Novigradskog mora.

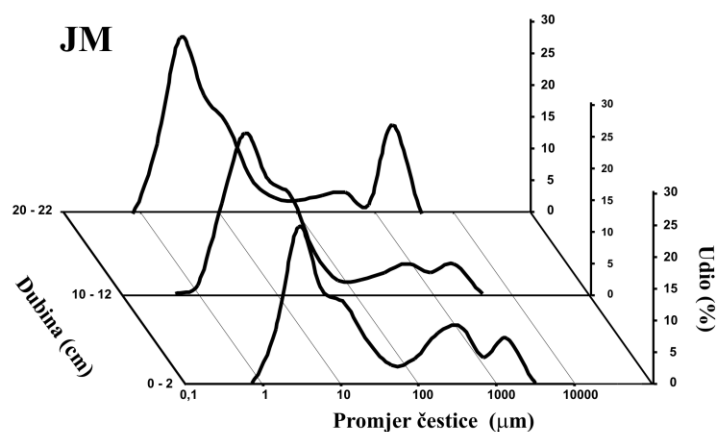
Prema Shepardovoj (1954) klasifikaciji sedimenata svi poduzorci sedimentnih jezgri NM3 i NM8 su klasificirani kao siltovi, uz iznimku poduzorka jezgre NM8 18-20 cm koji predstavlja glinoviti silt (Slika 13).

Prosječna veličina zrna obalnih sedimenata (NM0₁, NM0₂ i NM0₃) na lokaciji NM0 kreće se u rasponu od 52 μm do 210 μm . U sva tri poduzorka, prevladavaju čestice veličine pijeska. Krivulje raspodjele NM0₁ i NM0₃ pokazuju unimodalnu raspodjelu, dok krivulja uzorka NM0₂ pokazuju bimodalnu raspodjelu. Sortiranje je loše do vrlo loše za sve poduzorke. Uzorci NM0₁ (1,836) i NM0₃ (1,797) imaju vrlo zaoštrenu krivulju, ukazujući da se radi o materijalu raspoređenog oko jedne veličine zrna. Suprotno tome, zaoštrenost krivulje uzorka NM0₂ (0,859) govori o prisutnosti više granulometrijskih frakcija. Asimetričnost krivulje za poduzorke NM0₁, NM0₂ i NM0₃ kreće se od -0,456 do -0,195 ukazujući na prevladavanje krupnije frakcije tj. pijeska. Prema Shepardovoj (1954) klasifikaciji uzorci obalnih sedimenata klasificirani su kao siltne pijesci (Slika 13).

Velebitski kanal

Granulometrijske značajke sedimenata Velebitskog kanala određene su na sedimentnoj jezgri JM.

Granulometrijske karakteristike uzoraka sedimentne jezgre JM pokazuju da se radi o sedimentu u kojem prevladavaju čestice veličine silta. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica prikazane su na slici 17, a granulometrijski parametri u Prilogu 3. Krivulje sedimentne jezgre JM pokazuju trimodalnu raspodjelu površinskog sloja te bimodalnu raspodjelu srednjeg i najdonjeg uzorkovanog sloja. Prosječna veličina zrna u sedimentnoj jezgri JM kreće se od 11 μm do 19 μm . Prema granulometrijskim parametrima sortiranje je vrlo loše za sve poduzorke JM. Vrijednosti zaoštrenosti krivulje najniže su u površinskom sloju (0,706) i ukazuju na prisutnost više veličinskih klasa čestica, dok su za srednji i donji sloj vrijednosti više (1,379 i 1,159) i ukazuju na prevladavanje jedne veličinske klase. Vrijednosti za asimetričnost krivulje pozitivne su i rastu s dubinom, od 0,460 do 0,582, potvrđujući prevladavanje siltne faze. Prema Shepardovoj (1954) klasifikaciji svi poduzorci sedimentne jezgre JM predstavljaju pjeskovite siltove (Slika 13).



Slika 17. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica poduzoraka sedimentne jezgre JM iz Velebitskog kanala.

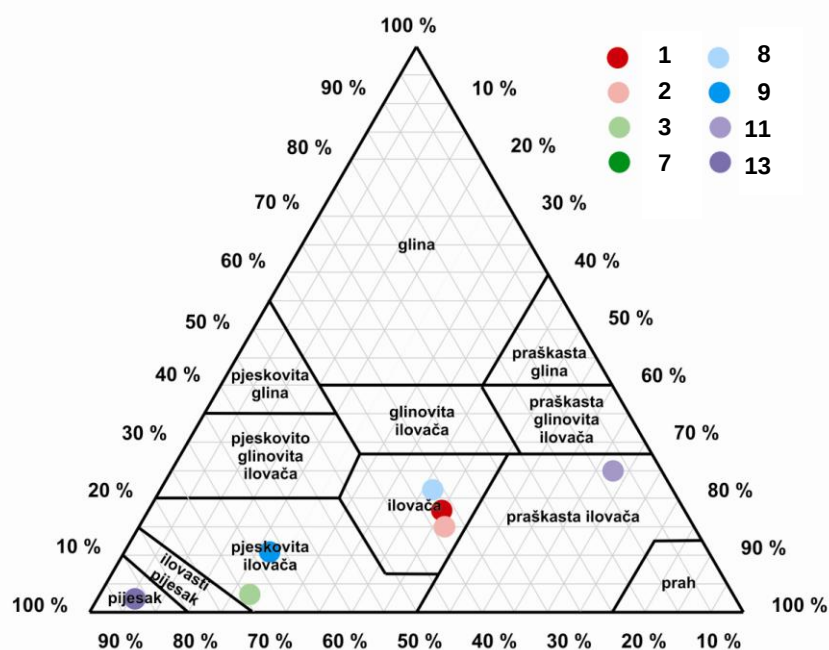
5.2.2. Granulometrijske značajke tala

Granulometrijske značajke tala određene su na ukupno 8 lokacija i uključuju 3 uzoraka crvenice (*terra rosse*) (2, 3, 11), 3 uzorka boksitne zemlje (7, 8, 9), 1 uzorak crnice (1) i 1 uzorak pješčanog tla (13).

Granulometrijski parametri analiziranih uzoraka nalaze se u Prilogu 5. Slika 18 prikazuje klasifikaciju uzoraka prema USDA (1998).

Uzorak s najmanjom prosječnom veličinom čestica je tlo s lokaliteta 11, dok je uzorak s najvećom prosječnom veličinom čestica onaj s lokaliteta 13. Prema granulometrijskim parametrima sortiranje (So) je loše do vrlo loše za sve uzorke.

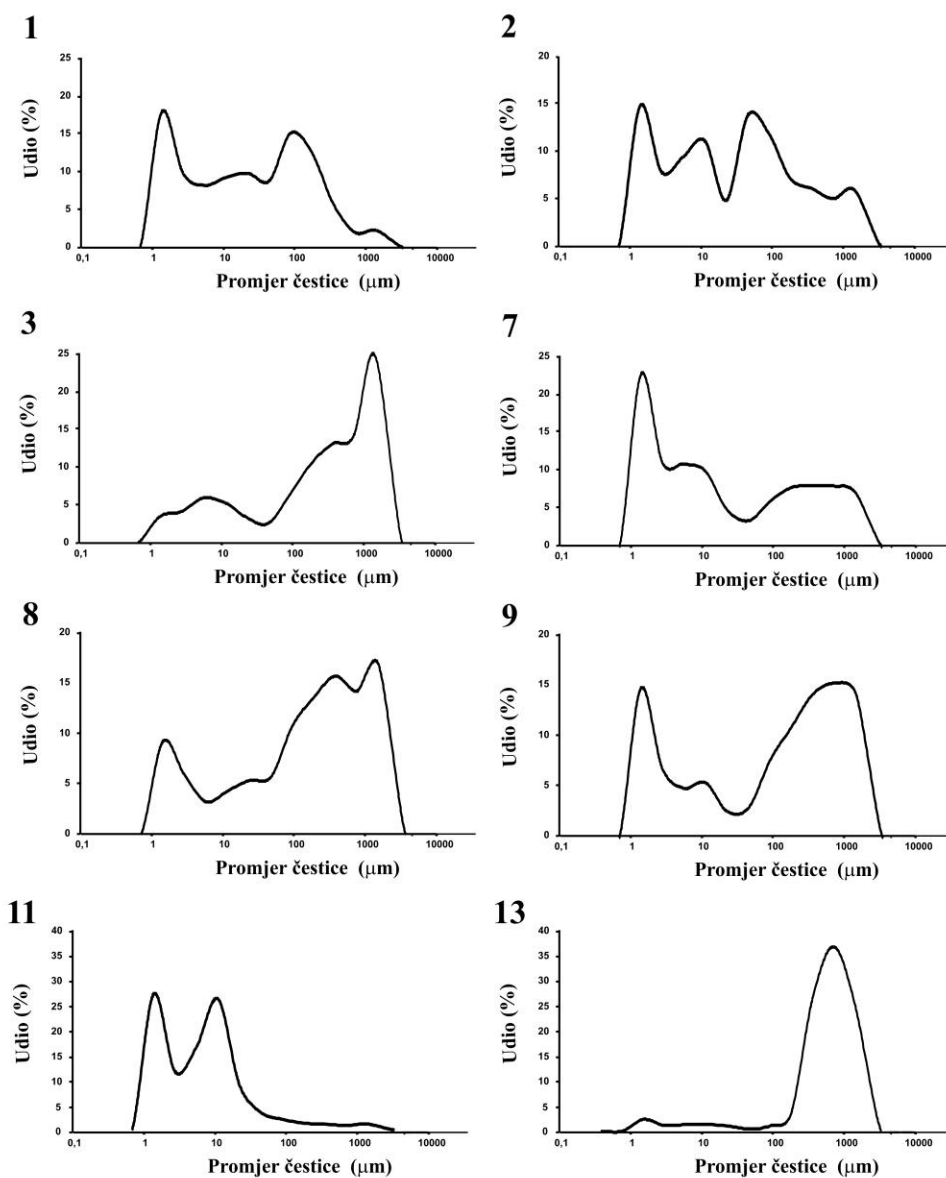
Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica uzoraka crvenice pokazuju bimodalnu raspodjelu uzoraka 3, 7 i 11, trimodalnu raspodjelu uzoraka 8 i 9 i polimodalnu raspodjelu uzorka 2 (Slika 19). Prosječna veličina čestica navedenih tala kreće se u rasponu od 6 μm do 161 μm . U skladu s time su i vrijednosti zaoštrenosti krivulja koje se kreću od 0,638 do 0,951 i ukazuju da se radi o materijalima u kojima je zastupljeno više veličinskih klasa. Asimetričnost krivulje ima pozitivan predznak za uzorke 7 i 11 ukazujući na prevladavanje čestica veličine silta u tim uzorcima, dok je negativnog predznaka u ostalim uzorcima (2, 3, 8, 9) ukazujući na prevladavanje čestica veličine pijeska.



Slika 18. USDA klasifikacija uzoraka tala.

Granulometrijske karakteristike uzorka 1 pokazuju da se radi o vrlo loše sortiranom materijalu koji se sastoji od čestica veličine pijeska (37 %), silta (46 %) i gline (17 %), s prosječnom veličinom čestica od 20 μm . Granulometrijska krivulja raspodjele uzorka 1 pokazuje trimodalnu raspodjelu (Slika 19). Vrijednost zaoštrenosti krivulje (0,696) potvrđuje zastupljenost više granulometrijskih frakcija, kao i vrijednost za asimetričnost krivulje (-0,052) koja opisuje gotovo simetričnu krivulju.

Granulometrijske karakteristike uzorka 13 pokazuju da se radi o loše sortiranom materijalu u kojem dominiraju čestice veličine pijeska (92 %), s prosječnom veličinom čestica od 608 μm . Granulometrijska krivulja raspodjele uzorka 13 pokazuje unimodalnu raspodjelu (Slika 19). Vrijednost zaoštrenosti krivulje (2,060) potvrđuje zastupljenost jedne veličinske klase čestica, kao i vrijednost za asimetričnost krivulje koja je negativna ukazujući na prevladavanje krupnijih čestica.



Slika 19. Granulometrijske krivulje raspodjele veličine čestica kopnenih uzoraka (1 – crnica; 2, 3, 11 - terra rossa, 7, 8, 9 - boksitna zemlja, 13 – pješčano tlo).

5.2. Mineraloške značajke sedimenata i tala

5.2.1. Maseni udio karbonata u sedimentima

Maseni udio karbonata određen je na ukupno 64 uzorka, od čega 56 uzoraka sedimenata i 8 uzoraka tala i izvorišnih stijena. Za svaki uzorak udio karbonata određen je na dva paralelna poduzorka i prikazani rezultati predstavljaju srednju vrijednost dobivenih mjerenja (Tablice 5 i 6)

U sedimentima rijeke Zrmanje udio karbonata određen je na tri lokacije, Z2, Z5 i Z6, na površinskom, srednjem i najdonjem poduzorku. Dobivene vrijednosti kreću se od 38,8 % do 63,6 %, pri čemu su najniže vrijednosti zabilježene u uzorcima gornjeg toka rijeke (Z6), dok su najviše vrijednosti dobivene za uzorke srednjeg dijela toka rijeke (Z5) (Tablica 5). U analiziranim sedimentima, tlima i izvorišnim stijenama sadržaj karbonata vrlo je različit i kreće se od 2,3 % do 83,1% (Tablica 6).

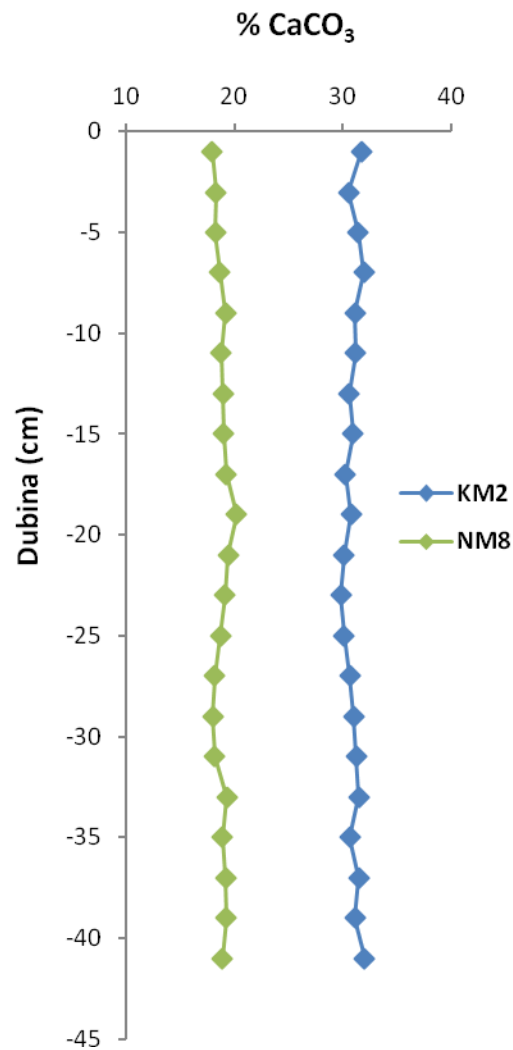
Tablica 5. Udio karbonata u poduzorcima sedimentnih jezgri Z2, Z5 i Z6 rijeke Zrmanje.

Uzorak	Dubina (cm)	udio CaCO_3 (%)
Z2	0-2	48,8
	10-12	49,6
	20-22	51,8
Z5	0-2	41,0
	6-8	38,8
	14-17	44,2
Z6	0-2	63,6
	6-8	41,9
	12-14	54,3

Tablica 6. Udio karbonata u uzorcima sedimenata, tala i izvorišnih stijena.

Uzorak	Vrsta uzorka	udio CaCO_3 (%)
NM0 ₂	sediment	7,9
5	sediment	68,4
1	tlo	4,9
2	tlo	21,1
3	tlo	69,7
4	izvorišna stijena	83,1
6	tlo	36,1
7	izvorišna stijena	2,5
8	izvorišna stijena	3,8
9	izvorišna stijena	4,5
11	tlo	3,6
13	tlo	2,3

U svrhu određivanja ne samo prostorne već i vremenske varijabilnosti ovog parametra maseni udio karbonata određen je i duž cijelog vertikalnog profila u sedimentnim jezgrama NM8 i KM2 (Prilog 6). Na slici 20 prikazana je raspodjela udjela karbonata po dubini u navedenim sedimentnim jezgrama. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se udio karbonata u sedimentima na navedenim lokacijama ne mijenja značajno s dubinom ($\text{RSD} < 3 \%$). Srednja vrijednost udjela karbonata u sedimentnoj jezgri iz Karinskog mora iznosi 30,8 %, a Novigradskog 18,8 %.



Slika 20. Udio karbonata (%) u poduzorcima sedimentne jezgre KM2 i NM8.

5.2.2. Mineralni sastav sedimenata i tala

5.2.2.1. Mineralni sastav ukupnih uzoraka

Mineralni sastav sedimenata te tala i izvorišnih stijena naveden je u Tablicama 7 i 8. Rezultati analiza pokazuju da se recentni sedimenti istraživanog područja sastoje uglavnom od karbonata i kvarca, dok su minerali glina manje zastupljeni.

Tablica 7. Mineralni sastav sedimenata Novigradskog (NM3, NM8) i Karinskog mora (KM2), rijeke Zrmanje (Z2, Z5, Z6) i Velebitkog kanala (JM).

Lokacija																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
Dubina (cm)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
JM	0-2	+	+																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													

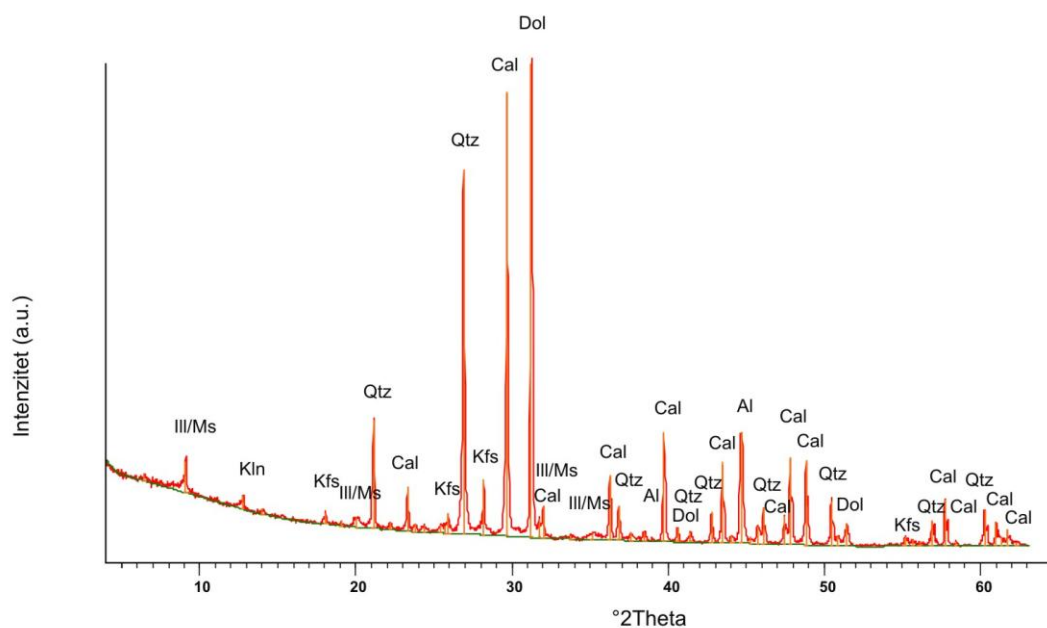
Tablica 8. Mineralni sastav tala i izvorišnih stijena istraživnog područja.

Lokacija	kvarc	kalcit	dolomit	illit	montmorillonit	anglesit	kaolinit	nontronit	gibbsit	goethit	palygorskit
1	+	+	+	+	+						
2	+	+					+	+		+	+
3	+	+		+							
4	+	+		+		+		+			
7		+				+	+	+			
8				+			+		+	+	
9		+							+		
11	+				+		+				
13	+	+		+	+						

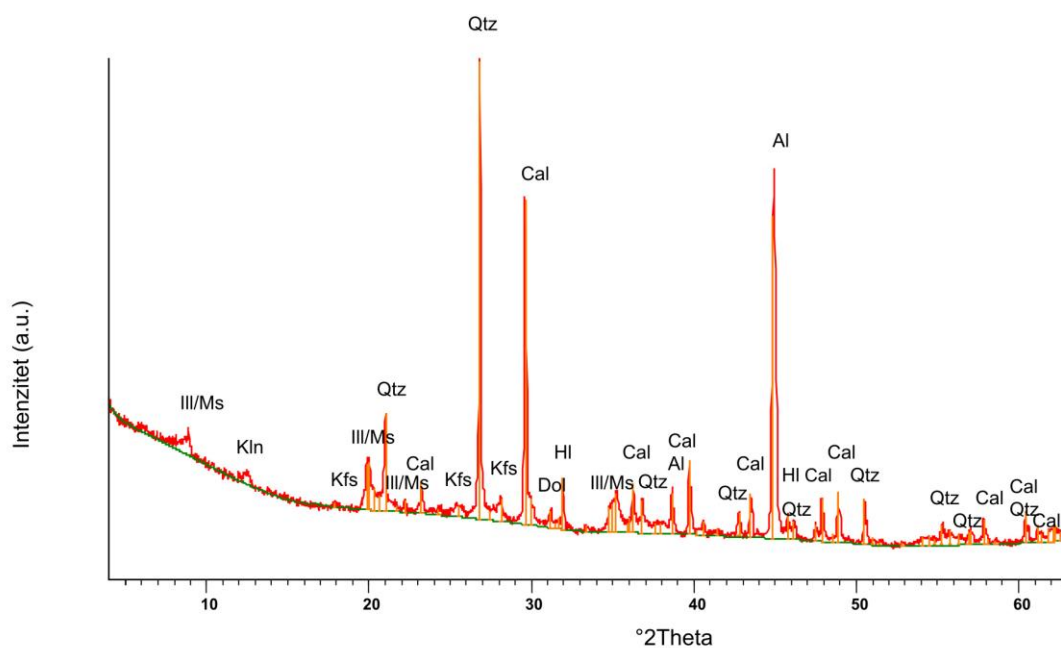
Iz priloženih difraktograma (Slike 21-23) vidljivo je da se sedimenti međusobno razlikuju prvenstveno po zastupljenost pojedinih glavnih minerala. Mineralni sastav uzoraka sedimentih jezgri ne pokazuje značajniju varijabilnost ukazujući na ujednačene uvjete sedimentacije u pogledu izvora materijala.

U sedimentima rijeke Zrmanje (Slika 21) od karbonatnih minerala pojavljuju se kalcit, dolomit i aragonit. Od minerala glina najzastupljeniji su minerali grupe tinjaca (illit/muskovit), a zatim slijede minerali grupe klorita (klinoklor, chamosit) i smektitita (montmorillonite, nontronit) te minerali grupe kaolina – serpentina (kaolinit, amesit). Kao sporedne minerale nalazimo i Fe-Al-okside (goethit, FeO(OH); kromit FeCr₂O₄; hercinit, FeAl₂O₄ te pirit, FeS₂). Sedimenti rijeke Zrmanje ujedno sadrže najmanje količine minerala glina.

U sedimentima Novigradskog mora od karbonatnih minerala nalazimo kalcit i dolomit, dok se od minerala glina pojavljuju minerali grupe tinjaca (illit/muskovit, seladonit), kaolina – serpentina (kaolinit, halloysit, amesit) i klorita (klinoklor). Sedimenti profila N1 sadrže i zeolite; erionite i laumontit. U uzorcima obalnih sedimenata Novigradskog mora prevladavaju karbonati (kalcit i aragonit) i kvarc te minerali grupe tinjaca (illit). Slika 22 prikazuje difraktogram sedimenta na lokaciji NM8.



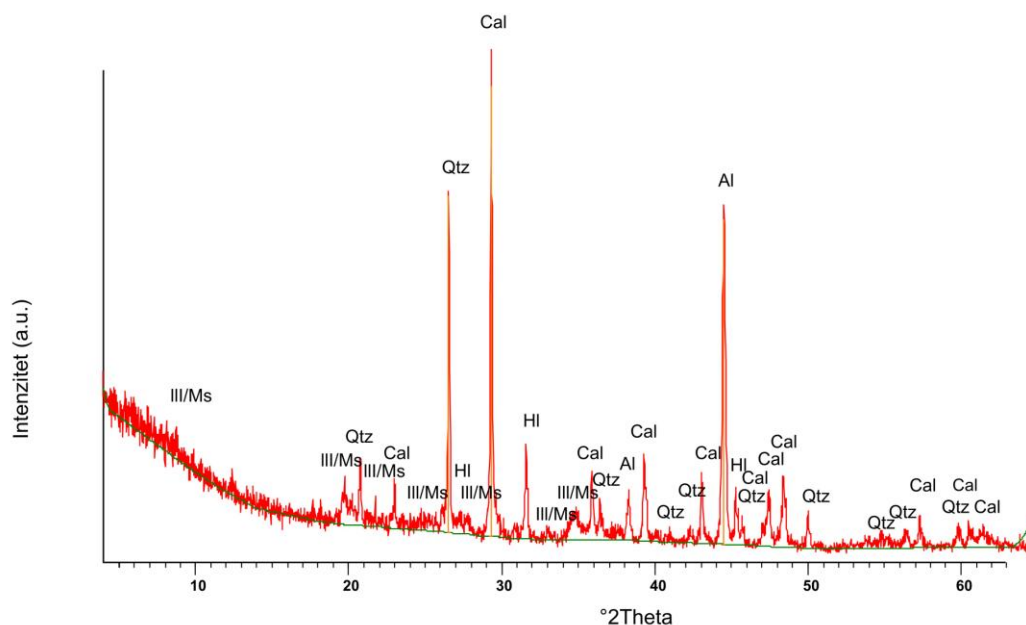
Slika 21. Difrakcijska slika sedimenta rijeke Zrmanje na lokaciji Z2 (Cal – kalcit, Dol – dolomit, Qtz – kvarc, Ill/Ms – illit/muskovit, Kln – kaolinit, Kfs – K-feldspati, Al - nosač).



Slika 22. Difrakcijska slika sedimenta Novigradskog mora na lokaciji NM8 (Cal – kalcit, Dol – dolomit, Qtz – kvarc, Ill/Ms – illit/muskovit, Kln – kaolinit, HI – halit, Kfs – K-feldspati, Al - nosač).

Na slici 23 prikazan je difraktogram sedimenta na lokaciji KM2. Uzorci sedimenata Karinskog mora dominatno su sastavljeni od karbonata, kvarca i halita, dok po zastupljenosti u uzorcima slijede minerali glina i Fe-Al-oksihidroksidi (gibbsit, $\text{Al}(\text{OH})_3$, goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$).

Od karbonatnih minerala prisutni su kalcit, aragonit, Mg-bogati kalcit i stroncijanit (SrCO_3), a od minerala glina kaolinit, tinjci (illit/muskovit) i minerali grupe klorita (chamosit, nimit) te tosudit (interstratificirani klorit/smektit). U uzorku obalnog sedimenta prevladavaju kvarc i karbonati (kalcit, aragonit i Mg-bogati kalcit). Od minerala glina prevladavaju minerali grupe tinjaca (illit/muskovit), a pronađen je i celestit (SrSO_4).



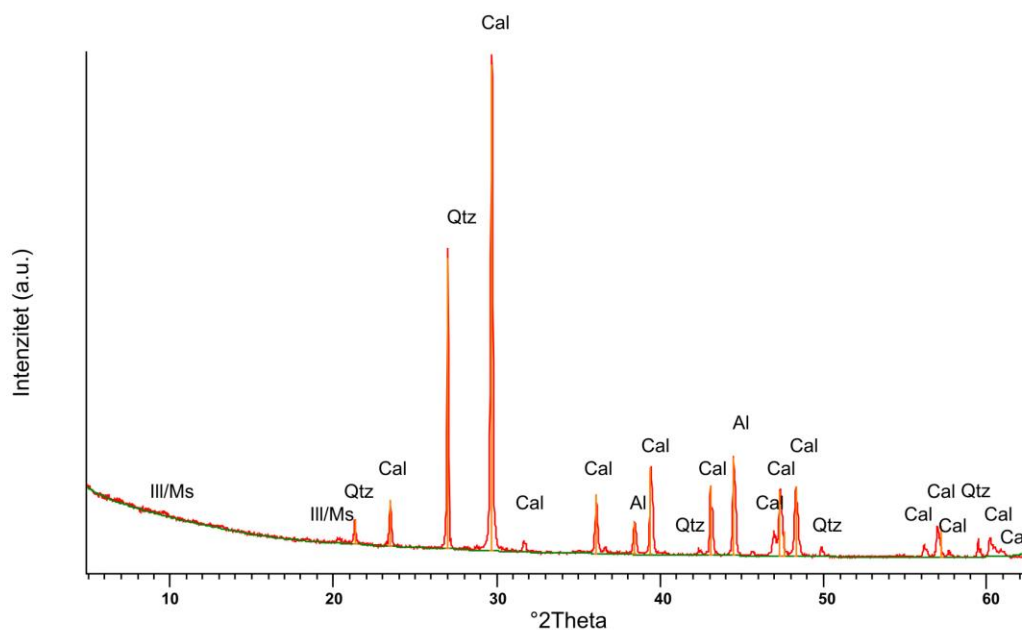
Slika 23. Difrakcijska slika sedimenta Karinskog mora na lokaciji KM2 (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Ill/Ms – illit/muskovit, HI – halit, Al - nosač).

U sedimentima Velebitskog kanala od karbonata prisutni su kalcit, Mg-bogati kalcit, dolomit i aragonit, dok su od minerala glina prisutni illit/muskovit, kaolinit, minerali grupe klorita (klinoklor) i fraipontite, minerali grupe serpentina. Uz navedene minerale u sedimentu Velebitskog kanala pronađeni su i sulfati, celestit i tamarugite.

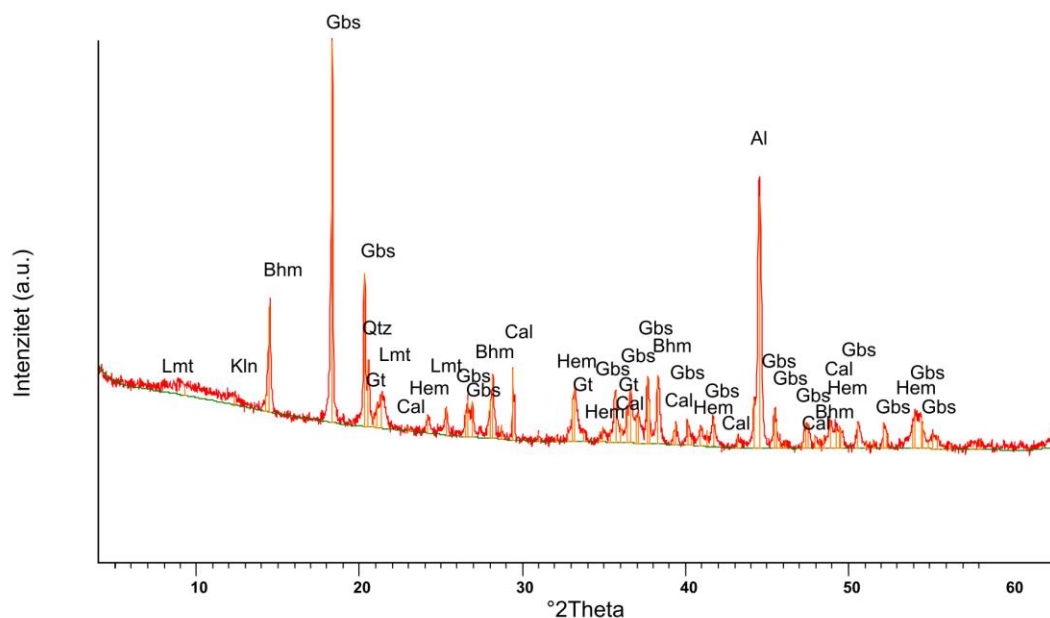
U uzorcima *terra rossa* prevladavaju kvarc, karbonati (kalcit i dolomit), Al-hidroksidi (nordstrandit, $\text{Al}(\text{OH})_3$) te minerali glina grupe tinjaca (illit/muskovit), smektita (montmorillonit) i kaolina – serpentina (kaolinit, halloysit). U pojedinim uzorcima prisutni su i palygorskit i nontronit te goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$), anglesit (PbSO_4) i rutil (TiO_2). Na slici 31 prikazan je difraktogram uzorka *terra rossa* s lokacije 3.

Mineralni sastav boksitne zemlje značajno se razlikuje od onog kakav ima *terra rossa*. U uzorcima boksitne zemlje prevladavaju gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) i halkopirit (CuFeS_2). U manjoj mjeri prisutni su rutil (TiO_2) i minerali glina

grupe tinjaca (illit/muskovit) i kaolina – serpentina (kaolinit, dickit). Na slici 25 prikazan je difraktogram uzorka boksitne zemlje uzet na lokaciji tvornice glinice Jadral (uzorak 8).



Slika 24. Difrakcijska slika uzorka *terra rossa* na lokaciji 3 (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Ill/Ms – illit/muskovit, Al - nosač).



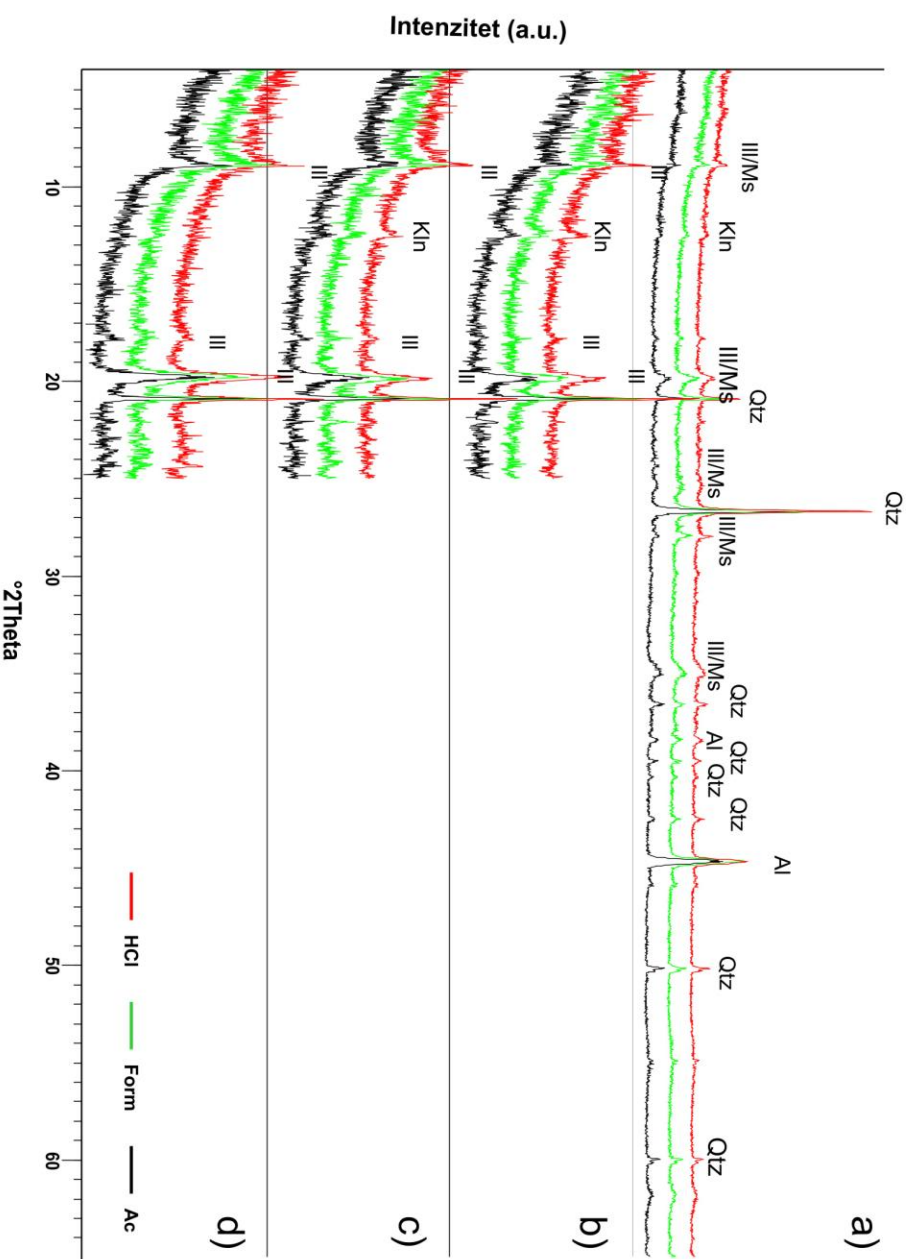
Slika 25. Difrakcijska slika uzorka boksitne zemlje na lokaciji 8 (Gbs – gibbsit, Kln – kaolinit, Bhm – böhmit, Hem – hematit, Gt – goethit, Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Lmt – laumontite, Al - nosač).

Uzorak lapora dominantno se sastoji od kalcita i kvarca, dok su u manjim količinama prisutni minerali glina grupe tinjaca (illit/muskovit) i smektita (nontronit). Uz navedne minerale prisutan je i anglesit (PbSO_4).

5.2.2.2. Sastav minerala glina

Prethodno detaljnijoj analizi minerala glina u sedimentima istražen je utjecaj tri različite kiseline, korištene u svrhu uklanjanja karbonata, na minerale glina. U tu svrhu odabrani su uzorci s različitim udjelima karbonatne komponente dajući presjek sedimenata istraživanog područja s obzirom na udio karbonata. Analiza difraktograma pokazuje da su u svim uzorcima određeni tinjci (illit/muskovit) i kaolinit (Slika 26), bez obzira na korištenu kiselinu, dok su samo u nekim uzorcima opaženi slabo izraženi refleksi berthierina (mineral grupe kaolina – serpentina) i klorita. Klorit je identificiran u uzorcima u kojima je karbonatna komponenta uklonjena primjenom octene kiseline, dok je berthierin pronađen u uzorcima prethodno tretiranim i klorovodičnom i octenom kiselinom. Iz priloženih difraktograma vidljivo je da su difrakcijski maksimumi minerala glina u netopivim ostacima najjasnije izraženi u uzorcima u kojima je karbonatna komponenta uklonjena primjenom octene kiseline (4 M), koja je ujedno i najslabija od tri primijenjene kiseline.

U Tablici 9 navedeni su indeksi kristaliniteta illita (KI) poduzoraka sedimentnih jezgri Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala. Indeksi kristaliniteta illita kreću se od 0,16 do 0,59. Promatramo li pojedinačne poduzorke sedimentnih jezgri tretirane različitim kiselinama u većini slučajeva uočavaju se tek neznatne razlike.



Slika 26. Difrakcijske slike netopivih ostataka uzorka NM8 (40-42 cm) dobivenih uklanjanjem karbonata različitim kiselinama (HCl – klorovodična kiselina, Form – mravlja kiselina, Ac – octena kiselina): (a) uzorak sušen na zraku, (b) uzorak tretiran etilen-glikolom, (c) uzorak žaren na temperaturi 400°C, (d) uzorak žaren na temperaturi 550°C (Qtz – kvarc, Ill/Ms – illit/muskovit, Ill – illit, Kln – kaolinit, Al – nosač).

Tablica 9. Vrijednosti kristaliniteta illita ($^{\circ}2\theta$) u netopivim ostacima sedimenata podvrgnutih bubrenju etilen-glikolom nakon uklanjanja karbonata primjenom različitih kiselina, octenom (Ac), mravljom (Form) ili klorovodičnom kiselinom (HCl).

Dubina (cm)	JM			KM2			NM8		
	Ac	Form	HCl	Ac	Form	HCl	Ac	Form	HCl
0-2	0,24	0,23	0,24	0,48	0,59	0,43	0,28	0,33	0,26
8-10	-	0,50	0,48	0,16	0,16	0,17	0,29	0,28	0,28
16-18	0,24	0,48	0,48	0,23	0,23	0,17	0,28	0,31	0,59
24-26	0,25	0,37	-	-	-	0,21	0,34	0,31	0,32
32-34	-	-	-	0,23	0,48	0,12	0,27	0,39	0,29
40-42	-	-	-	0,21	0,20	0,28	0,27	0,31	0,28

5.3. Udio i raspodjela organske tvari u sedimentima i tlima

Maseni udio organske tvari (LOI) određen je u 7 sedimentnih jezgri na 3-5 poduzoraka (ovisno o duljini jezgre), 8 površinskih uzoraka sedimenata te 8 uzoraka tala i izvorišnih stijena. Maseni udio ukupnog organskog ugljika (TOC) određen je na istom setu uzoraka kao i maseni udio organske tvari uz izuzetak 5 uzoraka. Rezultati analiza masenog udjela organske tvari i ukupnog ugljika navedeni su u Tablicama 10 i 11.

Iz priloženih rezultata vidljivo je da je najveći TOC izmjeren u obalnom sedimentu Karinskog mora (5), a najniži u obalnom sedimentu Novigradskog mora (NM0₁). Usporedimo li srednje vrijednosti udjela TOC u sedimentima rijeke Zrmanje (1,2 %), Novigradskog (1,4 %) i Karinskog mora (2,6 %) te Velebitskog kanala (1,3 %) možemo primijetiti da najviše udjele organske tvari imaju sedimenti Karinskog mora, dok se za sedimente rijeke Zrmanje, Novigradskog mora i Velebitskog kanala te vrijednosti ne razlikuju značajno. Također treba naglasiti da su vrijednosti TOC u sedimentima Novigradskog mora vrlo ujednačene (RSD = 6,3 %) na cijelom području, izuzmemo li spomenuti obalni sediment (NM0₁) i sediment na ušću rijeke Zrmanje u Novigradsko more (NM1) koji je po udjelu TOC sličniji sedimentu Z2. Potonje ne iznenađuje s obzirom da su oba sedimenta uzorkovana na području ušća rijeke Zrmanje u Novigradsko more.

Usporedimo li maseni udio organske tvari u sedimentu, opisane općenitom formulom CH₂O, s masenim udjelom ukupnog organskog ugljika, opisanog kao C, omjer LOI i TOC trebao bi iznositi ~ 2,5. Izraz za izračun masenog udjela ukupnog organskog ugljika u sedimentu (TOC*) na temelju masenog udjela organske tvari (LOI) stoga iznosi TOC*=LOI/2,5 (Tablica 10).

S obzirom da je ukupan organski ugljik određen samo na dijelu uzoraka tala i izvorišnih stijena, za usporedbu su korištene vrijednosti za TOC* (Tablica 11). Najniži TOC* dobiven je za uzorak pjeskovitog tla na lokaciji 13, a najviši za uzorak boksitne zemlje na lokaciji 9. Usporedimo li sedimente s tlima i izvorišnim stijenama možemo primijetiti da je TOC* u tlima i izvorišnim stijenama prisutan u znatno širem rasponu (Tablica 11).

Tablica 10. Maseni udio organske tvari i ukupnog organskog ugljika u uzorcima sedimenata.

Uzorak	Dubina (cm)	LOI	TOC*	TOC	Uzorak	Dubina (cm)	LOI	TOC*	TOC
		(mas. %)					(mas. %)		
JM	0-2	6,3	2,5	1,2	NM7	0-2	11,4	4,6	1,7
	8-10	7,2	2,9	1,3	NM8	0-2	7,9	3,2	1,7
	16-18	7,6	3,0	1,4		8-10	10,2	4,1	1,6
5	0-5	10,1	4,0	4,5		16-18	8,2	3,3	1,7
KM	0-2	8,2	3,3	2,7	Z2	24-26	7,1	2,8	1,6
KM2	8-10	10,6	4,2	2,0		0-2	3,8	1,5	0,7
	16-18	10,5	4,2	2,0		10-12	2,8	1,1	0,8
	24-26	10,1	4,0	2,0		20-22	2,6	1,0	0,7
NM0 ₁	0-5	1,2	0,5	0,2		Z5	0-2	7,7	3,1
NM1	0-2	2,5	1,0	0,7	6-8		6,7	2,7	1,6
NM3	0-2	7,3	2,9	1,6	14-17		3,2	1,3	0,8
	8-10	7,1	2,8	1,5	Z6	0-2	1,9	0,8	0,7
	16-18	6,7	2,7	1,5		6-8	3,2	1,3	0,9
	24-26	7,1	2,8	1,5		12-14	2,6	1,0	1,2
NM4	0-2	7,1	2,8	1,4	Z7	0-5	4,6	1,8	2,7
NM6	0-2	7,0	2,8	1,7					

TOC* - udio ukupnog organskog ugljika preračunat iz LOI

Tablica 11. Maseni udio organske tvari i ukupnog organskog ugljika u uzorcima tala i izvorišnih stijena.

Uzorak	LOI	TOC*	TOC
	(mas. %)		
1	18,9	7,6	9,3
2	4,7	1,9	0,7
7	7,9	3,2	2,1
8	15,1	6,0	-
9	19	7,6	-
10	11	4,4	-
11	9,7	3,9	-
13	0,9	0,4	-

TOC* - udio ukupnog organskog ugljika preračunat iz LOI

5.4. Geokemijske značajke površinskih i pridnenih voda

5.4.1. Salinitet

Izmjerene vrijednosti saliniteta navedene su u Tablici 12. Na području prijelaznih voda rijeke Zrmanje vrijednosti saliniteta površinskog sloja ne prelaze 17 uključujući i područje Rovanijske u Velebitskom kanalu. Najviše vrijednosti saliniteta izmjerene su u pridnenom sloju na lokacijama JM, NM8 i Z5 i iznose redom 38, 40 i 36.

Tablica 12. Salinitet površinskih i pridnenih voda rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.

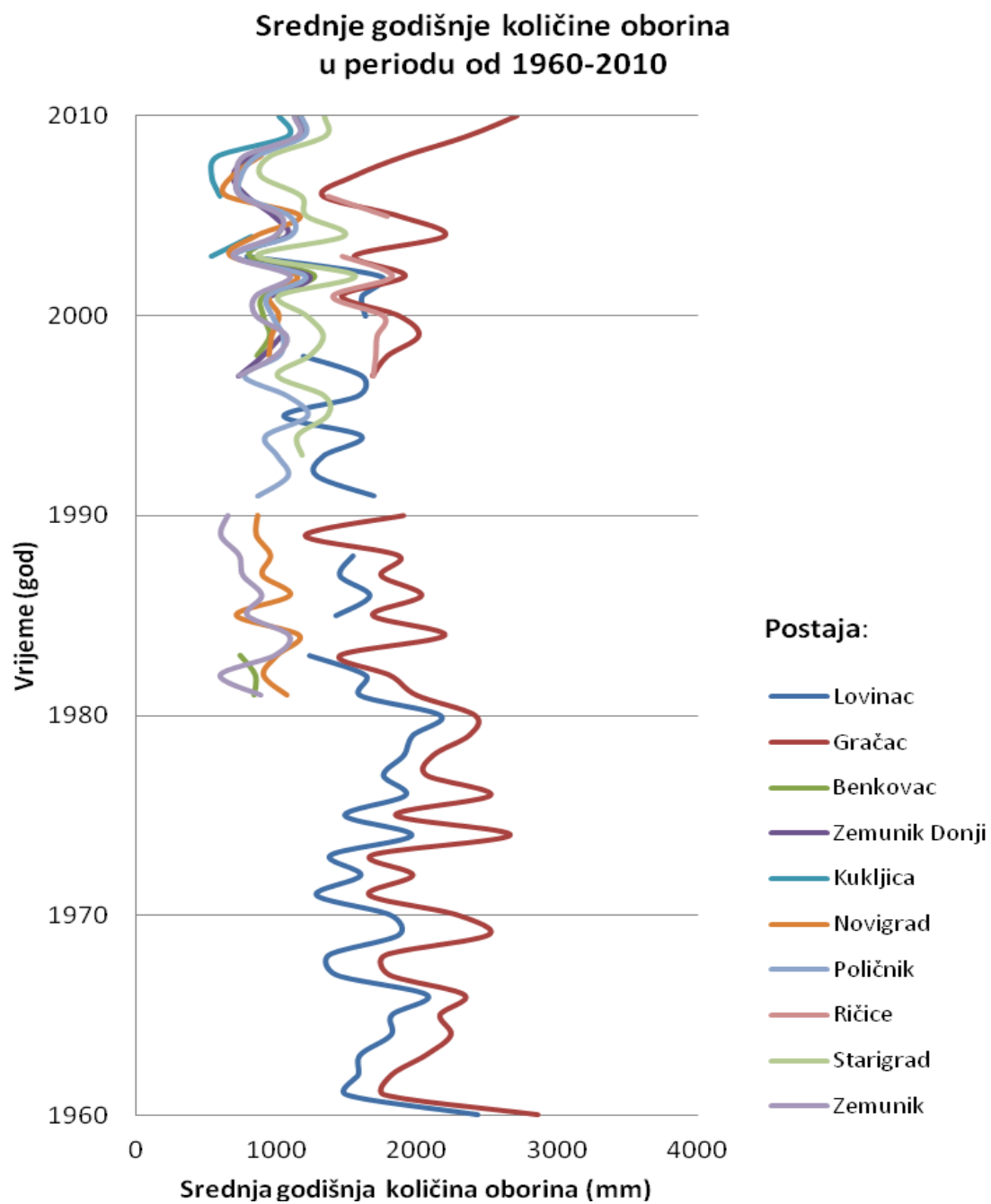
Uzorak	Salinitet	Uzorak	Salinitet
JM P	17	Z1 P	2
JM D	38	Z1 D	3
KM1 P	2	Z2 P	3
KM2 P	14	Z2 D	25
NM1 P	8	Z4 P	2
NM4 P	11	Z4 D	27
NM5 P	10	Z5 P	2
NM5 D	34	Z5 D	36
NM6 P	13	Z6 P	2
NM7 P	14	Z8 P	2
NM8 P	14	Z8 D	32
NM8 D	40		

P – površinska voda, D – pridnena voda;

5.4.2. Srednje godišnje količine oborina

Donos materijala s kopna u prirodni vodeni sustav ovisi i o količini oborina te je pri interpretaciji čimbenika koji utječu na geokemijske i granulometrijske značajke sedimenata potrebno uzeti u obzir i količine oborina šireg istraživanog područja.

Slika 27 prikazuje raspodjelu srednjih godišnjih količina oborina u periodu od 1960. godine do 2010. godine za 10 postaja šireg istraživanog područja (ustupljeni podaci DHMZ-a).



Slika 27. Srednje godišnje količine oborina za 10 postaja šireg područja Novigradskog mora.

5.4.3. Elementi u tragovima u površinskim i pridnenim vodama

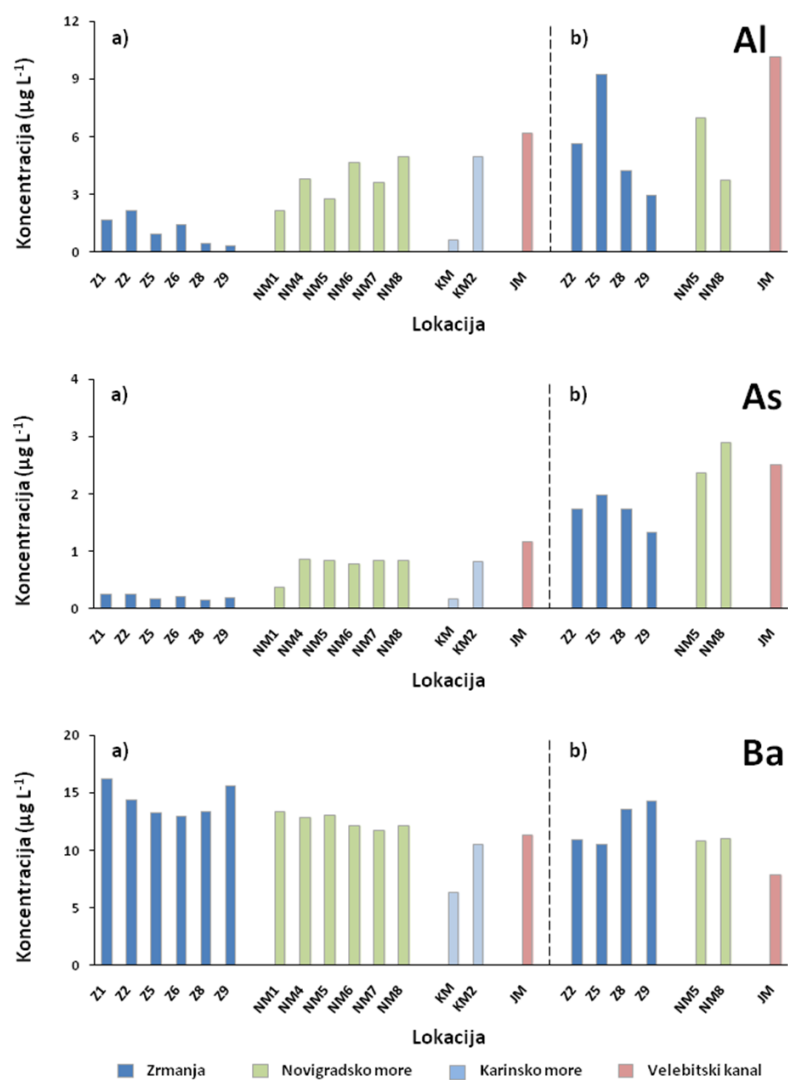
Ispitan je sadržaj 21 elementa (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, Tl, U i V) u površinskim i pridnenim vodama rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala. U Prilogu 7 prikazani su dobiveni rezultati. Koncentracije Be, Cd, Pb, Ti i Tl bile su u većini uzoraka ispod granica detekcije korištene metode i stoga nisu navedene u Prilogu 7. Uzorke vode saliniteta većeg od 10 potrebno je razrijediti prethodno analizi, zbog čega analiza elemenata koji su u vodama prirodno prisutni u vrlo niskim koncentracijama (kao npr. Be, Cd, Pb, Ti i Tl) nije moguća.

Na slikama 28-31 prikazane su raspodjele koncentracija otopljenih elemenata u pridnenim i površinskim vodama u ovisnosti o lokacijama uzorkovanja. Koncentracije Cu u većini su uzoraka rijeke Zrmanje te u površinskim uzorcima KM i NM1 bile ispod granica detekcije zbog čega prostorna raspodjela bakra u površinskim i pridnenim vodama nije grafički prikazana.

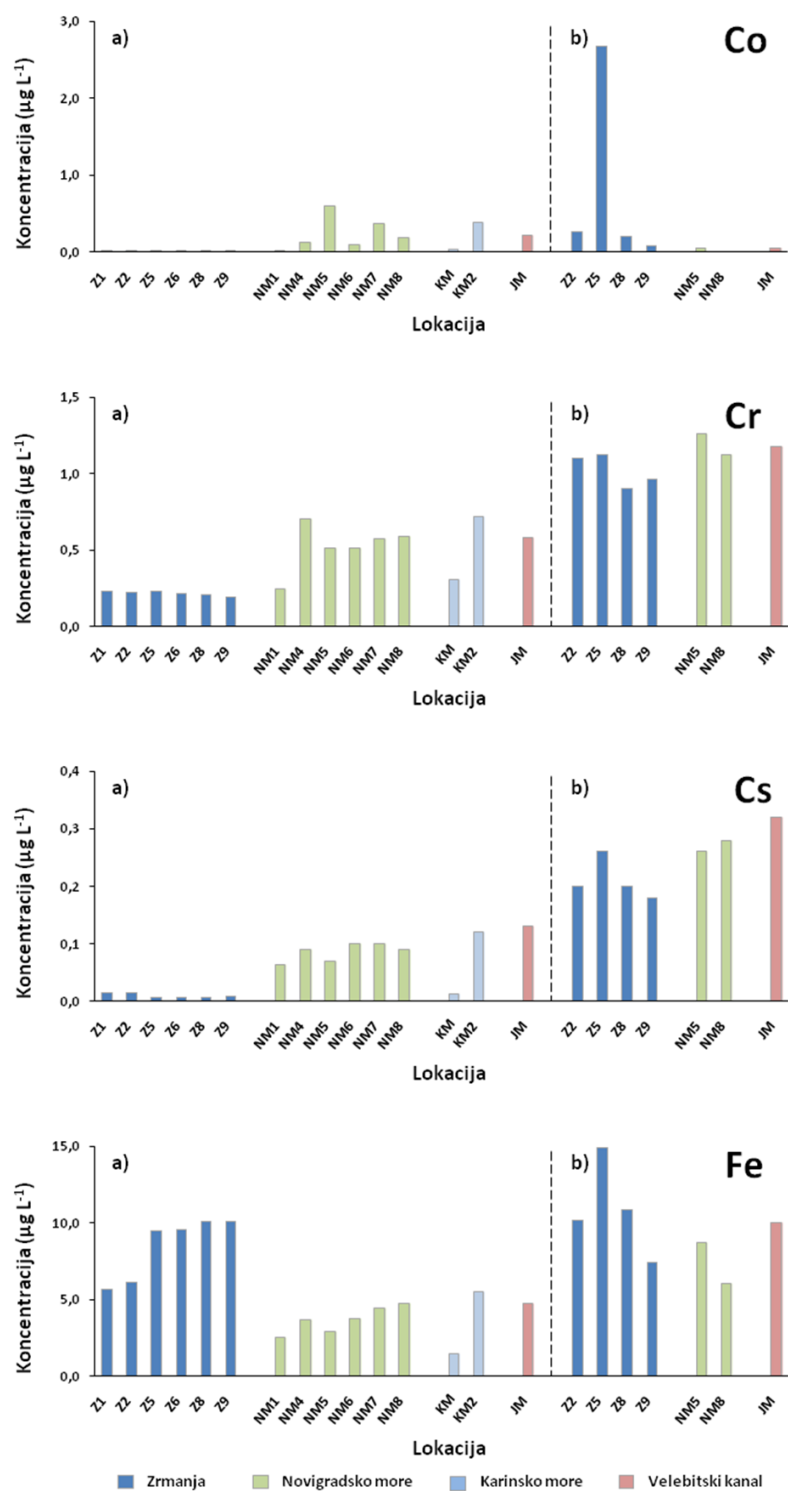
Salinitet površinskih i pridnenih voda znatno se međusobno razlikuje, što uvjetuje i razlike u njihovom sastavu. Usporedimo li uzorke površinskih i pridnenih voda, možemo primijetiti da su koncentracije svih mjerenih elemenata, uz iznimku Ba, znatno manje u površinskim vodama u usporedbi s pridnenim na istim lokacijama. Barij je jedini element čije su koncentracije u vodi relativno ujednačene na cijelom istraživanom području, neovisno o dubini na kojoj je uzorak vode uzorkovan i tek neznatno više na području rijeke Zrmanje. Najveće razlike između površinskih i pridnenih voda zabilježene su za Co (Slika 29), Ni i Mn (Slika 30), čije su koncentracije u pridnenim vodama i do dva reda veličina veće u usporedbi s površinskim vodama. Najviše koncentracije navedenih elemenata zabilježene su redom na lokacijama Z5, Z8 i Z2. Navedeno je najvjerojatnije posljedica remobilizacije navedenih elemenata iz sedimenata.

Prostorno gledano, koncentracije većine elemenata manje su u rijeci Zrmanji u usporedbi s Novigradskim morem i Velebitskim kanalom, neovisno o tome radi li se o površinskim ili pridnenim vodama. Iznimku čine Ba (Slika 28) i Fe (Slika 29) čije su koncentracije najveće na području rijeke Zrmanje. Koncentracije Fe više su 2-3 puta u površinskoj vodi rijeke Zrmanje u usporedbi s koncentracijama na ostalim lokacijama i pokazuju trend smanjenja nizvodno. Elementi As, Cs, Li, Mo, Rb, Sr i U pokazuju vrlo sličnu prostornu raspodjelu koncentracija (Slike 28-31).

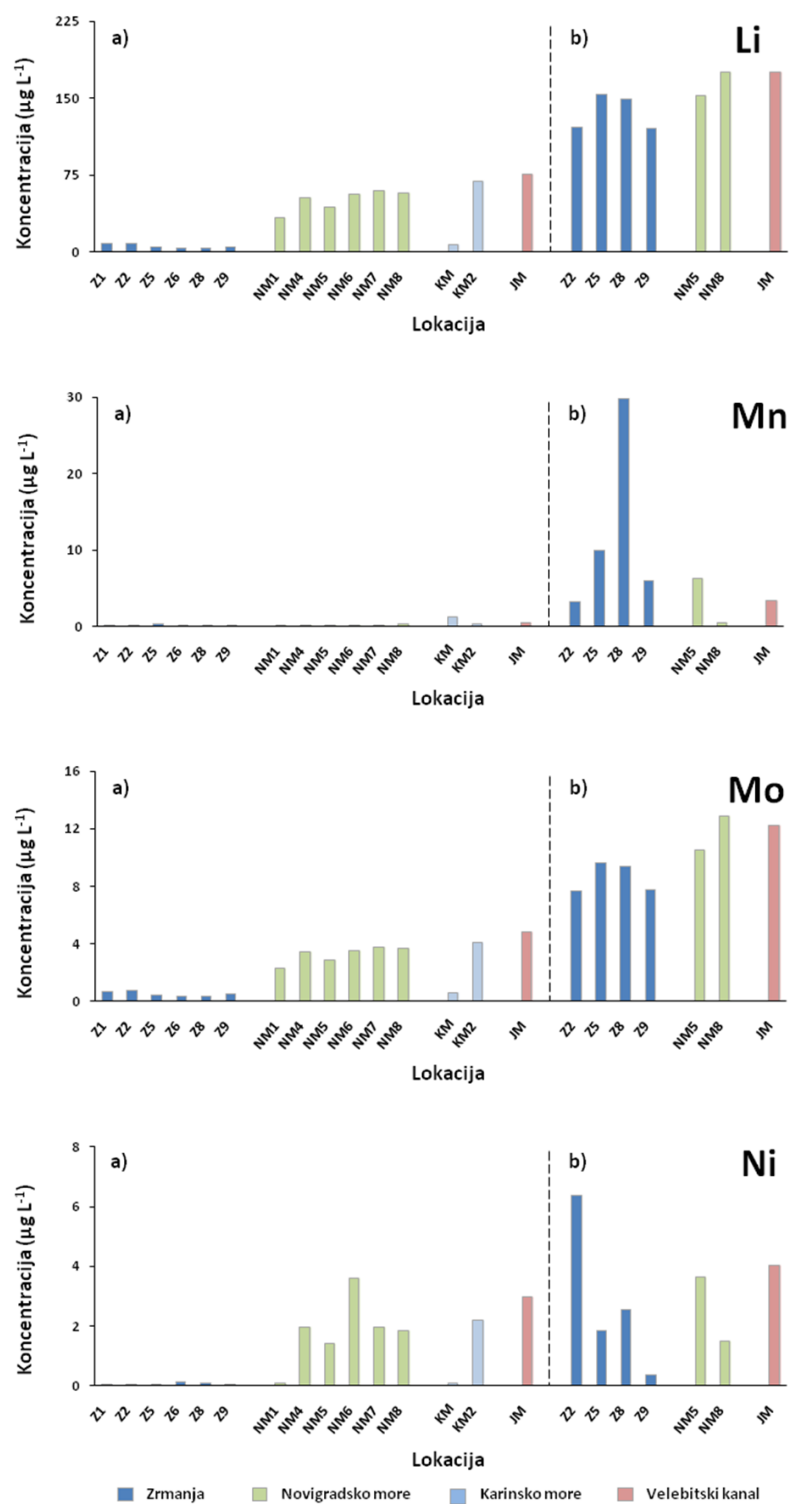
Koncentracije elemenata u površinskom sloju na lokaciji KM, u Karinskom moru, vrlo su slične koncentracijama u površinskim vodama rijeke Zrmanje, dok su one na lokaciji KM2 slične koncentracijama elemenata u Novigradskom moru.



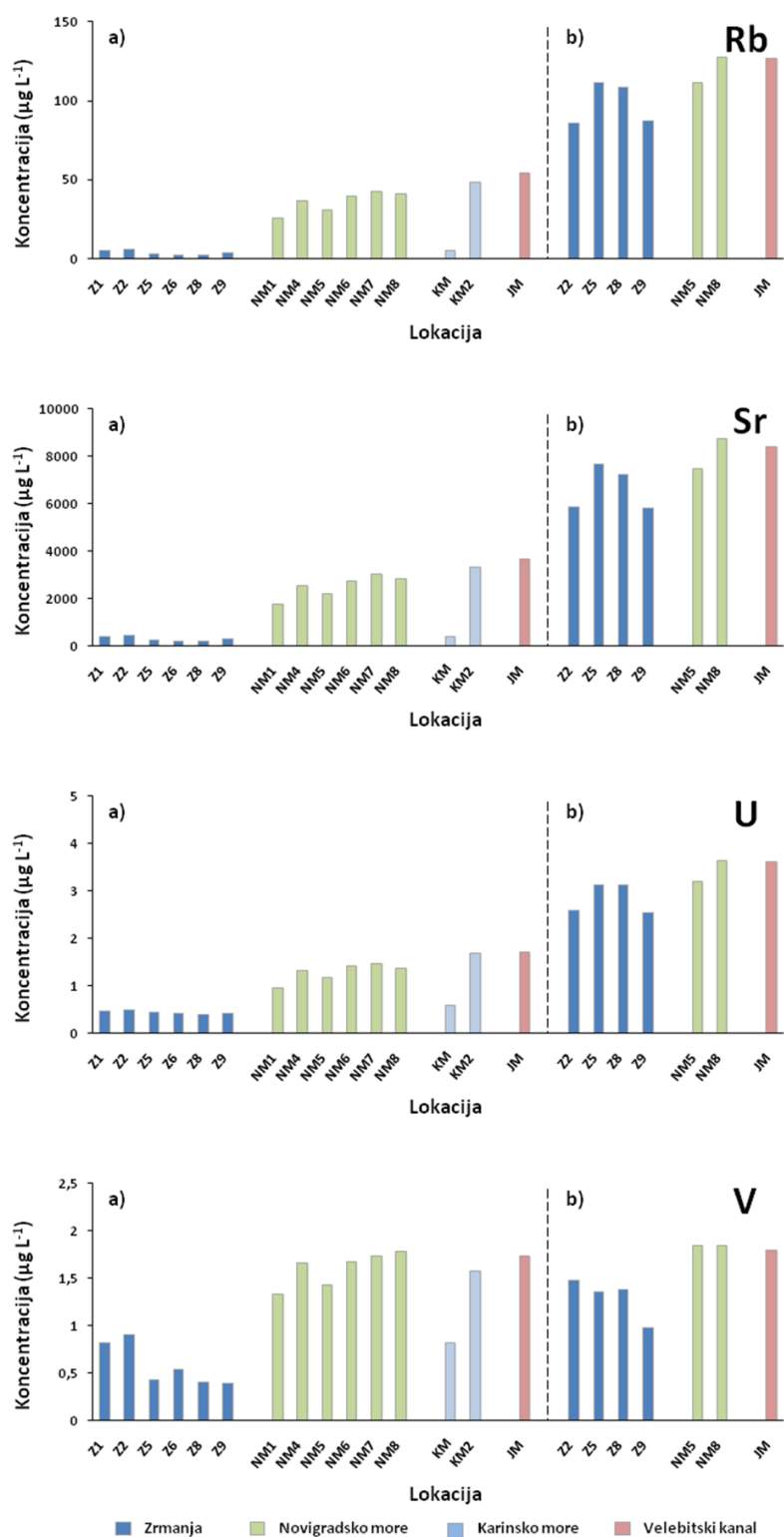
Slika 28. Raspodjela koncentracija Al, As i Ba u površinskom (a) i pridnenom (b) sloju vode u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja.



Slika 29. Raspodjela koncentracija Co, Cr, Cs i Fe u površinskom (a) i pridnenom (b) sloju vode u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja.

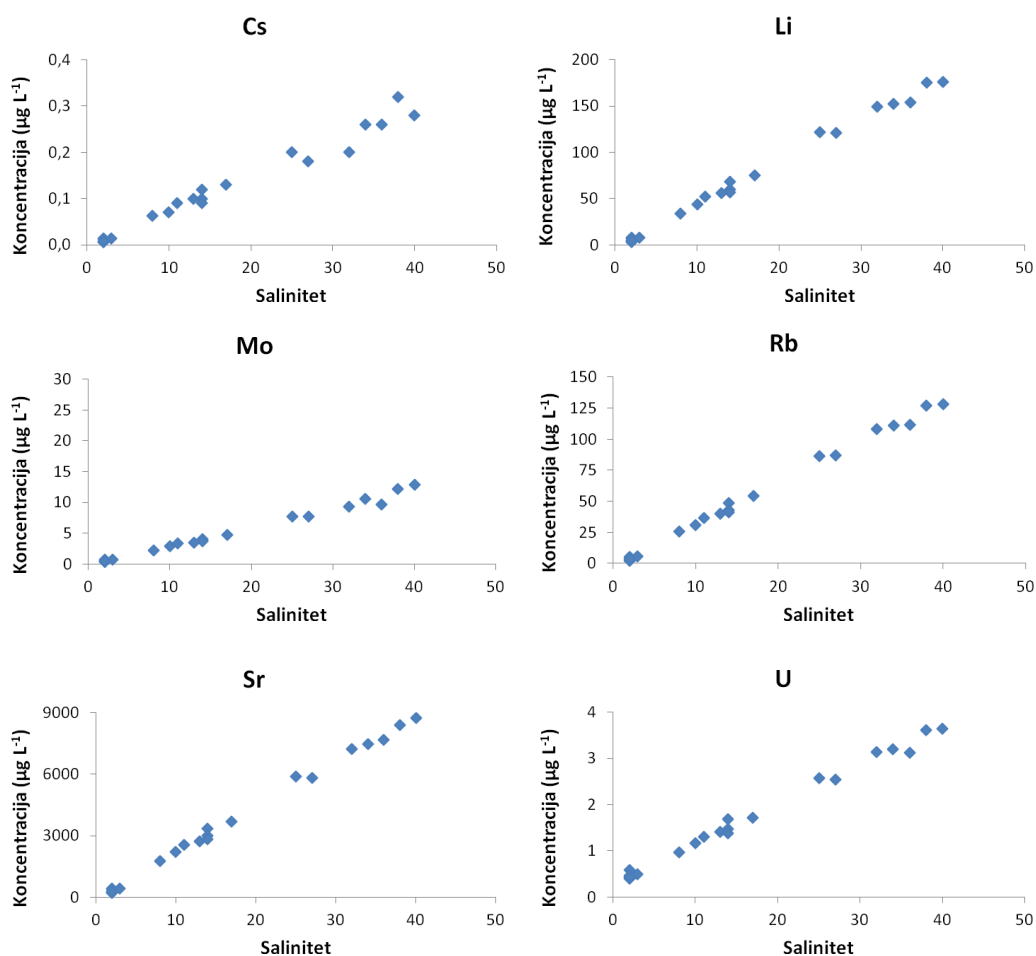


Slika 30. Raspodjela koncentracija Li, Mn, Mo i Ni u površinskom (a) i pridnenom (b) sloju vode u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja.



Slika 31. Raspodjela koncentracija Rb, Sr, U i V u površinskom (a) i pridnenom (b) sloju vode u ovisnosti o lokaciji uzorkovanja.

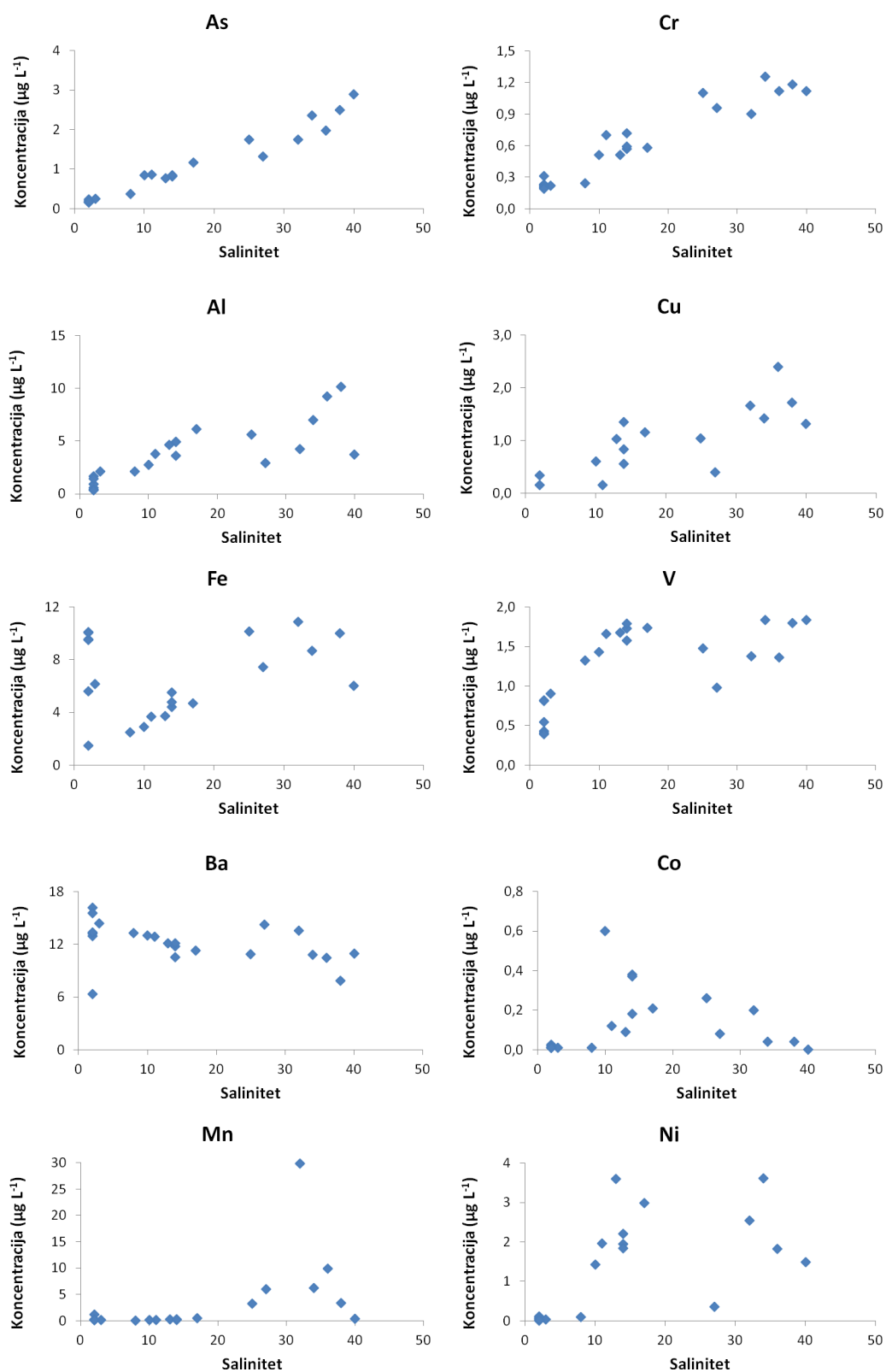
S obzirom da morska voda prirodno ima znatno veće koncentracije mnogih elemenata nego slatka voda, koncentracije elemenata u tragovima potrebno je promatrati u ovisnosti o salinitetu. Na slikama 32 i 33 prikazane su koncentracije mjerenih elemenata u površinskim vodama u ovisnosti o salinitetu. Elementi Cs, Li, Mo, Rb, Sr i U (Slika 32) ponašaju se konzervativno, odnosno njihove koncentracije u vodi linearno ovise o salinitetu ($r=0,97-1,00$; $p<0,05$), što znači da je koncentracija prikazanih elemenata posljedica miješanja slatke i morske vode.



Slika 32. Koncentracije elemenata u površinskom sloju vode u ovisnosti o salinitetu.

Koncentracije As i Cr također pokazuju linearnu ovisnost o salinitetu iako uz nešto niže koeficijente korelacije ($r=0,95$ i $0,91$, redom, $p<0,05$) (slika 19). Koncentracije Al, Cu, Fe i V također rastu s porastom saliniteta (Slika 33) iako taj porast nije linearan, što ukazuje da na koncentracije navedenih elemenata utječu i drugi faktori osim miješanja slatke i morske

vode. Elementi Ba, Co, Mn i Ni ne ponašaju se konzervativno, odnosno njihove koncentracije u vodi ne ovise o salinitetu (Slika 33).

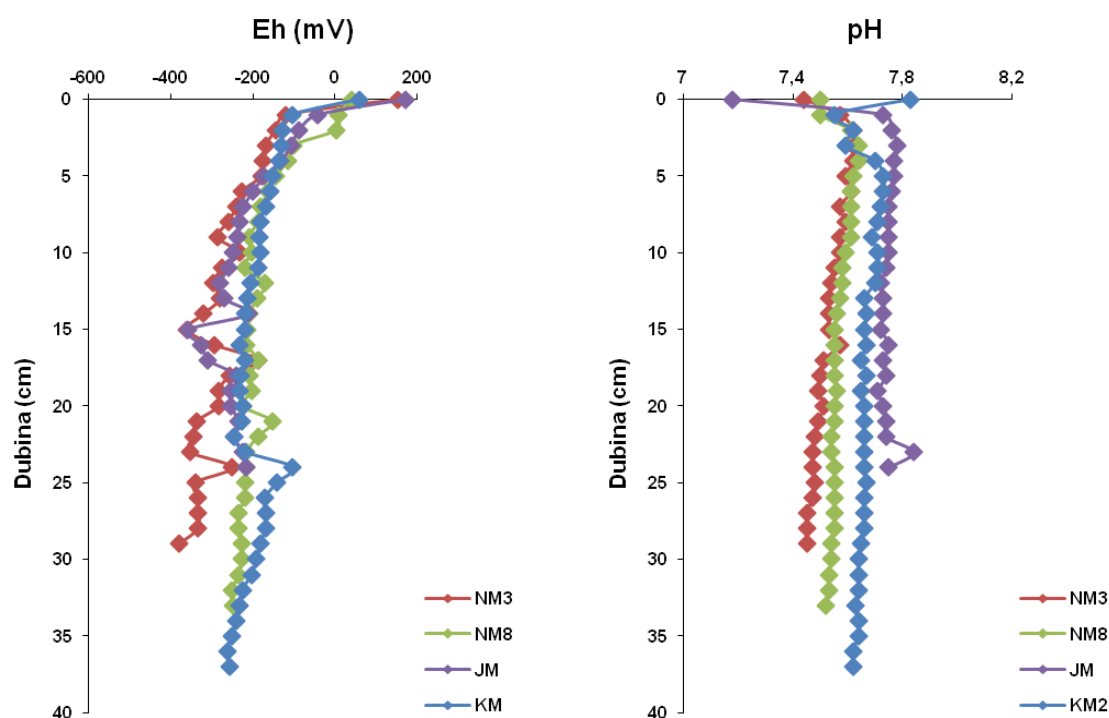


Slika 33. Koncentracije elemenata u površinskom sloju vode u ovisnosti o salinitetu.

5.5. Geokemijske značajke sedimenata i tala

5.5.1. Raspodjela Eh i pH u sedimentima

Redoks potencijal i pH pornih voda sedimenata izmjeren je na 4 lokacije. Dobivene vrijednosti navedne su u Prilogu 8. Raspodjela Eh i pH pornih voda sedimenata u ovisnosti o dubini u sedimentu prikazana je na slici 34. Duž vertikalnih profila opažen je pad pH za 1-2 %. Veća varijabilnost uočena je za redoks potencijal pornih voda sedimenata (Slika 22). U sedimentima Novigradskog mora, na lokacijama NM3 i NM8, Eh potencijal pada od 134, odnosno 144 u potpovršinskom sloju do -380, odnosno -249 u najdubljem uzorkovanom sloju (Prilog 8). U sedimentu Karinskog mora vrijednosti Eh padaju duž vertikalnog profila od 218 do -256. U sedimentu Velebitskog kanala opažen je pad Eh vrijednosti od 184 do -217. Na lokacijama NM3, KM2 i JM Eh postaje negativan već u potpovršinskom sloju (Slika 34). Jedino je na lokaciji NM8 pozitivan Eh očitao do nešto veće dubine (4 cm) (Slika 34).



Slika 34. Raspodjela Eh i pH pornih voda sedimenata u ovisnosti o dubini (cm) u sedimentu.

5.5.2. Masene aktivnosti radionuklida u sedimentima

Aktivnosti radionuklida (^{40}K , ^{232}Th , ^{137}Cs , ^{226}Ra i ^{238}U) određivane su u sedimentnim jezgrama iz Novigradskog i Karinskog mora te područja Velebitskog kanala. Na svakoj lokaciji uzorkovane su po dvije sedimentne jezgre od kojih je pripremljen kompozitni uzorak kako bi se osigurala dovoljna količina materijala za što točnije i preciznije mjerenje aktivnosti radionuklida.

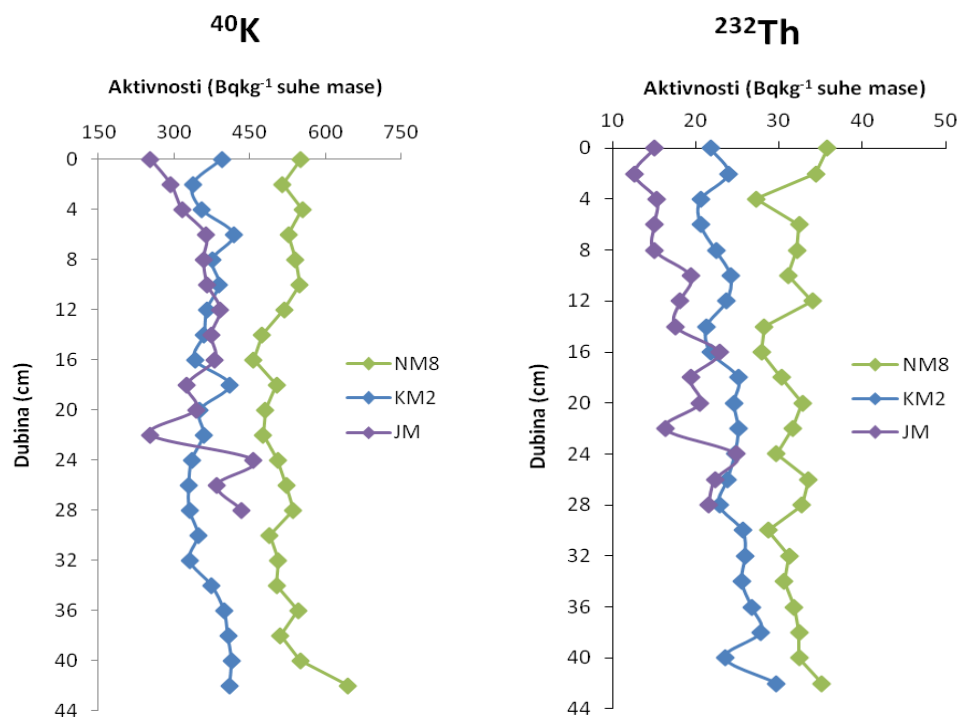
Dobiveni rezultati prikazani su u Prilozima 9-11. Vertikalni profili raspodjele radionuklida prikazani su na slikama 35-37. Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu aktivnosti radionuklida u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala navedeni su u Prilogu 12.

Aktivnosti radionuklida u sedimentima Novigradskog mora određene su iz sedimentnih jezgri (44 cm) s lokacije NM8. Izmjerene aktivnosti kalija kretale su se od $457,2 \pm 52,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $645,0 \pm 89,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $520,9 \pm 39,2 \text{ Bq kg}^{-1}$. Najviša vrijednost ($645,0 \pm 89,9 \text{ Bq kg}^{-1}$) izmjerena je u najdonjem uzorkovanom sloju (42-44 cm). Aktivnosti kalija ne pokazuju značajnije varijacije duž dubinskog profila (RSD=8 %). Izmjerene aktivnosti radija kretale su se od $22,1 \pm 4,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $35,7 \pm 7,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $25,7 \pm 3,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=13 %). Dobivene aktivnosti kalija i radija pokazuju vrlo sličnu raspodjelu duž dubinskih profila ($r=0,82$; $p<0,05$). Izmjerene aktivnosti torija kretale su se od $27,2 \pm 6,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $35,8 \pm 6,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $31,6 \pm 2,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=7 %). Najveće varijacije u izmjerenim vrijednostima dobivene su za uran (RSD=18 %). Aktivnosti urana varirale su od $19,7 \pm 8,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $35,4 \pm 21,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $27,1 \pm 4,7 \text{ Bq kg}^{-1}$. Najviše aktivnosti radija i urana izmjerene su, kao i kod kalija, u najdonjem uzorkovanom sloju (42-44 cm). Međutim, zbog male raspoložive mase mjerenog uzorka dobivene vrijednosti najdonjeg uzorkovanog sloja potrebno je interpretirati s oprezom. Izmjerene aktivnosti cezija kretale su se od $4,2 \pm 1,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $7,1 \pm 1,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $5,9 \pm 0,8 \text{ Bq kg}^{-1}$. Vrijednosti aktivnosti cezija opadaju povećanjem dubine, pri čemu primjećujemo dva izdvojena maksimuma, na poduzorcima 18-20 cm i 36-38 cm.

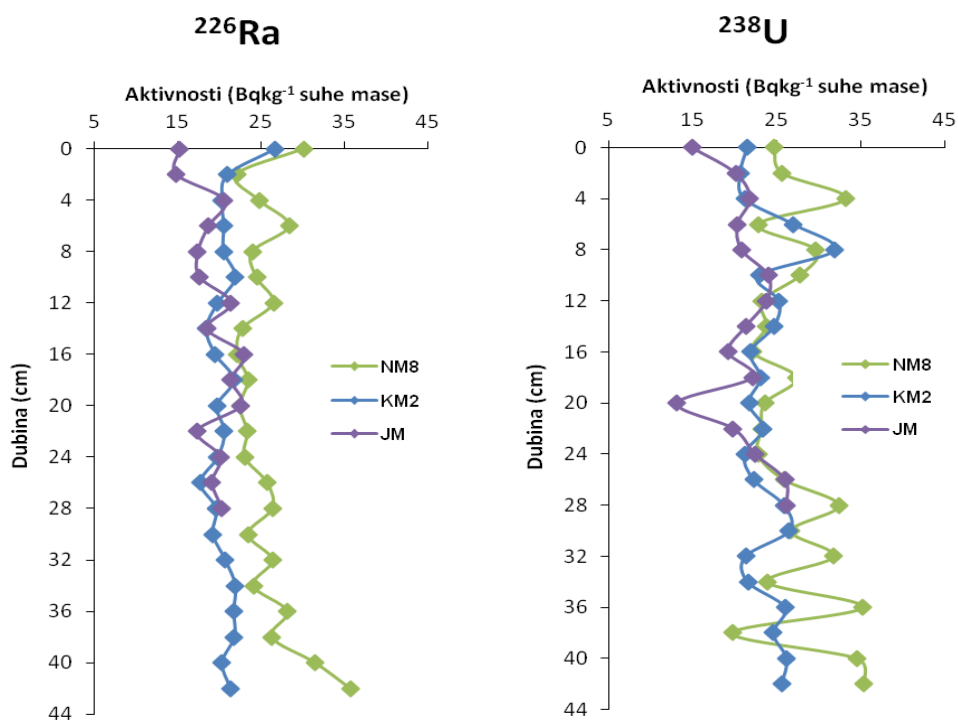
Aktivnosti radionuklida u sedimentima Karinskog mora određene su iz sedimentnih jezgri (44 cm) s lokacije KM2. Izmjerene aktivnosti kalija kretale su se od $329,1 \pm 38,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $419,2 \pm 49,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $369,9 \pm 31,1 \text{ Bq kg}^{-1}$. Izmjerene vrijednosti aktivnosti kalija ne pokazuju značajnije varijacije duž dubinskog profila

(RSD=8%). Izmjerene aktivnosti radija kretale su se od $17,7 \pm 2,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $26,7 \pm 4,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $20,7 \pm 1,8 \text{ Bq kg}^{-1}$. Od svih mjerenih radionuklida vrijednosti za kalij i radij su najmanje varirale duž dubinskih profila (RSD=8 %). Izmjerene aktivnosti torija kretale su se od $20,6 \pm 3,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $29,7 \pm 4,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $24,1 \pm 2,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=9 %). Aktivnosti urana varirale su od $20,7 \pm 4,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $31,9 \pm 5,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $23,9 \pm 2,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=11 %). Najveće varijacije u izmjerenim vrijednostima dobivene su za cezij (RSD=42 %). Izmjerene aktivnosti cezija kretale su se od $2,4 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $11,0 \pm 2,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $6,9 \pm 2,9 \text{ Bq kg}^{-1}$. Vrijednosti aktivnosti cezija opadaju povećanjem dubine, pri čemu primjećujemo dva izdvojena maksimuma, na poduzorcima 10-12 cm i 18-20 cm.

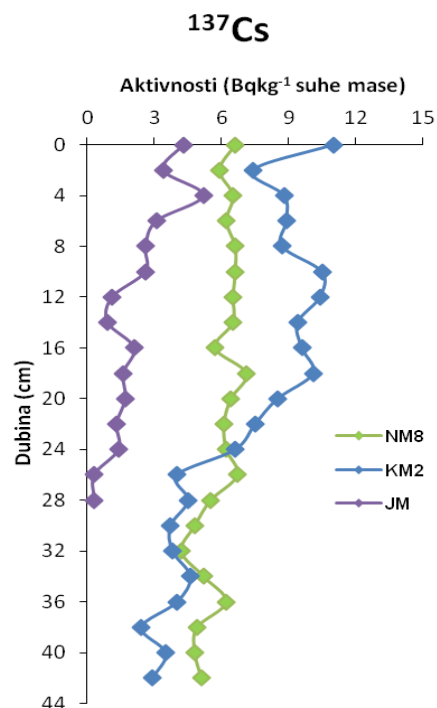
Aktivnosti radionuklida u sedimentima Velebitskog kanala određene su iz sedimentnih jezgri (30 cm) s lokacije JM. Izmjerene aktivnosti kalija kretale su se od $253,3 \pm 38,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $457,1 \pm 61,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $352,8 \pm 57,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=16 %). Izmjerene aktivnosti torija kretale su se od $12,6 \pm 3,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $24,9 \pm 5,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $18,4 \pm 3,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=19 %). Dobivene aktivnosti kalija i torija pokazuju vrlo sličnu raspodjelu duž dubinskih profila ($r=0,72$; $p<0,05$), s većom varijabilnosti dobivenih vrijednosti u donjoj polovici promatranog sedimentnog stupca. Od svih mjerenih radionuklida vrijednosti za radij su najmanje varirale duž profila (RSD=13 %). Izmjerene aktivnosti radija kretale su se od $14,8 \pm 2,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $22,9 \pm 3,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $19,2 \pm 2,5 \text{ Bq kg}^{-1}$. Dobivene aktivnosti torija i radija također pokazuju sličnu raspodjelu duž dubinskih profila ($r=0,65$; $p<0,05$). Aktivnosti urana varirale su od $13,1 \pm 8,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $26,2 \pm 17,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $21,1 \pm 3,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ (RSD=17 %). Najveće varijacije u izmjerenim vrijednostima dobivene su za cezij (RSD=67 %). Aktivnosti cezija kretale su se od vrijednosti ispod granice detekcije ($< 0,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase) do $5,2 \pm 1,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase, sa srednjom vrijednosti od $2,1 \pm 1,4 \text{ Bq kg}^{-1}$. Aktivnosti cezija opadaju povećanjem dubine, pri čemu primjećujemo dva izdvojena maksimuma, na poduzorcima 4-6 cm i 16-18 cm.



Slika 35. Vertikalna raspodjela aktivnosti ^{40}K i ^{232}Th (Bq kg⁻¹ suhe mase) u sedimentima Novigradskog mora (NM8), Karinskog mora (KM2) i Velebitskog kanala (JM).



Slika 36. Vertikalna raspodjela aktivnosti ^{226}Ra i ^{238}U (Bq kg⁻¹ suhe mase) u sedimentima Novigradskog mora (NM8), Karinskog mora (KM2) i Velebitskog kanala (JM).



Slika 37. Vertikalna raspodjela aktivnosti ^{137}Cs (Bq kg⁻¹ suhe mase) u sedimentima Novigradskog mora (NM8), Karinskog mora (KM2) i Velebitskog kanala (JM).

Prostorna razdioba aktivnosti ^{40}K u sedimentima

Aktivnosti ^{40}K u analiziranim uzorcima variraju u rasponu od $253,3 \pm 38,2$ Bq kg⁻¹ do $645,0 \pm 89,9$ Bq kg⁻¹ suhe mase. Uspoređujući dobivene aktivnosti ^{40}K na različitim lokacijama možemo primijetiti da su najviše vrijednosti izmjerene u sedimentu iz Novigradskog mora. Izmjerene aktivnosti ^{40}K su u prosjeku 41 % veće nego u sedimentu iz Karinskog mora te do 48 % veće nego u sedimentu iz Velebitskog kanala. S obzirom da je koncentracija ^{40}K proporcionalna udjelu glina u sedimentu (Barišić, 1996) možemo očekivati veći udio glina u sedimentu Novigradskog mora u usporedbi s preostalim dvjema uzorkovanim lokacijama.

Prostorna razdioba aktivnosti ^{232}Th u sedimentima

Aktivnosti ^{232}Th u analiziranim uzorcima variraju u rasponu od $12,6 \pm 3,9$ Bq kg⁻¹ do $35,8 \pm 6,8$ Bq kg⁻¹ suhe mase. Najveće aktivnosti ^{232}Th , kao i za ^{40}K , izmjerene su u sedimentu iz Novigradskog mora. Dobivene aktivnosti ^{232}Th su u prosjeku 23 % veće nego u sedimentu iz Karinskog mora te čak 41 % veće nego u sedimentu iz Velebitskog kanala.

Prostorna razdioba aktivnosti ^{226}Ra u sedimentima

Aktivnosti ^{226}Ra u analiziranim uzorcima variraju u rasponu od $14,8 \pm 2,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $35,7 \pm 7,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase. Uspoređujući dobivene aktivnosti ^{226}Ra na različitim lokacijama možemo primijetiti da su najviše vrijednosti, kao i za preostala dva navedena radionuklida ^{40}K i ^{232}Th , izmjerene u sedimentu iz Novigradskog mora. Dobivene aktivnosti ^{226}Ra su u prosjeku 20 % veće nego u sedimentu Karinskog mora i Velebitskog kanala.

Prostorna razdioba aktivnosti ^{238}U u sedimentima

Aktivnosti ^{238}U u analiziranim uzorcima variraju u rasponu od $13,1 \pm 8,0 \text{ Bq kg}^{-1}$ do $35,4 \pm 21,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase. Uspoređujući dobivene aktivnosti ^{238}U na različitim lokacijama možemo primijetiti da su najviše vrijednosti, kao i za sve ostale mjerene radionuklide, izmjerene u sedimentu iz Novigradskog mora. U nekim poduzorcima dobivene aktivnosti ^{238}U su čak do 44% veće nego u sedimentu iz Velebitskog kanala, te 36 % veće nego u sedimentu iz Karinskog mora. Varijacija u izmjerenim vrijednostima (RSD) duž dubinskog profila iznosi 8 % za sediment Velebitskog kanala, dok je nešto viša u sedimentima Karinskog i Novigradskog mora i iznosi 13 %.

Prostorna razdioba aktivnosti ^{137}Cs u sedimentima

Aktivnosti ^{137}Cs u analiziranim uzorcima variraju u rasponu od $< \text{LOD}$ do $11,0 \pm 1,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ suhe mase. Najveće vrijednosti ^{137}Cs izmjerene su u sedimentu iz Karinskog mora. Najveće aktivnosti u sedimentu te postaje izmjerene su u poduzorcima 10-12 cm i 18-20 cm. Najmanje vrijednosti aktivnosti ^{137}Cs izmjerene su u sedimentu iz Velebitskog kanala. U poduzorcima 26-28 cm i 28-30 cm mjerene vrijednosti bile su ispod granica detekcije. Najviša vrijednosti zabilježena je u poduzorku 4-6 cm, dok je sljedeće značajnije povećanje aktivnosti zabilježeno u poduzorku 16-18 cm. U sedimentu Novigradskog mora aktivnosti ^{137}Cs najmanje su varirale. U sedimentu te postaje uočena su dva maksimuma aktivnosti ^{137}Cs , na dubini 18-20 cm i 36-38 cm. Varijacija u izmjerenim vrijednostima (RSD) duž dubinskog profila iznosi 67 % za sediment Velebitskog kanala, dok je nešto niža u sedimentu Karinskog mora (42 %) i najniža u sedimentu Novigradskog mora gdje iznosi 13 %.

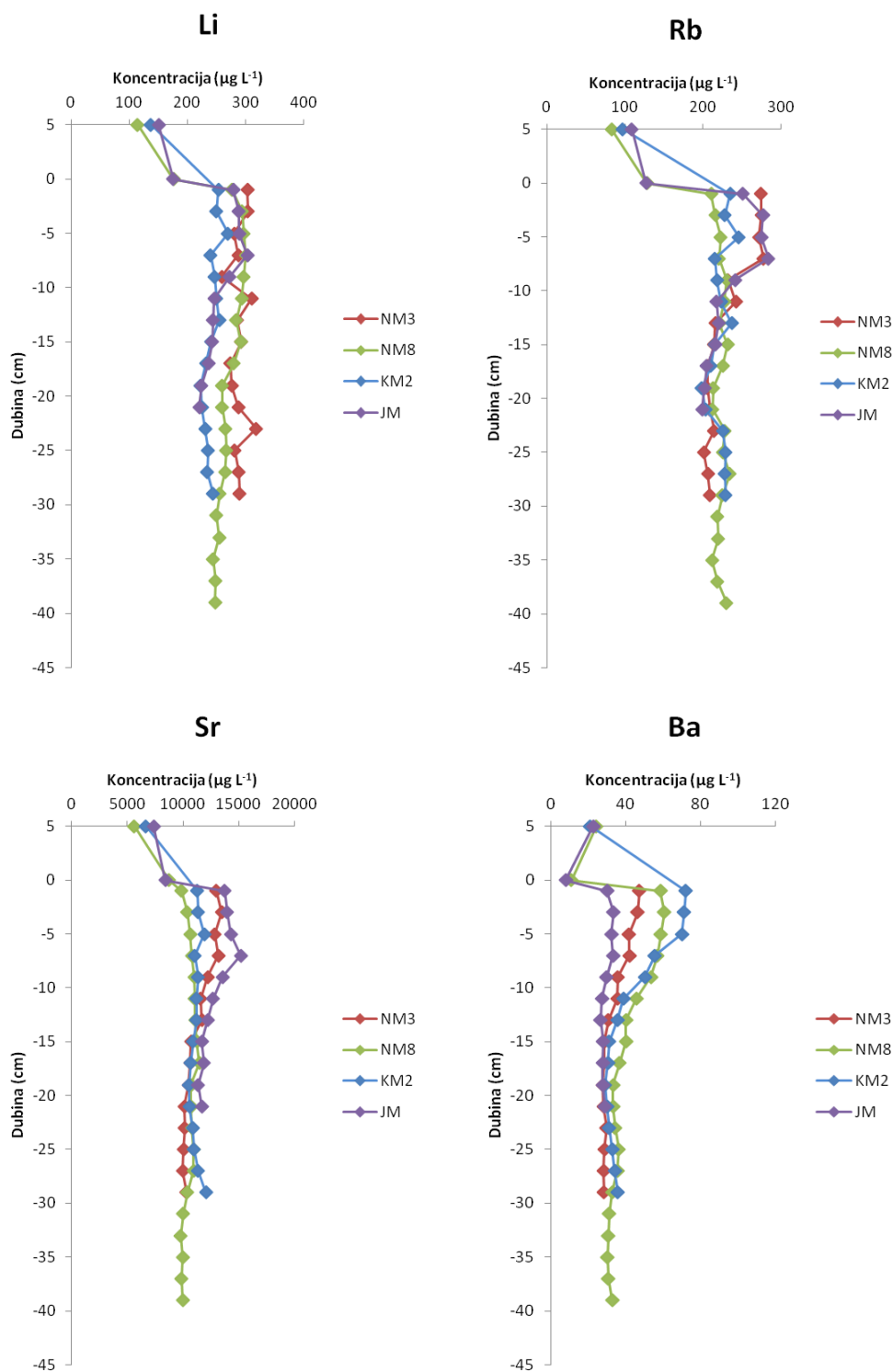
5.5.3. Elementi u tragovima u pornim vodama sedimenata

Kemijski sastav pornih voda sedimenata određen je na ukupno četiri sedimentne jezgre, od kojih su dvije iz Novigradskog mora (NM3 i NM8) te po jedna iz Karinskog mora (KM2) i Velebitskog kanala (JM). U pornim voda sedimenata određene su koncentracije 15 elemenata (As, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Sb, Sr, Ti, U i V). U Prilozima 13-16 prikazani su dobiveni rezultati analiza. Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija elemenata duž dubinskih profila prikazani su u Prilogu 17.

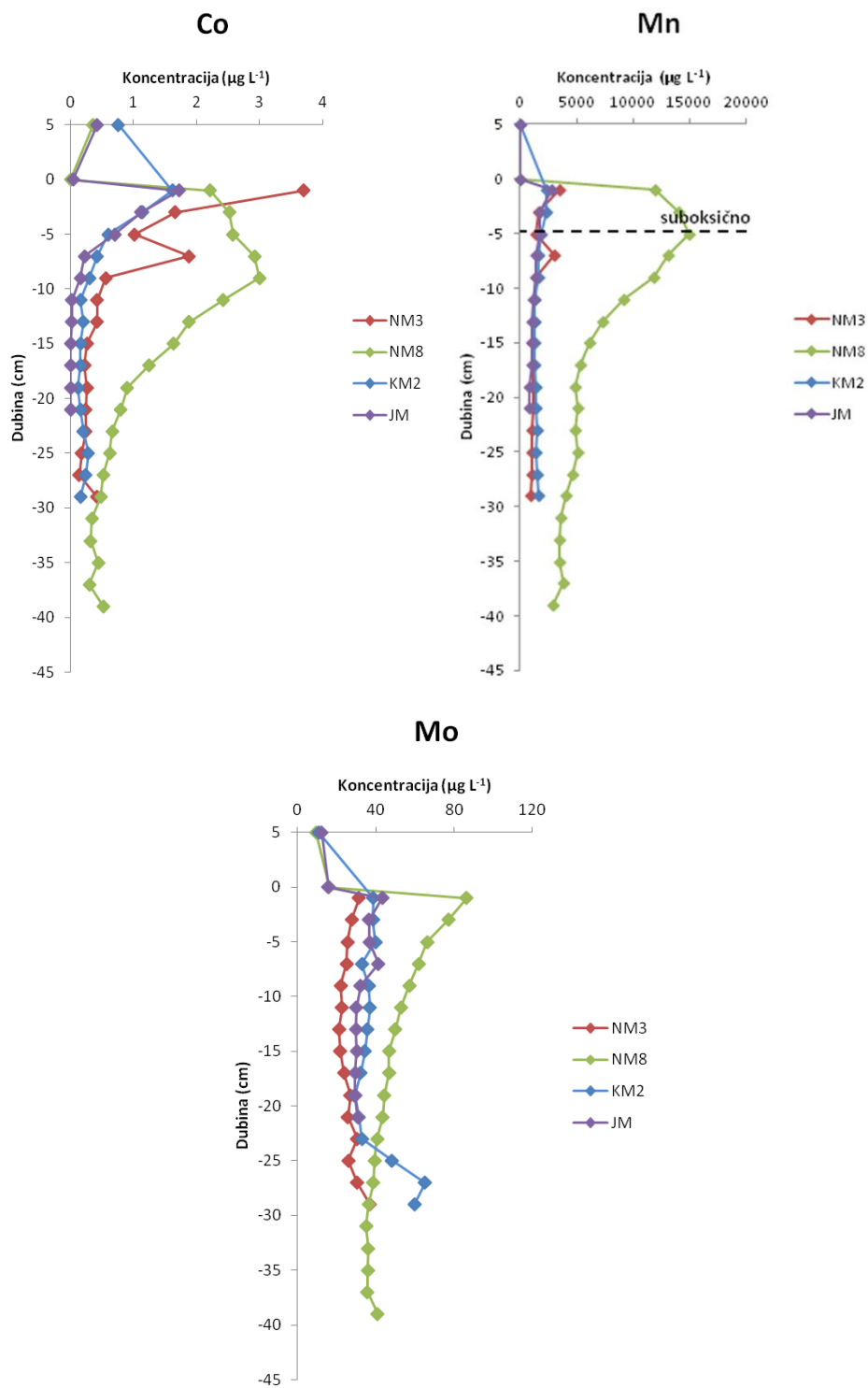
Izmjerene koncentracije Li, Ba, Sr i Rb u pornim vodama nešto su više u usporedbi s koncentracijama izmjerenim u površinskim i pridnenim vodama, dok As, Co, Fe, Mn, Mo i Ni pokazuju znatnije obogaćenje u pornim vodama u odnosu na površinske i pridnene vode. Koncentracije U i V u pornoj vodi usporedive su s izmjerenim koncentracijama u površinskim i pridnenim vodama, dok su samo za Cr izmjerene koncentracije u pornoj vodi niže od onih u površinskoj i pridnenoj. Faktori koncentracija između porne vode sedimenta i pridnene vode iznose : $< 0,1$ za Cr, 1-10 za Ba, Li, Mo, Ni, Rb, Sr, U, V, 10-150 za As i Co, te 80 - 18000 za Fe i Mn.

Ukoliko promatramo vertikalne raspodjele elemenata, možemo jasno razdvojiti elemente s obzirom na njihovo porijeklo u sedimentu. Promatrajući svaku lokaciju zasebno možemo uočiti velike sličnosti u vertikalnim raspodjelama Li, Ba, Sr i Rb u pornoj vodi (Slika 38). Navedeni elementi, uz izuzetak barija, ujedno pokazuju najmanje varijacije duž dubinskih profila na svim lokacijama, u usporedbi s ostalim mjerenim elementima. Barij je zabilježen u nešto povišenim koncentracijama u pornoj vodi u prvih nekoliko centimetara sedimenta. Za elemente Mn, Mo i Co najviše koncentracije zabilježene su na svim promatranim lokacijama u prvih 4-6 cm sedimenta, nakon čega padaju i ostaju ujednačene u svim poduzorcima (Slika 39). Slične vertikalne distribucije Mn, Mo i Co upućuju na njihovo koherentno ponašanje i sutaloženje Mo i Co s Mn-hidroksidima. Povišene koncentracije Fe, As i Ni izmjerene su u pornoj vodi do nešto većih dubina nego za Mn, Mo i Co. Slične vertikalne raspodjele koncentracija Fe, As i Ni (Slika 40) upućuje na njihovu povezanost i sutaloženje u formi Fe-hidroksida. Otpuštanje Ni u pornu vodu prethodi otpuštanju Fe i As u Novigradskom moru i Velebitskom kanalu što je najvjerojatnije posljedica same prirode vezanja Ni na Fe-hidrokside, odnosno prednosti adsorpcije pred ugradnjom u kristalnu rešetku (Kay i sur., 2001). Najizraženije otapanje Mn- i Fe-oksihidroksida i njihovo otpuštanje u pornu vodu, kao i elemenata koji sutalože, opaženo je u sedimentu Novigradskog mora na lokaciji NM8. Iz raspodjele Mn i Fe u dubinskom profilu sedimenta na toj lokaciji jasno se

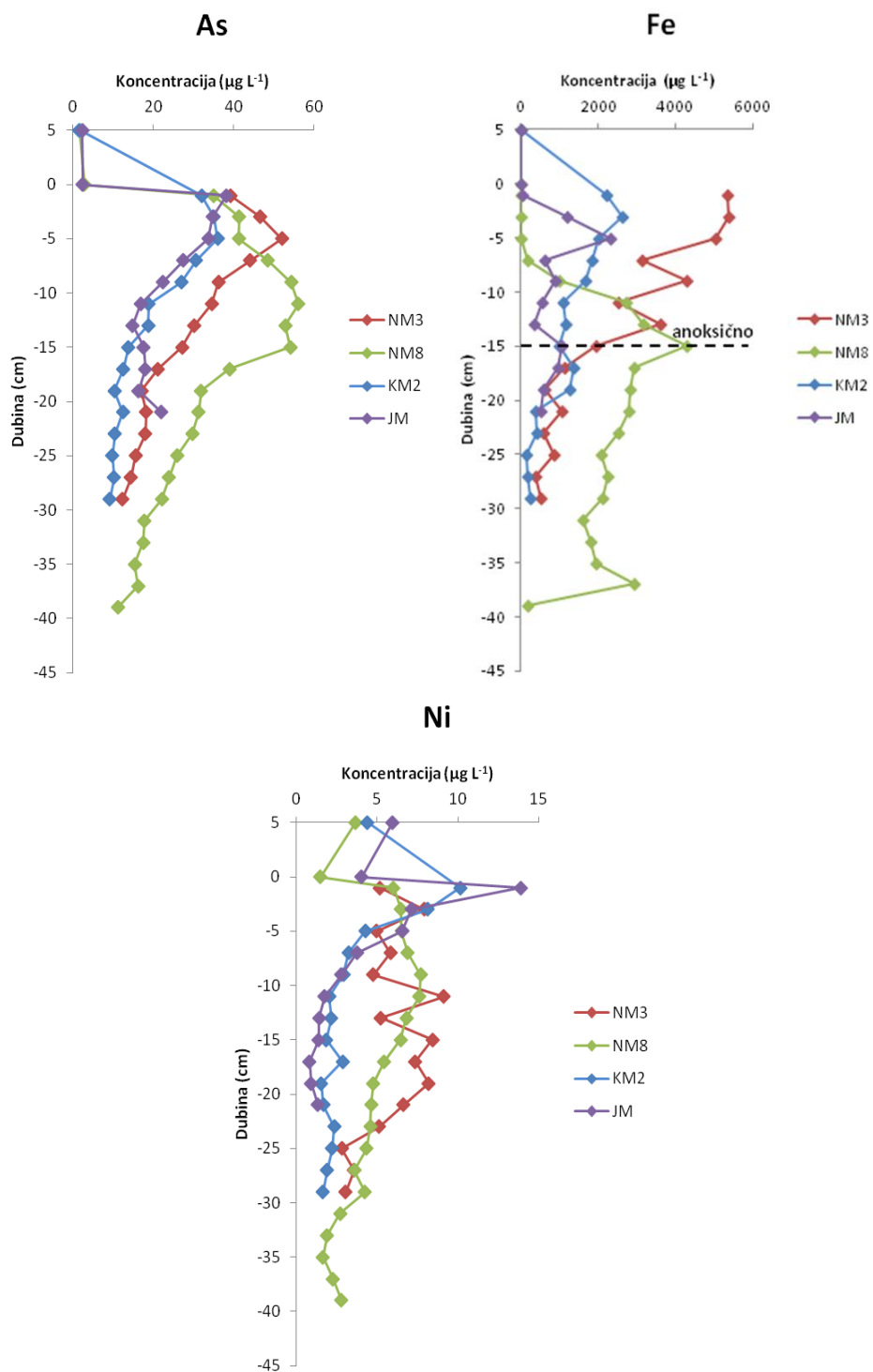
može razlučiti dubina razvoja suboksičnih (Slika 39), odnosno anoksičnih uvjeta (Slika 40).



Slika 38. Raspodjela Li, Rb, Sr i Ba u dubinskom profilu sedimenta na lokacijama KM2 (Karinsko more), JM (Velebitski kanal), NM3 i NM8 (Novigradsko more).



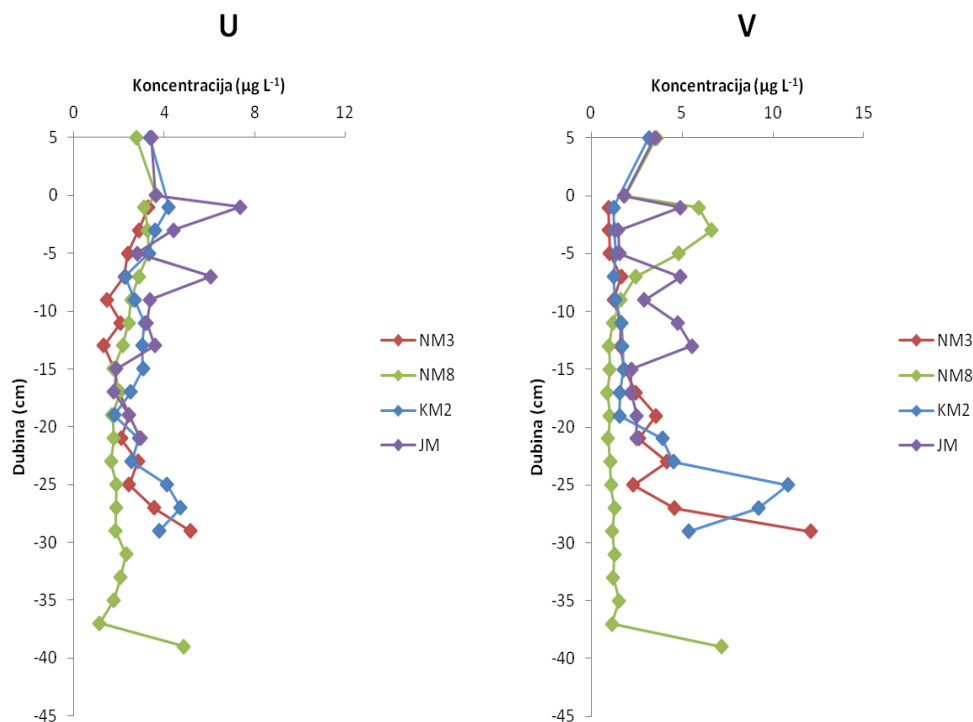
Slika 39. Raspodjela Co, Mn i Mo u dubinskom profilu sedimenta na lokacijama KM2 (Karinsko more), JM (Velebitski kanal), NM3 i NM8 (Novigradsko more).



Slika 40. Raspodjela As, Fe i Ni u dubinskom profilu sedimenta na lokacijama KM2 (Karinsko more), JM (Velebitski kanal), NM3 i NM8 (Novigradsko more).

Nadalje možemo primijetiti vrlo sličnu vertikalnu raspodjelu U i V na svim promatranim lokacijama (Slika 41), što upućuje na sličnost procesa koji kontroliraju njihovu

raspodjelu u pornim vodama. Jedino za Cr, Sb i Ti nisu opažene sličnosti u vertikalnim raspodjelama koncentracija s drugim mjerenim elementima.



Slika 41. Raspodjela U i V u dubinskom profilu sedimenta na lokacijama KM2 (Karinsko more), JM (Velebitski kanal), NM3 i NM8 (Novigradsko more).

Kako bi se odredilo u kojoj su mjeri sedimenti istraživanog područja mjesto odlaganja metala ili njihov izvor, izračunati su tokovi difuzije za odabrane elemente prema prvom Fick-ovom zakonu pretpostavljajući linearan koncentracijski gradijent između porne vode na dubini od 10 cm i pridnene vode:

$$J_i \approx -\varphi D^i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$$

J_i – tok difuzije za element i ($\text{ng cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

φ – poroznost

D – koeficijent difuzije ($10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

$\delta C_i / \delta x$ – koncentracijski gradijent

x – dubina (cm)

Izračun toka difuzije temeljio se na koeficijentima difuzije (D) koje navode Li i Gregory (1974) korigirane za temperaturu (15°C) i poroznost (ϕ) koristeći srednju vrijednost poroznosti estuarijskih sedimenata ($\phi = 0,807$) prema Ullman i Aller (1982).

Negativan predznak u jednadžbi označava smjer difuzije duž koncentracijskog gradijenta od mjesta više prema mjestu niže koncentracije. Vrijednosti toka difuzije <1 označavaju difuziju u smjeru pridnene vode, odnosno iz sedimenta u vodeni stupac. Analogno, vrijednosti > 1 ukazuju na zadržavanje elementa u sedimentu.

Izračunate vrijednosti koeficijenata difuzije prikazane su u Tablici 13.

Tablica 13. Parametri za izračun i dobivene vrijednosti toka difuzije za pornu vodu na lokacijama KM2, JM i NM8 (D - koeficijent difuzije ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); ϕ - poroznost; J - tok difuzije ($\text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$))

Koeficijent difuzije ($D / 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)							
Element	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn
	6,3	5,9	4,9	7,8	5,0	7,2	4,8
Element	Mo	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U
	6,9	4,8	14,4	5,8	5,6	14,1	3,0
Tok difuzije ($J / \text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)							
Element	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn
KM2	-0,79	-6,29	-0,33	0,03	-80,3	17,9	-86,7
JM	22,8	17,4	0,59	-0,43	218	89,0	1326
NM8	37,3	34,6	1,6	-0,53	877	110	7243
Element	Mo	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U
KM2	-1,41	-2,61	41,2	-0,09	499	-0,30	-0,25
JM	20,5	2,58	221	1,12	3773	0,21	0,72
NM8	52,4	3,47	183	0,83	1303	0,62	-0,35

U sedimentima Novigradskog mora na lokaciji NM8 i Velebitskog kanala na lokaciji JM vrijednosti toka difuzije su >1 za većinu elemenata, uz iznimku Co, Cr, Sb, Ti i U. U sedimentu Karinskog mora vrijednosti toka difuzije su <1 za većinu elemenata, uz iznimku Li, Rb i Sr.

5.5.4. Elementi u tragovima i glavni elementi u sedimentima i tlima

Kako bi se istražila prostorna i vremenska raspodjela mjerenih elemenata u sedimentima Novigradskog akvatorija i ujedno objasnili faktori koji na nju utječu promatrane su njihove koncentracije u površinskim uzorcima sedimenata, izvorišnim stijenama i tlima okolnog područja te u jezgrama sedimenata.

Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenom analizom certificiranih referentnih materijala za riječni (Metranal 1, NCS DC 73309), estuarijski (IAEA 405) i morski (NCS DC 75301, MESS-3) sediment te tlo (NCS DC 75302). Dobiveni rezultati prikazani su u Prilozima 18 i 19.

U prilozima 20-34 navedene su izmjerene koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima u uzorcima sedimentnih jezgri, izvorišnih stijena i tala.

Prostorna raspodjela glavnih elemenata i elemenata u tragovima

Površinski uzorci obuhvaćaju površinske sedimente, poduzorke (0-2 cm) sedimentnih jezgri te uzorke izvorišnih stijena i tala. Na slikama 42-49 prikazane su raspodjele koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata u sedimentima u ovisnosti o lokacijama uzorkovanja.

Najviše koncentracije većine elemenata zabilježene su u Novigradskom moru, dok su najniže izmjerene u sedimentima rijeke Zrmanje. Iznimku čine Cd i Mg koji su u najvećim koncentracijama zabilježeni u sedimentima rijeke Zrmanje te Sn čije su najviše koncentracije izmjerene u obalnom sedimentu Karinskog mora.

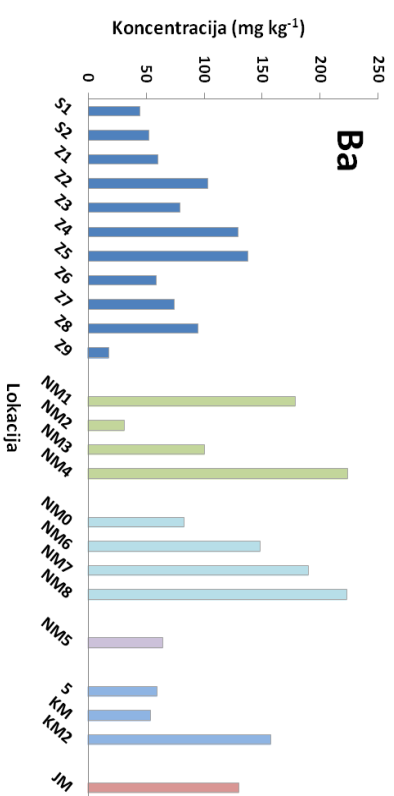
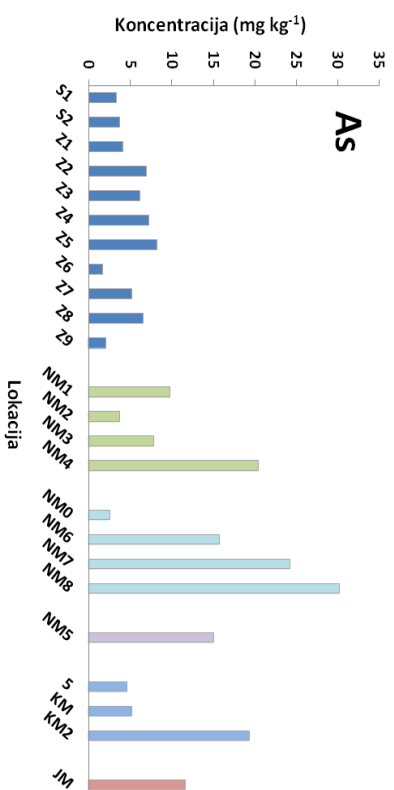
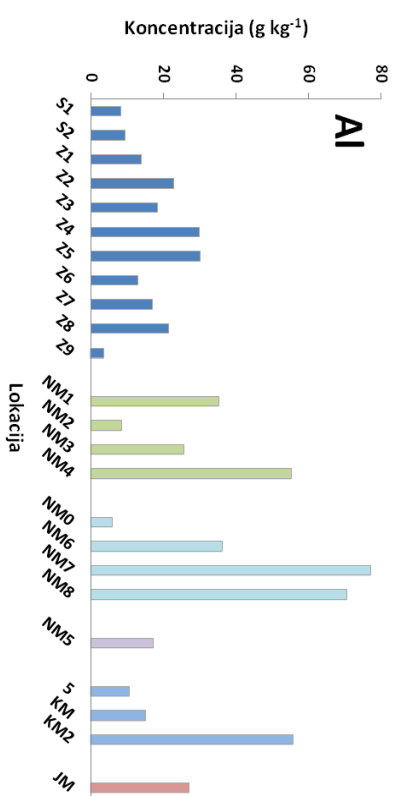
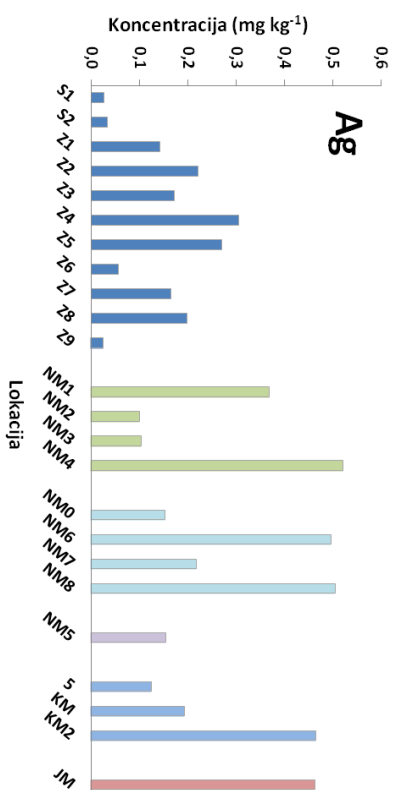
U sedimentima rijeke Zrmanje najveće koncentracije većine elemenata zabilježene su na lokacijama najbliže tvornici Jadral (Z4 i Z5), dok su najniže vrijednosti zabilježene u sedri i sedimentu Z9, što je uzvodno najudaljenija lokacija. Iznimku čine Ca, Cd, Cu i Mg koji su u najvećim koncentracijama zabilježeni upravo u sedimentima uzvodno od Obrovca te Sb, Sr i Zn čiji su maksimumi zabilježeni redom na lokacijama Z1, Z3 i Z2. Koncentracije većine elemenata rastu nizvodno, uz iznimku Ca i Cd za koje je uočeno smanjenje koncentracija od Z9 prema Z1.

Na području Novigradskog mora koncentracije većine elemenata u sedimentu rastu od ušća rijeke Zrmanje u Novigradsko more (profil N1) prema dubljem dijelu bazena i od obala Novigradskog mora prema najdubljem dijelu bazena (profil N2). Duž profila N1 koncentracije većine elemenata više su u sedimentu NM1 nego u sedimentu NM2, dok se između NM2 do NM4 bilježi ponovni rast. Iznimku čine jedino Cr i Mo čije su najveće

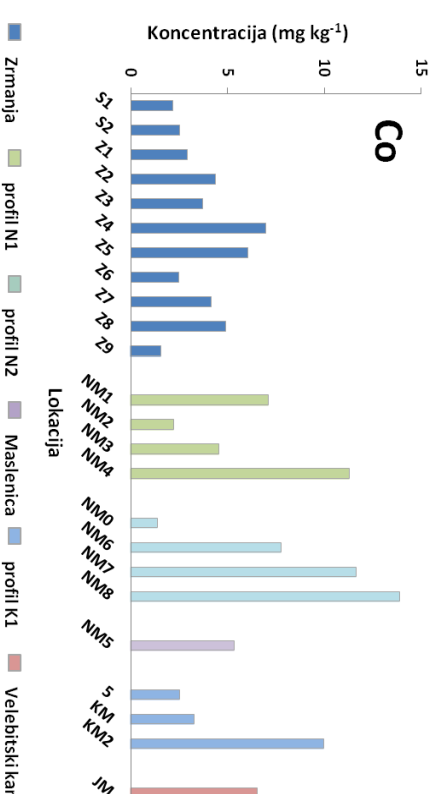
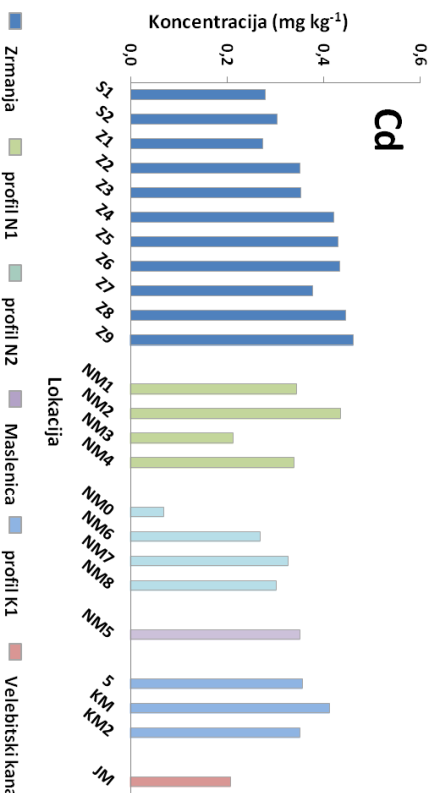
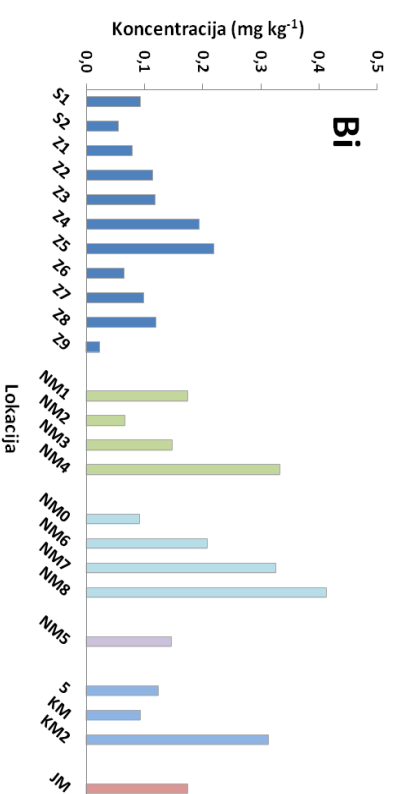
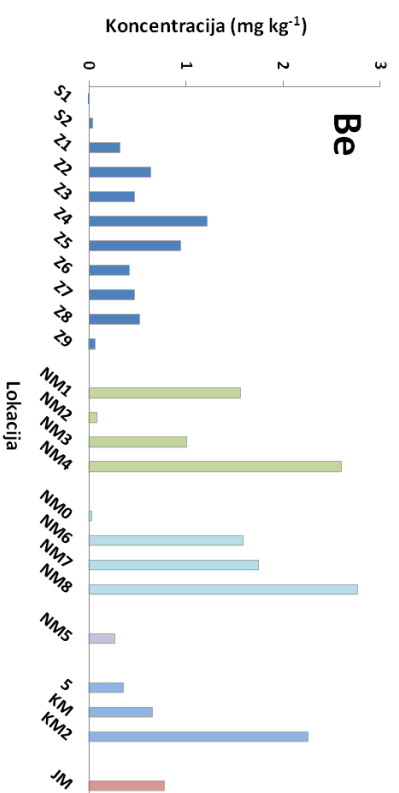
koncentracije zabilježene u sedimentima profila N2 te Al, Cu, Fe, Ni i Zn čiji su maksimumi zabilježeni na lokaciji NM7. Porast koncentracija zamijećen je za sve elemente, pri čemu je on izražajniiji duž profila N1 u odnosu na profil N2.

Uzorak sedimenta Velebitskog kanala (JM) je po koncentracijama mjerenih elemenata sličan uzorcima sedimenata duž profila N1. Iznimku čini Sr koji je na navedenoj lokaciji izmjeren u koncentracijama znatno većim od onih u sedimentima duž profila N1, dok su najveće koncentracije Sr zabilježene na lokaciji NM5.

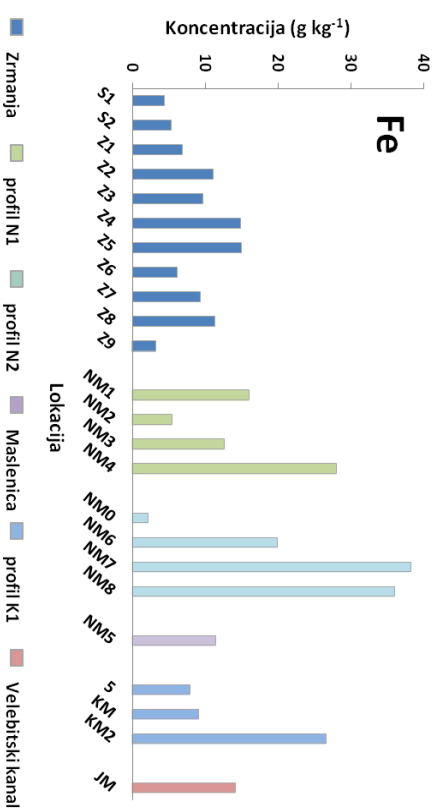
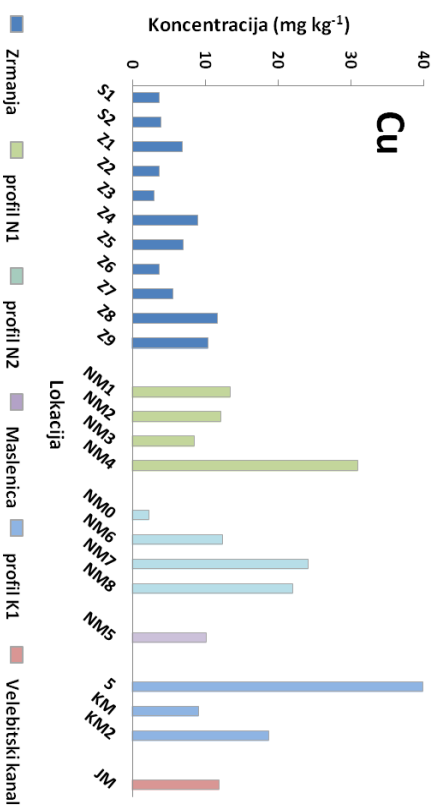
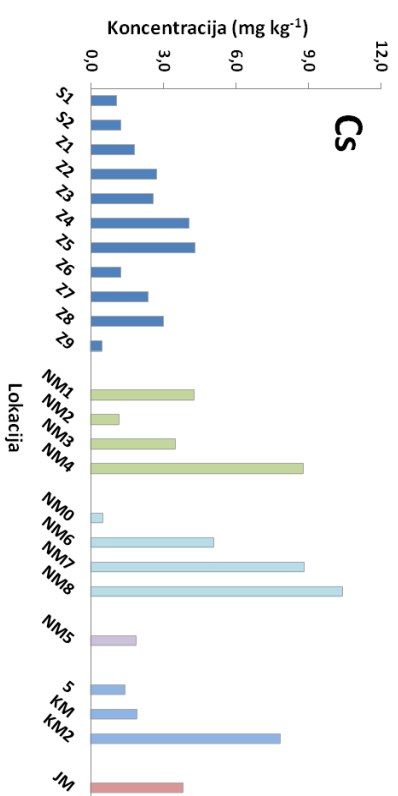
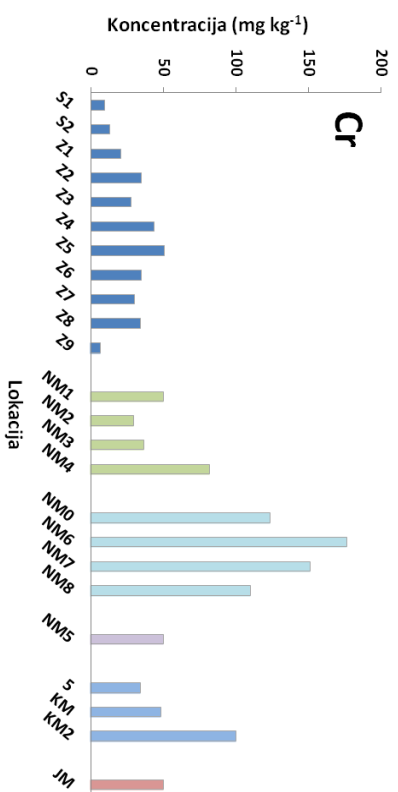
U sedimentima Karinskog mora također se opaža porast koncentracija većine elemenata od obalnih sedimenata prema sedimentima dubljeg dijela bazena, duž profila K1. Jedino su koncentracije Cu, Pb i Sn veće u obalnom sedimentu. Kalcij također predstavlja iznimku s obzirom da su najmanje koncentracije izmjerene u sedimentu najdubljeg dijela bazena.



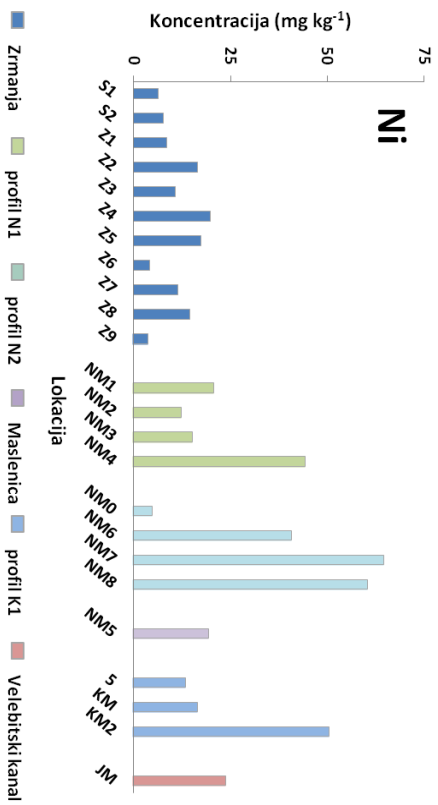
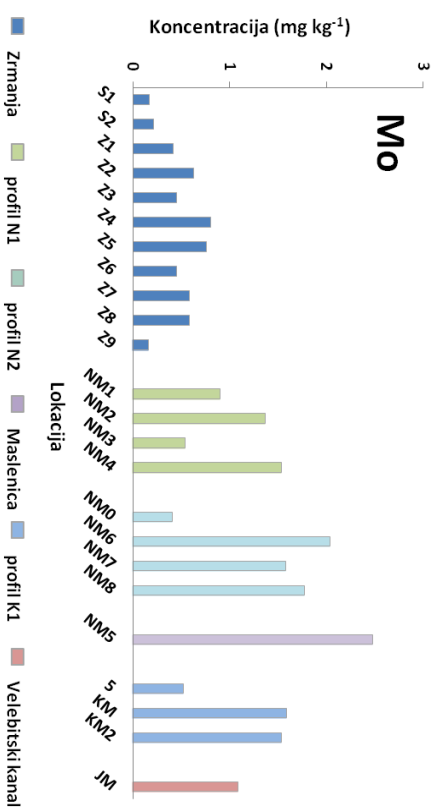
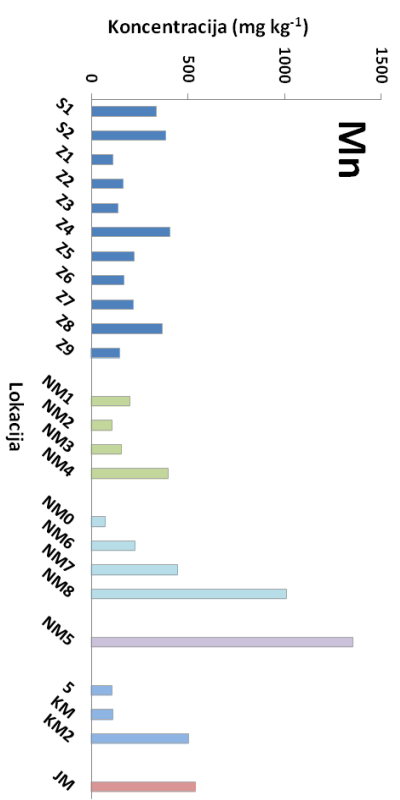
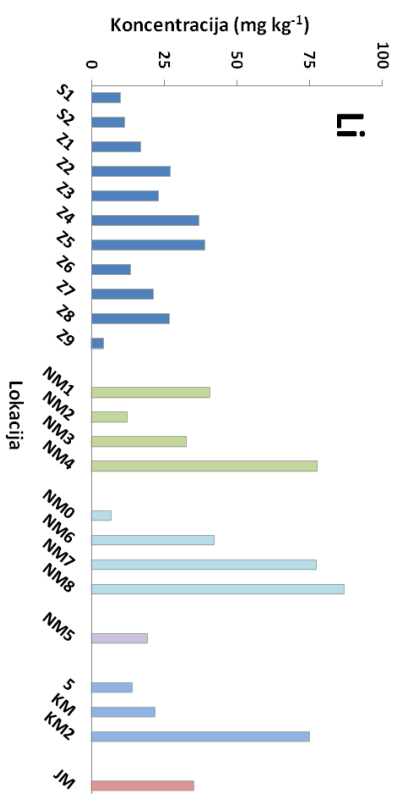
Slika 42. Koncentracije Ag, Al, As i Ba u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



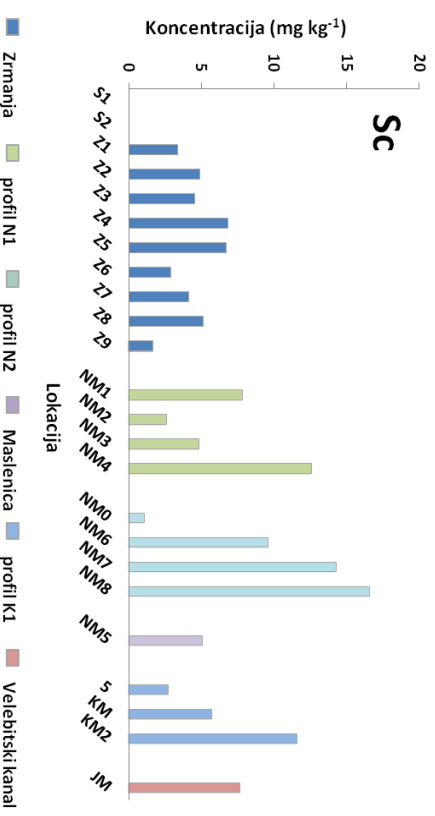
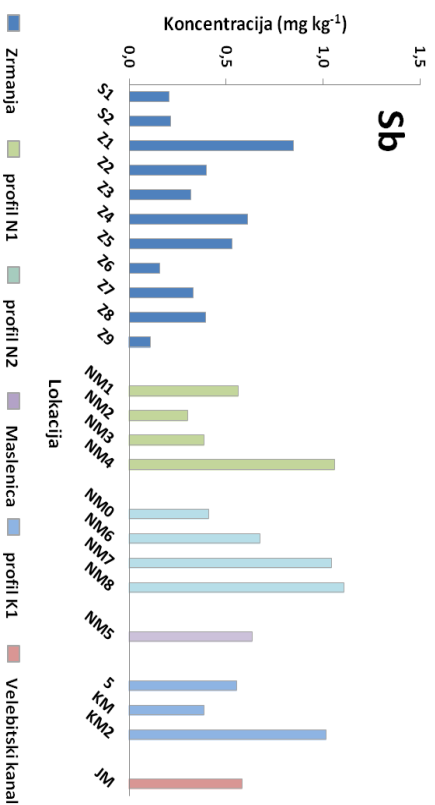
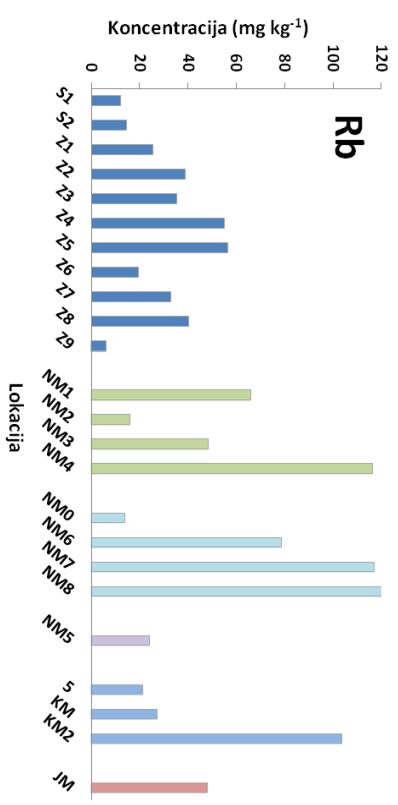
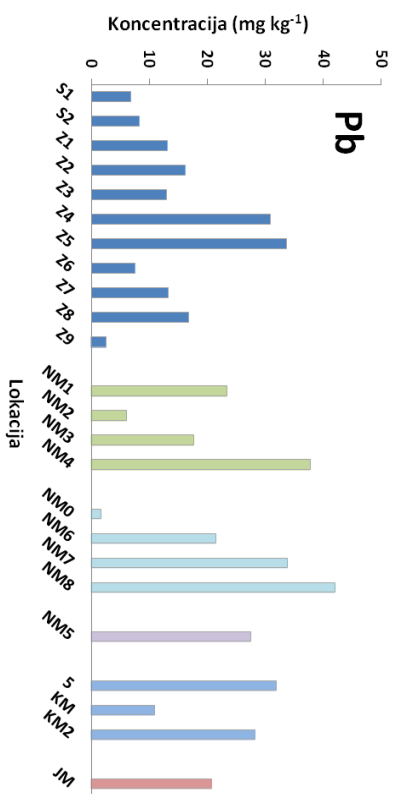
Slika 43. Koncentracije Be, Bi, Cd i Co u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



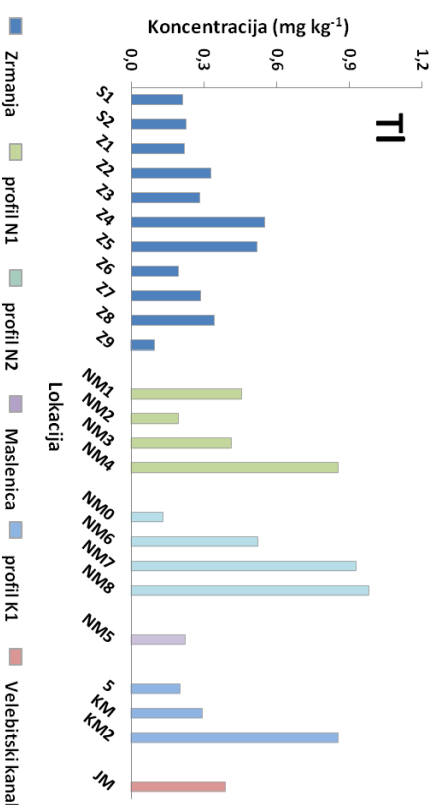
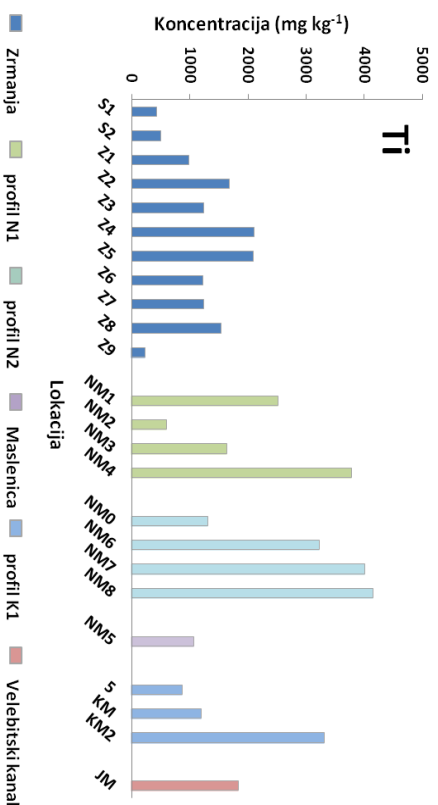
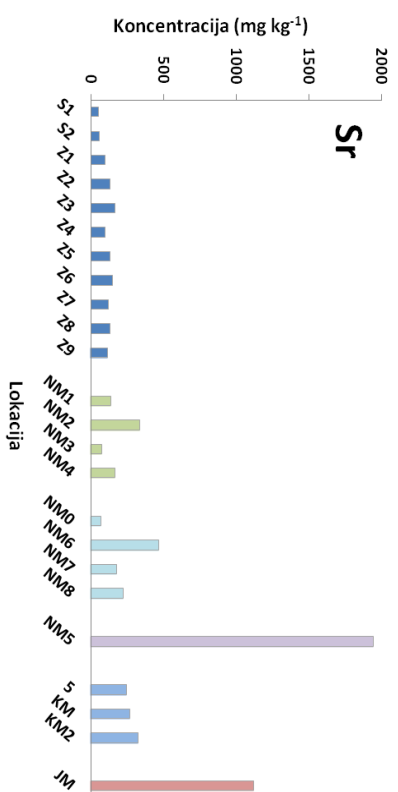
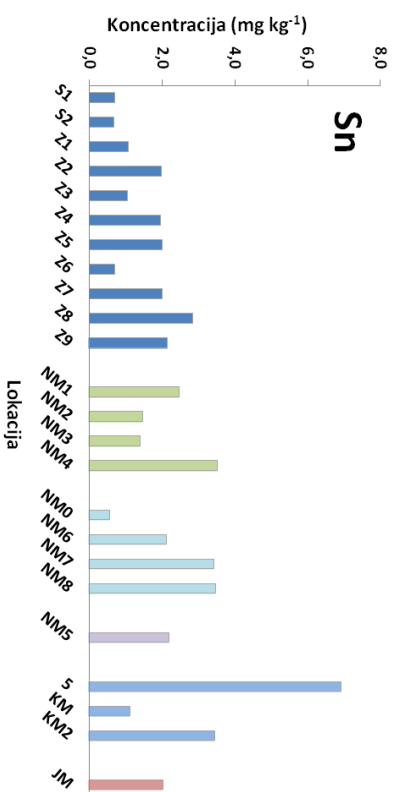
Slika 44. Koncentracije Cr, Cs, Cu i Fe u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



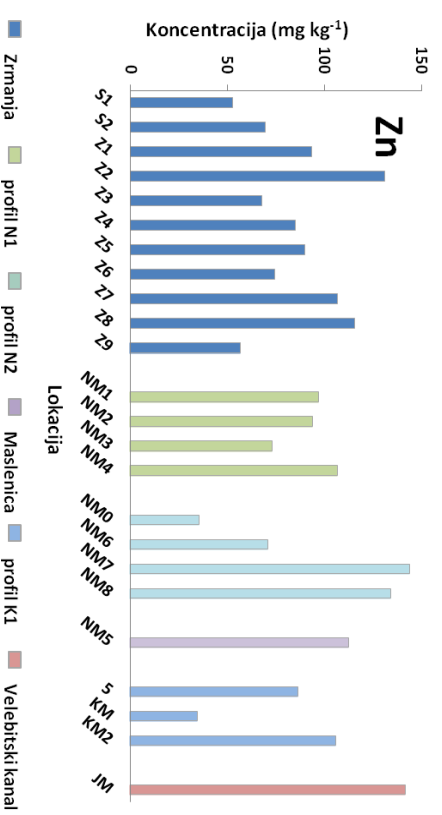
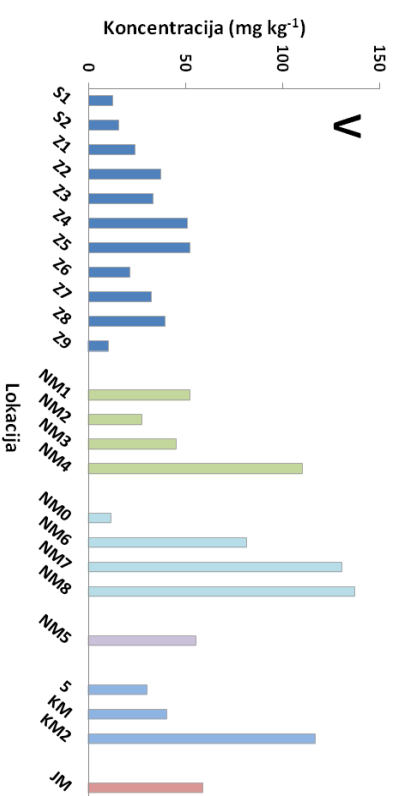
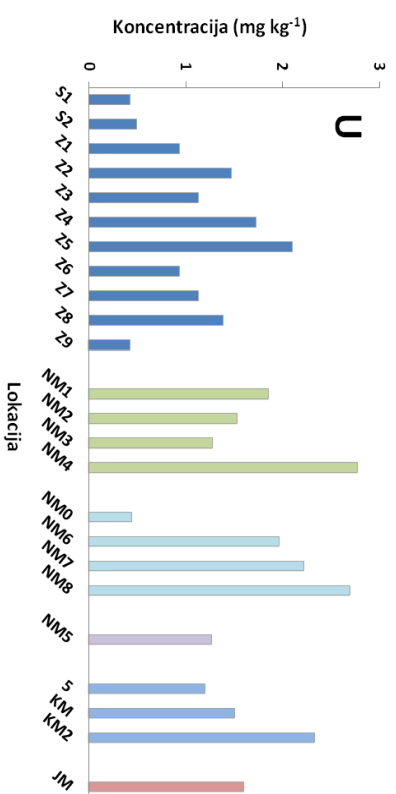
Slika 45. Koncentracije Li, Mn, Mo i Ni u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



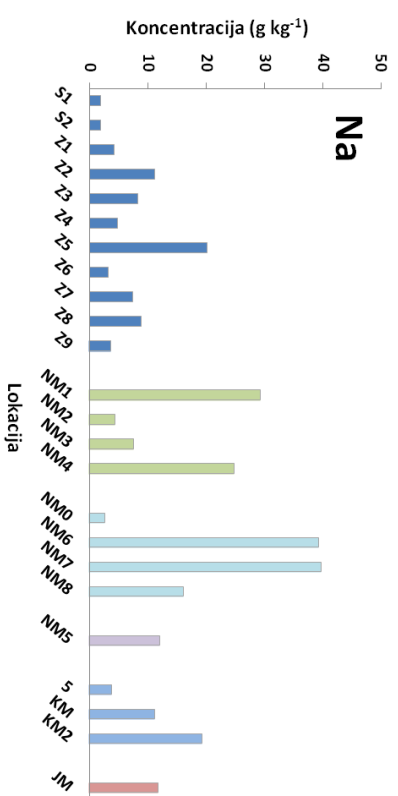
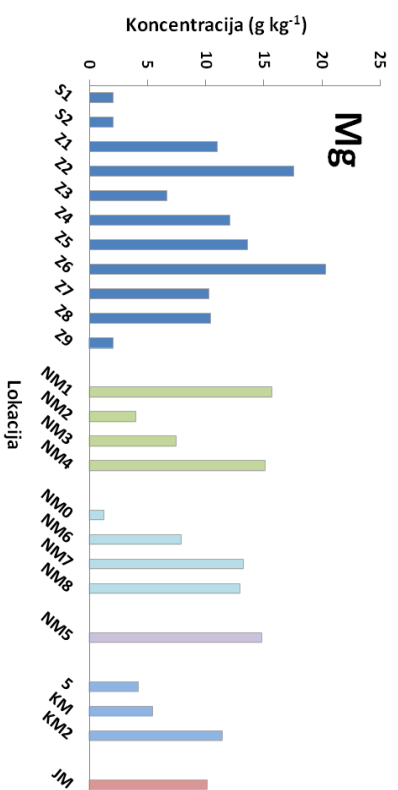
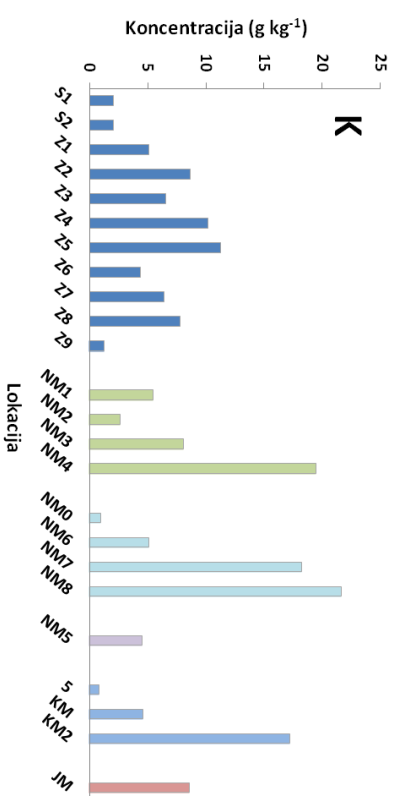
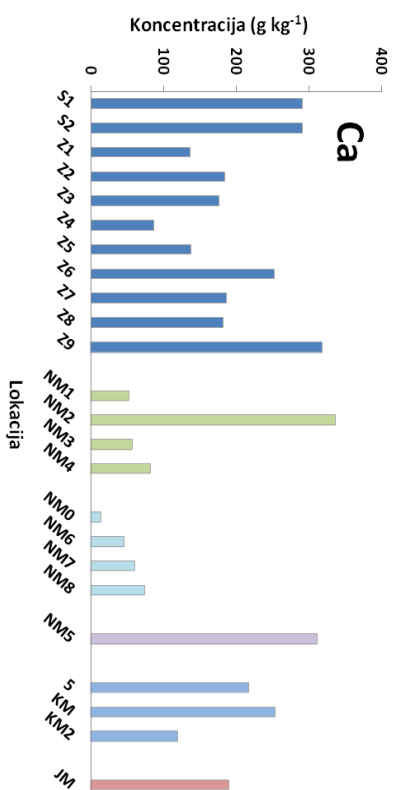
Slika 46. Koncentracije Pb, Rb, Sb i Sc u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



Slika 47. Koncentracije Sn, Sr, Ti i Tl u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.



Slika 48. Koncentracije U, V i Zn u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.

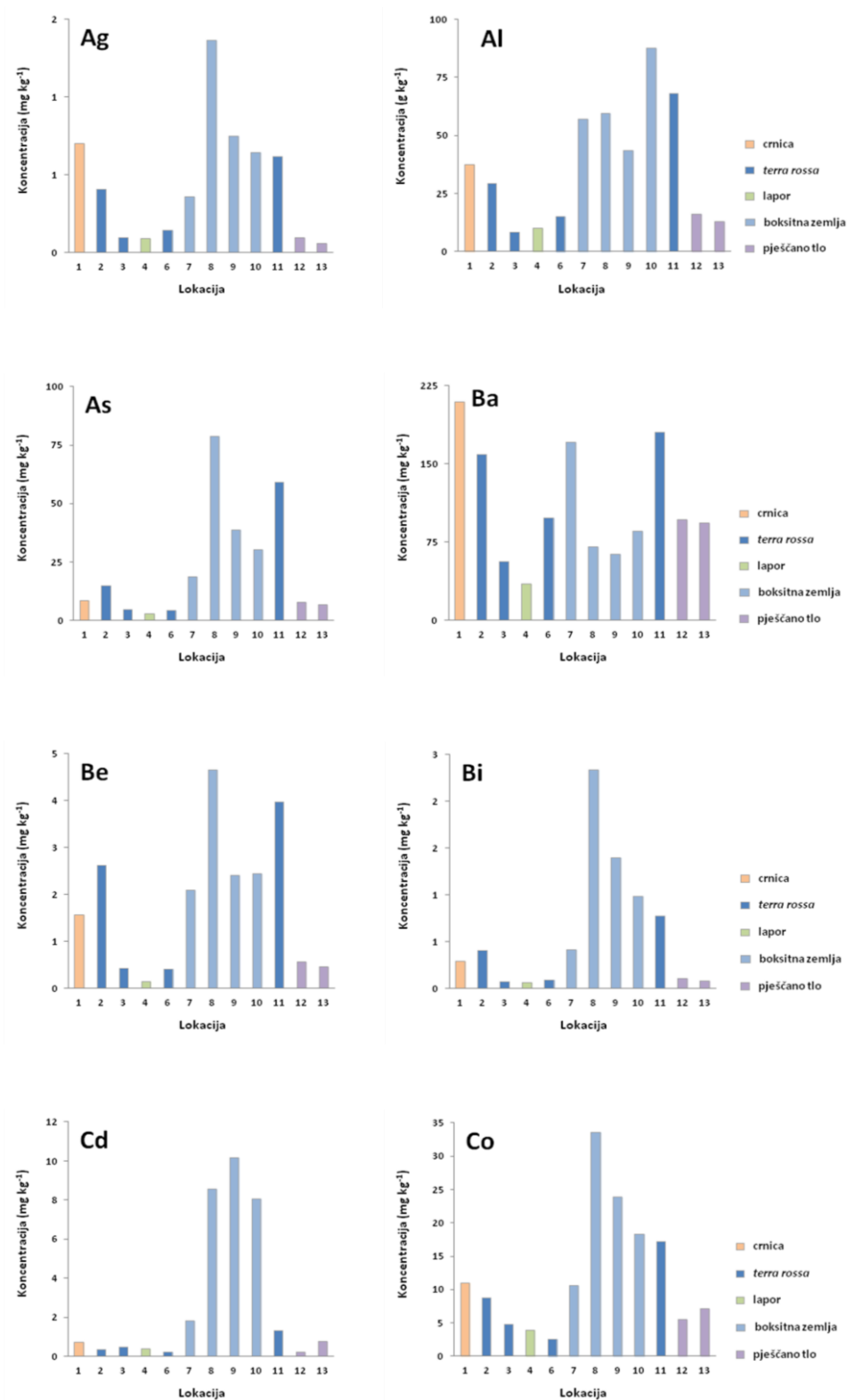


Slika 49. Koncentracije Ca, K, Mg i Na u površinskim uzorcima sedimenata rijeke Zrmanje, Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala.

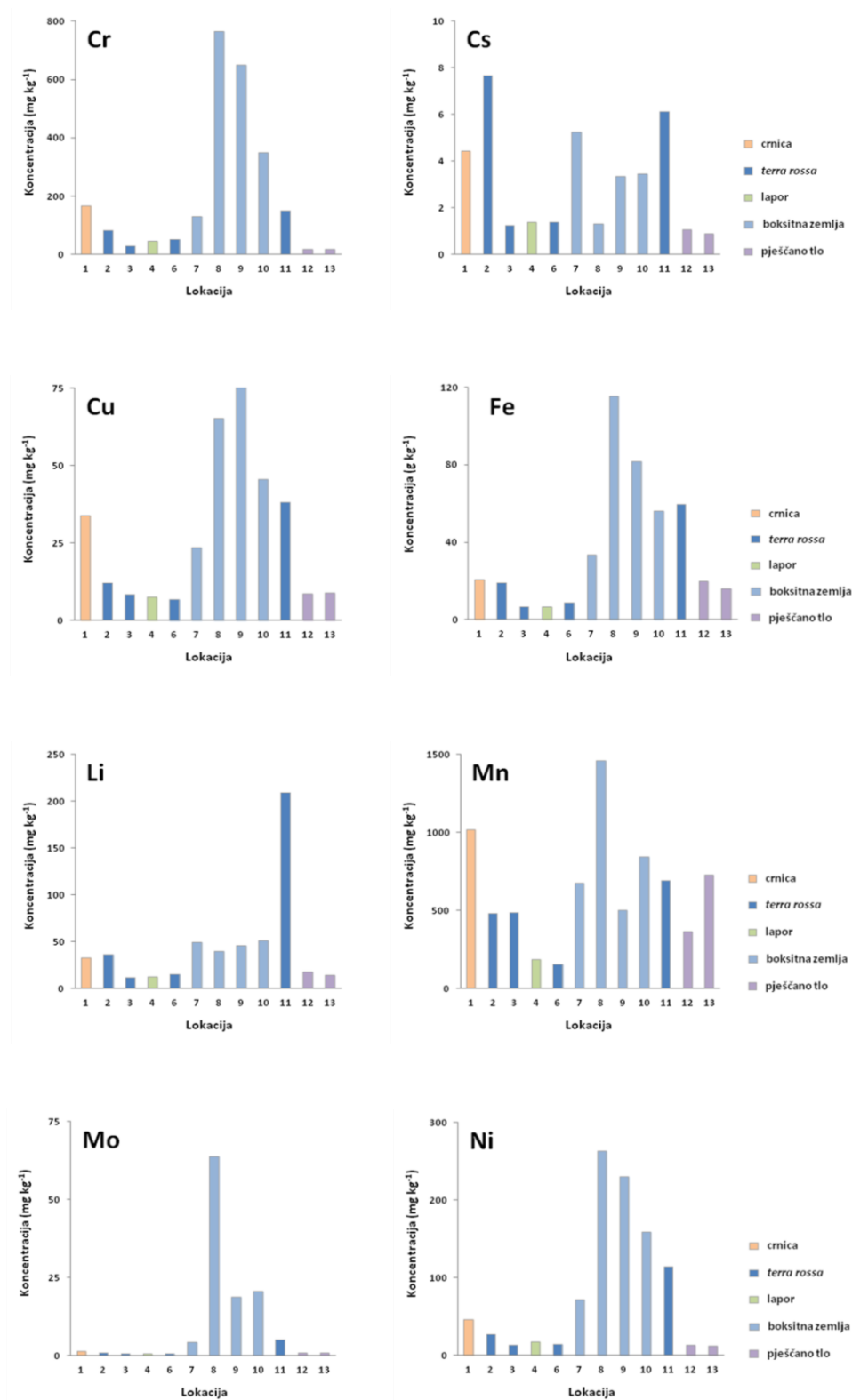
Na slikama 50-54 prikazane su raspodjele koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata u izvorišnim stijenama i tlima u ovisnosti o lokacijama uzorkovanja.

Najviše koncentracije elemenata izmjerene su u uzorcima boksitne zemlje, dok su manje koncentracije izmjerene u uzorcima tala. Iznimku čine Ba, Mg, Na i Rb čiji su maksimumi zabilježeni u uzorku na lokaciji 1. Uz već navedene elemente, na toj su lokaciji zabilježene i povećane koncentracije Mn, Sn i Zn, dok uzorak tla s lokacije 6 ima visoke koncentracije Sr i K. Uzorak lapora ima već spomenute najveće koncentracije Ca i visoke koncentracije Mg i Sr, dok su ostali elementi prisutni u vrlo malim koncentracijama.

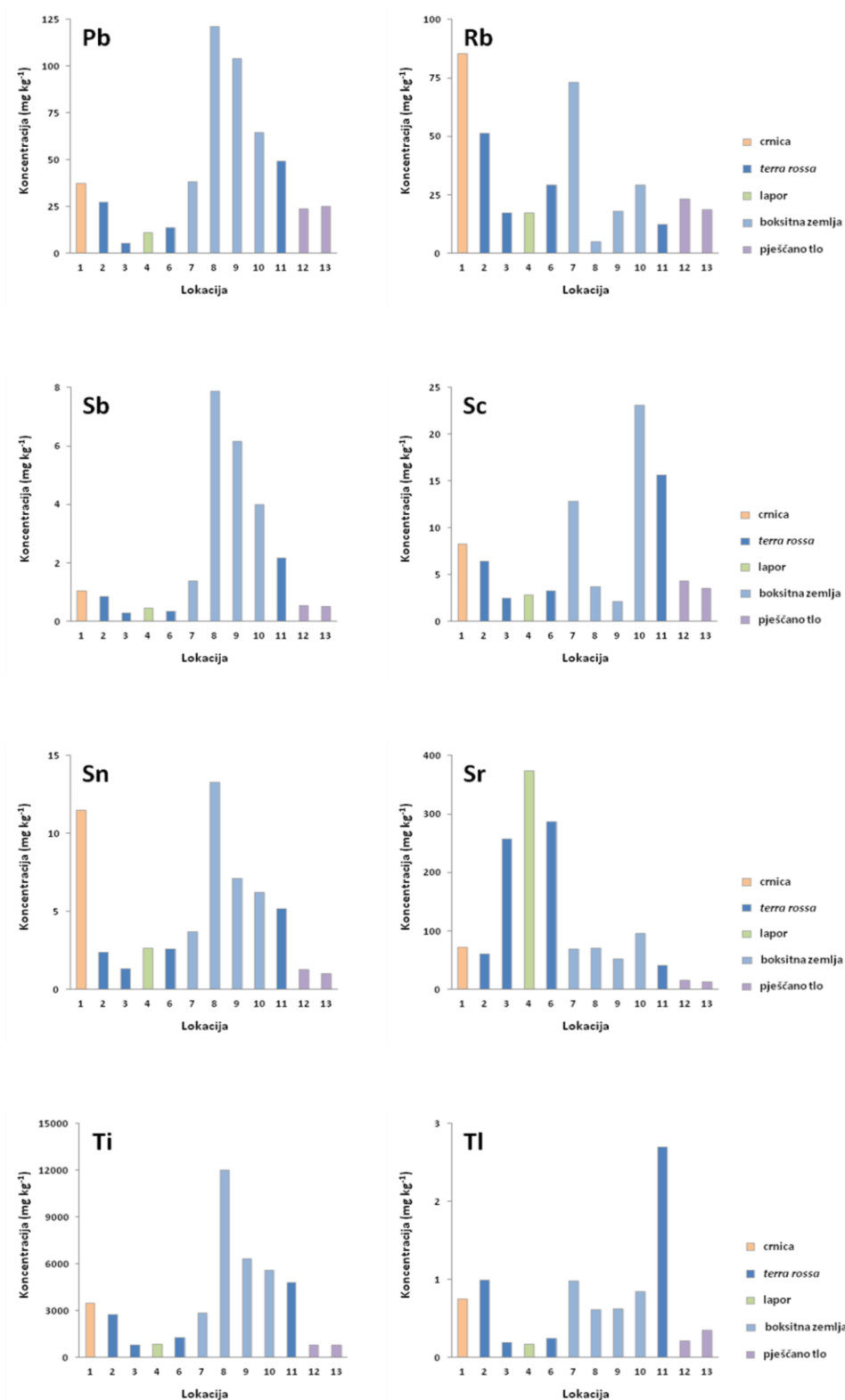
Usporedimo li koncentracije elemenata u izvorišnim stijenama i tlima s onima u recentnim sedimentima vidljivo je da su najveće koncentracije As, Ag, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn, Pb, Ti, U, V i Zn zabilježene u uzorcima boksitne zemlje u blizini tvornice Jadral. Berilij, Ag, Co, Cu, Mn, Pb, Sn, Ti, U i Zn prisutni su u koncentracijama 2 do 10 puta većim nego u recentnim sedimentima istraživanog područja. Koncentracije As, Bi, Cd, Cr, Fe, Ni, Sb i V u uzorcima boksita i boksitne zemlje veće su 10 do 28 puta u usporedbi s recentnim sedimentima, dok su izmjerene koncentracije Mo bile čak do 135 puta veće nego u sedimentima. Velike koncentracije gore navedenih elemenata izmjerene su i u boksitnoj zemlji na lokacijama 9 i 10, iako niže u usporedbi s boksitnom zemljom na lokaciji 8. Tlo na lokaciji 11 sadrži najveće koncentracije Li, K i Tl od svih kopnenih uzoraka. U tom uzorku zabilježene su i povišene koncentracije ostalih terigenih elemenata Al, Be, Cs i Sc te Ba, dok su koncentracije većine ostalih elemenata usporedive s koncentracijama elemenata u uzorcima boksitne zemlje 9 i 10.



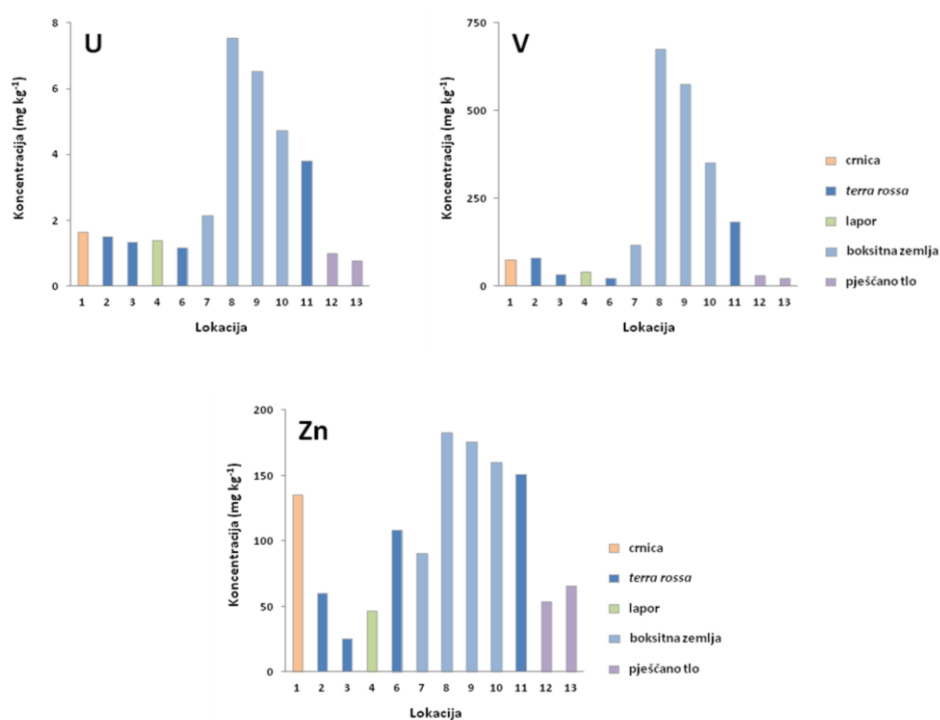
Slika 50. Koncentracije Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd i Co u uzorcima izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora.



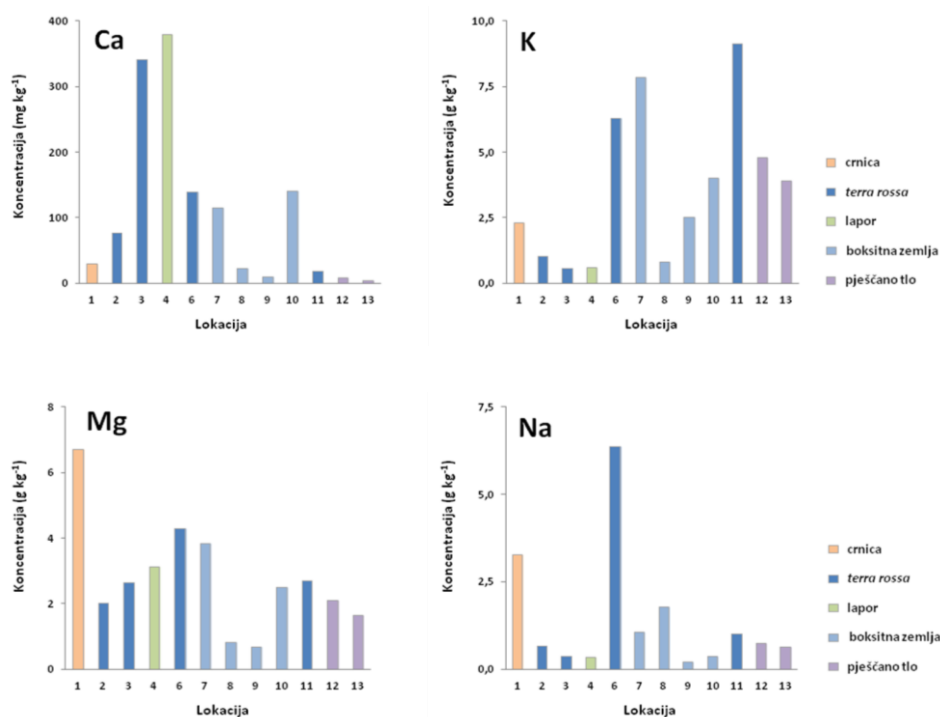
Slika 51. Koncentracije Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo i Ni u uzorcima izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora.



Slika 52. Koncentracije Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti i Tl u uzorcima izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora.



Slika 53. Koncentracije U, V i Zn u uzorcima izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora.



Slika 54. Koncentracije Ca, K, Mg i Na u uzorcima izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora.

Raspodjela glavnih elemenata i elemenata u tragovima po dubini u sedimentima

Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata po dubini u sedimentima navedeni su u prilogima 35-38.

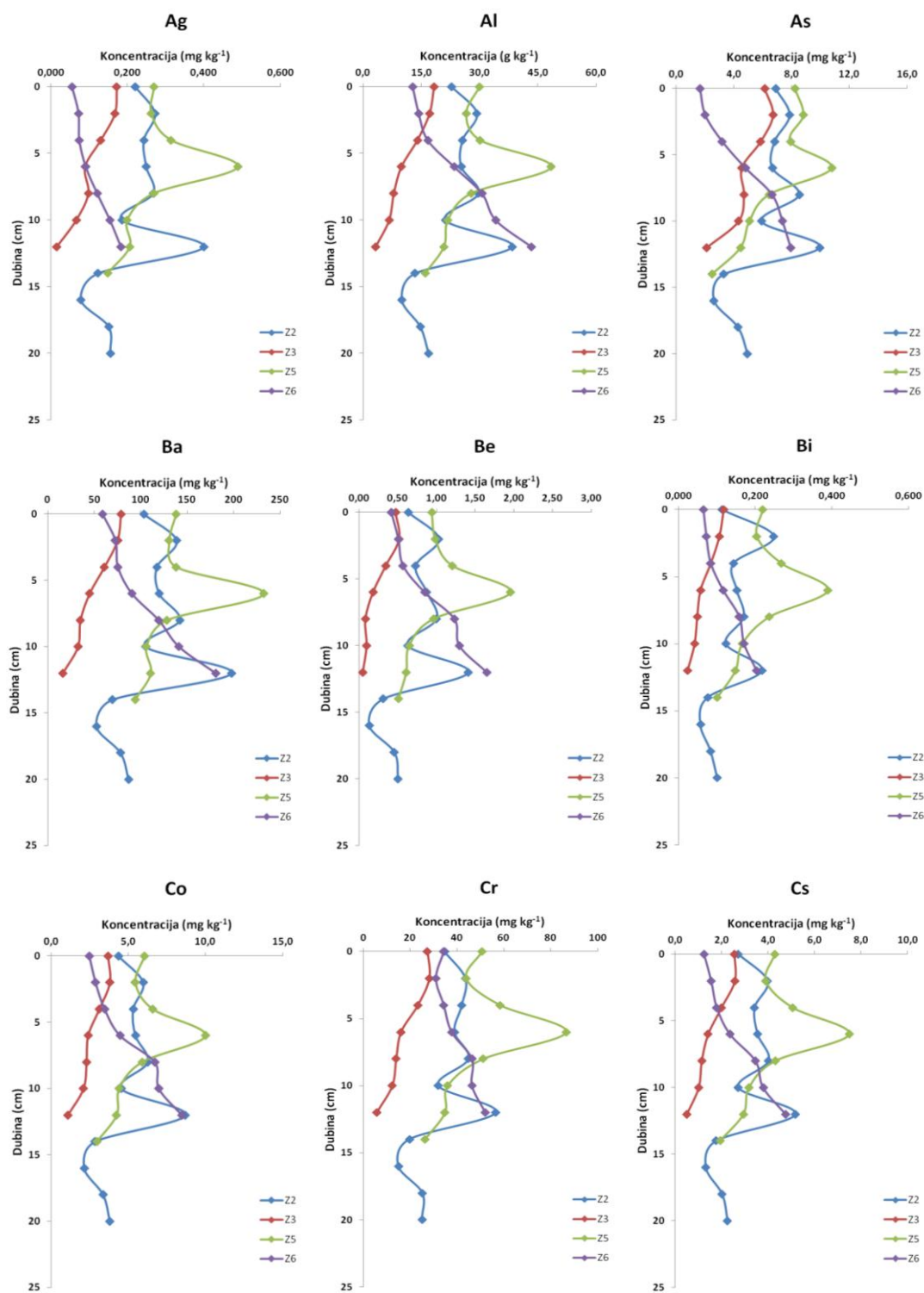
Srednje vrijednosti koncentracija elemenata u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te rijeke Zrmanje, kao i srednje vrijednosti koncentracija za tlo i boksitnu zemlju istraživanog područja prikazane su u Tablici 14.

Raspodjela elemenata u tragovima i glavnih elemenata u sedimentima istražena je analizom njihovog sadržaja duž vertikalnih profila sedimentnih jezgri. Najniže srednje vrijednosti koncentracija vertikalnih profila zabilježene su u sedimentima rijeke Zrmanje, a najviše u Novigradskom moru. Duž vertikalnih profila koncentracije elemenata variraju od 4 % do 124 %. Najmanja varijabilnost vertikalne raspodjele elemenata zabilježena je u sedimentu na lokaciji NM4 (RSD=5-16 %). Najveću varijabilnost u sadržaju elemenata pokazuju sedimenti rijeke Zrmanje u kojima koncentracije duž vertikalnih profila variraju 10 % do 105 % pri čemu prosječna RSD iznosi 37 %. Na slikama 55-58 prikazane su vertikalne raspodjele elemenata u sedimentima rijeke Zrmanje. Koncentracije većine elemenata duž vertikalnih profila na lokacijama Z2, Z3 i Z5 bilježe pad od površinskog sloja prema dnu jezgre. Gotovo linearan pad zabilježen je u sedimentu na lokaciji Z3 u kojem su koncentracije pojedinih elemenata u površinskom sloju veće od 2 do čak 10 puta (Ag i Be) od koncentracija u dnu jezgre. Jedino za Ca, Cd i Sr (Slika 58) nije opaženo značajnije obogaćenje duž profila. Suprotno tome, na lokaciji Z6, koncentracije većine elemenata u sedimentnoj jezgri, uz iznimku Ca, Cd, Sr i Zn (Slika 58), rastu od površine prema najdonjem sloju jezgre 2-5 puta.

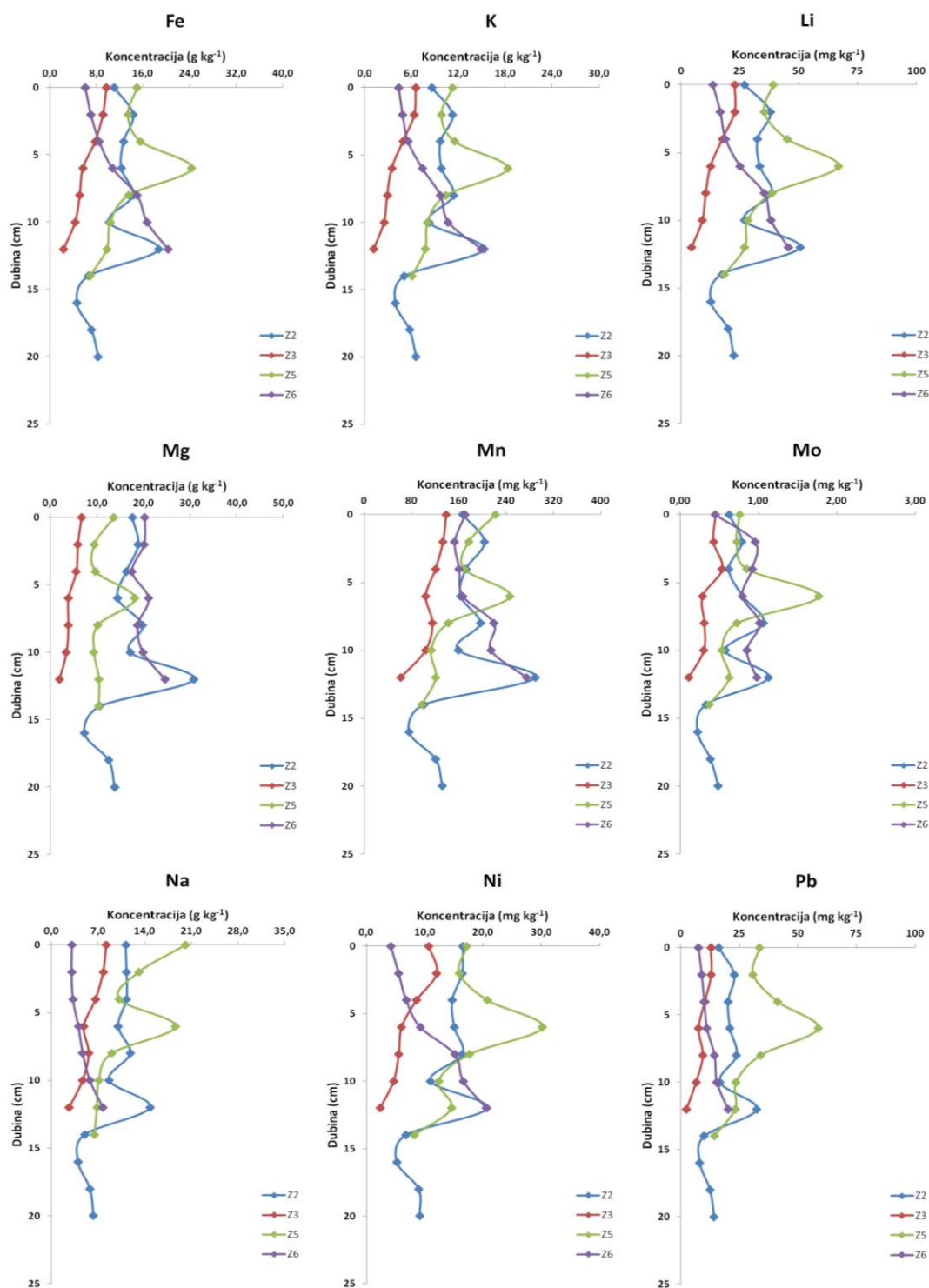
Promatrajući raspodjelu elemenata duž sedimentnih jezgri možemo opaziti na nekim lokacijama povišenja koncentracija elemenata u pojedinačnim poduzorcima. Tako je u sedimentnoj jezgri na lokaciji Z2, u poduzorku na dubini 12-14 cm, uočeno povišenje koncentracija većine elemenata za faktor 3 (Slike 55-58). Nešto niže obogaćenje pokazuju Cd, Sn i Zn, dok su koncentracije Be i Cu u navedenom poduzorku povišene za faktor 5 u odnosu na sloj ispod. U sedimentu na lokaciji Z5, u poduzorku 6-8 cm, također je opaženo povišenje sadržaja elemenata, iako manje izraženo nego na lokaciji Z2 (Slike 55-58).

Tablica 14. Srednje vrijednosti koncentracija elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentima (Karinskog mora, Novigradskog mora, rijeke Zrmanje), tlima i boksitnoj zemlji istraživanih područja.

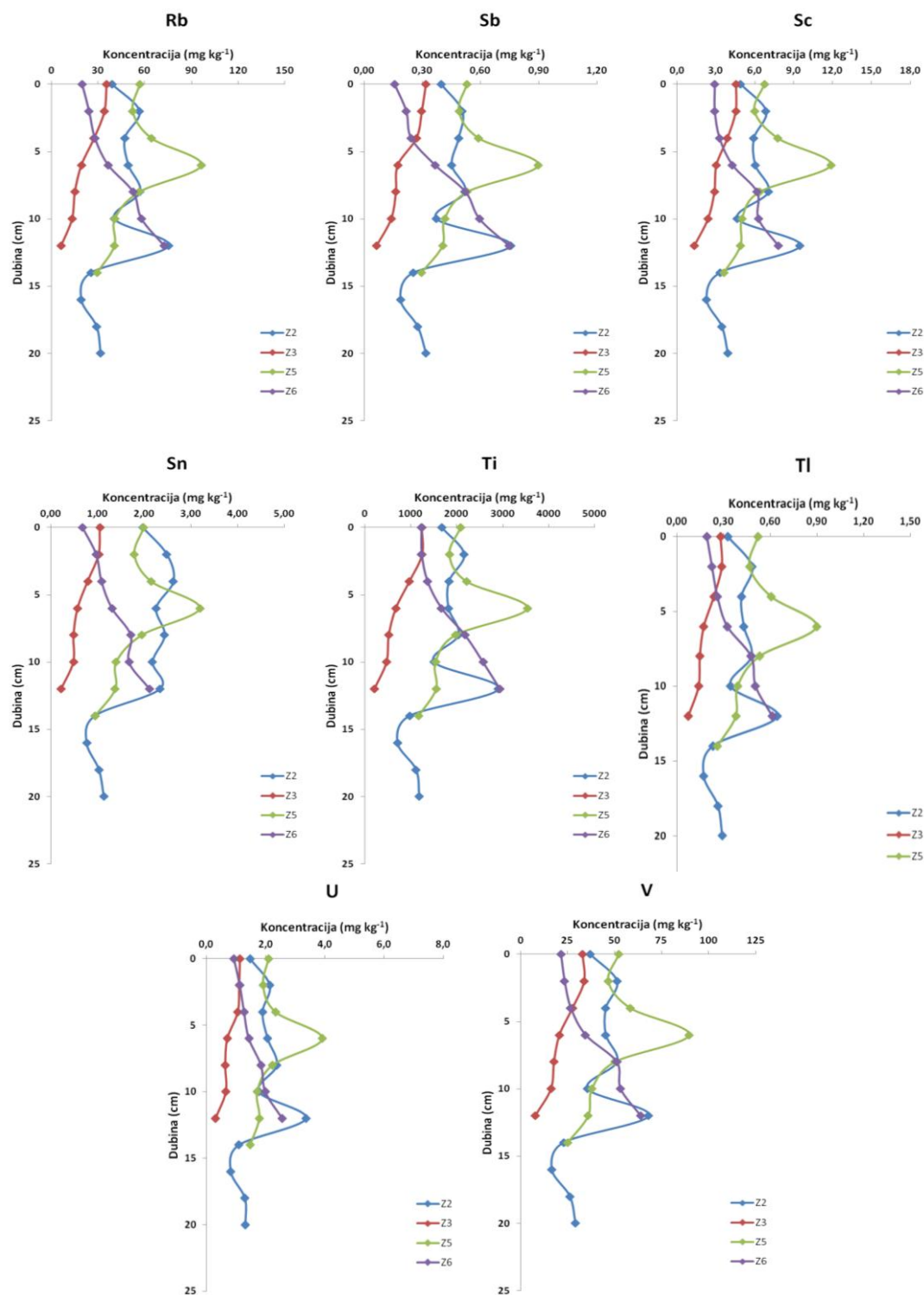
Element	Karinsko more	Novigradsko more	Zrmanja	Tlo	Boksitna zemlja
g kg^{-1}					
Al	31,1	52,3	21,2	29,5	5,80
Ca	179	79,9	177	96,7	5,90
Fe	16,2	26,8	10,6	24,1	7,40
K	9,12	15,1	7,78	4,73	0,360
Mg	6,81	12,2	12,9	3,50	0,170
Na	6,67	16,0	7,71	2,12	0,070
mg kg^{-1}					
Ag	0,288	0,349	0,180	0,306	0,773
As	10,6	16,7	5,66	18,5	40,9
Ba	97,5	185,8	98,7	124	90,7
Be	1,29	1,81	0,693	1,41	2,79
Bi	0,199	0,309	0,134	0,279	1,31
Cd	0,413	0,324	0,392	0,672	7,77
Co	6,36	9,86	4,55	8,47	22,3
Cr	66,9	98,2	34,4	75,7	510
Cs	4,47	7,32	2,84	3,43	3,33
Cu	13,4	18,4	6,11	22,5	57,0
Li	45,7	61,4	26,8	62,7	46,3
Mn	248	351	170	529	800
Mo	1,59	2,27	0,640	1,69	25,1
Ni	31,2	45,4	12,2	41,5	191
Pb	19,5	33,8	18,0	29,3	86,2
Rb	59,5	96,4	39,7	31,5	28,7
Sb	0,692	0,885	0,401	0,925	5,10
Sc	7,93	8,44	4,94	6,70	8,83
Sn	1,82	2,94	1,56	4,37	7,49
Sr	247	226	136	122	67,4
Ti	2054	3248	1540	2161	6644
Tl	0,574	0,785	0,357	0,894	0,736
U	2,09	2,62	1,57	1,84	5,50
V	70,7	97,0	37,1	69,8	460
Zn	74,7	112	76,6	95,0	154



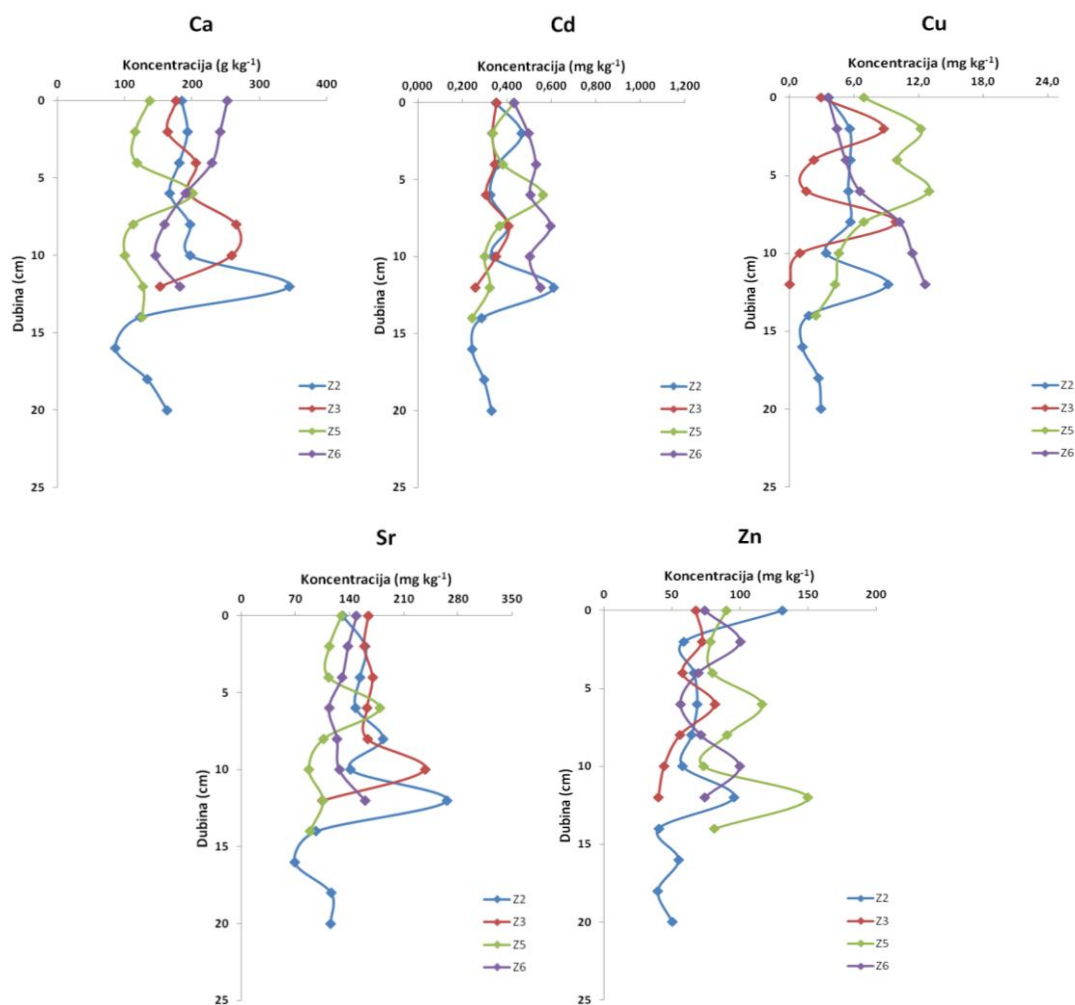
Slika 55. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Co, Cr i Cs) u sedimentima rijeke Zrmanje.



Slika 56. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni i Pb) u sedimentima rijeke Zrmanje.

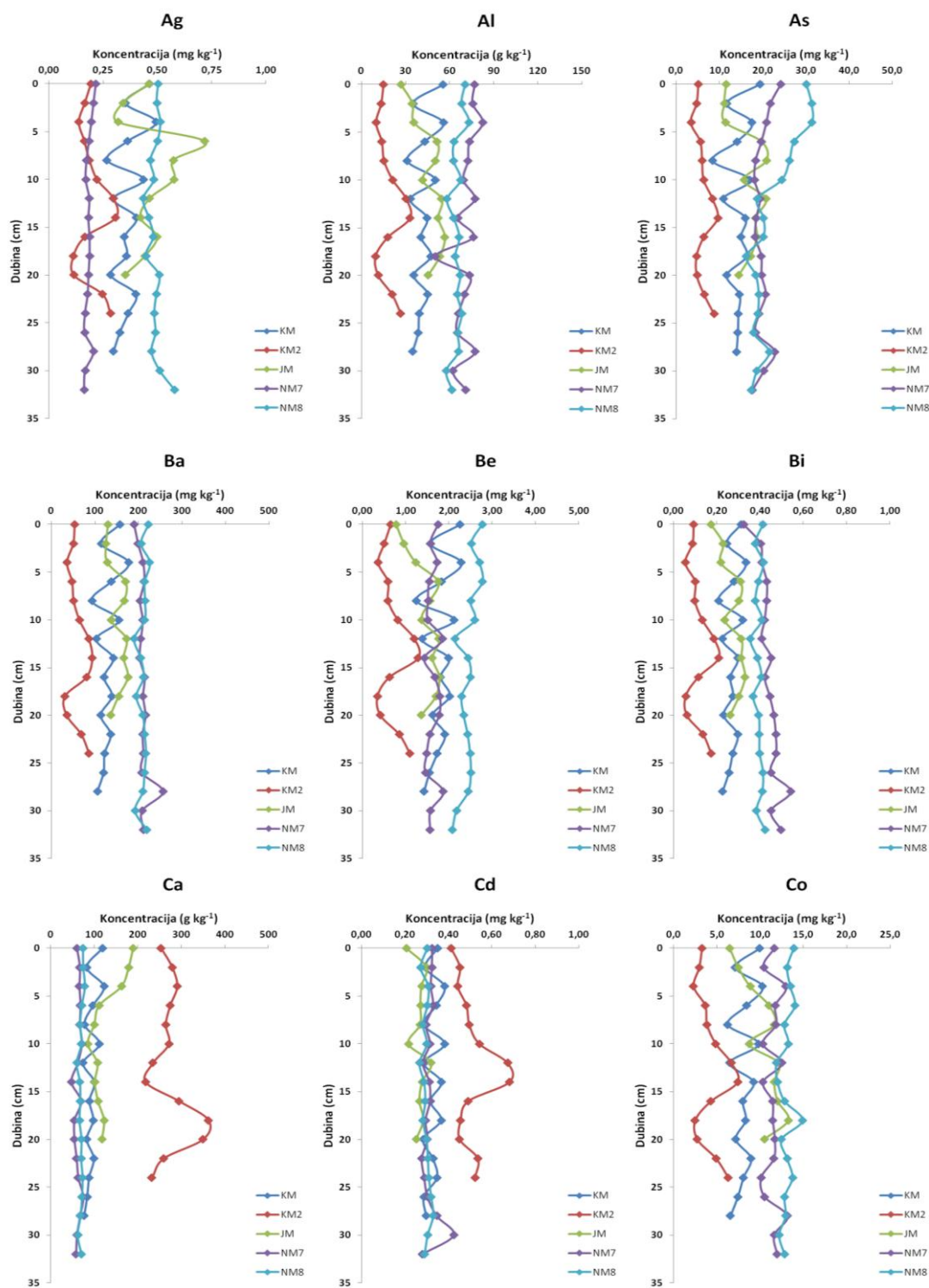


Slika 57. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Rb, Sb, Sc, Sn, Ti, Tl, U i V) u sedimentima rijeke Zrmanje.

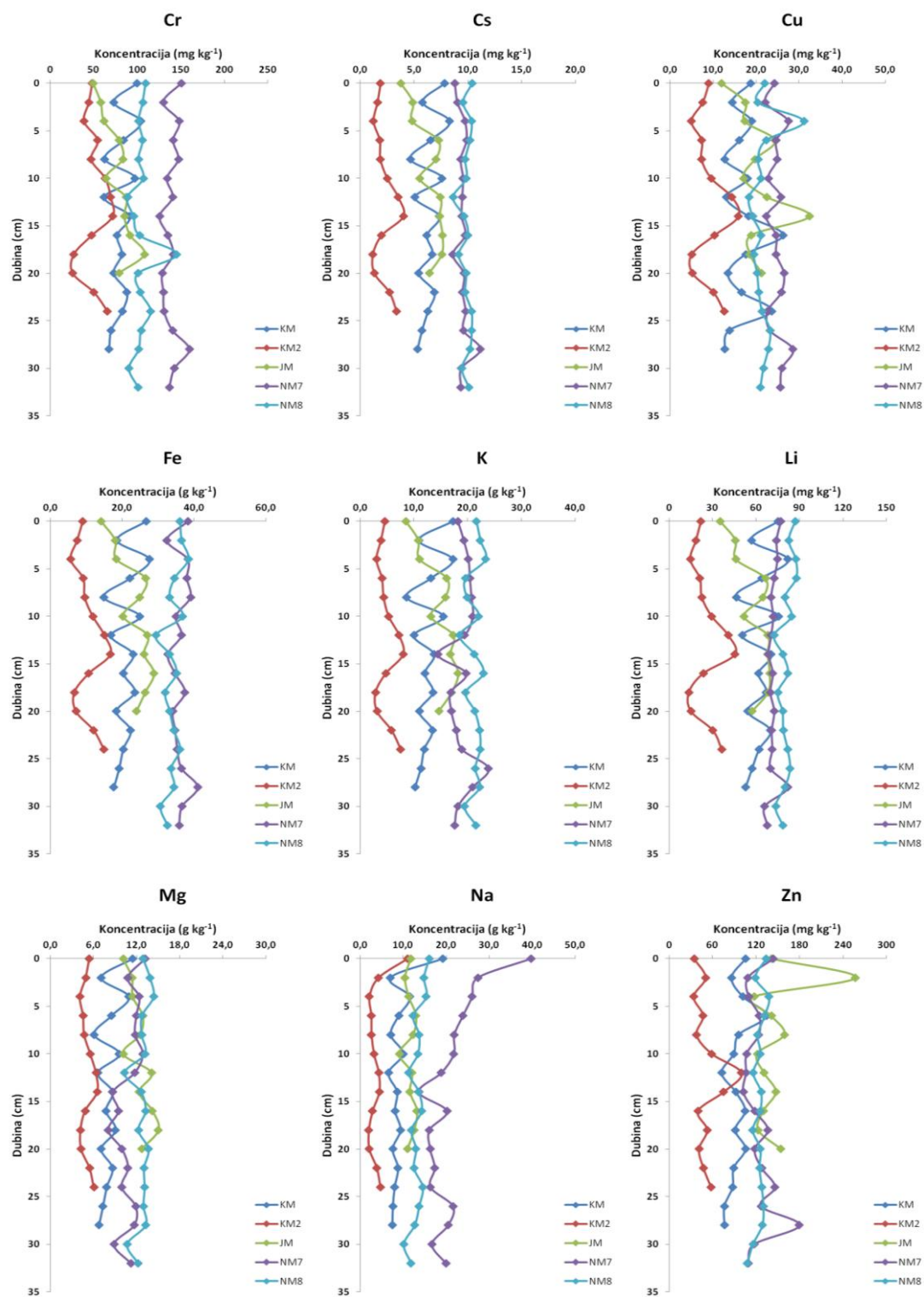


Slika 58. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Ca, Cd, Cu, Sr i Zn) u sedimentima rijeke Zrmanje.

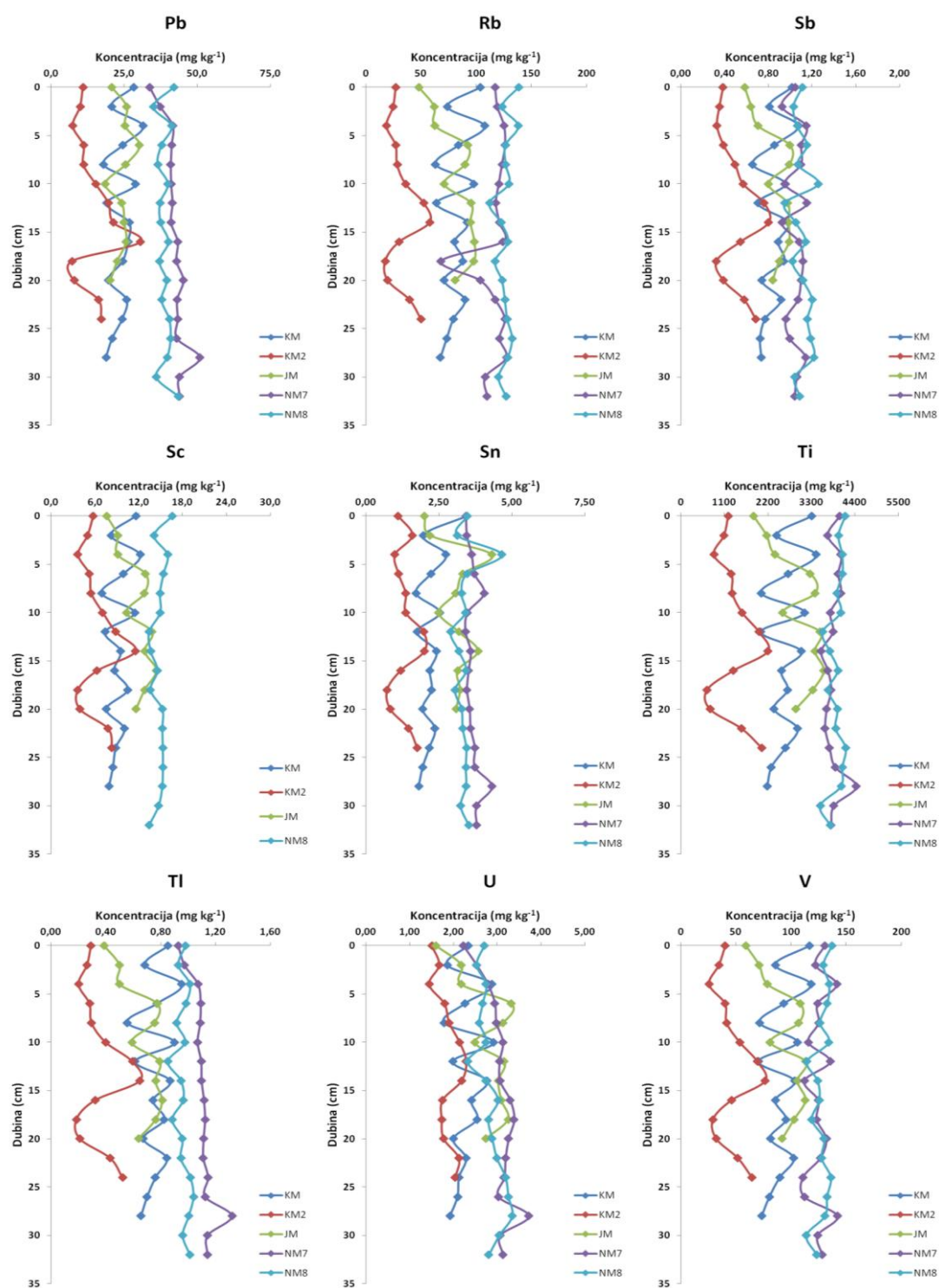
U sedimentnoj jezgri na lokaciji KM2 povećanje sadržaja elemenata opaženo je u poduzorku 14-16 cm. Na ostalim lokacijama, KM, JM, NM3 i NM8, sadržaj većine elemenata pokazuje malu varijabilnost duž vertikalnih profila ($RSD < 20\%$) i nisu opažena značajnija povišenja koncentracija u pojedinim poduzorcima (Slika 59-61).



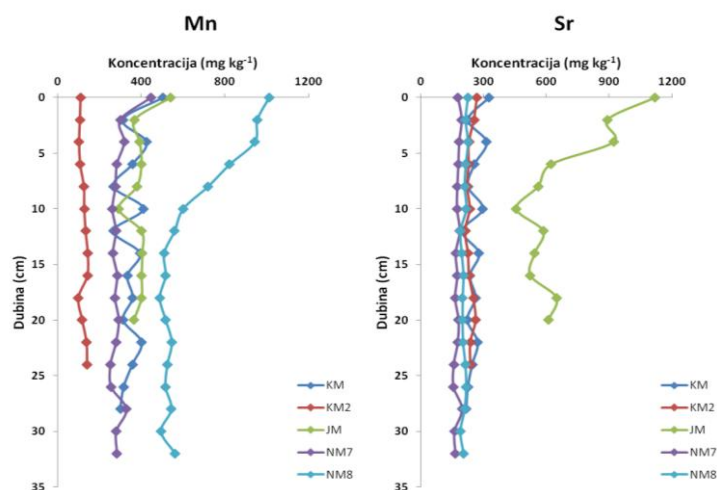
Slika 59. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd i Co) u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.



Slika 60. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn i Na) u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.



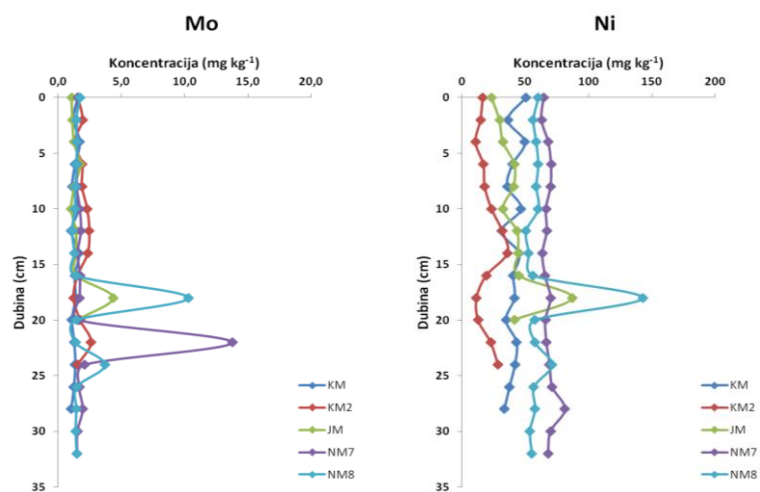
Slika 61. Vertikalna raspodjela koncentracija elemenata (Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Ti, Tl, U i V) u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.



Slika 62. Vertikalna raspodjela koncentracija Mn i Sr u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.

U sedimentnoj jezgri na lokaciji NM8 uočene su povećane koncentracije Mn u prvih 10 cm sedimenta u usporedbi s drugim lokacijama (Slika 62). Za sediment Velebitskog kanala (JM) opažene su veće koncentracije Sr u usporedbi sa sedimentima na ostalim lokacijama na kojima sadržaj Sr u sedimentu neznatno varira duž cijelu dužinu jezgre. Na lokaciji JM koncentracije Sr u sedimentu bilježe pad u prvih 10 cm sedimenta (Slika 62), nakon čega su relativno ujednačene do dna uzorkovane jezgre.

Na lokacijama NM6, NM7 i NM8 uočene su povećane koncentracije Mo u pojedinim poduzorcima, čije povišenje na lokaciji NM8 prati i povećane koncentracije Ni u sedimentu (Slika 63). Maksimumi koncentracija Mo opaženi su redom u poduzorku 22-24 cm na lokaciji NM7, u poduzorcima 18-20 cm i 24-26 cm na lokaciji NM8, dok je u sedimentu NM6 Mo povišen u većem segmentu, od 12 cm do 20 cm. U sedimentu Velebitskog kanala (JM), uz povišenje koncentracija Mo u poduzorku 18-20 cm uočeno je i znatnije povećanje koncentracija Ni. Koncentracije Mo u navedenim poduzorcima veće su 3 do 10 puta u usporedbi s koncentracijama Mo u ostalim poduzorcima.



Slika 63. Vertikalna raspodjela koncentracija Mo i Ni u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.

5.5.5. Elementi rijetkih zemalja

5.5.5.1. Razrada metode za određivanje elemenata rijetkih zemalja u čvrstim uzorcima

Rezultati analize elemenata rijetkih zemalja u uzorcima referentnih materijala nakon raščinjavanja različitim postupcima prikazani su u Tablici 15. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je bolje slaganje s certificiranim, odnosno informativnim vrijednostima za referentne materijale dobiveno razgradnjom uzoraka postupkom II. Odstupanja od očekivanih vrijednosti bila su manja od 20 % uz iznimku Y u NCS DC 73309 i NCS DC 75301 te Yb i Lu u sva tri ispitana CRM-a. Srednje vrijednosti koncentracija ERZ dobivene nakon raščinjavanja uzoraka postupkom I niže su od onih dobivenih nakon raščinjavanja postupkom II, od 1 % do 40 %, uz iznimku Y u NCS DC 75301 i La u NCS DC 73309 za koje su srednje vrijednosti koncentracija dobivene postupkom I više, iako neznatno, od onih dobivenih postupkom II. Najveće razlike u koncentracijama primijećene su za referentni materijal riječnog sedimenta (CRM NCS DC 73309) za kojeg su koncentracije dobivene postupkom I bile čak do 40 % niže od onih dobivenih postupkom II. Najbolje slaganje koncentracija elemenata rijetkih zemalja dobivenih različitim postupcima opaženo je za referentni materijal estuarijskog sedimenta (IAEA-405).

Usporedimo li vrijednosti dobivene za realne uzorke možemo primijetiti da razlike ovise o vrsti matrice (Tablice 16. i 17.). Najmanje razlike dobivene su za sedimente rijeke Zrmanje. Nešto veće neslaganje dobiveno je za sedimente Karinskog i Novigradskog mora, dok su najveće razlike u izmjerenim koncentracijama dobivene za uzorke boksitne zemlje.

Iz navedenih rezultata slijedi da postupak II osigurava bolju ekstrakciju elemenata rijetkih zemalja i njihovo kvantitativno određivanje u širem spektru matrica i stoga je navedeni postupak korišten u daljnjem radu.

Tablica 15. Usporedba izmjerениh i očekivanih koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg kg^{-1}) u certificiranim referentnim materijalima primjenom različitih postupaka raščinjavanja (aritmetička sredina $\pm$ standardna devijacija, n – broj uzoraka).

CRM	NCS DC 73309 <i>Stream sediment</i>			IAEA 405 <i>Estuarine sediment</i>				NCS DC 75301 <i>Offshore marine sediment</i>		
	Postupak		Informativna vrijednost	Postupak		Preporučena vrijednost	95 % interval	Postupak		Certificirana vrijednost
	I	II		I	II			I	II	
Element	n = 2		n = 6	n = 2		n = 4		n = 1		n = 7
Y	19,6 $\pm$ 1	30,5 $\pm$ 2	42,7 $\pm$ 5	13,9 $\pm$ 2	14,7 $\pm$ 2	-	-	22	21 $\pm$ 2	27
La	33,7 $\pm$ 1	32 $\pm$ 4	30 $\pm$ 2	31,3 $\pm$ 3	32,0 $\pm$ 6	40,4	33,1 – 47,7	37	38 $\pm$ 7	38
Ce	63,9 $\pm$ 2	66 $\pm$ 8	58 $\pm$ 4	64,9 $\pm$ 2	65,1 $\pm$ 3	-	-	71	81 $\pm$ 9	78
Pr	7,3 $\pm$ 0,5	7,5 $\pm$ 0,8	7,4 $\pm$ 0,5	6,7 $\pm$ 0,9	7,4 $\pm$ 1,2	-	-	7,1	8,7 $\pm$ 1,1	8,7
Nd	28,8 $\pm$ 1	29 $\pm$ 3	27 $\pm$ 2	27,9 $\pm$ 3	31,6 $\pm$ 4	-	-	30	36 $\pm$ 4	33
Sm	5,3 $\pm$ 0,5	6,3 $\pm$ 0,5	6,2 $\pm$ 0,3	4,92 $\pm$ 0,7	5,76 $\pm$ 0,8	6,86	6,50 – 7,22	5,0	6,5 $\pm$ 0,8	6,7
Eu	0,4 $\pm$ 0,02	0,6 $\pm$ 0,09	0,60 $\pm$ 0,06	1,00 $\pm$ 0,06	1,10 $\pm$ 0,04	1,25	0,89 – 1,61	1,1	1,4 $\pm$ 0,2	1,3
Gd	4,0 $\pm$ 0,1	5,3 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,4	1,98 $\pm$ 0,2	3,9 $\pm$ 0,3	-	-	4,0	4,8 $\pm$ 0,7	5,6
Tb	0,65 $\pm$ 0,03	1,08 $\pm$ 0,10	1,13 $\pm$ 0,09	0,57 $\pm$ 0,12	0,77 $\pm$ 0,10	0,93	0,50 – 1,36	0,6	0,89 $\pm$ 0,1	0,83
Ho	0,8 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,2	0,56 $\pm$ 0,05	0,64 $\pm$ 0,06	-	-	0,6	0,8 $\pm$ 0,1	1,0
Dy	4,1 $\pm$ 0,5	5,9 $\pm$ 0,5	7,2 $\pm$ 0,6	2,98 $\pm$ 0,3	3,41 $\pm$ 0,3	-	-	3,3	4,2 $\pm$ 0,5	5,4
Er	2,4 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,3	4,6 $\pm$ 0,5	1,52 $\pm$ 0,2	1,81 $\pm$ 0,2	-	-	1,7	2,3 $\pm$ 0,3	3,0
Tm	0,38 $\pm$ 0,05	0,63 $\pm$ 0,13	0,74 $\pm$ 0,09	0,23 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,06	-	-	0,3	0,35 $\pm$ 0,02	0,44
Yb	2,7 $\pm$ 0,3	4,0 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 0,6	1,46 $\pm$ 0,09	1,76 $\pm$ 0,16	3,04	2,19 – 3,89	1,6	2,2 $\pm$ 0,3	2,8
Lu	0,40 $\pm$ 0,04	0,64 $\pm$ 0,07	0,78 $\pm$ 0,06	0,226 $\pm$ 0,02	0,265 $\pm$ 0,05	0,47	0,283 – 0,653	0,3	0,36 $\pm$ 0,04	0,45
Sc	4,9 $\pm$ 0,5	6,8 $\pm$ 0,15	7,4 $\pm$ 0,4	9,63 $\pm$ 0,4	13,2 $\pm$ 2	13,52	-	9,7	12,4 $\pm$ 4,4	12,5

Tablica 16. Usporedba izmjerjenih koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u realnim uzorcima primjenom različitih postupaka raščinjavanja.

Uzorak	Sediment rijeke Zrmanje				Boksit			
	A		B		C		D	
	Postupak I	Postupak II	Postupak I	Postupak II	Postupak I	Postupak II	Postupak I	Postupak II
Element	I	II	I	II	I	II	I	II
Y	5,53	5,75	9,71	10,7	8,63	8,78	25,17	98,0
La	6,32	6,37	17,9	19,6	14,4	13,1	25,26	53,6
Ce	10,3	10,3	33,6	35,2	27,4	24,1	79,39	151
Pr	1,39	1,42	3,72	4,29	3,04	3,03	6,85	13,2
Nd	6,26	6,70	15,5	18,5	13,0	13,9	32,06	59,8
Sm	1,14	1,23	2,78	3,12	2,30	2,54	7,15	12,1
Eu	0,268	0,258	0,569	0,625	0,504	0,491	1,89	2,88
Gd	1,09	1,05	2,13	2,48	2,00	1,85	6,50	11,1
Tb	0,162	0,172	0,333	0,411	0,310	0,336	1,21	1,69
Dy	0,881	0,929	1,89	2,11	1,60	1,67	7,71	10,8
Ho	0,171	0,187	0,355	0,420	0,309	0,344	1,65	1,85
Er	0,450	0,492	1,00	1,11	0,811	0,942	4,97	6,40
Tm	0,062	0,062	0,140	0,154	0,117	0,131	0,78	0,958
Yb	0,387	0,414	0,893	0,950	0,722	0,868	5,19	6,45
Lu	0,054	0,055	0,132	0,137	0,112	0,106	0,81	0,929
Sc	1,17	1,67	3,95	5,15	3,29	4,15	-	-

Tablica 17. Usporedba izmjerjenih koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u realnim uzorcima primjenom različitih postupaka računanja.

Uzorak	Sediment Novigradskog mora						Sediment Karinskog mora			
	F		G		H		I		J	
	Postupak		Postupak		Postupak		Postupak		Postupak	
Element	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Y	14,0	18,0	14,8	13,7	15,6	19,0	8,43	10,1	7,62	11,0
La	28,0	32,7	29,6	23,6	29,7	34,6	14,4	15,8	12,9	17,2
Ce	53,0	59,9	56,0	44,7	56,5	64,6	28,0	30,9	24,2	32,2
Pr	5,42	6,50	5,89	4,84	5,76	7,01	3,15	3,68	2,56	3,53
Nd	22,5	26,7	24,7	20,2	24,5	28,1	13,8	15,9	10,9	15,4
Sm	3,94	4,46	4,22	3,26	4,29	4,74	2,53	2,99	1,89	2,72
Eu	0,875	0,919	0,939	0,705	0,952	0,971	0,545	0,620	0,430	0,608
Gd	3,24	3,73	3,46	2,76	3,46	3,85	2,12	2,43	1,73	2,54
Tb	0,497	0,626	0,542	0,457	0,535	0,626	0,324	0,375	0,259	0,377
Dy	2,72	3,02	3,00	2,37	3,03	3,23	1,72	1,99	1,45	2,08
Ho	0,516	0,616	0,587	0,467	0,592	0,644	0,323	0,382	0,276	0,402
Er	1,45	1,69	1,64	1,31	1,66	1,87	0,859	1,03	0,746	1,10
Tm	0,216	0,237	0,250	0,181	0,245	0,252	0,122	0,136	0,108	0,163
Yb	1,31	1,52	1,50	1,19	1,55	1,65	0,743	0,866	0,649	0,985
Lu	0,203	0,227	0,238	0,181	0,233	0,252	0,111	0,130	0,099	0,137
Sc	8,84	11,6	9,06	8,21	9,10	12,2	2,94	4,58	2,63	5,09

Nakon odabira postupka razgradnje provedena je validacija metode za određivanje elemenata rijetkih zemalja na HR ICP-MS-u. Uz već navedenu točnost mjerenja koja se temelji na analizi certificiranih referentnih materijala, ispitane su preciznost i selektivnost metode te granice detekcije i kvantifikacije. Ponovljivost mjerenja određena je na temelju 3 uzastopna mjerenja u dva uzorka i u prosjeku iznosi 3 %. Obnovljivost mjerenja određena je na temelju 3 mjerenja u istom uzorku tijekom perioda od mjesec dana i iznosi 3 % do 11 %. Dodatno je ispitana obnovljivost mjerenja nakon dužeg vremenskog perioda usporedbom mjerenja 15 poduzoraka iste sedimentne jezgre u razmaku od 2 godine. Dobiveni rezultati ukazuju na prosječno odstupanje od 7 % u dobivenim koncentracijama za ERZ. Ponovljivost pripreme uzoraka određena je kao slaganje niza mjerenja dobivenih na uzorku pripremljenom u šest replika i kreće se od 2 % do 6 % za sve elemente grupe rijetkih zemalja.

Selektivnost metode ispitana je s obzirom na odabrani izotop i rezoluciju. Uobičajeno je mjeriti najučestaliji izotop pojedinog elementa uz pretpostavku da nije podložan interferencijama. Odabir izotopa temeljio se na literaturnim podacima o mogućim interferencijama (Merten i Büchel, 2004; Verplanck, 2001). Rezolucija je određena na temelju usporedbe dobivenih iscrpaka u 4 referentna materijala pri različitim rezolucijama mjerenja (Tablica 18). Za sve elemente, uz iznimku skandija (Sc), nisu opažene značajnije razlike, posebice usporedimo li rezultate dobivene pri srednjoj i visokoj rezoluciji. Zbog spektralnih interferencija, odnosno preklapanja signala ^{45}Sc sa signalima $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ i $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}$, ^{45}Sc nije moguće kvantitativno odrediti na niskoj rezoluciji (Tablica 18). Na temelju dobivenih rezultata odlučeno je da će se skandij mjeriti na visokoj rezoluciji, a svi ostali elementi na srednjoj rezoluciji.

Granice detekcije izračunate su kao trostruka standardna devijacija deset uzastopnih mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi i kreću se od $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ do $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$ za elemente grupe rijetkih zemalja, uključujući i Y (Tablica 19).

Granice kvantifikacije izračunate su kao standardna devijacija deset uzastopnih mjerenja koncentracije analita u slijepoj probi pomnožena brojem 10 i kreću se od $0,003 \mu\text{g L}^{-1}$ do $0,022 \mu\text{g L}^{-1}$ za elemente grupe rijetkih zemalja, uključujući i Y (Tablica 19).

Tablica 18. Usporedba dobivenih iscrpaka (%) za elemente rijetkih zemalja u 4 referentna materijala (1 – IAEA 405; 2 – NCS DC 73309; 3 – NCS DC 73302; 4 – NCS DC 75301) na različitim rezolucijama mjerenja (LR – niska, MR – srednja, HR – visoka).

CRM	Element	Rezolucija			Element	Rezolucija		
		LR	MR	HR		LR	MR	HR
1	¹⁴⁰ Ce	-	-	-	¹⁴⁶ Lu	63	65	72
2		79	82	82		57	60	61
3		91	91	92		79	85	82
4		94	95	96		66	67	67
1	¹⁶³ Dy	-	-	-	¹⁴¹ Nd	-	-	-
2		64	68	67		76	79	81
3		85	87	81		91	92	91
4		71	76	73		97	100	102
1	¹⁶⁶ Er	-	-	-	⁴⁵ Sc	>>100	104	105
2		61	61	65		>>100	85	87
3		91	92	91		>>100	103	107
4		75	77	75		>>100	99	104
1	¹⁵¹ Eu	90	82	77	¹⁴⁷ Sm	101	101	102
2		88	83	66		81	82	82
3		102	83	65		99	95	92
4		99	84	77		97	94	97
1	¹⁵⁷ Gd	-	-	-	¹⁵⁹ Tb	92	85	76
2		79	79	80		71	69	65
3		85	87	90		110	99	88
4		88	89	91		109	94	87
1	¹⁶⁵ Ho	-	-	-	¹⁶⁹ Tm	-	-	-
2		66	67	71		99	99	99
3		80	81	84		75	79	38
4		72	78	77		69	70	29
1	¹³⁹ La	86	88	87	⁸⁹ Y	-	-	-
2		72	75	75		60	63	64
3		88	88	89		88	87	90
4		97	97	100		76	77	80
1	¹⁷⁵ Lu	63	67	72	¹⁷³ Yb	66	68	62
2		57	60	61		60	61	62
3		79	85	82		81	83	76
4		66	67	67		77	75	72

Tablica 19. Granice detekcije i kvantifikacije ($\mu\text{g L}^{-1}$) za elemente rijetkih zemalja.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
LOD	0,007	0,004	0,004	0,005	0,004	0,002	0,002	0,002
LOQ	0,022	0,015	0,014	0,018	0,012	0,005	0,005	0,007
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
LOD	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	
LOQ	0,005	0,013	0,003	0,003	0,003	0,018	0,003	

5.5.5.2. Elementi rijetkih zemalja u sedimentima i tlima

U prilogima 39-53 navedene su izmjerene koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima sedimentnih jezgri, izvorišnih stijena i tala.

Srednje vrijednosti koncentracija elemenata u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora te rijeke Zrmanje, kao i srednje vrijednosti koncentracija za tlo i boksitnu zemlju istraživanog područja prikazane su u Tablici 20.

Na temelju koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima promatrana je njihova prostorna raspodjela i raspodjela po dubini u sedimentu na širem području Novigradskog mora.

Tablica 20. Srednje vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja (mg kg^{-1}) u sedimentima (Karinškog mora, Novigradskog mora, rijeke Zrmanje), tlima i boksitnoj zemlji istraživanog područja.

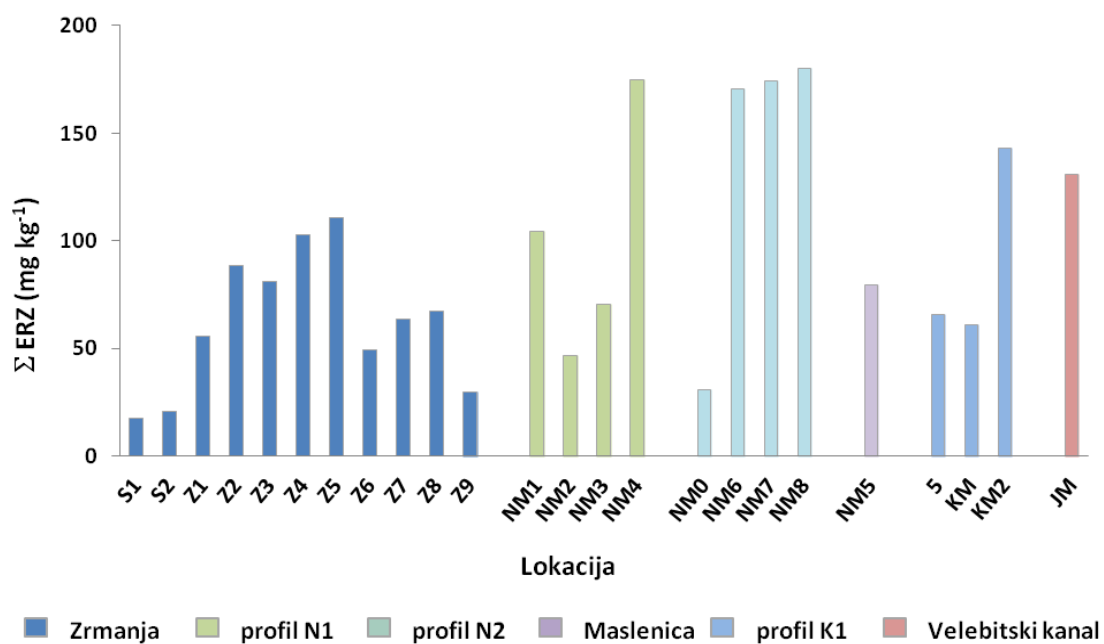
Element	Karinsko more	Novigradsko more	Zrmanja	Tla	Boksitna zemlja
Y	12,3	15,9	11,0	157	234
La	21,7	30,8	18,1	13,1	75,0
Ce	39,9	62,5	35,1	27,2	198
Pr	4,41	6,65	4,23	2,92	15,3
Nd	18,0	29,1	18,8	12,8	67,3
Sm	3,12	4,97	3,46	2,33	12,5
Eu	0,624	1,06	0,701	0,508	2,88
Gd	2,65	3,69	2,72	1,99	11,4
Tb	0,437	0,663	0,440	0,322	1,72
Dy	2,14	3,39	2,30	1,82	11,1
Ho	0,422	0,649	0,446	0,343	1,92
Er	1,18	1,85	1,23	1,06	6,23
Tm	0,114	0,254	0,169	0,157	0,886
Yb	1,07	1,75	1,10	1,09	5,64
Lu	0,164	0,412	0,160	0,156	0,800
Sc	6,24	8,75	4,75	7,16	7,82
SUM ERZ	95,9	148	89,0	65,8	411

Prostorna raspodjela elemenata rijetkih zemalja

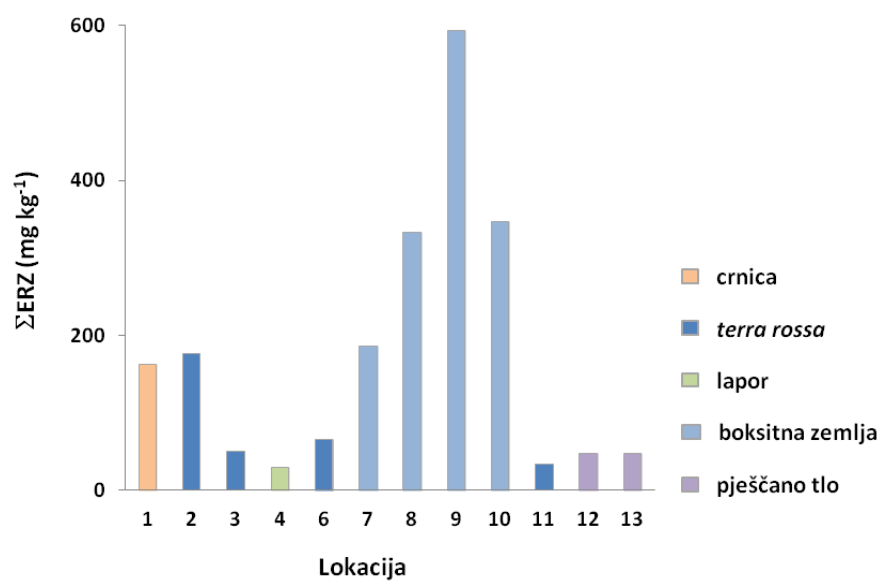
Najveće koncentracije elemenata rijetkih zemalja zabilježene su u uzorcima boksitne zemlje, dok su u sedimentima izmjerene koncentracije bile znatno niže. Najmanje koncentracije ERZ zabilježene su u uzorcima sedre. U površinskim uzorcima sedimenata koncentracije ERZ kreću se od 0,031 mg kg⁻¹ za Tm do 76,1 mg kg⁻¹ za Ce, a u kopnenim uzorcima od 0,044 mg kg⁻¹ za Lu do 315 mg kg⁻¹ za Ce.

U sedimentima rijeke Zrmanje najveće koncentracije ERZ zabilježene su na lokacijama najbliže tvornici Jadral (Z4 i Z5), dok su najniže vrijednosti zabilježene u obalnom sedimentu Z9, koja je uzvodno najudaljenija lokacija. Na području Novigradskog mora koncentracije ERZ u sedimentu rastu duž profila N1 i N2, odnosno od ušća rijeke Zrmanje u Novigradsko more prema dubljem dijelu bazena i od obala Novigradskog mora prema najdubljem dijelu bazena. Porast koncentracija zamijećen je za sve elemente rijetkih zemalja, pri čemu je on izraženiji duž profila N1 u odnosu na profil N2. U sedimentima Karinskog mora također se opaža rast koncentracija ERZ od obalnih sedimenata prema sedimentima dubljeg dijela bazena, duž profila K1. Uzorak sedimenta Velebitskog kanala (JM) po sadržaju ERZ je sličan uzorcima sedimenata s lokacije KM2. Slika 64 prikazuje raspodjelu sume elemenata rijetkih zemalja u sedimentima u ovisnosti o lokacijama.

U uzorcima izvorišnih stijena i tala najveće koncentracije ERZ izmjerene su u uzorcima boksitne zemlje, dok su manje koncentracije izmjerene u uzorcima *terra rosse*, crnice i pješčanog tla. Uzorak lapora sadrži najmanje koncentracije ERZ od svih analiziranih kopnenih uzoraka. Na slici 65 prikazana je raspodjela sume elemenata rijetkih zemalja u ishodišnim stijenama i tlima istraživanog područja.



Slika 64. Raspodjela Σ ERZ u recentnim sedimentima šireg područja Novigradskog mora.



Slika 65. Raspodjela Σ ERZ u izvorišnim stijenama i tlima šireg područja Novigradskog mora.

Za prikaz prostorne raspodjele ERZ u uzorcima korišteni su sljedeći parametri:

- 1.) Zbroj koncentracija svih ERZ (ΣERZ)
- 2.) Zbroj koncentracija lakih ERZ (ΣLERZ)
- 3.) Zbroj koncentracija teških ERZ (ΣTERZ)
- 4.) Omjer zbroja koncentracija lakih i teških ERZ ($\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$)
- 5.) Indeks frakcionacije La_N/Yb_N , La_N/Gd_N i Gd_N/Yb_N
- 6.) Iznos Cerijeve anomalije
- 7.) Iznos Europijeve anomalije

Navedene vrijednosti prikazane su u Prilozima 54-56.

Uzorci pokazuju znatnu varijabilnost s obzirom na ΣERZ i kreću se od $21,7 \text{ mg kg}^{-1}$ u uzorcima sedre do 596 mg kg^{-1} u uzorcima boksita. Raspon vrijednosti ΣERZ za kopnene uzorke znatno je širi ($29,6 \text{ mg kg}^{-1} - 596 \text{ mg kg}^{-1}$) od raspona vrijednosti dobivenog za sedimente Novigradskog akvatorija ($29,6 \text{ mg kg}^{-1} - 180 \text{ mg kg}^{-1}$).

U svim analiziranim uzorcima LERZ su prisutni u većim koncentracijama u odnosu na TERZ (Prilog 54-56). Na temelju ΣLERZ i ΣTERZ jasno se mogu razlikovati tri grupe. Prvu grupu čine uzorci 8, 9 i 10 obogaćeni ΣLERZ i ΣTERZ u odnosu na ostale uzorke. Zbroj koncentracija lakih ERZ (ΣLERZ) i teških ERZ (ΣTERZ) u tim uzorcima kreću se redom od 304 mg kg^{-1} do 560 mg kg^{-1} i od 25 mg kg^{-1} do 34 mg kg^{-1} . Drugu grupu čine uzorci dubljih dijelova bazena (KM2, JM, NM4, NM6, NM7 i NM8), *terra rosse* (1,2 i 7) te uzorak Z5. ΣLERZ se u tim uzorcima kreće od 130 mg kg^{-1} do 170 mg kg^{-1} , a ΣTERZ od $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$ do $10,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Treću grupu čine preostali uzorci i odlikuju ih najniže vrijednosti ΣLERZ ($20,2-96,5 \text{ mg kg}^{-1}$) i ΣTERZ ($1,5-7,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Unatoč velikoj varijabilnosti u sadržaju ERZ, ΣERZ , ΣLERZ i ΣTERZ u analiziranim uzorcima omjeri $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ razlikuju se najviše za faktor 3. Dobiveni omjeri $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ kreću se u rasponu od 7,7 do 25,0 i ukazuju na prevladavajuću prisutnost lakih elemenata rijetkih zemalja u odnosu na teške. U sedimentima, najviše vrijednosti omjera $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ zabilježene su u uzorcima Novigradskog mora NM0 (19,5) i NM6 (20,8) na profilu N2 (Prilog 54). Uži raspon vrijednosti omjera dobiven je i za uzorke okolnih tala na lokacijama 1-3 i kreće se od 16,8 do 25,0. Analogno tome, vrijednosti omjera $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ u uzorcima Karinskog mora 5, KM i KM2 kreću se od 15,2 do 17,0 i vrlo su slične vrijednostima omjera u uzorku tla 6 (16,9) uzorkovanog u neposrednoj blizini Karinskog

mora. U sedimentima rijeke Zrmanje, omjeri $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ relativno su ujednačeni i variraju između 11,8 na Z9 i 15,1 na Z8. Slične vrijednosti dobivene su i u uzorku boksitne zemlje s desne obale rijeke Zrmanje, na lokaciji 7 (14,4).

Prostorno gledano, omjer $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ raste duž profila K1 i N1, što je odraz intenzivnijeg povišenja koncentracija LERZ u odnosu na TERZ (Prilog 54). Suprotno tome, duž profila N2 primijećen je pad omjera $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ koji je posljedica povišenja koncentracija TERZ (Prilog 54).

Vrijednosti navedenog omjera u sedimentima slične su vrijednostima omjera kopnenih uzoraka okolnog područja, koji također pokazuju određenu prostornu varijabilnost. Najviše vrijednosti zabilježene su uz zapadnu obalu Novigradskog mora u uzorcima 1-3. Uzorak lapora ima nešto niže vrijednosti, dok su najniže vrijednosti zabilježene u uzorku 11 (5,2).

Promotrimo li omjer lakih i teških elemenata rijetkih zemalja uključivši Y u sumu TERZ uočavamo izraženiju razliku između sedimenata i okolnih tala. Frakcionacija između lakih i teških ERZ ($\Sigma\text{LERZ}/(\Sigma\text{TERZ}+Y) > 1$) uočena je za sve analizirane uzorke (Prilog 54-56). Vrijednosti omjera $\Sigma\text{LERZ}/(\Sigma\text{TERZ}+Y)$ u sedimentima kreću se između 3,4 i 7,5, a u kopnenim uzorcima između 0,13 i 8,4 te upućuju na obogaćenje LERZ u odnosu na TERZ u svim uzorcima uz iznimku uzoraka 6,7 i 10-13 što je prvenstveno odraz povišenih koncentracija Y u njima.

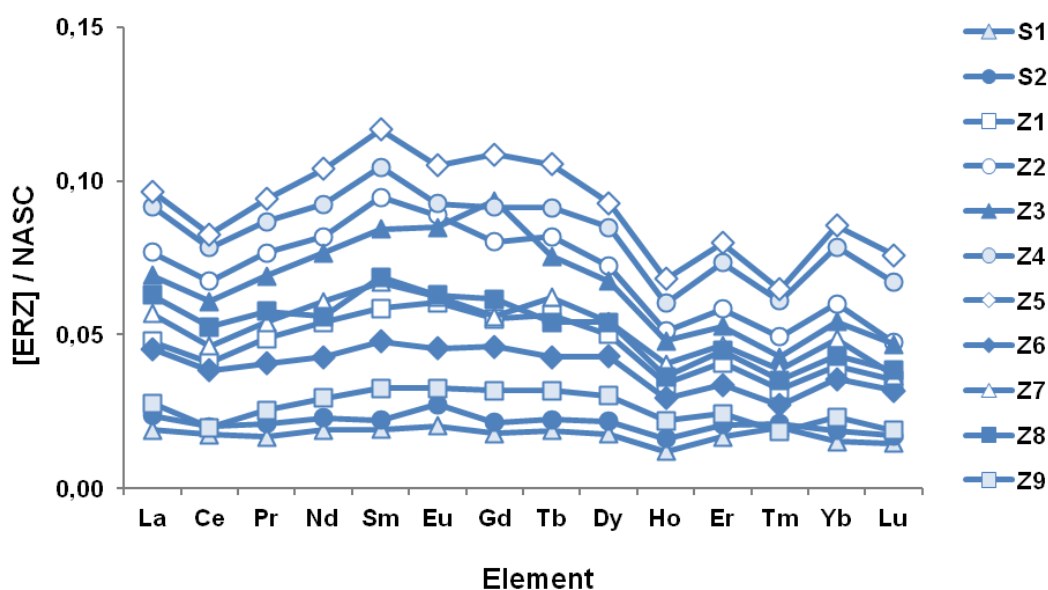
Indeksi frakcionacije La_N/Yb_N , La_N/Gd_N i Gd_N/Yb_N korišteni su u svrhu određivanja intenziteta frakcionacije pojedinih segmenata krivulje raspodjele ERZ. Indeks frakcionacije La_N/Yb_N odražava frakcionaciju lakih i teških ERZ, dok se indeksi La_N/Gd_N i Gd_N/Yb_N odnose na frakcionaciju elemenata od La do Pr u odnosu na elemente od Nd do Gd i frakcionaciju elemenata od Nd do Gd u odnosu na elemente od Te do Lu. Omjeri se kreću od 0,15 do 2,39 za La_N/Yb_N , od 0,28 do 1,43 za La_N/Gd_N i od 0,53 do 1,73 za Gd_N/Yb_N . U većini uzoraka navedeni parametri su veći od 1, ukazujući na relativno obogaćenje u odnosu na kompozit sjevernoameričkog šejla (NASC). Pri tom vrijedi La_N/Yb_N , $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N > \text{La}_N/\text{Gd}_N$ za većinu uzoraka što upućuje na obogaćenje LERZ u odnosu na TERZ. U uzorcima 4, 9 i 10 vrijednosti omjera su ~ 1 ukazujući na relativne odnose ERZ slične kao u sjevernoameričkom kompozitu. Jedino su u uzorcima 8 i 11 vrijednosti navedena tri indeksa < 1 pri čemu vrijedi $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N > \text{La}_N/\text{Gd}_N > \text{La}_N/\text{Yb}_N$, što upućuje na relativno osiromašenje ERZ u ovim uzorcima u odnosu na NASC i obogaćenje elemenata Nd do Gd u odnosu prema ostalim elementima grupe rijetkih zemalja u promatranim uzorcima. Grupiranje uzoraka na temelju indeksa

$\text{La}_\text{N}/\text{Gd}_\text{N}$ i $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ analogno je grupiranju na temelju omjera $\Sigma\text{LERZ}/\Sigma\text{TERZ}$ i $\Sigma\text{LERZ}/(\Sigma\text{TERZ}+\text{Y})$, uz neznatne razlike, dok isto ne vrijedi za indeks $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$.

Vrijednosti cerijeve anomalije Ce/Ce^* u analiziranim uzorcima kreću se između 0,74 do 1,54. Najniže vrijednosti zabilježene su u uzorcima sedimenata Z9 i NM2, a najviše u uzorcima 8, 9 i 11. Vrijednosti europijeve anomalije Eu/Eu^* u analiziranim uzorcima kreću se između 0,92 do 1,31. Srednja vrijednost svih analiziranih uzoraka iznosi 1,04. Najviše vrijednosti europijeve anomalije zabilježene su u uzorku sedre (1,25) i uzorku tla s lokacije 12 (1,31).

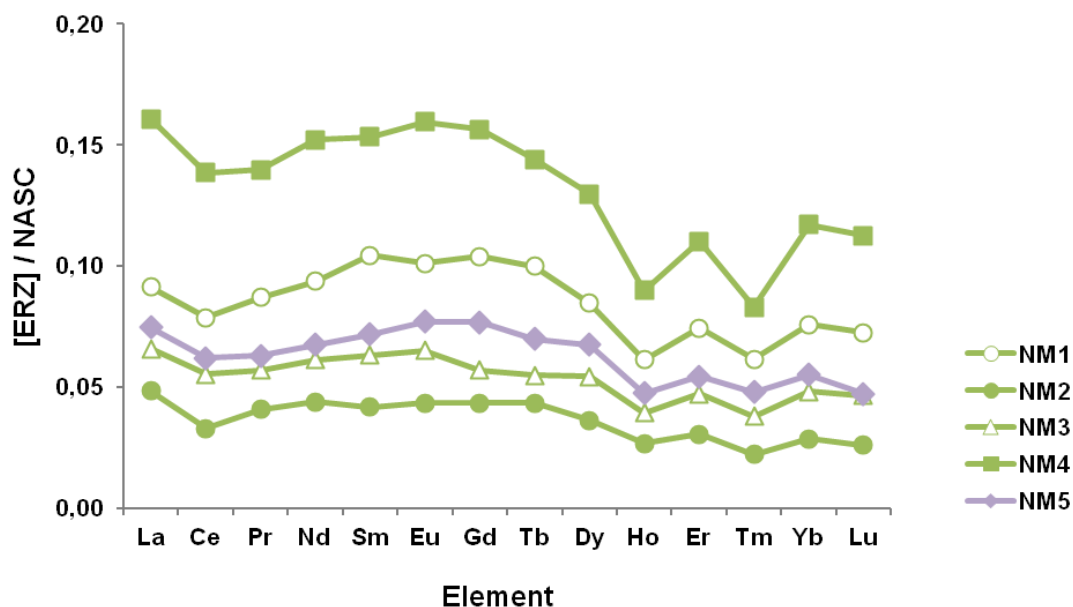
Na slici 66-71. prikazane su normalizirane koncentracije ERZ u uzorcima u odnosu na kompozit sjevernoameričkog šejla (NASC). Svi uzorci su osiromašeni elementima rijetkih zemalja s obzirom na sastav kompozita šejla.

Normalizirane raspodjele ERZ prema NASC u sedimentima rijeke Zrmanje prikazane su na slici 66. Normalizirane raspodjele pokazuju izraženu frakcionaciju između lakih i teških ERZ uz obogaćenje elemenata od Nd do Dy što za posljedicu ima konveksan izgled krivulje. Normalizirane raspodjele ERZ u sedimentima rijeke Zrmanje značajno se razlikuju od normaliziranih raspodjela ERZ u uzorcima sedre (S1 i S2), karakterizirane relativno ravnom krivuljom raspodjele ERZ, blagom pozitivnom europijevom anomalijom i osiromaženjem holmijem.

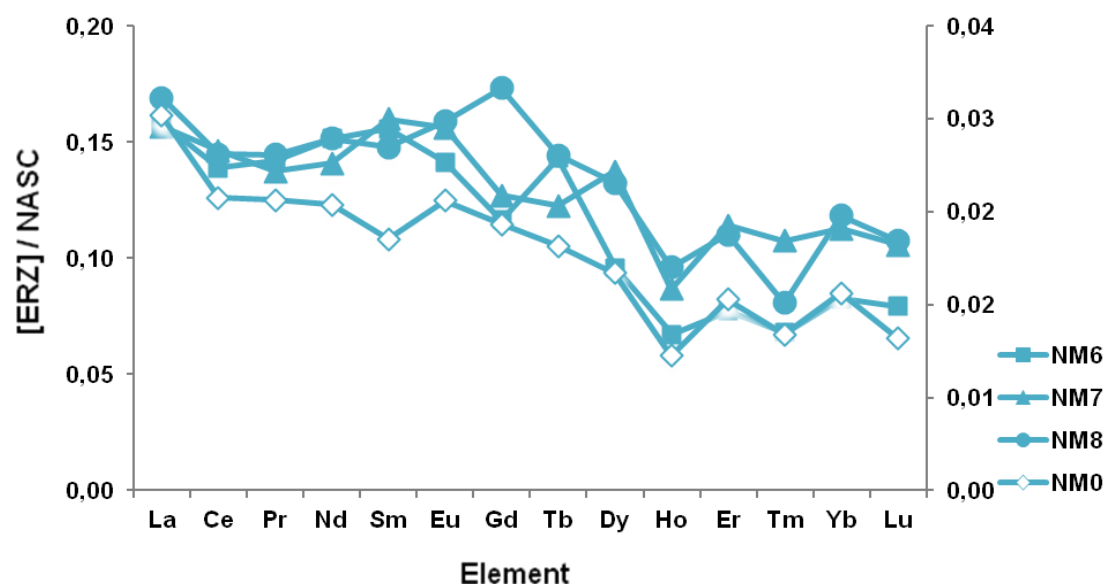


Slika 66. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u sedimentima rijeke Zrmanje.

Krivulje normaliziranih raspodjela ERZ sedimenata Novigradskog mora duž profila N1 (Slika 67) i N2 (Slika 68) međusobno se razlikuju. Normalizirane raspodjele ERZ duž profila N1 nalikuju raspodjeli ERZ u sedimentima rijeke Zrmanje, dok su one duž profila N2 sličnije uzorcima raspodjele sedimenata Karinskog mora (Slika 69).



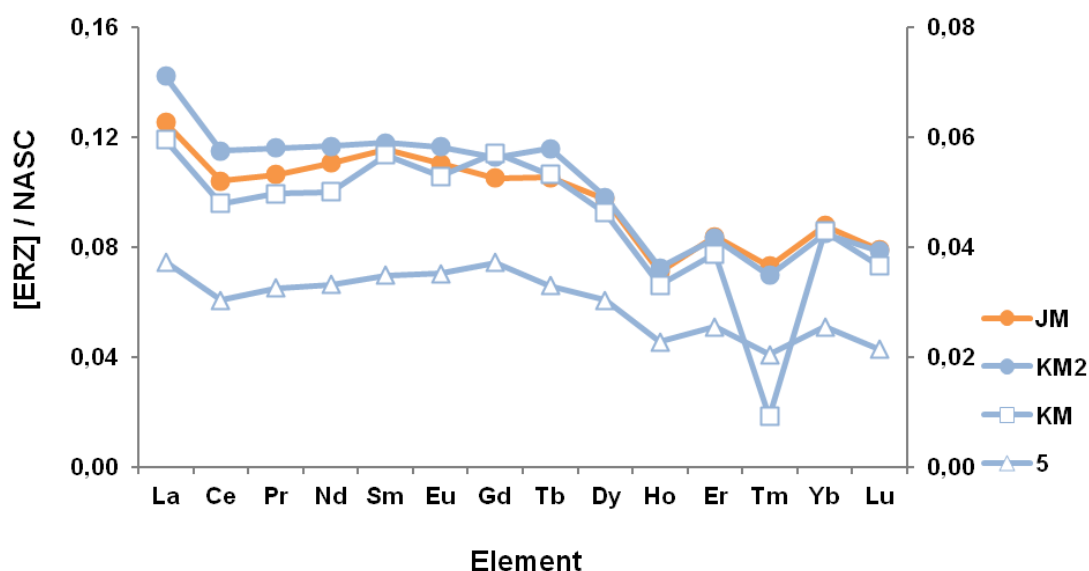
Slika 67. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u sedimentima Novigradskog mora duž profila N1.



Slika 68. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u sedimentima Novigradskog mora duž profila N2.

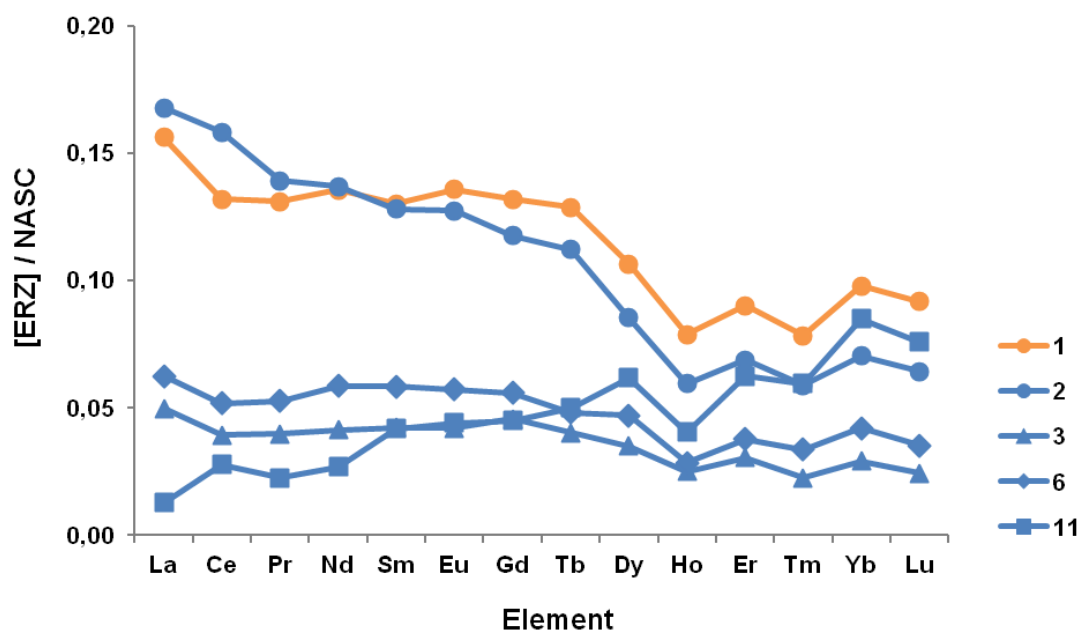
Analogno riječnim sedimentima i sedimenti pojedinih profila (N1, N2 i K1) međusobno se razlikuju odnosom koncentracija, a tek neznatno izgledom krivulje. Krivulja raspodjele ERZ u sedimentu NM5 analogna je onoj u sedimentima duž profila N1 (slika 67).

Normalizirane raspodjele ERZ u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora, duž profila N2 i K1, karakterizirani su relativno ravnom krivuljom u području LERZ uz osiromašenje TERZ pri čemu sadržaj Gd značajnije varira u sedimentima duž profila N2 u odnosu na sedimente duž profila K1. U potonjim, raspodjela ERZ mijenja se prvenstveno ukupnim udjelom, dok se uzorak raspodjele mijenja zanemarivo, uz iznimku Tm koji je u uzorku KM2 nađen osiromašen u odnosu na uzorak 5, što je najvjerojatnije posljedica činjenice da je Tm u navedenom uzorku prisutan u koncentracijama blizu granica detekcije.



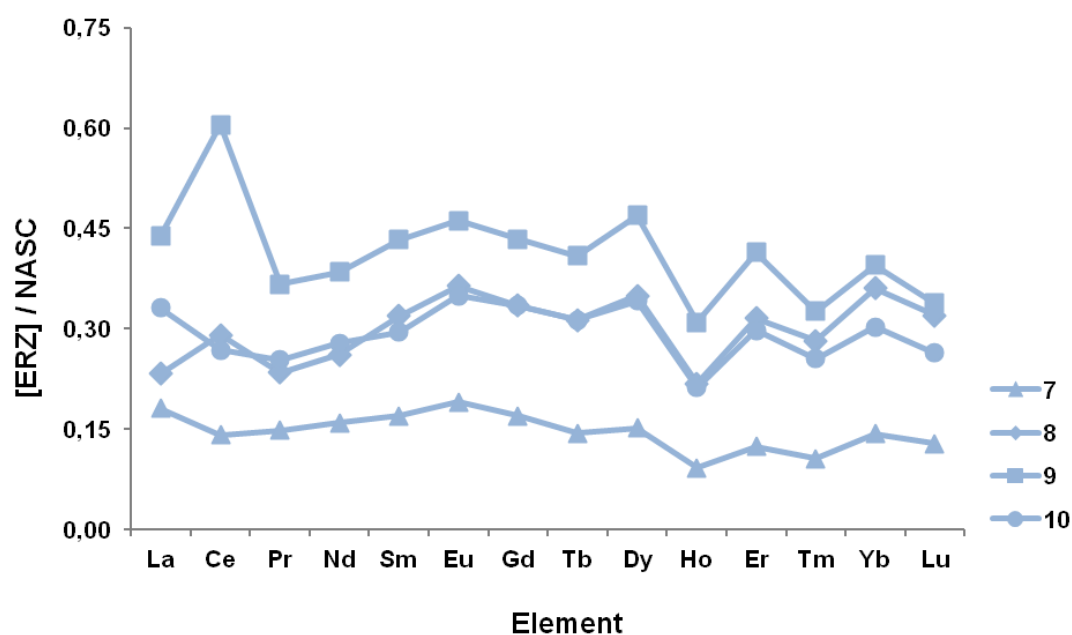
Slika 69. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u sedimentima Karinskog mora i Velebitskog kanala.

Normalizirane raspodjele ERZ u sedimentu JM (Slika 69) istovjetan je uzorcima raspodjele u sedimentima duž profila N2 i K1. Uzorci 1-3, 6 i 7 također pokazuju sličnosti sa navedenim sedimentima (Slika 70 i 71), iako su relativne koncentracije u uzorcima 3 i 6 nešto manje, dok uzorak 7 karakterizira blaga pozitivna europijeva anomalija. Krivulja raspodjele ERZ u uzorcima 8, 9 i 10 relativno je zaravnjena uz blagu pozitivnu cerijevu anomaliju u uzorcima 8 i 9 (Slika 71).

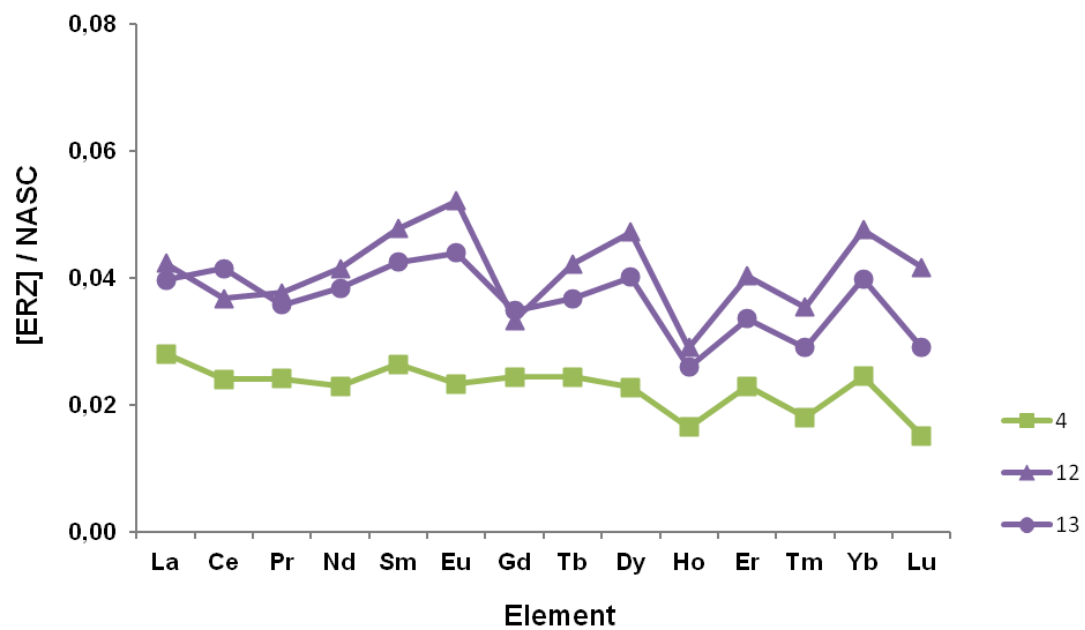


Slika 70. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u uzorcima crnice (1) i uzorcima *terra rossa* (2, 3, 6 i 11).

Uzorak 11 jedini je u kojem je zamijećeno obogaćenje TERZ u odnosu na LERZ što se odražava i na sam izgled krivulje. Uzorci raspodjele u tlima 12 i 13 vrlo su slični i izgledom krivulje i relativnim koncentracijama (Slika 72). Uzorak 4 karakteriziran je nešto zaravnjenijom krivuljom u području LERZ (Slika 72).



Slika 71. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u uzorcima boksitne zemlje (7, 8, 9 i 10).



Slika 72. Raspodjela normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC u uzorku lapora (4) i uzorcima tala (12,13).

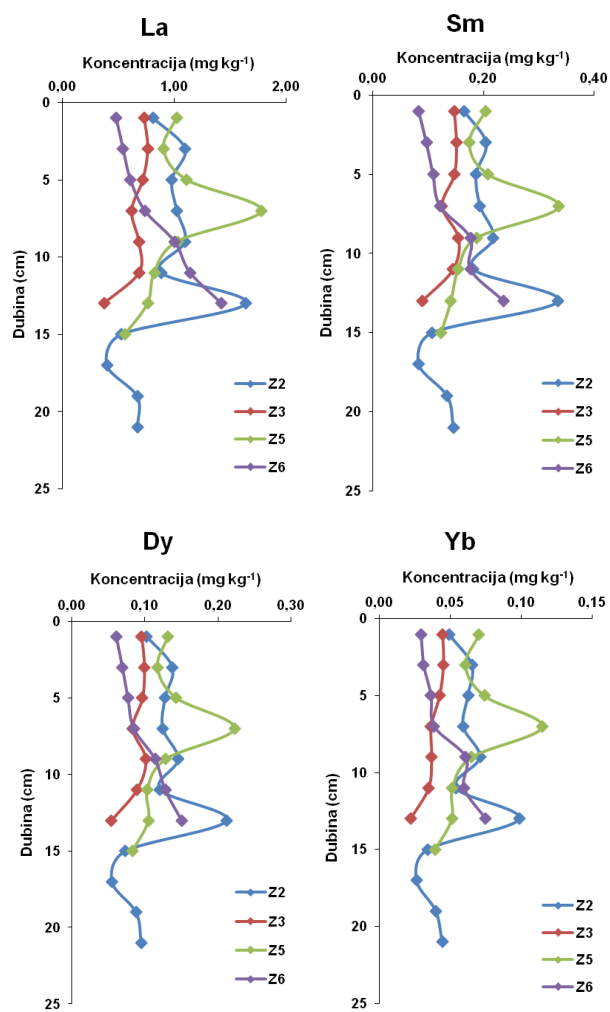
Raspodjela elemenata rijetkih zemalja po dubini u sedimentima

Osnovni deskriptivni statistički parametri (minimum, maksimum, srednja vrijednost i standardna devijacija) za raspodjelu koncentracija elemenata rijetkih zemalja po dubini u sedimentima navedeni su u prilogima 57-60.

Vremenska raspodjela ERZ u sedimentima istražena je analizom njihovog sadržaja duž vertikalnih profila sedimentnih jezgri. Najniže srednje vrijednosti koncentracija vertikalnih profila zabilježene su u sedimentima rijeke Zrmanje, a one najviše u Novigradskom moru. Duž vertikalnih profila koncentracije ERZ variraju od 4 % do 40 %. Najmanja varijabilnost vertikalne raspodjele ERZ zabilježena je u sedimentima s lokacija NM4 (RSD=5-8 %) i NM8 (RSD=4-9 %). Najveću varijabilnost u sadržaju ERZ duž vertikalnih profila pokazuju sedimenti rijeke Zrmanje. Na lokacijama Z2, Z5 i Z6 srednje vrijednosti relativne standardne devijacije koncentracija duž vertikalnih profila iznose redom 37 %, 38 % i 34 %. Na tim lokacijama ujedno su zabilježene i najveće koncentracije ERZ u sedimentima rijeke Zrmanje.

Promatrajući raspodjelu elemenata po dubini u sedimentima možemo opaziti da koncentracije ERZ u sedimentima na lokacijama Z2, Z3 i Z5 bilježe rast od dna jezgre prema površinskom sloju, dok je na lokaciji Z6 opažen suprotan trend (Slika 73). Gotovo linearan rast koncentracija zabilježen je u sedimentu na lokaciji Z3 u kojem su koncentracije ERZ u površinskom sloju veće za faktor 2 u odnosu na dno jezgre. U sedimentu Z6 koncentracije ERZ padaju od dna jezgre prema površinskom sloju za faktor 2,5-3,0.

Na nekim lokacijama uočena su povećanja koncentracija ERZ u pojedinačnim poduzorcima. Najizraženije promjene u sadržaju ERZ duž vertikalnih profila zabilježene su u sedimentnoj jezgri na lokaciji Z2, u poduzorku 12-14 cm. Koncentracije ERZ u navedenom poduzorku više su za faktor 3 u odnosu na koncentracije ERZ u sloju ispod. Na lokaciji Z5, u poduzorku 6-8 cm, također je opažen porast koncentracija elemenata, iako manje izražen nego na lokaciji Z2. U navedenom poduzorku koncentracije ERZ veće su za faktor 1,5-1,8 u odnosu na koncentracije u sloju ispod. U sedimentnoj jezgri na lokaciji KM2 povećanje sadržaja ERZ opaženo je u poduzorku 14-16 cm za faktor 1,5-1,8.



Slika 73. Raspodjela La, Sm, Dy i Yb po dubini u sedimentu na lokacijama Z2, Z3, Z5 i Z6.

6. RASPRAVA

6. RASPRAVA

U prethodnom poglavlju navedeni su rezultati terenskih i laboratorijskih istraživanja recentnih sedimenata te izvorišnih stijena i tala šireg područja Novigradskog mora. U ovom poglavlju želi se raspraviti o prirodnim i antropogenim faktorima utjecaja na geokemijske i sedimentacijske procese u Novigradskom akvatoriju.

Ovim istraživanjem želi se detaljno istražiti geokemijske, sedimentološke i mineraloške značajke sedimenata šireg područja Novigradskog mora.

6.1. Sedimentacija na području Novigradskog akvatorija

Granulometrijske karakteristike sedimenata rijeke Zrmanje ukazuju na nizvodno povećanje udjela siltne komponente, što je u skladu s hidrogeološkim i topografskim karakteristikama uzorkovanih lokacija. Dominatno bimodalna raspodjela veličine čestica upućuje na različite izvore prisutnog materijala. Većina krupnije-zrnatih čestica ($> 64 \mu\text{m}$) najvjerojatnije čine čestice biogenog porijekla (fragmenti ljuštura, školjkaša i sl.) i sedre. To potvrđuje i činjenica da sedimenti rijeke Zrmanje s najvišim udjelom karbonata (64 %) ujedno sadrže i najviši udio pjeskovite ($64 \mu\text{m} - 2 \text{ mm}$) frakcije (75 %), dok uzorci s najmanjim udjelom karbonata (39 %) sadrže ujedno i najniži udio pjeskovite frakcije (26 %). Povećanje udjela pjeskovite komponente na samom ušću ukazuje na promjenu energije vode i utjecaj morskih struja. Vertikalna varijabilnost u zastupljenosti pojedinih veličinskih frakcija u analiziranim riječnim sedimentima upućuje na vremensku promjenjivost toka rijeke Zrmanje.

Istraživani sedimenti Novigradskog mora taloženi su u različitim dijelovima estuarija što objašnjava i razlike u udjelu pojedinih veličinskih klasa u uzorcima. Sedimenti duž profila N1 taloženi su bliže ušću rijeke Zrmanje u Novigradsko more i pod jačim su utjecajem rijeke, što uvjetuje viši udio pjeskovite frakcije u odnosu na sedimente profila N2. Raspodjela veličinskih frakcija duž profila N1 ukazuje na taloženje krupnije-zrnate frakcije neposredno na ušću rijeke Zrmanje u Novigradsko more i odnos neistaloženog materijala u suspenziji dalje te njegovo taloženje u dubljim dijelovima bazena (na lokacijama NM3 i NM4) što za posljedicu ima formiranje prodelte.

Najsitniji materijal taloži se u najdubljem dijelu bazena, što potvrđuje i povećani udio glinovite frakcije u sedimentima profila N2. Sediment (NM8) taložen u najdubljem (38 m) dijelu bazena ima najviši udio glinovite komponente (12-31 %) i najniži udio pjeskovite komponente (0,9–1,4 %). Granulometrijske karakteristike sedimenata Novigradskog i

Karinskog mora odražavaju normalan slijed sedimentacije karakteriziran smanjenjem veličine zrna s porastom udaljenosti od obale, mijenjajući se od muljevitih šljunaka prisutnih na obali do glinovitih siltova taloženih ispod valne baze u središnjem najdubljem dijelu bazena.

Na sedimentaciju u Karinskom moru dominantno utječe donos terigenog materijala riječicom Karišnicom, dok je sedimentacija u Novigradskom moru pod dominantnim utjecajem rijeke Zrmanje. Iako znatno manjeg protoka od rijeke Zrmanje, Karišnica u Karinsko more donosi znatne količine siltnog i glinovitog materijala nastalog trošenjem okolnih naslaga eocenskih vapnenaca i lapora.

U oba bazena za očekivati je doprinos biogene karbonatne produkcije, ali i donos karbonatnih čestica terigenog porijekla, što potvrđuje i razmjerno visok udio karbonata u promatranim sedimentima. Udio karbonata u sedimentima Novigradskog (20 %) i Karinskog mora (32 %) znatno je niži od prosjeka dobivenog za sedimente dna istočne strane Jadranskog mora (61 %) (Pikelj, 2010). Povišen udio muljevite frakcije u tim bazenima posljedica je direktnog donosa terigenog materijala rijekama i mirnog taložnog okoliša, odnosno nemogućnosti odnošenja materijala iz sustava.

Izvori materijala koji talože na području Novigradskog i Karinskog mora su prominske naslage gornjoeocenske starosti izložene procesima trošenja. Međutim, obzirom na geološku podlogu drenažnog područja rijeke Zrmanje, u kojoj prevladavaju vapnenci, dodatne izvore materijala koje donosi rijeka Zrmanja u Novigradsko more treba tražiti uzvodnije, u donjotrijaskim škriljavcima, pješčenjacima i laporovitim vapnencima podno planine Poštak, gdje izvire rijeka Zrmanja.

6.2. Mineralni sastav sedimenata i tala

U mineraloškom sastavu istraživanih recentnih sedimenata šireg područja Novigradskog mora prevladavaju karbonati i kvarc, dok su minerali glina manje zastupljeni. Od karbonata prisutni su kalcit, Mg-bogati kalcit, aragonit i dolomit. Prisutnost pojedinih karbonatnih minerala, kao i njihov udio u sedimentima odraz je kombiniranog utjecaja geološke podloge i biološke produkcije. Podrijetlo kalcita i dolomita u istraživanih sedimentima najvjerojatnije je vezano uz karbonatne stijene, gornjokredne vapnence i dolomite te gornjoeocenske Promina-naslage, dok su magnezijem bogati kalcit i aragonit vjerojatno biološkog podrijetla. Prisutnost Al-Fe-oksida i hidroksida u istraživanim sedimentima odraz je utjecaja blizine boksitnih ležišta. Glavni izvor glinovitog materijala predstavljaju spomenute Promina naslage izložene trošenju te okolna tla, uključujući i

boksitnu zemlju. Illit i kaolinit glavne su faze minerala glina prisutne u *terra rossa* uzorcima što je u skladu s literaturnim navodima (Durn i sur. 2003). Durn i suradnici (2003) zagovaraju poligenetsko porijeklo istarske crvenice navodeći vanjski doprinos eolskog donosa, fliša i vulkanskog materijala. Donos eolskog materijala prisutan je na tom području od razdoblja srednjeg pleistocena, dok je doprinos vulkanskog materijala značajan kroz razdoblje kvartara. Možemo pretpostaviti sličnost čimbenika za područje obuhvaćeno ovim istraživanjem, što je potrebno uzeti u obzir pri interpretaciji porijekla materijala sedimenata.

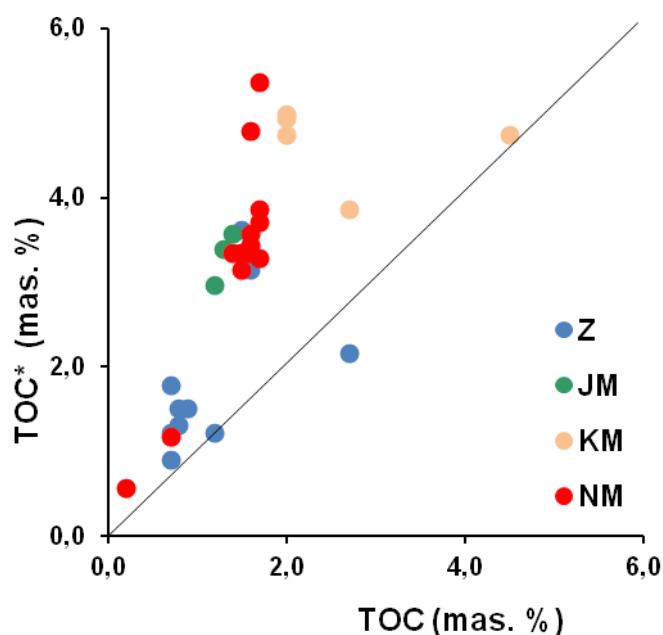
Nepromijenjivost mineralnog sastava sedimentnih jezgri s dubinom istraživanog područja upućuje na ujednačene uvjete sedimentacije u pogledu izvora materijala. Iz navedenog slijedi da na mineralni sastav istraživanih recentnih sedimenata utječe sastav karbonatne podloge drenažnog sustava, okolna tla (*terra rossa*) i boksitne pojave te hidrodinamski uvjeti pojedinih dijelova bazena Novigradskog mora.

Izračunati indeksi kristaliniteta illita ne pokazuju značajniju varijabilnost s obzirom na lokaciju. Usporedimo li dobivene indekse izračunate na difraktogramima netopivih ostataka dobivenih primjenom različitih kiselina možemo primijetiti da su za većinu uzoraka dobivene vrijednosti usporedive, iako su u nekim poduzorcima opažena neslaganja najvjerojatnije uvjetovana znatno slabije izraženim refleksima illita u uzorcima. Dobivene vrijednosti usporedive su s vrijednostima koje navode Vidinha i sur. (2007) i Xu i sur. (2009) za obalne i riječne sedimente. Usporedivost dobivenih vrijednosti upućuje na homogenost izvora illitičnog materijala u Novigradskom akvatoriju.

6.3. Organska tvar u sedimentima i tlima

Udjeli organske tvari u sedimentima rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala upućuju na postojanje razlika u uvjetima donosa i očuvanja organske tvari u sedimentima istraživanih područja. Povišeni udjeli TOC u sedimentima Karinskog mora najvjerojatnije su posljedica boljeg očuvanja organske tvari u usporedbi sa sedimentima rijeke Zrmanje i Novigradskog mora. Zatvorenost bazena Karinskog mora pogoduje većoj anoksiji sedimenata i boljem očuvanju organske tvari u njima.

Preračunati udjeli organskog ugljika (TOC*) u uzorcima sedimenata značajno su viši od izmjerenih udjela TOC za većinu uzoraka. Ovisnost masenog udjela ukupnog organskog ugljika u sedimentima (TOC) i preračunatog udjela organskog ugljika (TOC*) iz LOI prikazana je na slici 74.



Slika 74. Ovisnost izmjerenog ukupnog ugljika u uzorcima sedimenata (TOC) i ukupnog ugljika preračunatog iz masenog udjela organske tvari (TOC*) (Z – rijeka Zrmanja, JM – Velebitski kanal, KM – Karinsko more, NM – Novigradsko more).

Usporedivost TOC i TOC* opažena je za samo nekoliko uzoraka, u sedimentu na lokaciji 5, NM0 i Z6 (u poduzorcima 0-2 cm i 12-14 cm). Navedeno upućuje na postojanje dodatnih čimbenika koji uvjetuju znatno više vrijednosti LOI od očekivanih.

Barillé-Boyer i suradnici (2003) objašnjavaju nepodudarnost LOI i TOC visokim udjelom glinovite komponente u uzorcima u kojima gubitak mase uslijed gubitka strukturne

vode u glinama može značajno utjecati na određivanje udjela organske tvari u sedimentu (Dankers i Laane, 1983; Mook i Hoskin, 1982). Pri temperaturi žarenja višoj od 500°C može doći do dodatnog gubitka CO₂ iz karbonata i/ili strukturne vode iz minerala glina što dovodi do precjenjivanja količine organske komponente u sedimentu (Barillé-Boyer i sur., 2003). Iako su sedimenti žareni na nižoj temperaturi (400 °C), s obzirom na relativno visok udio karbonata i glina u istraživanim uzorcima, pretpostavlja se da je razlika u dobivenim vrijednostima posljedica jednog od navedenog. Uz navedenu pretpostavku uspoređene su vrijednosti TOC i TOC* sa sadržajem Al, Ca, Li, Rb i Ti. Nije pronađena značajnija korelacija između spomenutih parametara. Međutim, usporedimo li razliku vrijednosti TOC* i TOC, odnosno doprinos rezultatu uslijed dodatnog gubitka CO₂ iz karbonata ili strukturne vode iz minerala glina dobivamo statistički značajnu korelaciju ($p < 0,05$) s Al ($r = 0,49$), Li ($r = 0,50$), Rb ($r = 0,46$) i Ti ($r = 0,46$). Dobivene korelacije upućuju na razlike u dobivenim vrijednostima LOI i TOC kao posljedicu gubitka strukturne vode iz minerala glina.

6.4. Elementi u tragovima u površinskim i pridnenim vodama

Rijeka Zrmanja tipična je sedrotvorna krška rijeka čiji se izrazit kanjonski karakter u uzvodnom dijelu ublažava ispod Ogarovog buka, nizvodno od ušća rijeke Krupe u Zrmanju. Ispod brane akumulacijskog jezera reverzibilne hidroelektrane *Velebit*, nakon posljednje sedrene barijere kod Jankovića buka, rijeka Zrmanja prelazi u estuarij. Salinitet površinskog sloja ukazuje na snažan utjecaj rijeke Zrmanje na cijelo područje Novigradskog mora, uključujući i područje južnog dijela Velebitskog kanala. Vertikalna raspodjela saliniteta potvrđuje rezultate istraživanja Viličića i suradnika (2003) o prodiranju klina morske vode u ljetnim mjesecima sve do Jankovića buka. Na području Karinskog mora izražen je utjecaj slatkovodnog donosa Karišnicom. Raspodjela saliniteta između površinskog i pridnenog sloja upućuje na površinsko istjecanje slatke vode iz Novigradskog mora prema Velebitskom kanalu i pridneno utjecanje morske vode iz Velebitskog kanala u Novigradsko more.

Srednje koncentracije otopljenih elemenata u površinskom sloju rijeke Zrmanje uspoređene su s vrijednostima prosječnih koncentracija u vodama Plitvičkih jezera (Dautović i sur., 2014) i Bajkalskog jezera (Suturin i sur., 2003), u podzemnoj vodi koja drenira karbonatnu podlogu (Potot i sur., 2012) te sa srednjom vrijednošću koncentracija elemenata u svjetskim rijekama (Gaillardet i sur., 2003) (Tablica 21).

Za većinu elemenata izmjerene koncentracije su 2-25 puta niže u odnosu na prosjek svjetskih rijeka (Gaillardet i sur., 2003), dok je Mn prisutan u koncentracijama koje su za dva

reda veličine manje od koncentracija koje navode Gaillardet i suradnici (2003). Koncentracije Cs, Mo, U i V usporedive su s prosječnim koncentracijama elemenata u svjetskim rijekama. Iznimku čini litij čije su koncentracije i do 3 puta veće od svjetskog prosjeka za rijeke. Koncentracije većine elemenata u površinskom sloju rijeke Zrmanje usporedive su s koncentracijama u vodama Bajkalskog jezera (Suturin i sur., 2003), Plitvičkih jezera (Dautović i sur., 2014) te podzemnoj vodi koja drenira karbonatnu podlogu (Potot i sur., 2012), uz iznimku Al, Fe, Li, Rb i Sr. Navedeni elementi prisutni su u vodama rijeke Zrmanje u većim koncentracijama u usporedbi s koncentracijama koje navode spomenuti autori. Sličan raspon koncentracija Al, Fe, Li, Rb i Sr nalazimo u literaturi za izvorske vode (Fiket i sur., 2007; Matić i sur., 2012).

Slijedom navedenog možemo zaključiti da su vrijednosti koncentracija većine elemenata u vodi rijeke Zrmanje relativno niske i karakteristične za nezagađene vode. Povećane koncentracije litogenih elemenata odraz su hidrogeoloških osobina drenažnog sustava karakteriziranog brojnim pritocima i podzemnim izvorima. Povećanje koncentracija pojedinih elemenata (Co, Mn, Ni) u pridnom sloju rijeke Zrmanje govori u prilog remobilizaciji elemenata iz sedimenta u vodeni stupac.

Tablica 21. Usporedba srednjih vrijednosti koncentracija otopljenih elemenata u površinskom sloju rijeke Zrmanje ($\mu\text{g L}^{-1}$) s literaturnim vrijednostima prosječnih koncentracija u vodi ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Element	Rijeka Zrmanja	Plitvička jezera ¹	Bajkalsko jezero ²	Svjetske rijeke ³	Podzemna voda ⁴
Al	1,28	0,731	0,52	32	< GD
As	0,203	0,110	0,41	0,62	0,20
Ba	14,5	4,59	10,3	23	5,2
Co	0,011	0,006	0,034	0,148	0,11
Cr	0,217	0,115	0,048	0,7	-
Cs	0,010	-	-	0,011	0,003
Cu	0,063	0,107	0,87	1,48	0,19
Fe	8,23	0,988	-	66	-
Li	5,65	0,068	1,93	1,84	0,94
Mn	0,168	0,186	0,14	34	-
Mo	0,528	0,301	1,28	0,420	0,16
Ni	0,054	0,196	0,57	0,810	-
Rb	4,02	-	0,47	1,63	0,31
Sr	320	39,2	104	60	197
U	0,442	0,556	0,50	0,372	0,37
V	0,616	0,873	0,44	0,71	-

GD – granica detekcije

¹ Dautović i sur. (2014); ² Suturin i sur. (2003); ³ Gaillardet i sur. (2003); ⁴ Potot i sur. (2012)

Sadržaj većine elemenata u pridnenim vodama rijeke Zrmanje, vodama Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala znatno je viši u usporedbi s površinskim vodama rijeke Zrmanje što je posljedica miješanja slatke i morske vode te utjecaja sedimenta, odnosno remobilizacije pojedinih elemenata iz sedimenta u vodeni stupac.

Iz navedenog slijedi da na koncentracije elemenata u tragovima u vodama Novigradskog akvatorija utječu prvenstveno prirodni faktori, odnosno geološka i hidrogeološka podloga, dok je raspodjela koncentracija u vodenom stupcu uvjetovana salinitetom i remobilizacijom pojedinih elemenata iz sedimenta.

6.5. Geokemijski sastav sedimenata i tala istraživanog područja

6.5.1. Raspodjela radionuklida u sedimentnim jezgrama

Izmjerene aktivnosti ^{40}K u sedimentima Karinskog mora i Velebitskog kanala usporedive su s aktivnostima izmjerenim u sedimentima Jadranskog mora (Petrinec i sur., 2013) i estuarija rijeke Krke (Cukrov, 2006), dok su u usporedbi s aktivnostima u sedimentima Kaštelanskog zaljeva (Lovrenčić Mikelić, 2011) prisutne u nešto užem rasponu vrijednosti. U Novigradskom moru, izmjerene aktivnosti ^{40}K veće su od vrijednosti koje navode Cukrov (2006), Mikac (2006), Lovrenčić Mikelić (2011) i Petrinec (2013) za sedimente estuarija rijeke Krke, Kaštelanskog zaljeva i Jadranskog mora. Navedeno je najvjerojatnije posljedica višeg udjela glinovite komponente u sedimentima Novigradskog mora. U usporedbi s vrijednostima koje su zabilježene u morskim sedimentima diljem svijeta, aktivnosti ^{40}K dobivene u okviru ovog istraživanja usporedive su s aktivnostima tipičnim za morske sedimente (Benamar i sur., 1997; Ligerio i sur., 2001; Abdi i sur., 2006; Tsabaris i sur., 2007).

Izmjerene aktivnosti ^{226}Ra u sedimentima Karinskog mora i Novigradskog mora te Velebitskog kanala usporedive su s aktivnostima izmjerenim u sedimentima estuarija rijeke Krke (Cukrov, 2006). Također se preklapaju i s aktivnostima za sedimente Kaštelanskog zaljeva (Lovrenčić Mikelić, 2011) i sedimente rijeke Firtina u Turskoj (Kurnaz i sur., 2007), iako su prisutne u znatno užem rasponu vrijednosti u usporedbi s rezultatima spomenutih autora. Dobivene vrijednosti značajno su niže od aktivnosti koje navodi Mikac (2006) za sedimente Kaštelanskog zaljeva u blizini bivše tvornice klor-alkalija, i tek neznatno više u usporedbi s vrijednostima za sedimente priobalnog područja Albanije (Tsabaris i sur., 2007) i Španjolske (Ligerio i sur., 2001).

Izmjerene aktivnosti ^{232}Th u sedimentima Karinskog mora i Novigradskog mora te Velebitskog kanala usporedive su s vrijednostima izmjerenim u sedimentima estuarija rijeke Krke (Cukrov, 2006) i Kaštelanskog zaljeva (Mikac, 2006; Lovrenčić Mikelić, 2011) te aktivnostima tipičnim za morske sedimente (Abdi i sur., 2006; Tsabaris i sur., 2007).

Izmjerene aktivnosti ^{238}U u sedimentima Karinskog mora i Novigradskog mora te Velebitskog kanala usporedive su s vrijednostima izmjerenim u sedimentima estuarija rijeke Krke (Cukrov, 2006). Također se preklapaju i s vrijednostima za sedimente Kaštelanskog zaljeva (Lovrenčić Mikelić, 2011) i Turske (Kurnaz i sur., 2007), iako su prisutne u znatno užem rasponu vrijednosti u usporedbi s rezultatima spomenutih autora. Sličan raspon aktivnosti ^{238}U u sedimentima naveli su Tsabaris i suradnici (2007) za sedimente priobalnog

područja Albanije. Dobivene vrijednosti značajno su niže od vrijednosti koje navodi Mikac (2006) za sedimente Kaštelanskog zaljeva.

Izmjerene aktivnosti ^{137}Cs u sedimentima Karinskog i Novigradskog mora te Velebitskog kanala usporedive su s literaturnim vrijednostima za sedimente Kaštelanskog zaljeva (Mikac, 2006; Lovrenčić Mikelić, 2011) i Jadranskog mora (Petrinec i sur., 2013), dok su u usporedbi s aktivnostima u sedimentima estuarija rijeke Krke (Cukrov, 2006) i priobalnog područja Albanije (Tsabaris i sur., 2007) prisutne u užem rasponu vrijednosti. Razlike u rasponima izmjerenih aktivnosti mogu se objasniti nehomogenom raspodjelom ^{137}Cs nakon černobilske nesreće 1986. godine i razlikama u donosu materijala s kopna istraživanih područja.

Najmanja varijabilnost mjerenih aktivnosti radionuklida duž vertikalnog profila, uz iznimku ^{137}Cs , zabilježena je u sedimentu iz Karinskog mora, ukazujući na relativno ujednačene uvjete sedimentacije posljednjih stotinjak godina. Karišnica na svom putu drenira područje gornjoeocenskih konglomerata i vapnenaca kontinuirano taloženih na promina naslage i u Karinsko more donosi znatne količine terigenog materijala. Međutim, u sedimentima Karinskog mora zabilježen je i znatan udio karbonatne komponente (32%). Suprotno tome, sediment Novigradskog mora, uzorkovan na lokaciji NM8, predstavlja sediment taložen u najdubljem i najmirnijem dijelu bazena i za očekivati je da ima visok udio sitne frakcije. Sediment Novigradskog mora ujedno sadrži i manji udio karbonatne komponente u usporedbi sa sedimentima Karinskog mora i Velebitskog kanala. Stoga ne iznenađuje da su u tom sedimentu izmjerene i najveće aktivnosti ^{40}K i ^{232}Th . U sedimentu iz Velebitskog kanala udio karbonatne komponente bio je najviši (52 %, Pikelj, 2010) što je u skladu s najmanjim izmjerenim vrijednostima aktivnosti ^{40}K i ^{232}Th u tom sedimentu. Iz navedenog možemo zaključiti da izmjerene aktivnosti ^{40}K i ^{232}Th u sedimentima odgovaraju prostornoj raspodjeli terigene komponente.

Aktivnosti ^{40}K i ^{226}Ra pozitivno su visoko korelirane s ^{232}Th jedino u sedimentu Velebitskog kanala ($r=0,72$ i $r=0,65$; $p<0,05$), dok u preostala dva sedimenta korelacije navedenih elemenata nisu uočene (Tablica 22). Nadalje, uočene su pozitivne korelacije ^{226}Ra i ^{238}U s ^{40}K ($r=0,82$ i $r=0,67$; $p<0,05$) u sedimentu Novigradskog mora te ^{226}Ra s ^{40}K ($r=0,52$; $p<0,05$) u sedimentu Karinskog mora. Na temelju dobivenih aktivnosti radionuklida i njihovih međusobnih odnosa možemo zaključiti da se sedimenti Novigradskog i Karinskog mora razlikuju od sedimenata Velebitskog kanala, što je bilo i očekivano s obzirom da se radi o

sedimentima dva zatvorena bazena, Novigradskog i Karinskog mora, i prostoru otvorenog kanala.

Tablica 22. Koeficijenti korelacije između aktivnosti radionuklida u sedimentima Novigradskog (NM8) i Karinskog (KM2) mora te Velebitskog kanala (JM). Vrijednosti istaknute podebljano odnose se na statistički značajne vrijednosti za $p < 0,05$.

	⁴⁰ K	²³² Th	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³⁸ U
NM8					
⁴⁰ K	-	0,50	-0,07	0,82	0,67
²³² Th		-	0,01	0,56	0,08
¹³⁷ Cs			-	-0,30	-0,22
²²⁶ Ra				-	0,54
²³⁸ U					-
JM					
⁴⁰ K	-	0,72	-0,55	0,51	0,56
²³² Th		-	-0,64	0,65	0,30
¹³⁷ Cs			-	-0,35	-0,43
²²⁶ Ra				-	0,07
²³⁸ U					-
KM2					
⁴⁰ K	-	0,20	0,03	0,52	0,39
²³² Th		-	-0,65	0,12	-0,01
¹³⁷ Cs			-	0,20	-0,14
²²⁶ Ra				-	-0,16
²³⁸ U					-

U svrhu daljnje karakterizacije i određivanja različitosti promatrane su aktivnosti izmjerenih radionuklida u odnosu na sadržaj Al i Li kao pokazatelje terigene komponente. U sedimentu Velebitskog kanala ⁴⁰K je visoko pozitivno koreliran sa sadržajem Al ($r=0,86$; $p<0,05$) i Li ($r=0,84$; $p<0,05$). Na preostalim dvjema lokacijama uočena je jedino pozitivna korelacija ⁴⁰K i Li ($r=0,50$; $p<0,05$) u sedimentu Novigradskog mora. Izostanak statistički značajne korelacije između ⁴⁰K i sadržaja Al i Li u Karinskom moru te ⁴⁰K i Al u Novigradskom moru upućuje na različite izvore navedenih elemenata u promatranim sedimentima.

Aktivnosti ^{137}Cs negativno su korelirane s ^{232}Th u sedimentu Karinskog mora ($r=-0,65$, $p<0,05$) i Velebitskog kanala ($r=-0,64$, $p<0,05$) što je najvjerojatnije odraz njihove vezanosti uz različite komponente sedimenta. Negativna korelacija uočena je također između aktivnosti ^{137}Cs i ^{40}K u sedimentu Velebitskog kanala, što je u skladu s antropogenim porijeklom ^{137}Cs .

U svim promatranim sedimentima jasno su izražena oba maksimuma depozicije ^{137}Cs (1963. god i 1986. god) što je omogućilo procjenu brzine sedimentacije. Brzina sedimentacije izračunata je pomoću jednadžbe (2), pri čemu t_0 označava godinu uzorkovanja (2010.), a $t_{\max}$ je 1963. ili 1986. godinu, ovisno o obliku dubinskog profila. Razlike u dobivenim rasponima aktivnosti ^{137}Cs u promatranim sedimentima odraz su udjela siltnog i glinovitog materijala.

Na temelju vertikalne raspodjele aktivnosti ^{137}Cs u promatranim sedimentima možemo zaključiti da je brzina sedimentacije najniža u Velebitskom kanalu i iznosi otprilike 3-4 mm godišnje, nešto je viša u Karinskom moru i iznosi oko 4 mm/god i najviša u Novigradskom moru s procijenjenih 8 mm/god. Valja naglasiti da se radi o vrijednostima koje su procijenjene i da s obzirom na dubinu bioturbacije koja ide do 10-tak cm one mogu biti i nešto niže.

Omjeri aktivnosti radionuklida $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ i $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ izračunati su za sve poduzorke sedimenata na lokacijama NM8, JM i KM2. Statistički parametri dobivenih vrijednosti prikazani su u Prilogu 14. Najviše i najniže vrijednosti omjera $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ u navedenim sedimentima razlikuju se za faktor 1,8- 2,4. Za omjer $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ najviše i najniže vrijednosti razlikuju se za faktor 1,7-2,5, dok je taj faktor najniži za omjer $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ i kreće se u rasponu 1,6-1,8. Ako pretpostavimo normalnu (Gaussovu) distribuciju vrijednosti navedenih omjera duž vertikalnih profila, vrijednosti koje odstupaju za 3σ od srednje vrijednosti možemo smatrati „outlierima“. U svrhu provjere normaliteta raspodjele $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ i $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ proveden je Shapiro-Wilksov test. Utvrđeno je da su sve promatrane varijable normalno distribuirane u svim sedimentima, uz iznimku dvije vrijednosti, te je bilo moguće primijeniti pravilo 3σ , odnosno vjerojatnost da se vrijednost omjera nalazi unutar raspona $\pm 3\sigma$ od srednje vrijednosti iznosi 99,7%. Vrijednost omjera $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ za poduzorak 8-10 cm i omjera $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ za poduzorak 0-2 cm u sedimentu Karinskog mora veće su od očekivanih normalnom raspodjelom.

Uski rasponi vrijednosti omjera $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ i $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ upućuju na raspodjelu radionuklida u promatranim sedimentima uvjetovanu pretežno prirodnim procesima. Jedino je u poduzorku 8-10 cm u sedimentu Karinskog mora omjer $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ veći

od očekivanog. U navedenom poduzorku uočeno je smanjenje koncentracija svih mjerenih elemenata. Najveći pad koncentracija u usporedbi s nižim slojem opaženo je za elemente vezane uz glinenu komponentu, dok je jedino za cink uočeno povećanje koncentracija. Povećanje omjera $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ najvjerojatnije je posljedica smanjenja udjela Th u sedimentu kao predstavnika terigene frakcije.

6.5.2. Elementi u tragovima u pornim vodama sedimenata

Promatrani vodeni sustav je duboko uvučeni zaljev, s ograničenom cirkulacijom vode i za očekivati je pojavu anoksije u sedimentima. Vertikalna raspodjela redoks potencijala najčešće nije dovoljna za određivanje dubina u sedimentu na kojima se javlja suboksija, odnosno anoksija. Navedeno je bolje vidljivo iz vertikalnih profila Mn i Fe u pornoj vodi sedimenata. Iz navedenih vertikalnih profila može se zaključiti da se na lokacijama NM3, KM2 i JM anoksija pojavljuje već od potpovršinskog sloja dok se u Novigradskom moru, na lokaciji NM8, ona pojavljuje nešto dublje u sedimentu, na dubini od 4-6 cm.

Mala prostorna varijabilnost koncentracija Li, Rb i Sr u promatranim pornim vodama sedimenata te njihova priroda vezanja uvjetuje i nisku promjenjivost njihovih koncentracija duž dubinskih profila pornih voda sedimenata. Unatoč tome, opažene su povišene koncentracije Ba u pornim vodama potpovršinskog sloja sedimenata Novigradskog i Karinskog mora. Literaturni izvori navode direktnu povezanost koncentracije barija u sedimentu i biološke produkcije u vodenom stupcu (Goldberg i Arrhenius, 1958; Chow i Goldberg, 1960; Baldi i sur., 1996; Pfeifer i sur., 2001). Kako barij u morskoj vodi može biti vezan i uz organske čestice (Pfeiffer i sur., 2011), povećane koncentracije barija u pornoj vodi potpovršinskog dijela sedimenata najvjerojatnije su rezultat razgradnje organske tvari u oksičnim i suboksičnim uvjetima.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da na promatranim lokacijama, na prijelazu iz oksičnih u suboksične uvjete u sedimentu, najprije dolazi do otpuštanja Ba u pornu vodu uslijed razgradnje organske tvari. Razvojem suboksičnih uvjeta dolazi i do otapanja Mn-oksihidroksida i otpuštanja Mn te Co i Mo, kao elemenata koji sutalože s MnO_2 . Daljnim povećanjem stupnja anoksije u sedimentu dolazi do redukcije željeza i otpuštanja Fe i elemenata koji rado sutalože s Fe-oksihidroksidima (As i Ni) (Turner i sur., 2004; Beck i sur., 2008). Uspoređujući vertikalne raspodjele elemenata u pornim vodama na svim lokacijama primjećuje se da su i za Mn i za Fe ti procesi najintenzivnije izraženi upravo u sedimentima Novigradskog mora.

Iako postoje razlike u stupnju oksidnosti potpovršinskog dijela promatranih sedimenta, izrazito velika razlika u koncentracijama Mn i Fe izmjerena u pridненоj i pornoj vodi sedimenata Novigradskog mora upućuje na postojanje uvjeta za brzu reoksidaciju navedenih elemenata na granici voda-sediment, očuvanje Fe- i Mn-oksida i hidroksida i zanemariv prijenos elemenata iz porne vode u vodeni stupac difuzijom. Sedimenti Novigradskog mora su prvenstveno mjesta odlaganja metala, što potvrđuju i izračunati tokovi difuzije. Navedeno ipak ne vrijedi za područje Karinskog mora za koje izračunati tokovi difuzije ukazuju na prijenos pojedinih elemenata iz sedimenta u vodeni stupac.

6.5.3. Elementi u tragovima i glavni elementi u sedimentima i tlima

Srednje koncentracije elemenata u sedimentima rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora uspoređene su s vrijednostima prosječnih koncentracija u sedimentima Jadranskog mora (Dolenec i sur., 1998; Lazzari i sur., 2004; Obhodaš i sur., 2010; Cukrov i sur., 2011), Plitvičkih jezera (Dautović i sur., 2014), rijeke Krke (Cukrov i sur., 2013) te sa srednjom vrijednošću koncentracija elemenata u sedimentima europskih rijeka (Salminen i sur., 2004) (Tablica 23).

Za većinu elemenata izmjerene koncentracije su usporedive. Iznimku čine Al, Cr, Li, Ni i Rb, čija je prosječna koncentracija u sedimentu Novigradskog mora neznatno veća od najveće navedene za morske i estuarijske sedimente. Navedeno je najvjerojatnije posljedica povišenog udjela glinovite komponente koja je kombinirani učinak batimetrije bazena i geološke podloge drenažnog prostora formiranog dominantno od gornjoeocenskih vapnenaca i lapora. U usporedbi sa sedimentima srednjeg dijela istočne obale Jadranskog mora (Dolenec i sur., 1998) dobivene koncentracije u sedimentima Novigradskog akvatorija usporedive su za sve elemente, uz iznimku Ag i Ni te Mg i Pb. Sedimenti Novigradskog mora imaju manje koncentracije Ag i Ni, dok su Mg i Pb prisutni u većim koncentracijama u odnosu na sedimente srednjeg Jadrana. U usporedbi sa sedimentima riječke luke (Cukrov i sur., 2011) sedimenti obuhvaćeni ovim istraživanjima sadrže usporedive koncentracije većine elemenata uz iznimku As, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Pb, Sb, Sn i Zn koji su prisutni u povišenim koncentracijama u sedimentima riječke luke.

Srednje koncentracije elemenata u tlima uspoređene su s vrijednostima prosječnih koncentracija u tlima Hrvatske (Obhodaš, 2007; Miko i sur., 1999) i Europe (Salminen i sur., 2004; Yalcin i Ilhan, 2008). Koncentracije većine elemenata u istraživanim tlima usporedive

su ili nešto niže u usporedbi s koncentracijama koje navode spomenuti autori, uz iznimku Ca koji je prisutan u 5 do 10 puta višim koncentracijama, što je najvjerojatnije posljedica karbonatne podloge na kojoj se razvijaju uzorkovana tla.

Tablica 23. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (%) u sedimentima i tlima.

Područje	Al %	Ca %	Fe %	K %	Mg %	Na %	Ag	As	Ba	Be
Karinsko more*	3,1	17,9	1,62	0,91	10,6	0,67	0,288	10,6	97,5	1,29
Novigradsko more*	5,2	7,99	2,68	1,51	16,7	1,6	0,349	16,7	185,8	1,81
Rijeka Zrmanja*	2,1	17,7	1,06	0,78	5,66	0,77	0,18	5,66	98,7	0,693
Atlas sedimenta ¹	-	22,2	0,90	0,60	19,7	-	-	19,7	-	-
Rovanijska ¹	-	13,9	0,873	0,67	11,0	-	-	11,0	-	-
Jadransko more ²	-	11,6	2,38	1,49	7,3	-	-	7,3	-	-
Jadransko more ³	2,27-5,58	9,02-19,2	1,66-3,16	0,74-1,84	1,49-3,24	-	0,5-1,3	1-32	117-231	1-2,3
Riječni sed. – Europa ⁴	-	1,67	2,50	1,67	6,0	-	-	6,0	-	-
Plitvička jezera ⁵	1,02	-	0,75	0,15	-	-	-	3,14	41,5	-
Rijeka Krka ⁶	2,2-4,6	13,8-30,2	1,61-2,82	0,92-1,95	2,8-11,0	-	-	2,8-11,0	-	-
Rijeka – luka ⁷	1,77	8,86	2,74	0,40	1,40	1,03	1,07	21,4	86,3	0,92
Tlo*	3,0	9,67	2,41	0,47	18,5	0,21	0,306	18,5	124	1,41
Tla-Europa ⁴	-	0,66	2,45	1,59	7,03	-	-	7,03	-	-
Terra rossa ⁸	-	-	-	-	42,0	-	0,10	42,0	346	3,6
Terra rossa – Hrvatska ⁹	7,0 – 10,2	-	3,7-5,4	-	-	-	-	-	-	-
Tla - Hrvatska ¹⁰	-	1,78	5,61	1,59	17,6	-	-	17,6	-	-
Boksitna zemlja*	5,80	5,90	7,40	0,360	0,170	0,070	0,773	40,9	90,7	2,79
Boksiti – Iran ¹¹	12,3-14,8	0,09-0,18	3,49-21,6	0,108-0,597	0,018-0,33	0,015-0,28	-	-	82-385	-
Boksiti – Crna Gora ¹²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Boksiti – Kosovo ¹²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Ovo istraživanje, ¹ Obhodaš i sur. (2010), ² Lazzari i sur. (2004), ³ Dolenc i sur. (1998), ⁴ Salminen i sur. (2004), ⁵ Dautović i sur. (2014), ⁶ Cukrov i sur. (2013), ⁷ Cukrov i sur. (2011), ⁸ Yalcin i Ilhan (2008), ⁹ Milko i sur. (1999), ¹⁰ Obhodaš (2007), ¹¹ Calagari i Abedini (2007), ¹² Maksimović (1976)

Tablica 23. (nastavak)

Područje	Bi	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Li	Mn	Mo	Ni
Karinsko more*	0,199	0,413	6,36	66,9	4,47	13,4	45,7	248	1,59	31,2
Novigradsko more*	0,309	0,324	9,86	98,2	7,32	18,4	61,4	351	2,27	45,4
Rijeka Zrmanja*	0,134	0,392	4,55	34,4	2,84	6,11	26,8	170	0,64	12,2
Atlas sedimentata ¹	-	-	-	57,3	-	-	-	130	-	23,8
Rovanjska ¹	-	-	-	< 60,3	-	-	-	139	-	9,9
Jadransko more ²	-	-	-	85,8	-	-	-	542	-	37,9
Jadransko more ³	-	-	10-23	39-165	-	9,8-32,7	-	-	-	60-173
Riječni sed. – Europa ⁴	-	-	-	63,0	-	-	-	612	-	21,0
Plivicka jezera ⁵	-	1,36	3,60	19,6	-	8,99	9,07	205	0,58	17,4
Rijeka Krka ⁶	-	-	7,6-10,2	44,1-70,7	-	-	-	227-539	-	26,2-42,9
Rijeka – luka ⁷	0,46	1,07	12,9	71,6	1,77	145	38,9	343	3,53	86,1
Tlo*	0,279	0,672	8,47	75,7	3,43	22,5	62,7	529	1,69	41,5
Tla-Europa ⁴	-	-	-	60	-	-	-	503	-	18,0
Terra rossa ⁸	0,74	1,69	41,9	-	8,11	50,9	-	-	5,11	140
Terra rossa – Hrvatska ⁹	-	-	-	86,4-151	-	-	-	-	-	57,3-128
Tla - Hrvatska ¹⁰	-	-	-	-	-	-	-	1548	-	80,1
Boksitna zemlja*	1,31	7,77	22,3	510	3,33	57	46,3	800	25,1	191
Boksiti – Iran ¹¹	-	-	10-76	362-626	-	3-56	-	-	1-12	121-202
Boksiti – Crna Gora ¹²	-	-	8	72	-	65	-	-	-	61
Boksiti – Kosovo ¹²	-	-	112	3860	-	25	-	-	-	1082

* Ovo istraživanje, ¹ Obhodaš i sur. (2010), ² Lazžari i sur. (2004), ³ Dolenec i sur. (1998), ⁴ Salminen i sur. (2004), ⁵ Dautović i sur. (2014), ⁶ Cukrov i sur. (2013), ⁷ Cukrov i sur. (2011), ⁸ Yalcin i Ilhan (2008), ⁹ Milko i sur. (1999), ¹⁰ Obhodaš (2007), ¹¹ Calagari i Abedini (2007), ¹² Maksimović (1976)

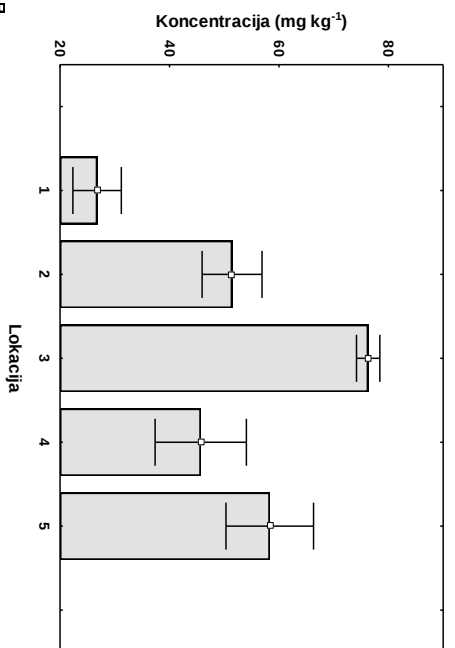
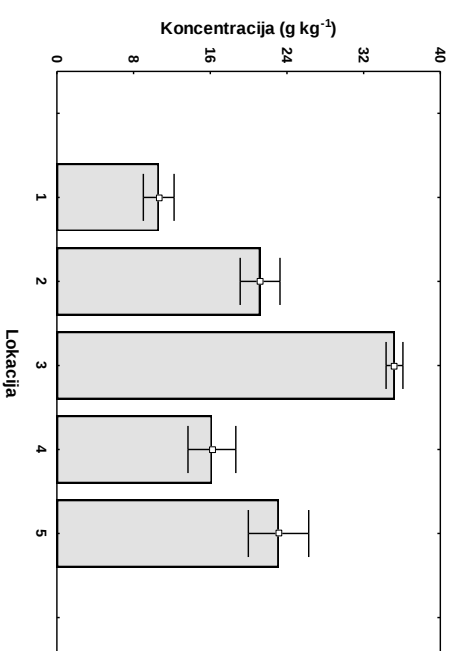
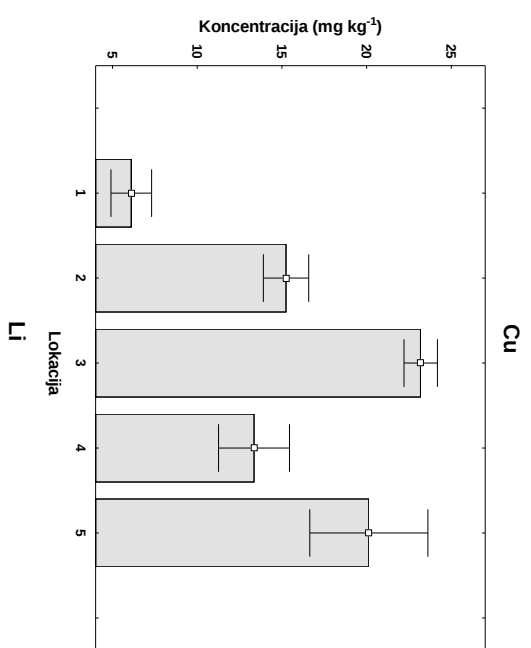
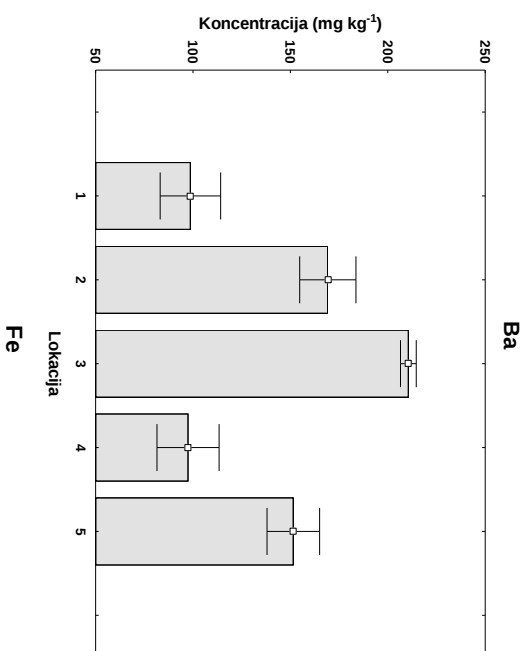
Tablica 23. (nastavak)

Područje	Pb	Rb	Sb	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
Karinsko more*	19,5	59,5	0,692	1,82	247	2054	0,574	2,09	70,7	74,7
Novigradsko more*	33,8	96,4	0,885	2,94	226	3248	0,785	2,62	97	112
Rijeka Zrmanja*	18,0	39,7	0,401	1,56	136	1540	0,357	1,57	37,1	76,6
Atlas sedimentata ¹	52,7	34,3	-	-	-	995	-	-	-	206
Rovanijska ¹	16,5	35,3	-	-	-	1746	-	-	-	73,6
Jadransko more ²	29,7	-	-	-	-	2397	-	-	-	29,7
Jadransko more ³	7-14	-	-	-	-	1100-2500	-	1,2-3,7	50-116	38-95
Riječni sed. – Europa ⁴	20,5	70,0	-	-	-	3745	-	-	-	20,5
Plivička jezera ⁵	24,3	-	-	-	57,3	-	0,32	1,45	26,6	44,8
Rijeka Krka ⁶	0,10-21,8	37,3-94,6	-	-	-	1900-3100	-	-	-	81,9-297
Rijeka – luka ⁷	227	31,3	1,62	6,66	213	-	0,39	2,61	72,4	369
Tlo*	29,3	31,5	0,925	4,37	122	2161	0,894	1,84	69,8	95
Tla-Europa ⁴	22,6	80,0	-	-	-	3427	-	-	-	22,6
Terra rossa ⁸	43,8	84,8	2,93	4,6	118	-	0,41	5,71	293	138
Terra rossa – Hrvatska ⁹	38,3-58,9	-	-	-	-	-	-	-	-	85,5-173
Tla - Hrvatska ¹⁰	72,2	152,2	-	-	-	7000	-	-	-	72,2
Boksinna zemlja*	86,2	28,7	5,1	7,49	67,4	6644	0,736	5,5	460	154
Boksiti – Iran ¹¹	9-29	1-18	-	-	-	-	-	-	305-888	24-60
Boksiti – Crna Gora ¹²	69	-	-	-	-	-	-	-	90	42
Boksiti – Kosovo ¹²	78	-	-	-	-	-	-	-	430	135

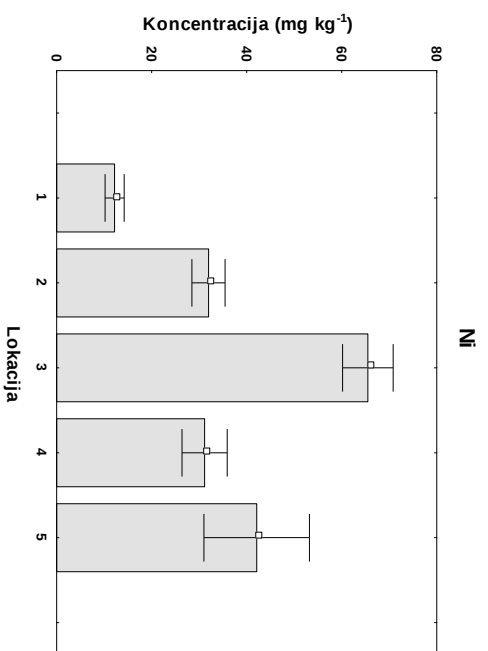
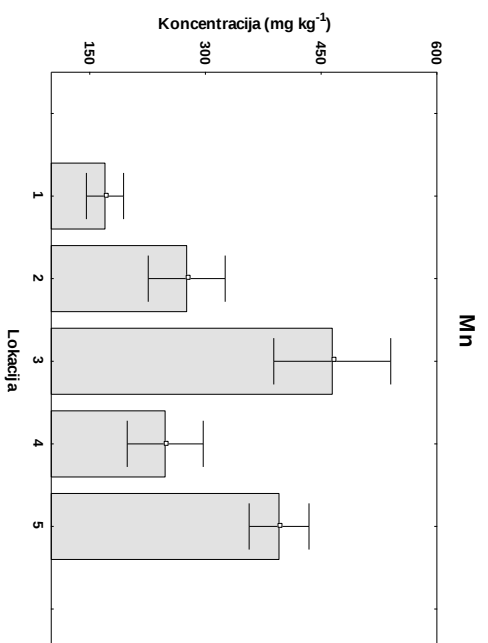
* Ovo istraživanje, ¹ Obhodaš i sur. (2010), ² Lazžari i sur. (2004), ³ Dolenc i sur. (1998), ⁴ Salminen i sur. (2004), ⁵ Dautović i sur. (2014), ⁶ Cukrov i sur. (2013), ⁷ Cukrov i sur. (2011), ⁸ Yalcin i Ilhan (2008), ⁹ Milko i sur. (1999), ¹⁰ Obhodaš (2007), ¹¹ Calagari i Abedini (2007), ¹² Maksimović (1976)

Prosječne vrijednosti koncentracija elemenata u boksitnoj zemlji istraživanog područja uspoređene su s literaturnim vrijednostima za boksite s područja Irana (Yalcin i Ilhan, 2008) te Crne Gore i Kosova (Maksimović, 1976). Za većinu elemenata koncentracije su usporedive s koncentracijama koje navode spomenuti autori. Iznimku čini Ca, koji je prisutan u višim koncentracijama u uzorkovanim boksitnim zemljama te Co, Cr i Ni koji su prisutni u 5-10 puta višim koncentracijama u boksitu s Kosova (Maksimović, 1976). Navedeno je najvjerojatnije posljedica razlike u geološkim podlogama uspoređivanih područja.

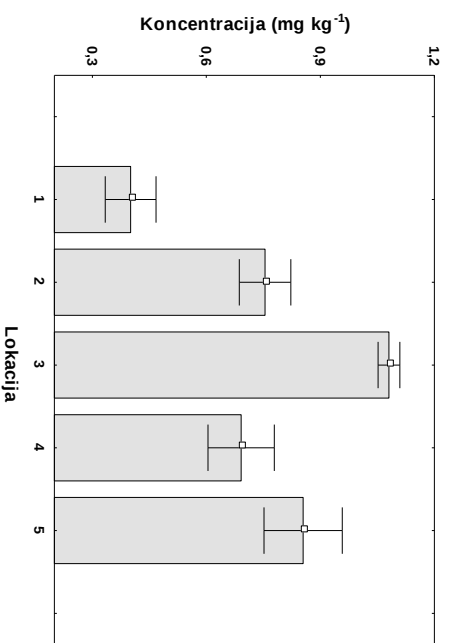
Istraživani recentni sedimenti pokazuju znatnu prostornu varijabilnost udjela elemenata u tragovima. Uzorci su podijeljeni u 5 grupa, pri čemu sedimenti rijeke Zrmanje čine grupu 1, sedimenti profila N1, N2 i K1 redom grupe 2, 3 i 4, dok sediment Velebitskog kanala čini grupu 5. Na slikama 75-78 prikazana je raspodjela srednjih koncentracija odabranih elemenata (Ba, Cu, Fe, Li (Slika 75), Mn, Ni, Sb, U (Slika 76), Ag, Zn, Sr (Slika 77), Cd, Ca, Mg (Slika 78)) u pet grupa sedimenata uz 95-postotni interval pouzdanosti. Za većinu ostalih elemenata, uključujući i grupu elemenata rijetkih zemalja opisanih sumom koncentracija (ΣERZ), dobivene su slične raspodjele srednjih koncentracija u sedimentima pojedinih grupa te iste nisu prikazane. Iz navedenih slika je vidljivo da su najviše prosječne koncentracije većine elemenata zabilježene u sedimentima Novigradskog mora profila N2. Iznimku čine Ag, Sr i Zn čije su najviše prosječne koncentracije zabilježene u sedimentu Velebitskog kanala (Slika 77), dok sedimenti rijeke Zrmanje imaju najviše koncentracije Mg i Ca (Slika 78). Navedeni rezultati ukazuju na zadržavanje većeg dijela materijala donešenog rijekom Zrmanjom i Karišnicom na području Novigradskog i Karinskog mora, dok tek manji dio napušta bazen. Smanjenje udjela Mg i Ca u sedimentima idući od rijeke Zrmanje prema sedimentima profila N1 i profila N2, u skladu je sa smanjenjem udjela karbonata. Istovjetno ponašanje Cd i Ca upućuje na njihov zajednički izvor u sedimentima.



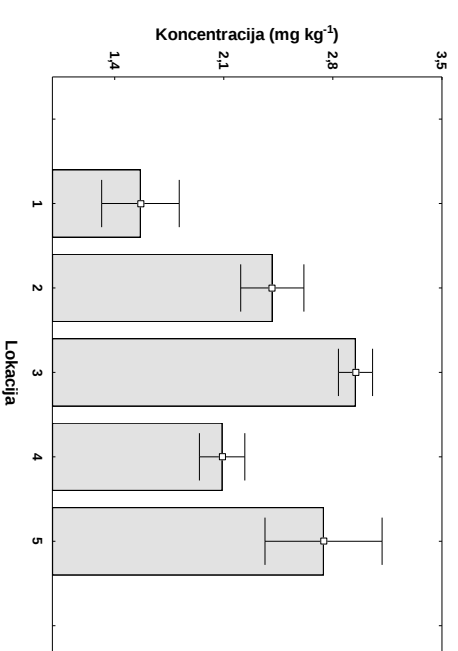
Slika 75. Raspodjela srednjih vrijednosti koncentracija (uz oznaku razine pouzdanosti od 95 %) Ba, Cu, Fe i Li u sedimentima vertikalnih profila u ovisnosti o području uzorkovanja (1 – rijeka Zrmanja, 2 – sedimenti profila N1, 3 – sedimenti profila N2, 4 – sedimenti profila K1, 5 – sediment Velebitskog kanala).



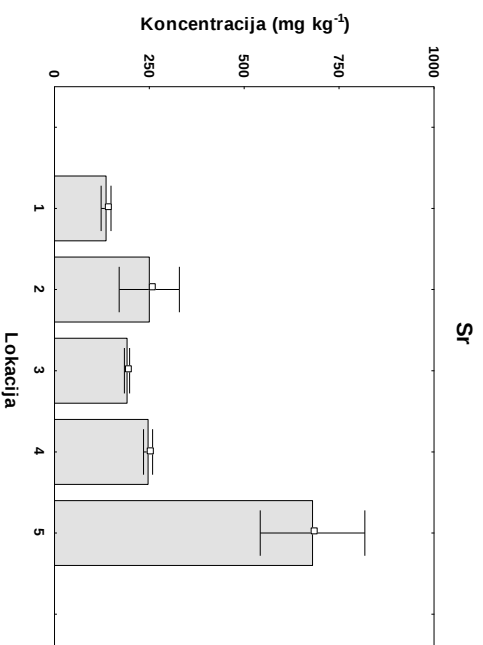
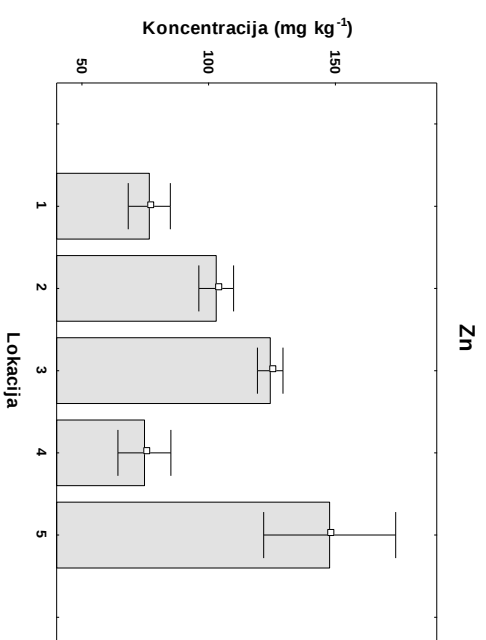
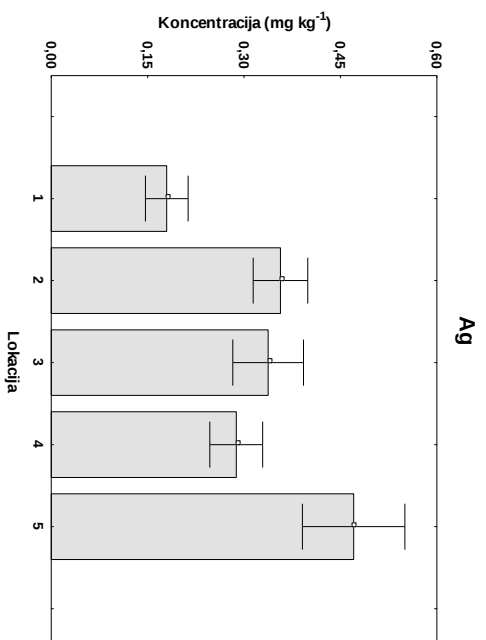
Sb



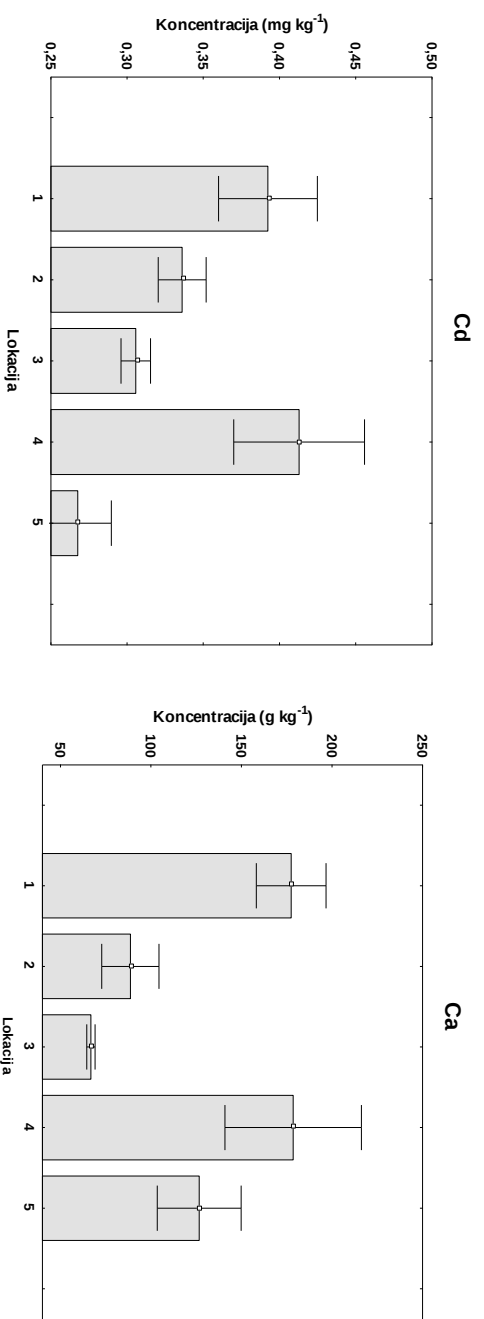
U



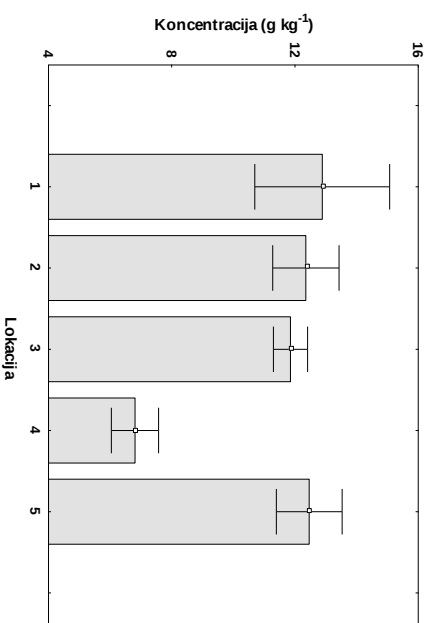
Slika 76. Raspodjela srednjih vrijednosti koncentracija (uz oznaku razine pouzdanosti od 95 %) Mn, Ni, Sb i U u sedimentima vertikalnih profila u ovisnosti o području uzorkovanja (1 – rijeka Zrmanja, 2 – sedimenti profila N1, 3 – sedimenti profila N2, 4 – sedimenti profila K1, 5 – sediment Velebitskog kanala).



Slika 77. Raspodjela srednjih vrijednosti koncentracija (uz oznaku razine pouzdanosti od 95 %) Ag, Zn i Sr u sedimentima vertikalnih profila u ovisnosti o području uzorkovanja (1 – rijeka Zrmanja, 2 – sedimenti profila N1, 3 – sedimenti profila N2, 4 – sediment profila K1, 5 – sediment Velebitskog kanala).



Mg



Slika 78. Raspodjela srednjih vrijednosti koncentracija (uz oznaku razine pouzdanosti od 95 %) Cd, Ca i Mg u sedimentima vertikalnih profila u ovisnosti o području uzorkovanja (1 – rijeka Zrmanja, 2 – sedimenti profila N1, 3 – sedimenti profila N2, 4 – sedimenti profila K1, 5 – sediment Velebitškog kanala).

Rasponi koncentracija elemenata rijetkih zemalja dobiveni za sedimente rijeke Zrmanje te Novigradskog i Karinskog mora u skladu su s literaturnim podacima za sedimente estuarija Cochin u Indiji (Deepulal i sur., 2012), sedimente zaljeva Biscay u Francuskoj (Chaillou i sur., 2006) i sedimente luke u Rijeci (Cukrov i sur., 2011) (Tablica 24). Izmjerene koncentracije manje su od literaturnih vrijednosti za estuarijske sedimente rijeke Odiel u Španjolskoj (López-González i sur., 2012) i sedimente zaljeva Chesapeake (Hannigan i sur., 2010) (Tablica 24), što je najvjerojatnije posljedica razlike u geološkoj podlozi drenažnog prostora. Vrijednosti koncentracija ERZ u sedimentima rijeke Zrmanje slične su onima koje navodi Mileusnić (2007) u svojoj doktorskoj disertaciji za netopive ostatke vapnenaca, dok su one u sedimentima Novigradskog mora nešto više.

Prosječne vrijednosti koncentracija ERZ u uzorcima tala niže su od vrijednosti koje navode Feng i suradnici (2010) te Yalcin i Ilhan (2008).

Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima boksitne zemlje usporedive su s podacima koje navode Calagari i suradnici (2010) za Binglar permo-trijaske boksitne. U usporedbi s krškim boksitima južnih Apenina (Boni i sur., 2012), boksitne zemlje novigradskog područja osiromašene su LERZ, odnosno elementima od La do Gd, dok je za elemente od Dy do Lu uočeno veće slaganje.

Tablica 24. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentima i tlima.

Elem ent	Sediment					Terra rossa		Boksit		
	estuarijski		morski							
	India ¹	Odiel (Španjolska) ²	Chesape ake Bay (SAD) ³	Biscay (Francuska) ⁴	Rijeka (Hrvatska) ⁵	Turska ⁶	Kina ⁷	Turska ⁸	Italija ⁹	Iran ¹⁰
Y	-	-	-	-	11,3	56,6	26,1- 76,5	227	51,5- 100	17,1- 52,0
La	14,0- 51,5	30,1	15,0-120	7,03- 27,7	10,7	86,0	69,7-385	207	102- 140	11,8- 64,2
Ce	27,7- 102	49,3	29,7-240	12,8- 56,5	23,1	184	170-510	264	231- 202	29,5- 120
Pr	2,77- 10,0	8,29	3,01- 26,4	1,74- 6,62	2,91	18,9	15,0-160	-	27,2- 20,1	5,20- 52,0
Nd	11,1- 20,0	33,3	11,0-101	6,53- 25,2	11,4	80,1	51,6-673	127	101- 126	14,1- 102
Sm	1,93- 6,01	7,70	1,87- 17,4	1,19- 4,02	2,49	14,0	9,24-225	-	17,7- 27,0	4,0- 22,5
Eu	0,54- 1,65	1,56	0,32- 2,00	0,25- 1,15	0,60	2,97	1,77- 42,1	-	3,59- 5,60	1,10- 6,00
Gd	1,37- 5,67	7,71	1,61- 14,2	1,06- 4,26	2,59	10,4	6,46-109	-	14,5- 10,0	4,40- 20,0
Tb	0,19- 0,00	1,12	0,23- 2,01	0,13- 0,50	0,38	1,89	0,98- 17,0	-	2,05- 2,26	0,53- 2,62
Dy	1,01- 4,02	6,28	1,05- 10,5	0,64- 2,04	2,00	11,0	5,47- 70,4	-	10,8- 10,0	3,65- 12,5
Ho	0,21- 1,02	1,33	0,20- 1,06	0,12- 0,61	0,38	2,09	1,08- 0,07	-	1,87- 2,00	0,74- 2,22
Er	0,53- 2,02	3,48	0,65- 5,02	0,38- 1,70	0,97	6,03	3,20- 22,0	-	5,31- 10,0	1,99- 6,05
Tm	0,08- 0,20	0,54	0,09- 0,02	0,05- 0,20	0,11	0,918	0,521- 4,61	-	0,83- 1,51	0,29- 0,66
Yb	0,5- 2,24	3,66	0,72- 5,25	0,33- 1,57	0,71	5,91	3,47- 24,6	-	5,43- 0,02	1,63- 4,02
Lu	0,08- 0,26	0,56	0,10-0,96	0,04- 0,22	-	0,885	0,549- 4,02	-	0,84- 1,40	0,25- 0,77
Sc	-	-	-	-	5,41	-	-	-	-	-

* Ovo istraživanje, ¹ Deepulal i sur. (2012), ² López-González i sur. (2012), ³ Hannigan i sur. (2010), ⁴ Chaillou i sur. (2006), ⁵ Cukrov i sur. (2011), ⁶ Yalcin i Ilhan (2008), ⁷ Feng (2010), ⁸ Aydoğan i Moazzen (2012), ⁹ Boni i sur. (2012), ¹⁰ Calagari i sur. (2010).

Razlike u sastavu sedimenata pojedinih područja istražene su primjenom statističkih metoda. Grupa elemenata rijetkih zemalja opisana je sumom koncentracija (ΣERZ).

Uspoređeni su sedimenti svrstani u 5 grupa u ovisnosti o području uzorkovanja. Prvu grupu uzoraka čine sedimenti rijeke Zrmanje, drugu sedimenti Novigradskog mora duž profila N1, dok treću grupu čine uzorci duž profila N2. Četvrtu i petu grupu čine redom sedimenti Karinskog mora i Velebitskog kanala.

Prethodno analizi proveden je Shapiro-Wilksov test normaliteta. Testiranjem normaliteta vidljivo je odstupanje od normalne distribucije ($p < 0,05$) za sve elemente, uz iznimku U i Zn, zbog čega je primijenjena neparametrijska statistika. Značajnost razlika ($p < 0,05$) između pojedinih grupa sedimenata određena je neparametrijskim Kruskal-Wallisovim testom za analizu varijance (ANOVA). Navedenim testom pokazano je da postoji statistički značajna razlika ($p < 0,05$) između 5 skupina uzoraka, za sve analizirane elemente ($p < 0,001$ za sve elemente). Za daljnji uvid u strukturu podataka, uspoređena su međusobno pojedinačna područja primjenom Mann-Whitneyevog testa. Dobiveni rezultati analize prikazani su u Tablici 25. Sedimenti rijeke Zrmanje statistički se značajno ($p < 0,05$) razlikuju od sedimenata profila N1 po sadržaju gotovo svih elemenata, uz iznimku Cd i Mg.

Usporedimo li sedimente Novigradskog mora duž profila N1 i N2 proizlazi da se sastav navedenih sedimenata statistički značajno ($p < 0,05$) razlikuje za većinu elemenata uz iznimku Ag, Ba, Be, Pb i Zn. Sedimenti profila N2 i K1 statistički se značajno razlikuju za sve elemente, dok se sedimenti profila N1 i K1 statistički ne razlikuju samo po sadržaju Cd, Cr, Li, Mn, Ni, Sb, Sc, Tl, U i V. Usporedbom sedimenata profila N2 i sedimenata Velebitskog kanala proizlazi da se navedeni sedimenti statistički značajno ($p < 0,05$) razlikuju po sadržaju većine elemenata uz iznimku Co, Cu, Mg, Mn, Sc, Sn i U.

Velika varijabilnost sedimenata, s obzirom na udio mjerenih elemenata, pojedinih dijelova Novigradskog estuarija ukazuje na raznolikost faktora, odnosno procesa koji utječu na njihov sastav. Daljnjim analizama pokušat će se odrediti faktori koji utječu na sastav sedimenata Novigradskog akvatorija.

Tablica 25. Rezultati Mann-Whitneyevog testa na različitim grupama sedimenata (Z – sedimenti rijeke Zrmanje; K1, N1, N2 - profili).

	Z vs. N1	N1 vs. N2	N2 vs. K1	N1 vs. K1	N2 vs. JM
Ag	0,000	0,895	0,024	0,282	0,092
Al	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002
As	0,000	0,000	0,000	0,016	0,048
Ba	0,000	0,778	0,000	0,000	0,001
Be	0,000	0,176	0,000	0,007	0,022
Bi	0,000	0,000	0,000	0,022	0,003
Ca	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Cd	0,189	0,000	0,000	0,052	0,003
Co	0,000	0,000	0,000	0,008	0,178
Cr	0,000	0,000	0,000	0,599	0,000
Cs	0,000	0,000	0,000	0,008	0,002
Cu	0,000	0,000	0,000	0,022	0,293
Fe	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001
K	0,001	0,013	0,000	0,007	0,016
Li	0,000	0,001	0,000	0,058	0,007
Mg	0,294	0,000	0,000	0,000	0,084
Mn	0,000	0,009	0,004	0,195	0,303
Mo	0,000	0,000	0,021	0,006	0,006
Na	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Ni	0,000	0,000	0,000	0,826	0,001
Pb	0,000	0,080	0,000	0,000	0,002
Rb	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001
ΣERZ	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Sb	0,000	0,000	0,000	0,266	0,005
Sc	0,000	0,000	0,000	0,143	0,147
Sn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,239
Sr	0,047	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Tl	0,000	0,000	0,000	0,124	0,001
U	0,000	0,000	0,000	0,139	0,584
V	0,000	0,000	0,000	0,241	0,002
Zn	0,000	0,283	0,000	0,000	0,001

6.5.4. Elementi rijetkih zemalja u sedimentima i tlima

Raspodjela ERZ u estuarijskim sedimentima uvjetovana je ne samo podrijetlom, već i fizičkim i kemijskim procesima koji se odvijaju unutar samog ušća. Upravo stoga je uz uzorke raspodjele ERZ ispitana i primijenjivost nekolicine parametara u svrhu određivanja njihovog porijekla u sedimentu te mehanizama raspodjele.

Uzorci raspodjele ERZ u sedimentima Novigradskog i Karinskog mora, karakteristični su za uzorke raspodjele ERZ u sedimentima estuarija koje navode López-González i sur. (2012). Međutim, uzorci raspodjele u sedimentima rijeke Zrmanje ne nalikuju uzorcima raspodjele navedenim u literaturi za riječne sedimente (López-González i sur., 2012), već su sličniji raspodjeli koju navodi Feng (2010) za tlo *terra rossa*. Ukoliko ih usporedimo s uzorcima izvorišnih stijena primjećujemo da uzorci recentnih sedimenata odražavaju uzorak okolnih stijena uz frakcionaciju LERZ u odnosu na TERZ uslijed intenzivnijeg uklanjanja lakih ERZ iz otopine sutaloženjem s česticama koloida. Udaljavanjem od ušća rijeke Zrmanje i od obale prema sredini bazena uslijed miješanja slane i slatke vode intenzitet frakcionacije sve je veći. Možemo zaključiti da je prostorna raspodjela ERZ u recentnim sedimentima istraživanog područja pod dominantnim utjecajem fizikalno-kemijskih procesa koji reguliraju donos otopljene i partikulatne faze rijekama te koagulaciju donešenog koloidnog materijala duž gradijenta saliniteta.

Parametri ΣERZ , $\Sigma LERZ$ i $\Sigma TERZ$ olakšavaju bolje razlikovanje pojedinih dijelova sustava s obzirom na sadržaj ERZ. Na temelju vrijednosti navedenih parametara moguće je jasno razlučiti uzorke boksitne zemlje i boksita u blizini tvornice Jadral od preostalih uzoraka.

Većina škriljaca i sedimenata sadrži više koncentracije LERZ u odnosu na TERZ (Haskini sur., 1966) stoga ne iznenađuje prevladavajuća prisutnost lakših elemenata rijetkih zemalja u odnosu na teške ($\Sigma LERZ/\Sigma TERZ > 1$) u svim uzorcima.

Indeksi frakcionacije $\Sigma LERZ/\Sigma TERZ$, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N i La_N/Gd_N odražavaju kombinirani utjecaj geološke podloge i postojeće hidrogeološke uvjete u promatranom sustavu. Pri tome treba naglasiti da parametar La_N/Yb_N omogućuje najbolju rezoluciju u razlikovanju uzoraka od preostalih navedenih parametara. Vrijednosti parametara ΣERZ , $\Sigma LERZ$ i $\Sigma TERZ$ te indeksi frakcionacije La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N i La_N/Gd_N za analizirane sedimente rezultat su kombiniranog utjecaja geološke podloge, procesa miješanja slatke i slane vode te hidrogeoloških karakteristika bazena.

Pozitivna Ce/Ce* anomalija uočena je jedino u uzorcima izvorišnih stijena. Većinu uzoraka sedimenata karakterizira blaga negativna cerijeva anomalija i izostanak europijeve

anomalije, ukazujući na oksidativne do blago reduktivne uvjete na području istraživane akvatorija.

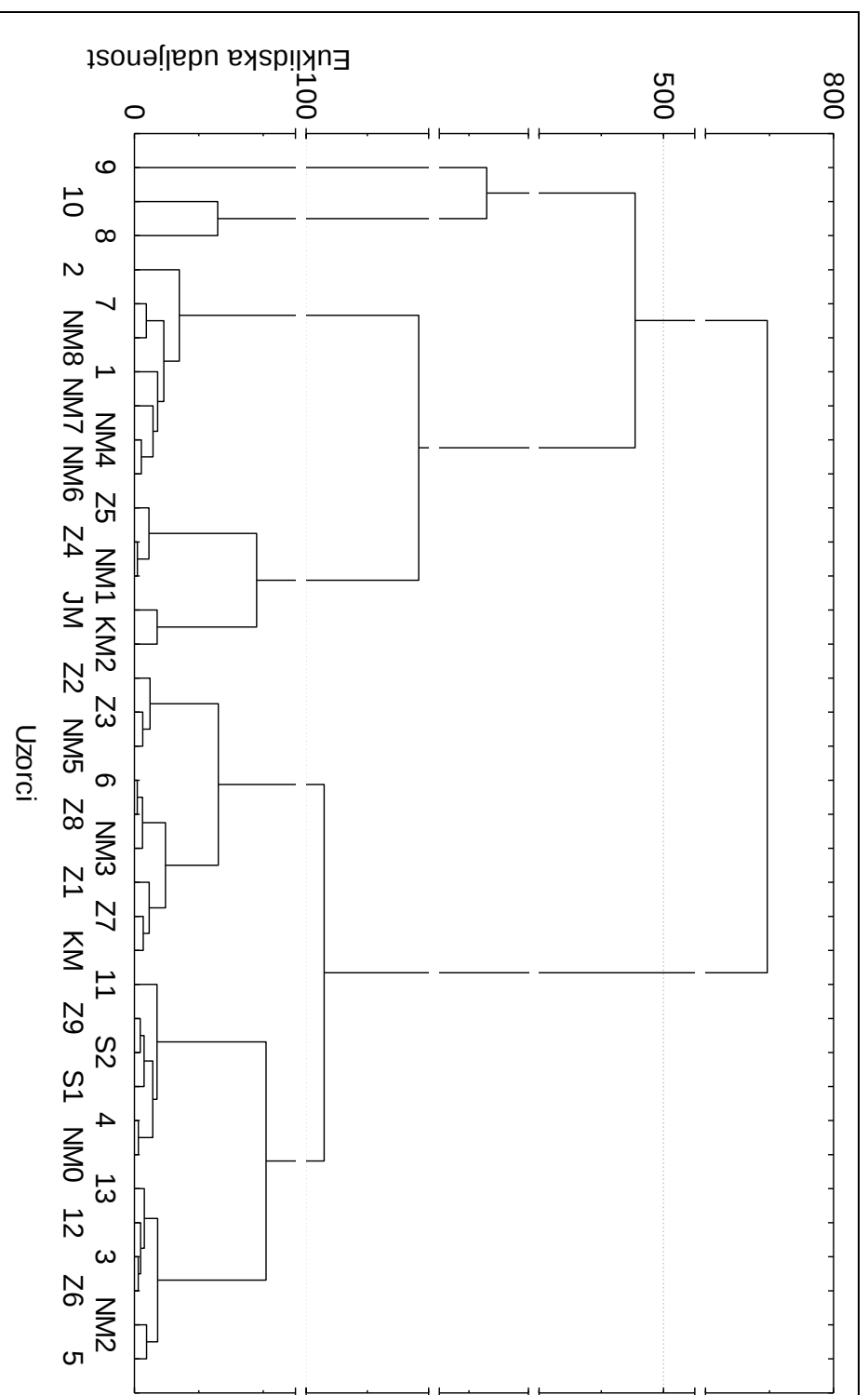
Rezultati analiza ukazuju na značajnu varijabilnost u sadržaju glavnih elemenata i elemenata u tragovima, uključujući pritom i elemente rijetkih zemalja, između izvorišnih stijena i tala okolnog područja i recentnih sedimenata Novigradskog akvatorija. Grupiranje uzoraka svih uzorkovanih lokacija promatralo se s obzirom na udio elemenata rijetkih zemalja.

Uzorci boksitne zemlje i boksita obogaćeni su ERZ u odnosu na uzorke tala *terra rossa* i lapora, dok su vrijednosti koncentracija ERZ u izvorišnim stijenama veće 2 do 10 puta u usporedbi s koncentracijama u recentnim sedimentima.

Na temelju raspodjele Σ ERZ možemo razlikovati četiri skupine uzoraka:

- 1) uzorci boksitne zemlje uzeti u blizini tvornice Jadral (Σ ERZ 333-596 mg kg⁻¹)
- 2) uzorci *terra rosa*, boksitne zemlje i sedimenata dubljih dijelova bazena Novigradskog akvatorija (Σ ERZ 143-186 mg kg⁻¹)
- 3) sedimenti rijeke Zrmanje i područja ušća (Σ ERZ 30-110 mg kg⁻¹)
- 4) sedra, lator i obalni sedimenti (Σ ERZ 21,7-29,6 mg kg⁻¹)

Za kategorizaciju uzoraka s obzirom na njihove sličnosti odnosno različitosti prema sadržaju elemenata rijetkih zemalja primijenjena je klaster analiza. Kao statistička tehnika za utvrđivanje relativno homogenih grupa, klaster analiza grupira objekte u kategorije iako pripadnost objekata prethodno nije poznata, kao ni konačan broj grupa. Na slici 79 prikazani su rezultati klaster analize za grupu elemenata rijetkih zemalja s obzirom na lokaciju uzorkovanja. Uzorci su grupirani u 3 grupe uzoraka određene sadržajem ERZ. U prvoj grupi nalaze se uzorci boksitne zemlje i boksita (8, 9 i 10) u blizini tvornice Jadral. U drugoj grupi razlikujemo dvije podgrupe, pri čemu uzorci sedimenata duž profila N2 i okolna tla čine prvu podgrupu, a uzorci Z4 i Z5 te NM1, JM i KM2 drugu podgrupu. Treću grupu čine sedimenti rijeke Zrmanje i Novigradskog mora duž profila N1 te okolne stijene i tla. Rezultati klaster analize izdvajaju sedimente rijeke Zrmanje na lokacijama Z4 i Z5 od ostalih riječnih sedimenata grupirajući ih zajedno sa dubljevodnim sedimentima estuarija, koji sadrže više koncentracije ERZ kao posljedicu povećanog udjela glinovite komponente. Razlozi navedenom bit će diskutirani kasnije.



Slika 79. Rezultati klaster analize površinskih uzoraka istraživanog područja s obzirom na sadržaj elemenata rijetkih zemalja.

6.5.5. Procjena opterećenja sedimenata anorganskim zagadivačima

Uz izraženu prostornu varijabilnost sadržaja elemenata u sedimentima opažena je i varijabilnost granulometrijskog sastava, kako prostorna, tako i s dubinom jezgre, naročito u sedimentima rijeke Zrmanje. Kako bi se objasnile izmjerene koncentracije primijenjene su metode normalizacije.

Normalizacija se temelji na ideji da se sadržaj metala u sedimentima mijenja sukladno promjeni sadržaja elementa litogene komponente (Al, Fe, Li ili Ti) ukoliko nije antropogenog porijekla. S obzirom da boksiti i boksitna zemlja sadrže visoke koncentracije Al, Fe i Ti, elemenata koji se najčešće koriste za normalizaciju, u ovom istraživanju korišten je litij kao referentni element. Osim što je dio mineralne rešetke brojnih filosilikata i prisutan u relativno visokim koncentracijama u sedimentima, također odražava i varijabilnost s obzirom na veličinu zrna matrice u kojoj je prisutan (Cheevaporn i San Diego-McGlone, 1997). Nadalje, njegova razina u sedimentima najčešće nije pod antropogenim utjecajem.

U svrhu procjene opterećenosti recentnih sedimenata istraživanog područja elementima u tragovima antropogenog porijekla, uključujući i elemente grupe rijetkih zemalja, izračunati su faktori obogaćenja u odnosu na koncentracije izmjerene u uzorku lapora (uzorak 4) prema sljedećoj jednadžbi:

$$EF_x = \frac{C(x)/C(Li)_{\text{uzorak}}}{C(x)/C(Li)_{\text{referentni_uzorak}}}$$

EF_x – faktor obogaćenja elementa X

C – koncentracija elementa

Lapora predstavlja ishodišnu stijenu za koju se pretpostavlja da je jedan od glavnih izvora terigenog materijala u Karinskom i Novigradskom moru i ujedno materijal na čiji sastav nije utjecao antropogeni donos.

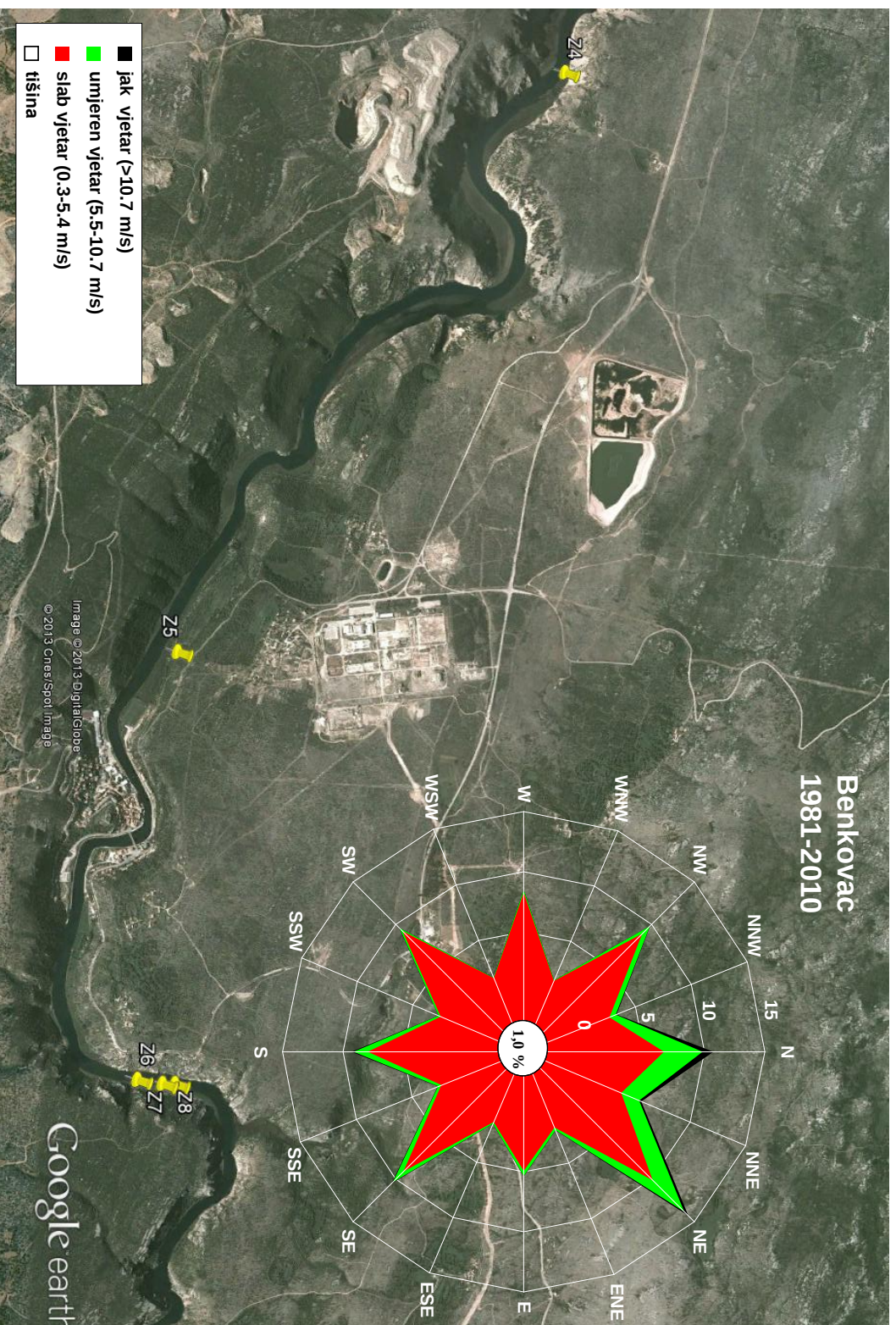
Vrijednosti $EF < 2$ smatraju se geokemijskim pozadinskim šumom i neće biti razmatrane u raspravi.

Faktori obogaćenja izračunati u odnosu na uzorak lapora ukazuju na obogaćenje ($EF > 2$) cijele grupe elemenata rijetkih zemalja u sedimentima rijeke Zrmanje, na lokacijama Z3 i Z4. Na lokaciji Z4 opaženo je također i obogaćenje cinkom. Treba naglasiti da, uz iznimku cinka na spomenutoj lokaciji (Z4), niti jedan od tipično antropogenih elemenata (Cd,

Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) ne pokazuje obogaćenje u promatranim sedimentima Novigradskog akvatorija.

U sedimentima rijeke Zrmanje, faktori obogaćenja ERZ u sedimentu Z4 nešto su viši u usporedbi s vrijednostima u sedimentu Z3. Najviši faktori obogaćenja u sedimentu Z3 zabilježeni su u dnu jezgre (12-14 cm) i padaju do poduzorka 2-4 cm, gdje je $EF < 2$. Površinski uzorci jezgre Z3 ne pokazuju obogaćenje elementima rijetkih zemlja. Sediment na lokaciji Z4 predstavlja kompozitni uzorak površinskog sedimenta do dubine od 10 cm i dobiveni faktor obogaćenja predstavlja srednju vrijednosti za prvih 10 cm sedimenta. Uzevši to u obzir možemo zaključiti da je lokacija Z4 bliža izvoru koji uvjetuje obogaćenje sedimenata elementima grupe rijetkih zemalja od lokacije Z3. Treba naglasiti da na idućoj uzvodnoj lokaciji (Z5) nije opaženo obogaćenje ERZ. Ruža vjetrova navedenog područja ukazuje na dominantan vjetar iz smjera sjeveroistoka, a po učestalosti slijedi sjevernjak. Uzevši u obzir hidrološke i meteorološke uvjete (Slika 80) na promatranom području, nameće se zaključak da izvor obogaćenja ERZ dolazi s područja bivše tvornice glinice Jadral. Iako lokacija Z4 nije najbliža lokaciji tvornici glinice Jadral, zabilježeno obogaćenje ERZ u sedimentima posljedica je upravo meteoroloških prilika. Vrijednosti faktora obogaćenja ERZ na lokaciji Z3 govore u prilog smanjenju utjecaja kroz vrijeme.

Na temelju izračunatih faktora obogaćenja možemo zaključiti da su sedimenti Novigradskog akvatorija zasad neopterećeni elementima antropogenog porijekla uz iznimku područja bliže okolice bivše tvornice glinice Jadral.



Slika 80. Područje tvornice glinice Jadral s naznačenom ružom vjetrova za Benkovac u razdoblju 1981.-2010.

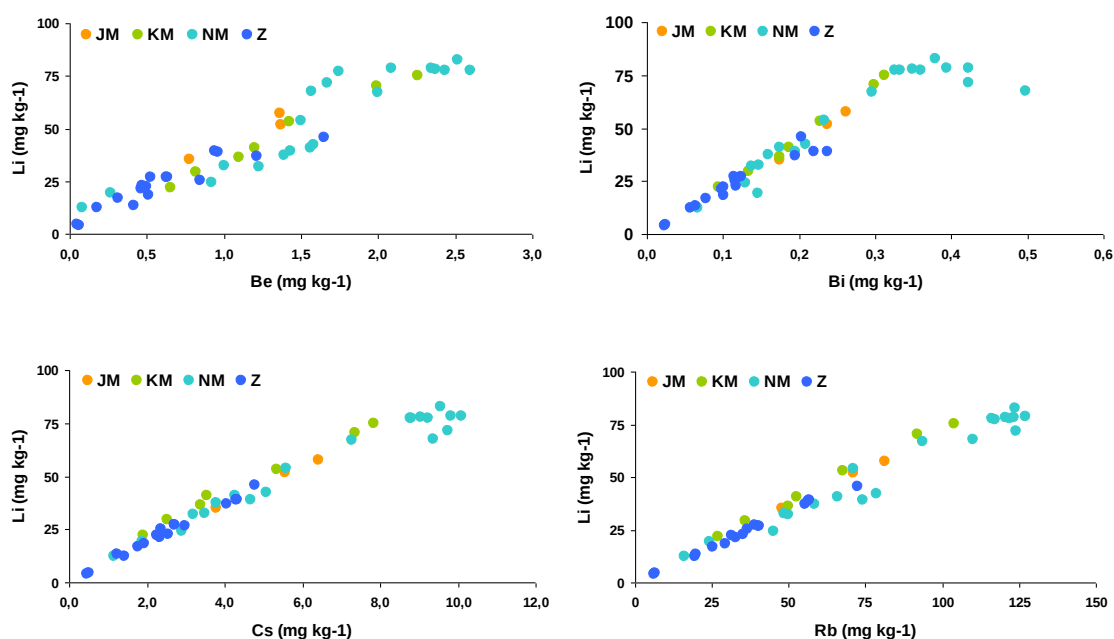
6.5.6. Porijeklo sedimenata šireg područja Novigradskog mora

Literaturni podaci o sedimentaciji u estuarijima govore da upravo u području estuarija dolazi do intenzivne sedimentacije suspendiranog materijala donešenog rijekama. Dio suspendiranih čestica donesenih rijekom dovoljno je malih dimenzija da ostane u suspenziji i nakon pada energije riječnog toka ulaskom rijeke u morski bazen. Elementi u tragovima prisutni u otopljenom obliku i vezani za koloide stoga se zanemarivo talože u riječnom dijelu toka, dok u području estuarija bilježimo znatno povišenje njihovih koncentracija u sedimentima uslijed koagulacije koloidnog materijala (Sholkovitz, 1995). Na području rijeke Zrmanje klin slane vode dopire sve do iza Obrovca i obuhvaća i najuzvodniju točku uzorkovanja (Z9). U skladu s navedenim, opaženo je nizvodno povećanje sadržaja elemenata u tragovima u sedimentima, od lokacije Z9 prema Z1, iako manjeg intenziteta nego na samom području Novigradskog mora. Nadalje, povećanje sadržaja elemenata u tragovima u sedimentima duž profila K1, N1 i N2 najvjerojatnije je posljedica koagulacije koloidnog materijala uz gradijent saliniteta utjecanjem Zrmanje u Novigradsko more, odnosno Karišnice u Karinskog more te povećanje udjela sitnozrnatog materijala promjenom batimetrije, od plićih prema dubljim dijelovima bazena.

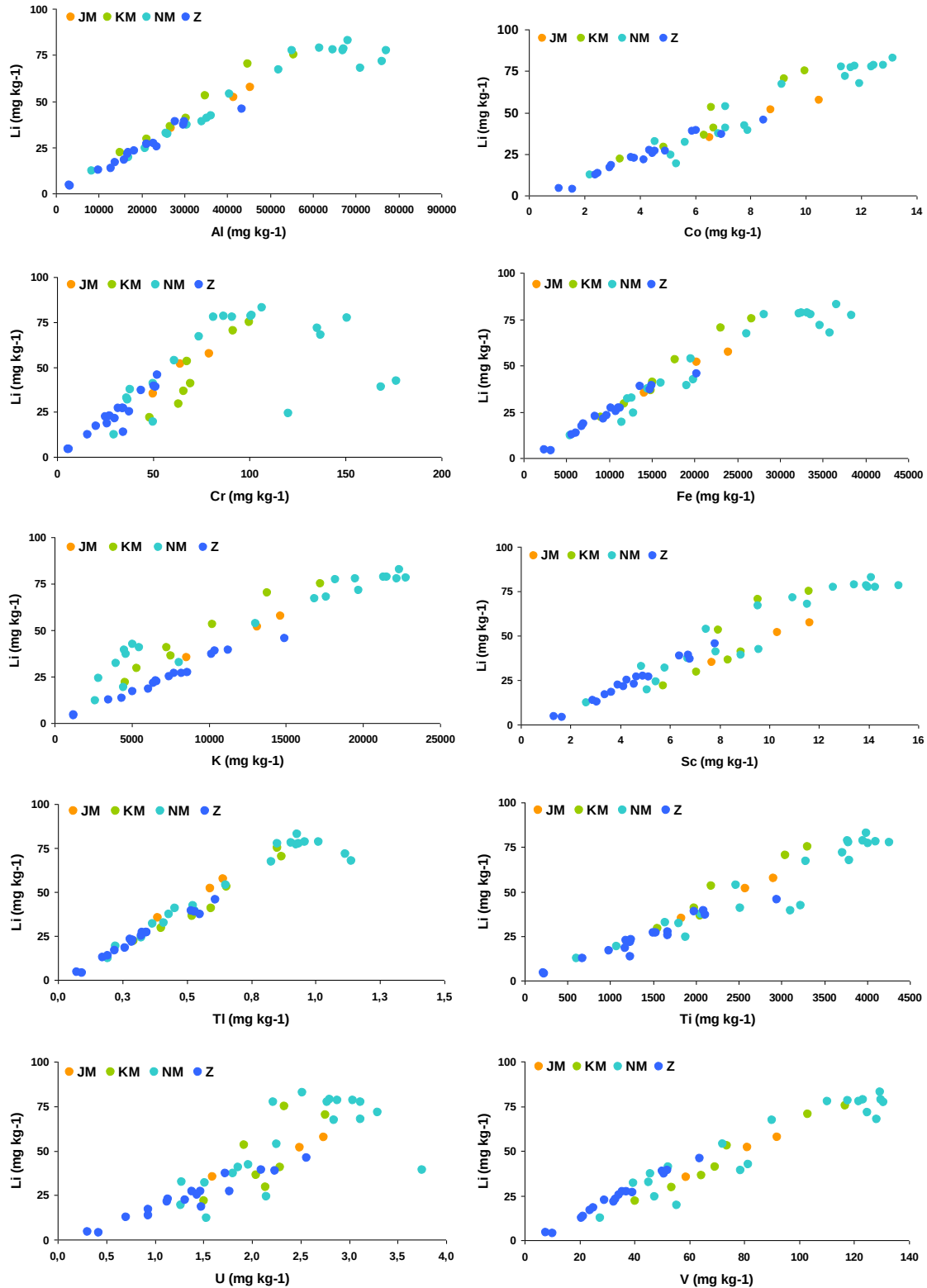
Međutim, najveće koncentracije elemenata u sedimentima rijeke Zrmanje zabilježene su na lokacijama Z4 i Z5 koje su najbliže tvornici glinice Jadral, dok su one najmanje zabilježene upravo na lokaciji najudaljenijoj od navedene tvornice (Z9). Od lokacije Z9 nizvodno prema Z5 i Z4 u sedimentima je zabilježen porast koncentracija, dok od lokacije Z4 prema lokaciji Z1 koncentracije elemenata u sedimentima bilježe ponovni pad. Geološka podloga na području od Z9 prema Z1 ne mijenja se značajno. Dobiveni rezultati indiciraju da postoji dodatni izvor elemenata na području rijeke Zrmanje, u blizini lokacija Z4 i Z5. Razlozi povećanja koncentracija na spomenutim lokacijama diskutirat će se u nastavku.

Kako bi se utvrdili faktori koji utječu na sastav sedimenata i ujedno uvjetuju njihove različitosti, najprije su promatrane koncentracije elemenata u ovisnosti o sadržaju litija. Na slikama 81-85 prikazane su raspodjele koncentracija mjerenih elemenata u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata. Radi bolje preglednosti nisu prikazani svi poduzorci sedimentnih jezgri već samo površinski, srednji i najdonji sloj jezgre. Iz priloženih slika vidljivo je da su koncentracije Al, Be, Bi, Co, Cs, Fe, K, Rb, Sc, Ti, Tl i V (Slika 81 i 82) linearno ovisne o koncentraciji litija, odnosno porastom koncentracija litija u sedimentu rastu i koncentracije navedenih elemenata. Koncentracije As, Ba, Cr, Cu, Sb, Mn, Ni i U (Slika 83) također pokazuju porast povišenjem koncentracija litija, iako njihov odnos nije strogo linearan.

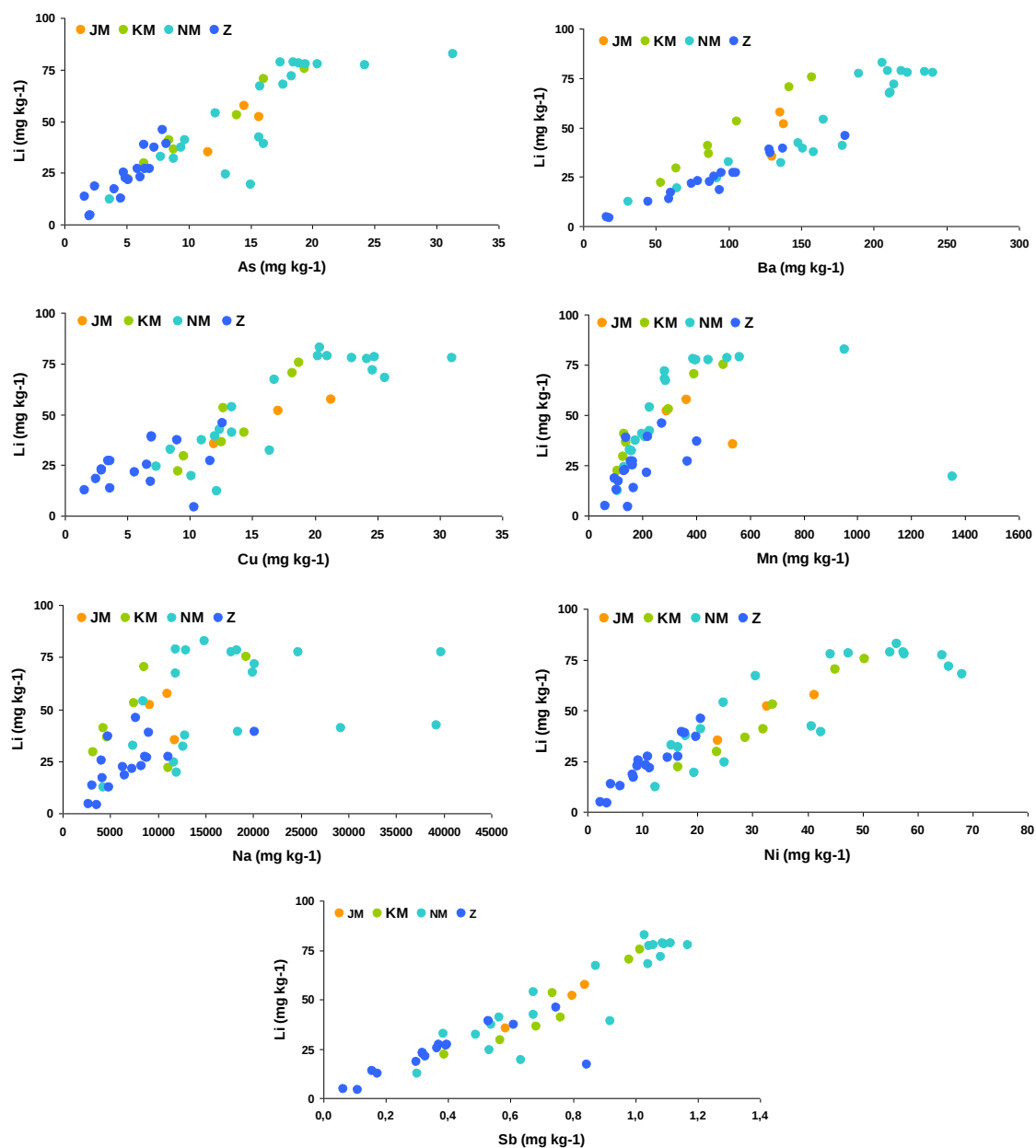
Aluminij, Li, K, Rb, Sc i Ti tipični su elementi koji grade kristalnu rešetku glina. Linearna ovisnost Al, Be, Bi, Co, Cs, Fe, K, Rb, Sc, Ti, Tl i V s litijem stoga upućuje na njihovu povezanost s mineralima glina, odnosno litogenom komponentom sedimenta. Za sedimente Novigradskog mora opaženo je najveće raspršenje koncentracija od pravca regresije za većinu navedenih elemenata, što govori u prilog postojanju i drugih mineralnih faza nosilaca spomenutih elemenata u sedimentima. Isto vrijedi i za elemente As, Ba, Cr, Cu, Sb, Mn, Ni i U.



Slika 81. Raspodjele koncentracija Be, Bi, Cs i Rb u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata.



Slika 82. Raspodjele koncentracija Al, Co, Cr, Fe, K, Sc, Ti, U i V u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata.

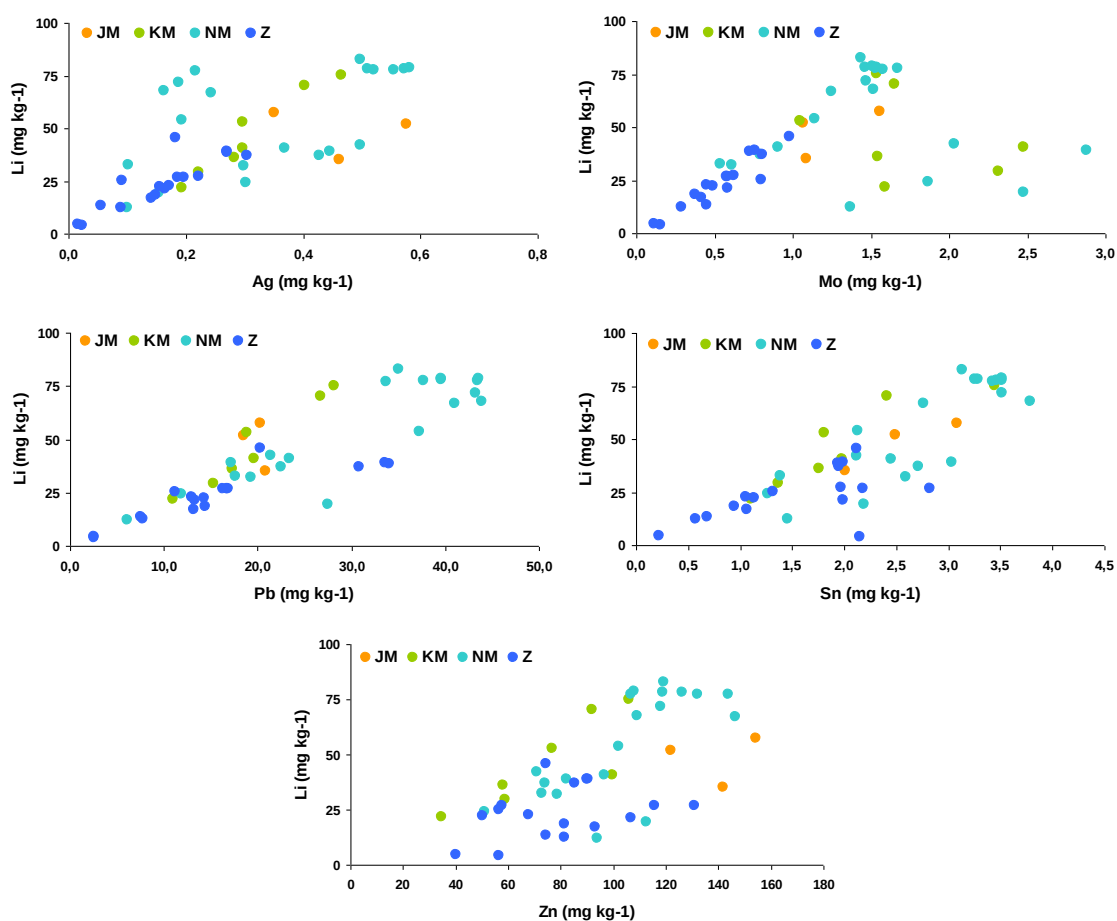


Slika 83. Raspodjele koncentracija As, Ba, Cu, Mn, Na, Ni i Sb u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata.

Za elemente Ag, Ca, Cd, Mo, Mg, Na, Pb, Sn, Sr i Zn (Slike 84 i 85) nije ustanovljena linearna ovisnost koncentracija navedenih elemenata i litija u sedimentu, što upućuje na njihovu povezanost uz druge komponente sedimenta.

Molibden je element čije su koncentracije u sedimentima dijelom kontrolirane sastavom i udjelom organske tvari u sedimentu, odnosno prevladavajućim reduktivno-oksidativnim uvjetima u sedimentu što objašnjava njegovu slabiju korelaciju s litijem na nekim lokacijama (Slika 84). Elementi Pb, Sn i Zn svrstavaju se u grupu toksičnih metala.

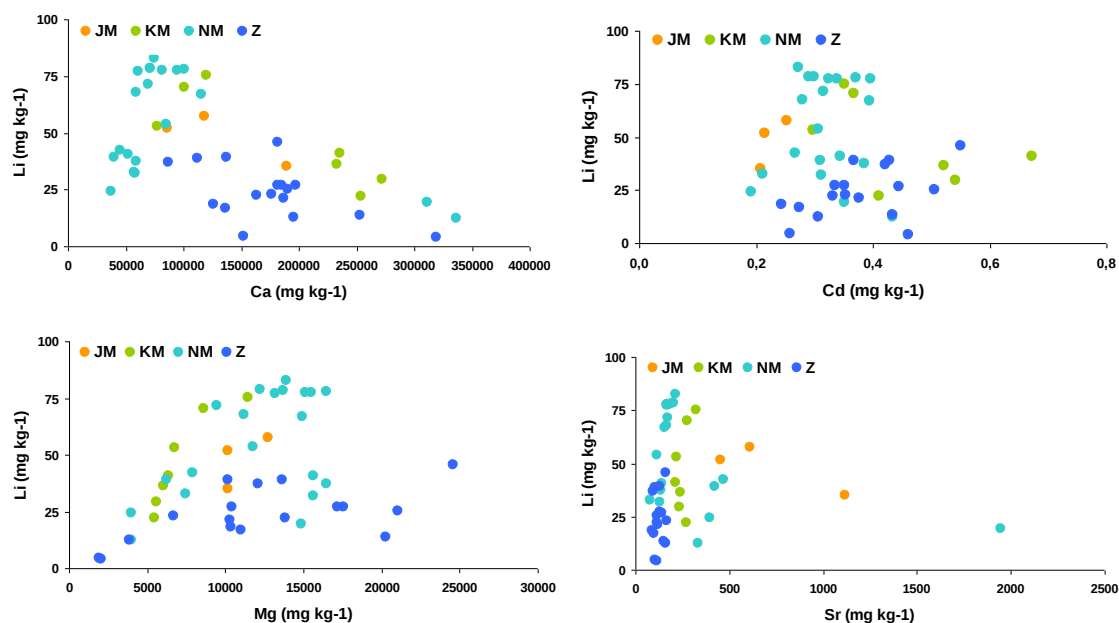
Izostanak linearne ovisnosti ovih elemenata s litijem može upućivati na njihov antropogeni doprinos u sedimentima.



Slika 84. Raspodjele koncentracija Ag, Mo, Pb, Sn i Zn u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata.

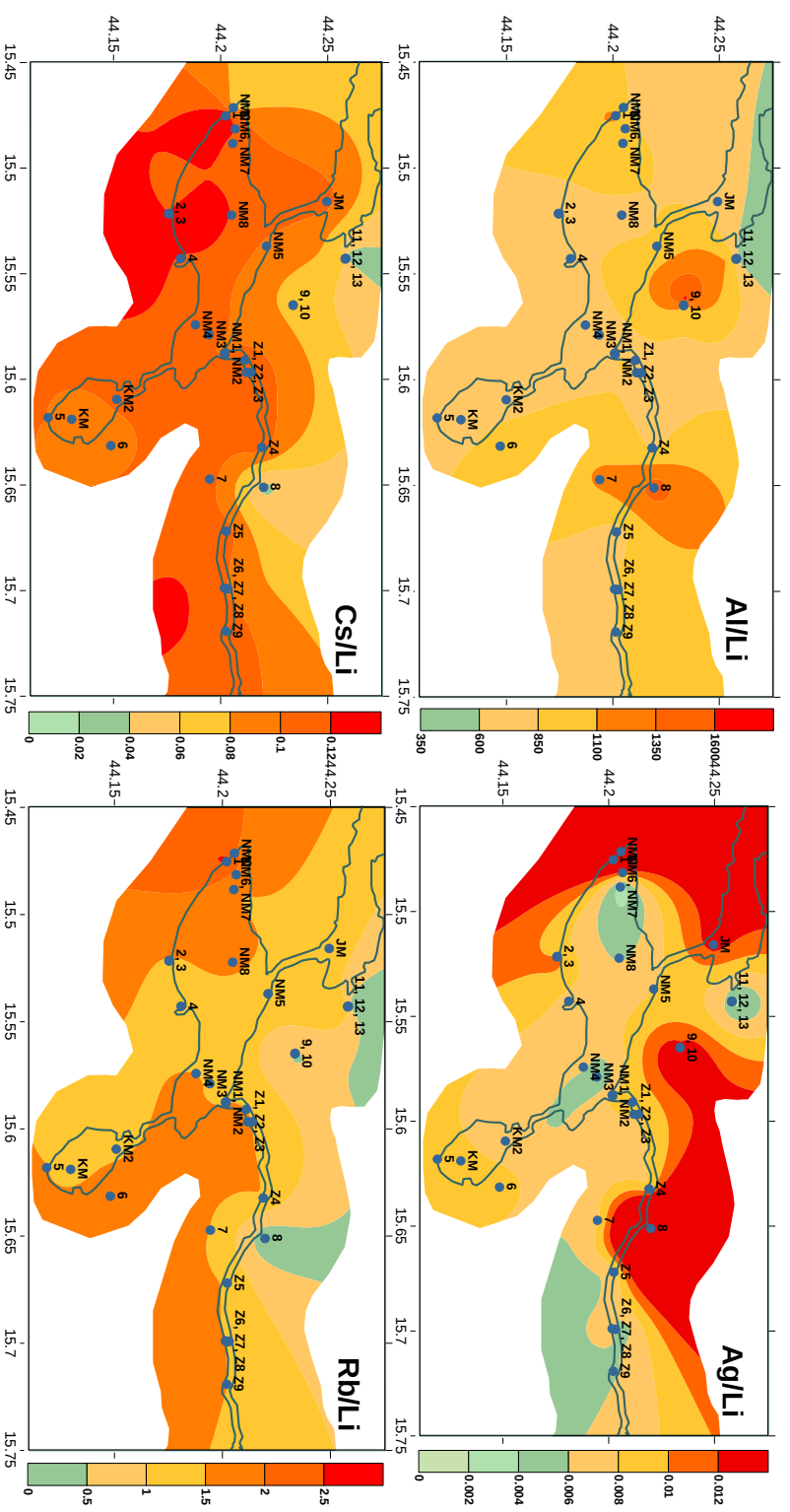
Kalcij je tipični biogeni element i ujedno jedini element koji pokazuje negativnu korelaciju s litijem što je i očekivano, s obzirom da povišenjem udjela karbonata u sedimentu opada udio terigene komponente. Magnezij i stroncij također su tipični biogeni elementi te slaba korelacija ovih elemenata s litijem ne iznenađuje.

Povišene koncentracije Cd i Zn u vodama Plitvičkih jezera Dautović i suradnici (2014) objašnjavaju porijeklom iz jurskih dolomita prirodno obogaćenih tim elementima. Slaba korelacija kadmija i cinka s litijem u sedimentima Novigradskog akvatorija stoga može biti posljedica njihovog djelomičnog porijekla iz jurskih dolomita iz zaleđa.

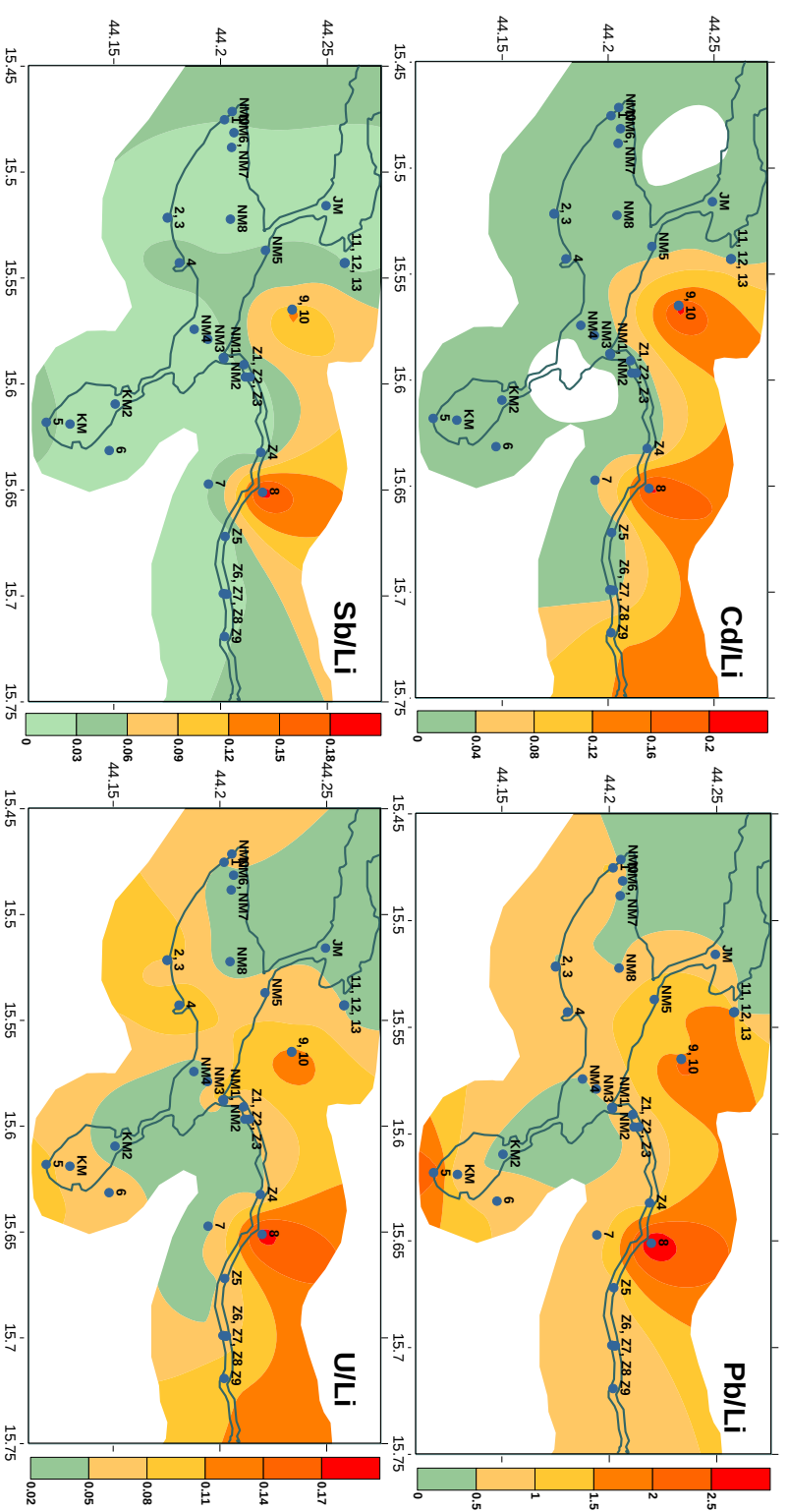


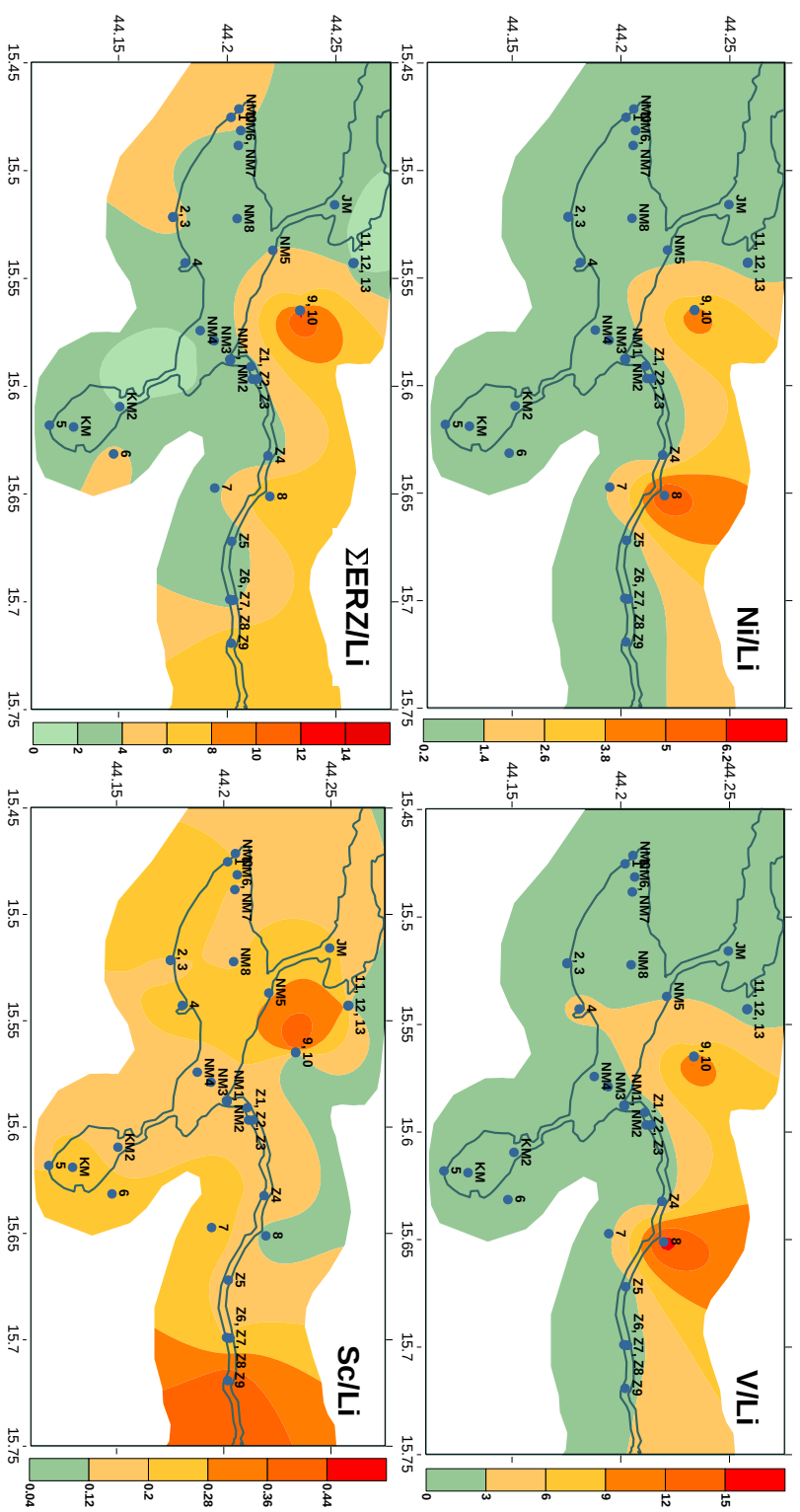
Slika 85. Raspodjele koncentracija Ca, Cd, Mg, Sr i Zn u ovisnosti o koncentraciji litija u uzorcima sedimenata.

Na slikama 86-93 navedene su mape normaliziranih koncentracija svih mjerenih elemenata u površinskim uzorcima istraživanog područja. Iz priloženih mapa vidljivo je da su najveće normalizirane koncentracije Al, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, Σ ERZ, Ti, U i V zabilježene u uzorcima boksitne zemlje. Pri tome su najveće normalizirane koncentracije As, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Mo i Ti zabilježene upravo na lokaciji 8 u blizini tvorice Jadrana. Za skandij i Σ ERZ najviše vrijednosti normaliziranih koncentracija nalazimo u uzorcima boksitne zemlje na lokacijama 9 i 10. Najveće normalizirane koncentracije Cs, K i Rb pronađene su u obalnim sedimentima i tlima područja na kojem nalazimo prominske naslage. Mangan i stroncij u najvećim su koncentracijama prisutni na području oko Maslenice. Raspodjela normaliziranih koncentracija za Cu, Sn, Tl i Zn pokazuje najveće vrijednosti u obalnim sedimentima rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora. Za kalcij i magnezij najveće normalizirane koncentracije zabilježene su u sedimentima rijeke Zrmanje.

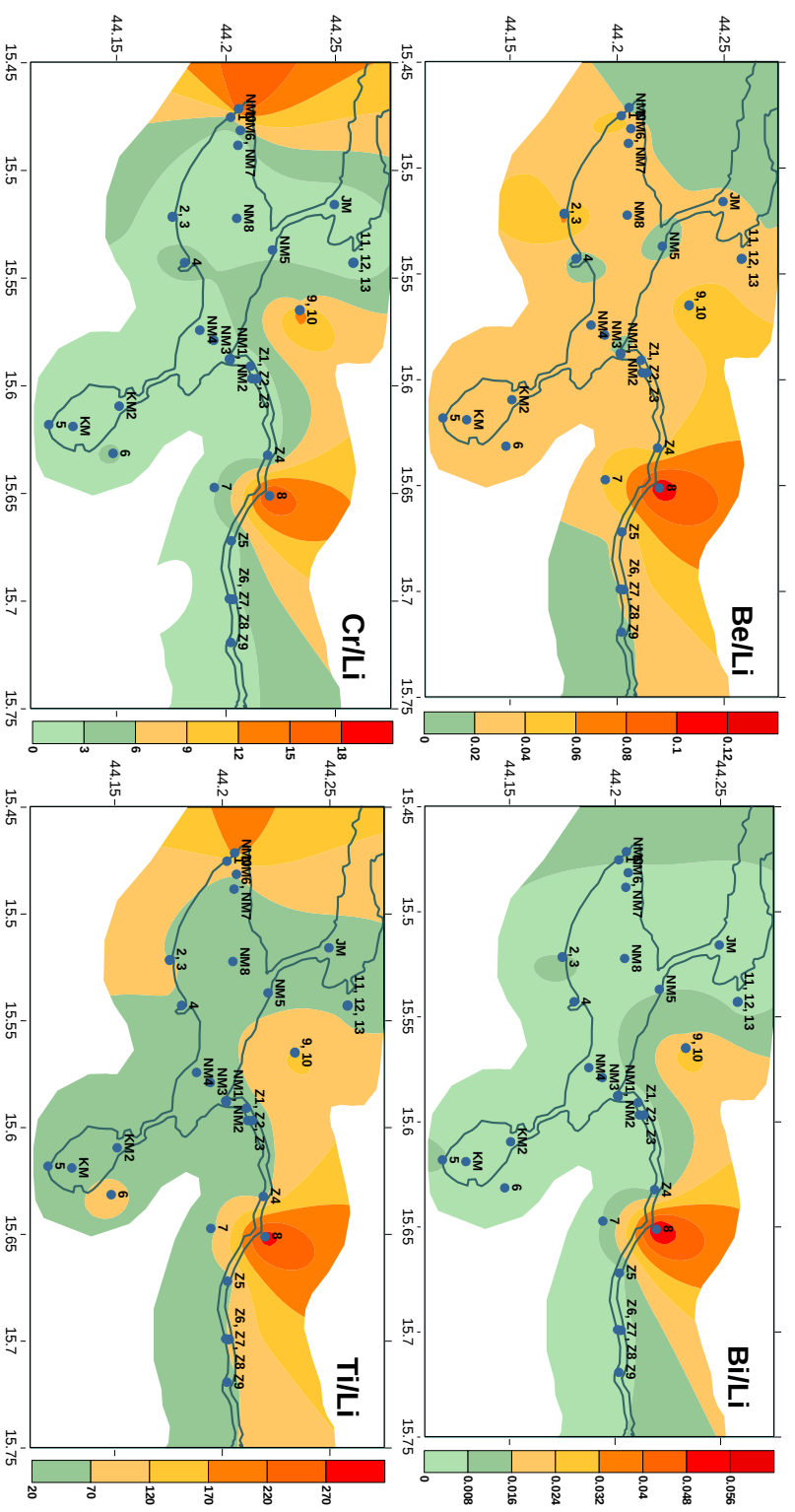


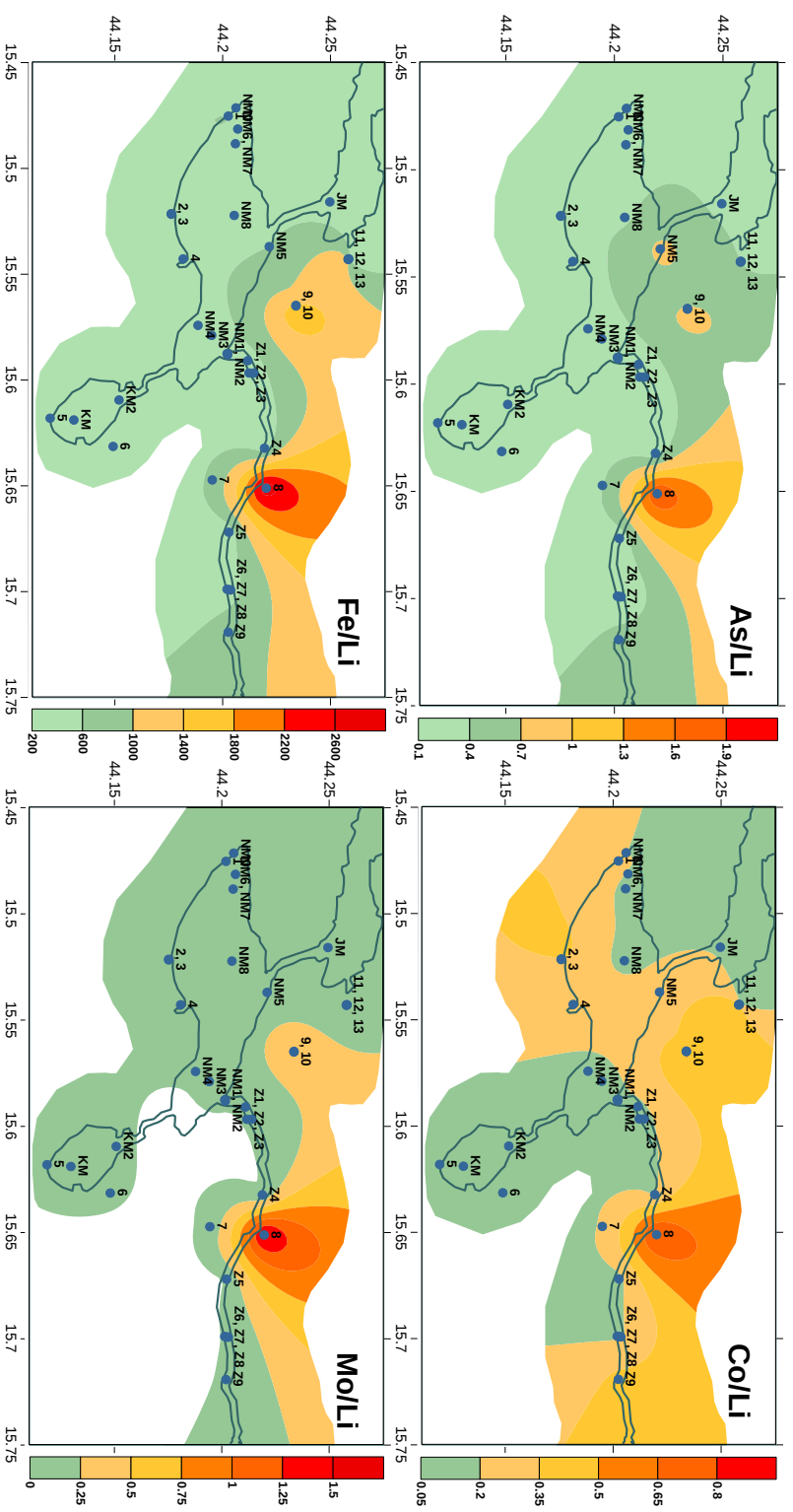
Slika 86. Mape normaliziranih koncentracija Al, Ag, Cs i Rb u uzorcima šireg područja Novigradskog mora.



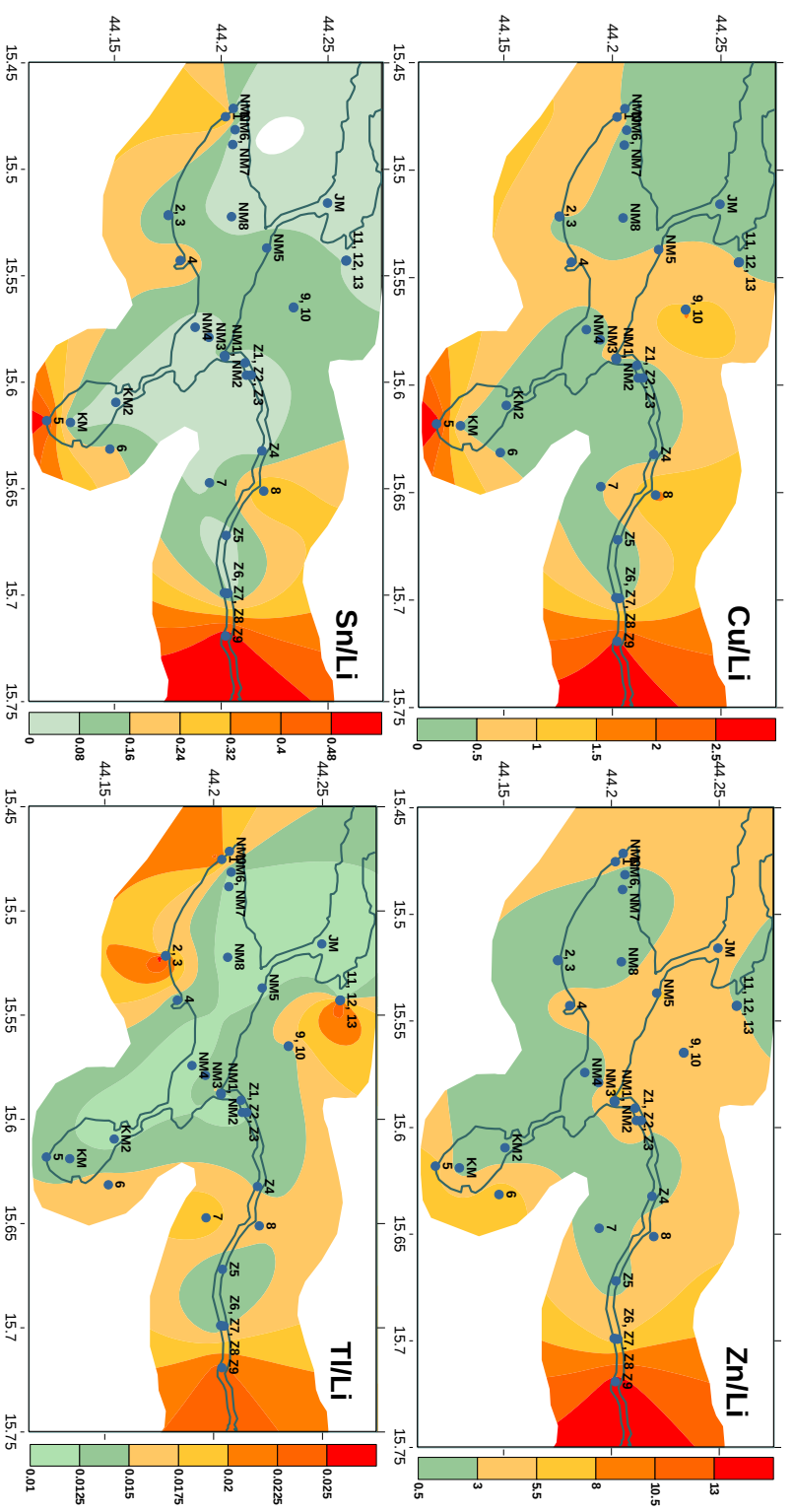


Slika 88. Mape normaliziranih koncentracija Ni, V, ΣERZ i Sc u uzorcima šireg područja Novigradskog mora.

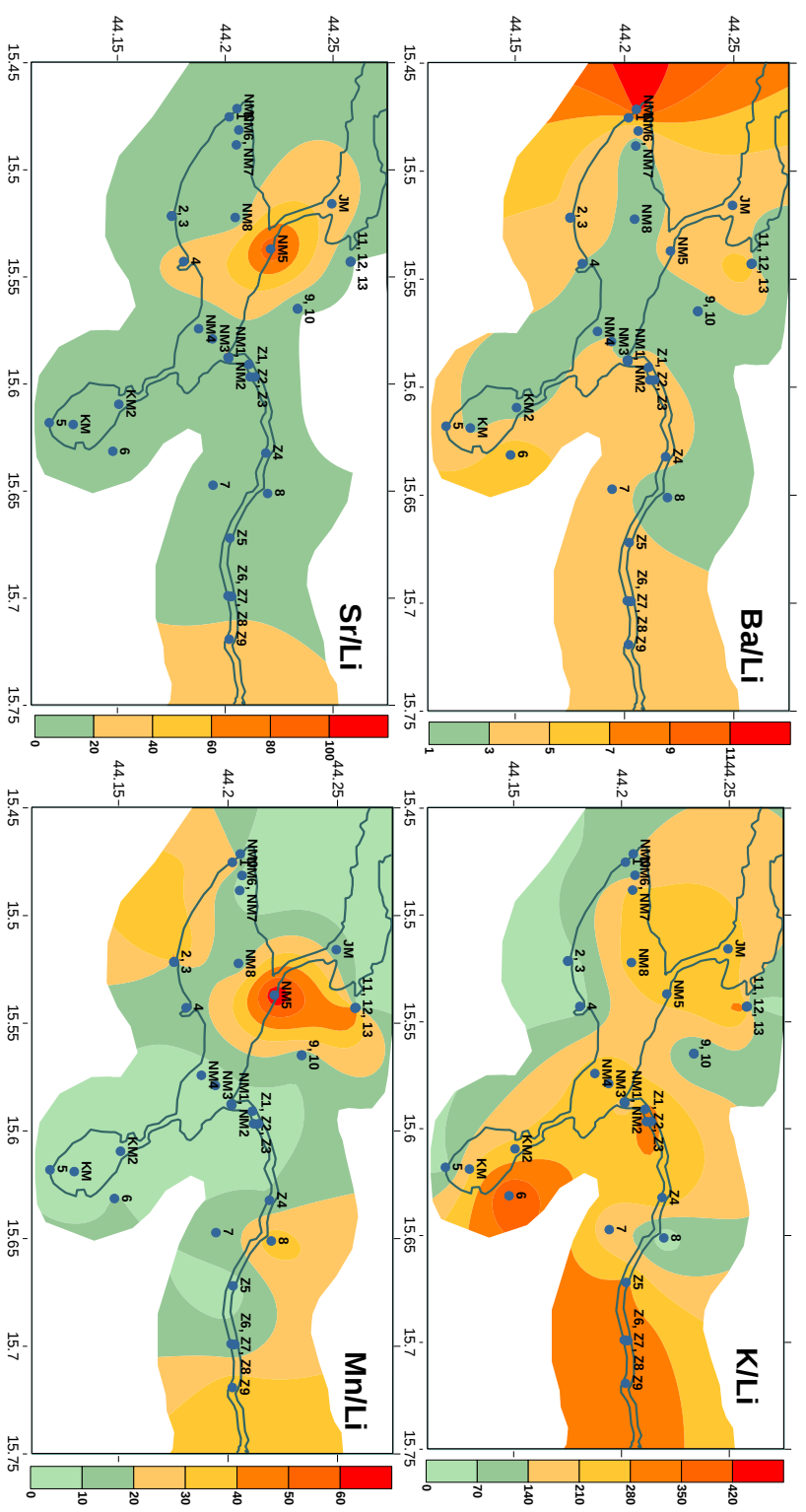




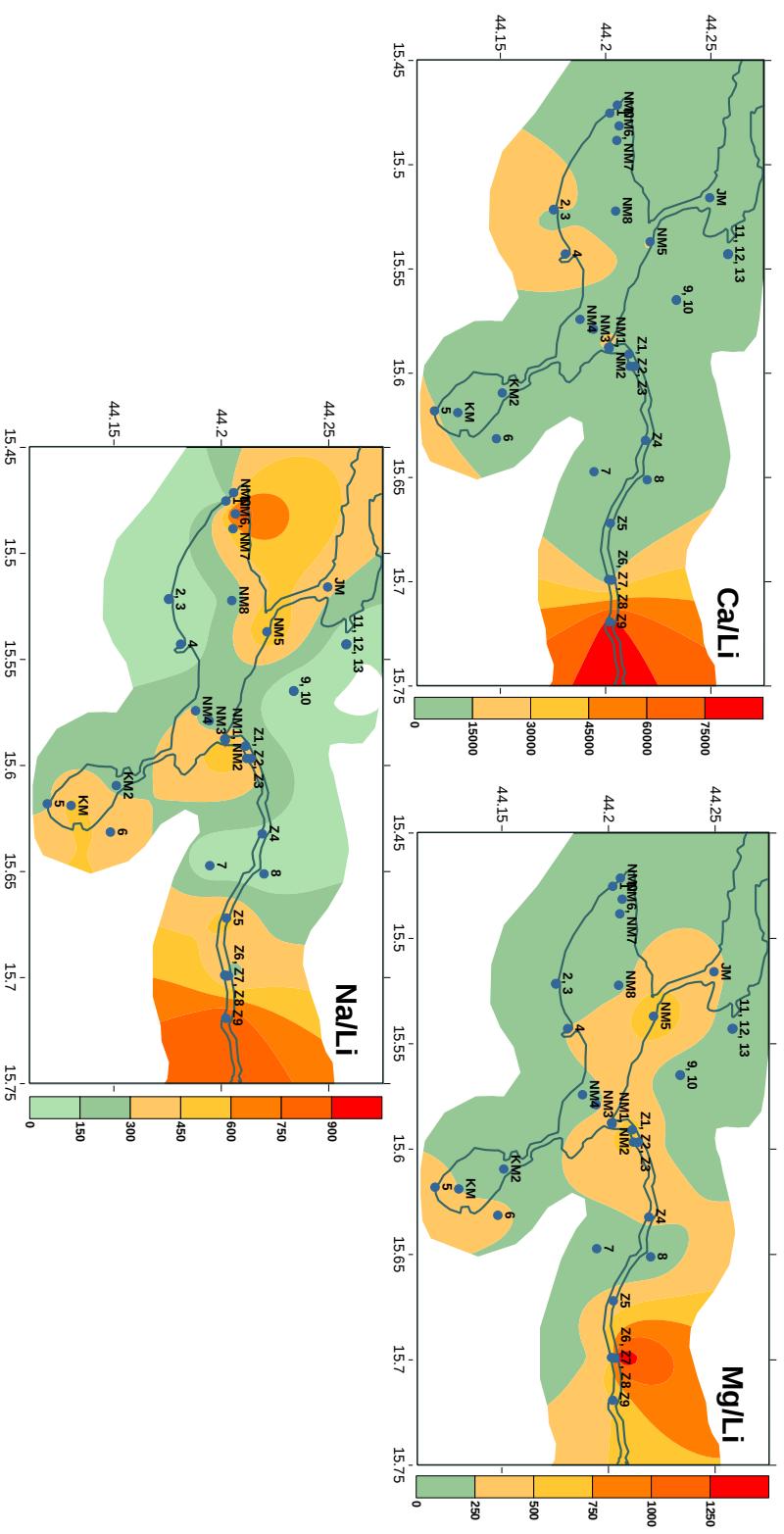
Slika 90. Mape normaliziranih koncentracija As, Co, Fe i Mo u uzorcima šireg područja Novigradskog mora.



Slika 91. Mape normaliziranih koncentracija Cu, Zn, Sn i Tl u uzorcima šireg područja Novigradskog mora.



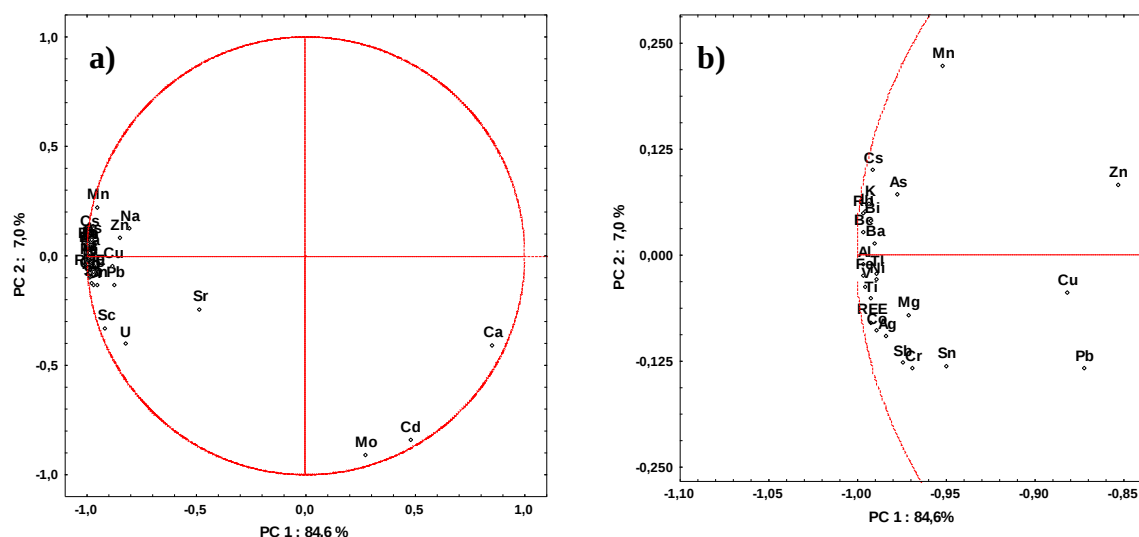
Slika 92. Mape normaliziranih koncentracija elemenata Ba, K, Sr i Mn u uzorcima šireg područja Novigradskog mora.



Slika 93. Mape normaliziranih koncentracija Ca, Mg i Na u uzorcima šireg područja Novigradskog mora

Čimbenici koji utječu na sadržaj glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentima istraženi su primjenom analize glavnih komponenta (PCA). Analiza glavnih komponenta je metoda koja kombinira uzorke i traži nekorelirane linearne transformacije zadržavajući maksimalnu varijancu bez unaprijed zadanog modela. Kod PCA prva glavna komponenta je linearna kombinacija s najvećom varijancom i upravo stoga je i najinformativnija. Svaka sljedeća komponenta opisuje sve manji sadržaj informacija u podacima.

Rezultati PCA analize za sedimente Karinskog mora navedeni su u Prilozima 62 i 63. Slika 94 prikazuje dijagram ovisnosti komponenti PC1 i PC2. Prve tri komponente objašnjavaju 95,2 % ukupne varijabilnosti 32 varijable. Prva komponenta opisuje 84,6 % varijance podataka, druga 7,0 %, dok treća opisuje 3,6 % varijance.

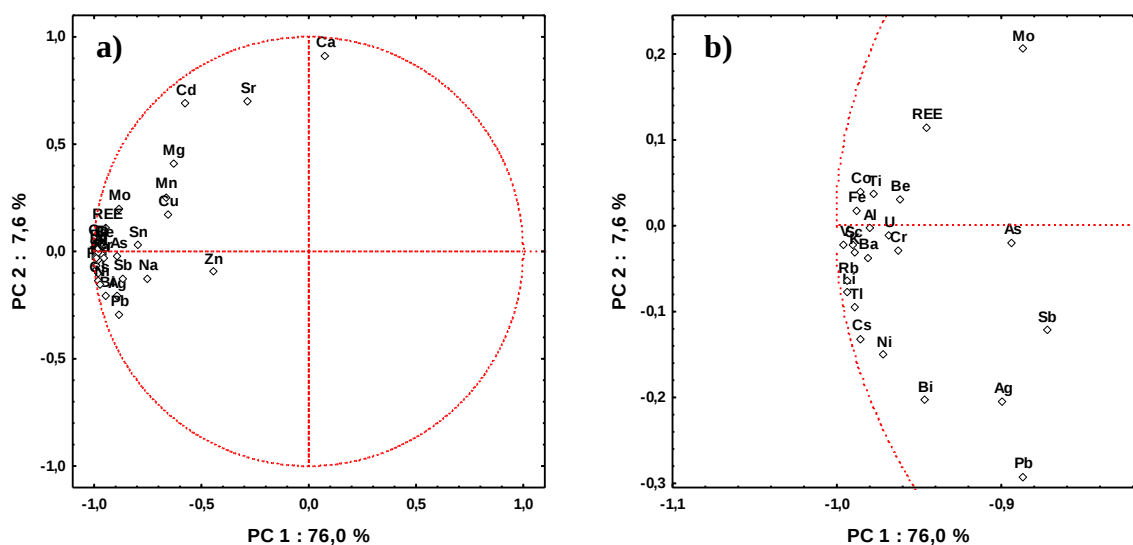


Slika 94. a) Dijagram ovisnosti PC1 i PC2 za sedimente Karinskog mora, b) detaljnije.

Visoke negativne vrijednosti PC1 karakteristične su za Ag, Al, As, Co, Cr, Cs, Ba, Be, Bi, Fe, Li, K, Mg, Mn, Ni, Rb, ΣERZ, Sb, Sn, Ti, Tl i V. S obzirom da su Al, Li, K, Rb i Ti glavni elementi skupine minerala glina, možemo zaključiti da je sadržaj elemenata vezanih uz prvu komponentu odražava geološku podlogu okolnog područja. Najveći utjecaj na PC2 imaju Cd i Mo, dok su visoke negativne vrijednosti PC3 opažene za Sr. U prirodnim vodenim sustavima kadmij i molibden su osjetljivi na redoks uvjete okoliša te njihovo izdvajanje od ostalih elemenata na dijagramu upućuje na istovjetne uvjete koji utječu na njihovu raspodjelu u sedimentu. Nadalje, zbog velikog udjela stroncija u karbonatima uvjetovanog zamjenama Sr

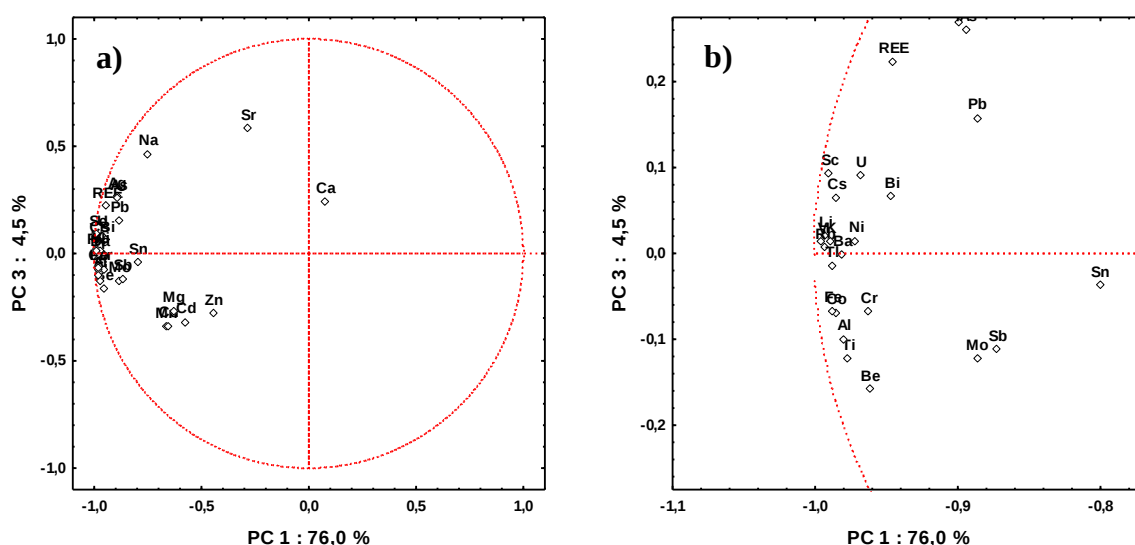
i Ca u kristalnoj rešetci, stroncij se smatra pokazateljem biogene komponente u sedimentima (Morse i Mackenzie, 1990). Temeljem navedenog slijedi da sadržaj sedimenata Karinskog mora, uz terigenu komponentu, određuju i reduktivno-oksidativni uvjeti (opisani sadržajem Cd i Mo u sedimentu) te biogena komponenta (opisana sadržajem stroncija).

Rezultati PCA analize za sedimente rijeke Zrmanje navedeni su u Prilozima 62 i 63. Slika 95 prikazuje dijagram ovisnosti komponenti PC1 i PC2. Prve četiri komponente objašnjavaju 91,2 % od ukupne varijabilnosti 34 varijable. Prva komponenta opisuje 76,0 % varijance podataka, druga 7,5 %, treća 4,5 %, dok četvrta opisuje 3,2 % varijabilnosti. Visoke negativne vrijednosti PC1 karakteristične su za Ag, Al, Co, Cr, Cs, Ba, Be, Bi, Fe, Li, K, Ni, Rb, ΣERZ, Ti, Tl, U i V. Analogno sedimentima Karinskog mora, sadržaj elemenata vezanih uz prvu komponentu odražava geološku podlogu drenažnog područja. Najveći pozitivan utjecaj na PC2 imaju Ca, Cd i Sr, što upućuje na njihovo zajedničko porijeklo. Kalcij, kao glavni element karbonata i njegov česti pratilac, stroncij, predstavnici su karbonatne komponente sedimenata.



Slika 95. a) Dijagrami ovisnosti PC1 i PC2 za sedimente rijeke Zrmanje, b) detaljnije.

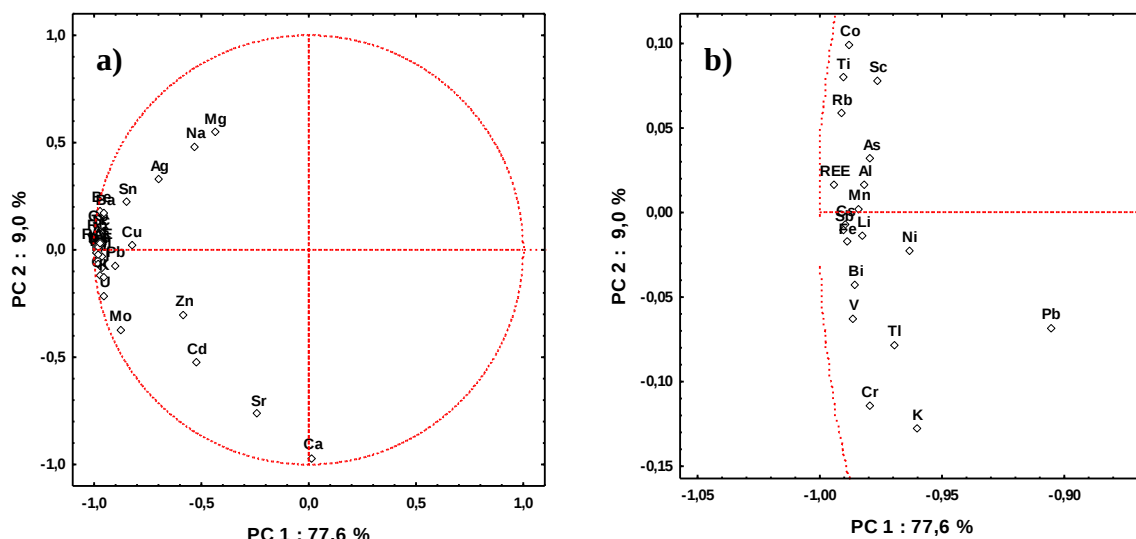
Pozitivne vrijednosti PC3 opažene za Sr i Na (Slika 96). Kako su koncentracije Na i Sr znatno više u moru nego u rijeci, komponenta PC3 upućuje na utjecaj miješanja morske i riječne vode na sadržaj elemenata u sedimentima. Negativne vrijednosti PC4 uočene su za Mg, a pozitivne za Cu i Zn. S obzirom da je magnezij predstavnik biogene komponente u sedimentima, a bakar i cink su elementi koji mogu imati antropogeno porijeklo, njihov odnos prema komponenti PC4 govori u prilog antropogenom utjecaju na sastav sedimenata. Temeljem navedenog slijedi da na sadržaj sedimenata rijeke Zrmanje utječe geološka podloga, biološka produkcija, utjecaj mora i antropogeni dopinos.



Slika 96. a) Dijagrami ovisnosti PC1 i PC3 za sedimente rijeke Zrmanje, b) detaljnije.

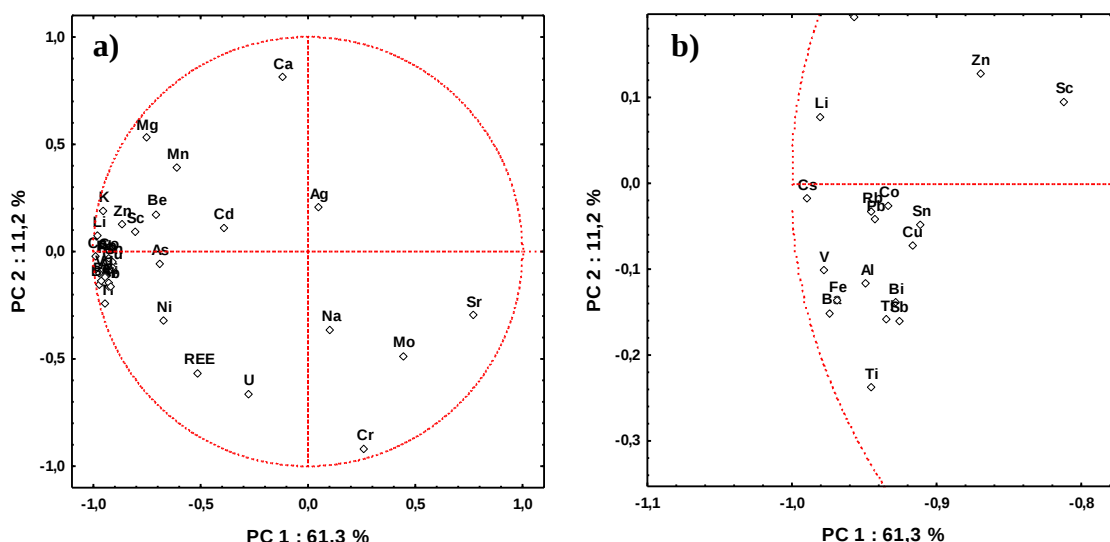
Rezultati PCA analize za sedimente Novigradskog mora duž profila N1 navedeni su u Prilozima 62 i 64. Slika 97 prikazuje dijagram ovisnosti komponenti PC1 i PC2. Prve četiri komponente objašnjavaju 95,4 % ukupne varijabilnosti 34 varijable. Prva komponenta opisuje 77,6 % varijance podataka, druga 9,0 %, treća 5,6 %, dok četvrta opisuje 3,2 % varijance. Visoke negativne vrijednosti PC1 karakteristične su za Al, As, Co, Cr, Cs, Ba, Be, Bi, Fe, Li, K, Mn, Ni, Rb, ΣERZ, Sb, Sc, Ti, Tl, U i V. Negativne vrijednosti PC2 imaju Ca, Cd i Sr, dok su pozitivne vrijednosti PC3 opažene za Sr i Na. Najveći utjecaj na PC4 imaju Cd i Mg. Kako je već prije navedeno, Cd i Mg mogu imati zajedničko porijeklo u jurskim dolomitima koje nalazimo na području oko izvora rijeke Zrmanje. Iz navedenog slijedi da sadržaj sedimenata

Novigradskog mora duž profila N1 određuje geološka podloga, miješanje morske i riječne vode (Sr i Na) te biogena produkcija (Ca, Cd, Sr).



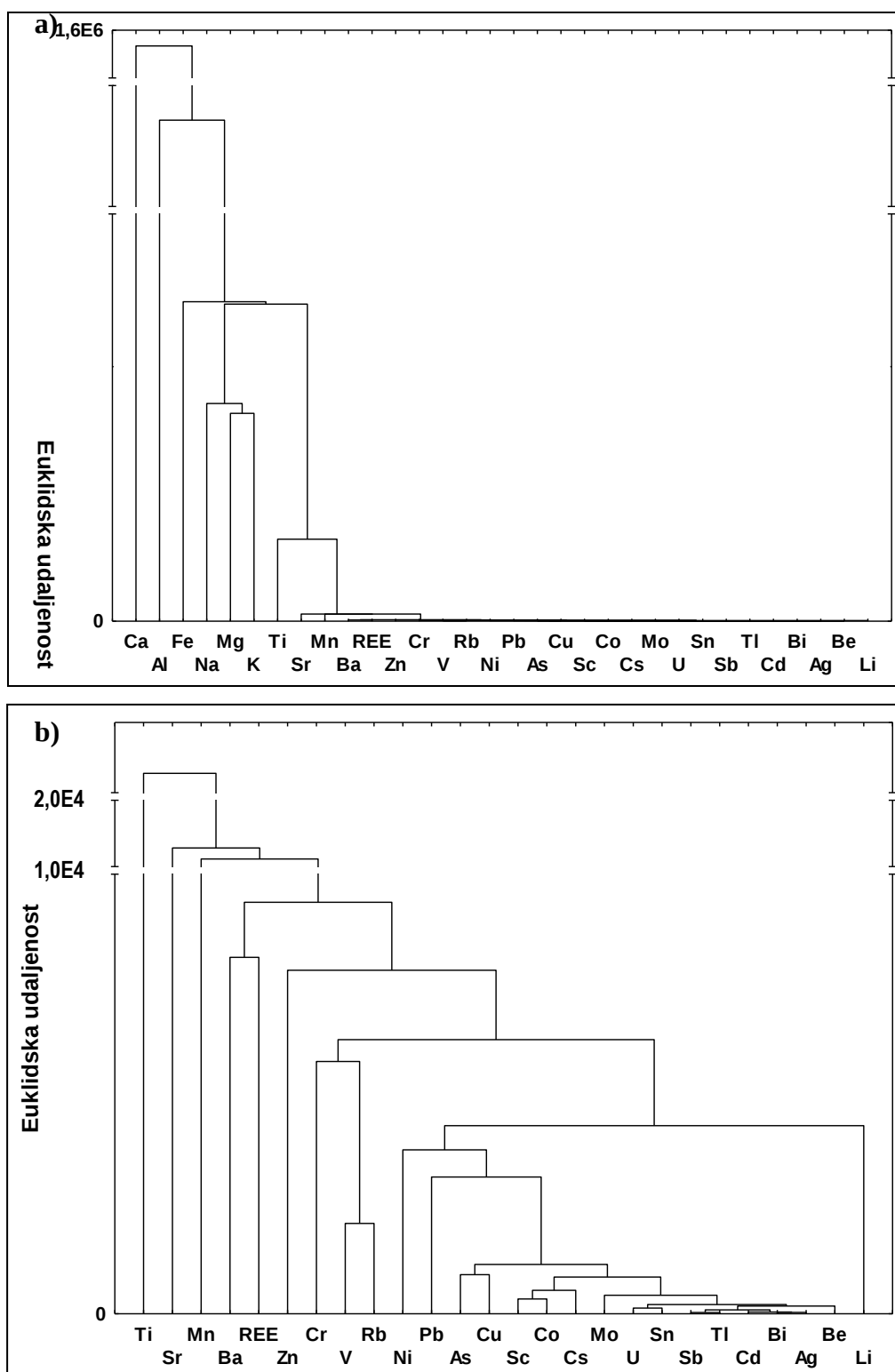
Slika 97. a) Dijagrami ovisnosti PC1 i PC2 za sedimente Novigradskog mora duž profila N1, b) detaljnije.

Rezultati PCA analize za sedimente Novigradskog mora duž profila N2 navedeni su u 15.1 i 15.3. Slika 98 prikazuje dijagram ovisnosti komponenti PC1 i PC2. Prve četiri komponente objašnjavaju 87,3 % od ukupne varijabilnosti 34 varijable. Prva komponenta opisuje 61,3 % varijance podataka, druga 11,2 %, treća 9,8 %, dok četvrta opisuje 4,9 % varijance. Visoke negativne vrijednosti PC1 karakteristične su za Al, Co, Cs, Cu, Ba, Bi, Fe, Li, K, Pb, Rb, Sb, Sn, Ti, Tl i V. Negativne vrijednosti PC2 imaju Cr i U, dok su pozitivne vrijednosti opažene za Ca. Najveći utjecaj na PC3 imaju Be, Ag i Mn, dok najveći utjecaj na PC4 imaju Mo i U. Molibden, krom i uran su redoks-senzitivni elementi ukazujući na važan utjecaj redoks potencijala okoline na sastav sedimenata. Iz navedenog slijedi da na sadržaj sedimenata Novigradskog mora duž profila N2 utječe litogeni materijal donešen iz Karinskog mora i rijekom Zrmanjom i reduktivno-oksidativni uvjeti.



Slika 98. a) Dijagrami ovisnosti PC1 i PC2 za sedimente Novigradskog mora duž profila N2, b) detaljnije.

U svrhu određivanja grupa elemenata, a time i njihovog porijekla, u svim uzorcima, uključivši pri tom i izvorišne stijene i tla, primijenjena je klaster analiza. Na slici 99 prikazani su rezultati klaster analize za sve uzorke sedimenata s obzirom na sadržaj glavnih elemenata i elemenata u tragovima. Elementi rijetkih zemalja predstavljeni su sumom (ΣERZ). Rezultati analize pokazuju grupiranje elemenata u dva najznačajnija klastera, pri čemu je prvi klaster predstavljen kalcijem a drugi klaster čine svi ostali mjereni elementi. Drugi klaster jasno odvaja Al od ostalih elemenata, koji se dalje mogu podijeliti u dva podklastera. Prvi podklaster čini Fe, a drugi K, Na i Mg te Ti i svi preostali elementi. Karbonati opisani kalcijem čine zasebnu komponentu uzoraka. Izdvajanje aluminija upućuje na njegovu prisutnost i u drugim mineralnim fazama (Al-oksidima i Al-hidroksidima), uz minerale glina, odražavajući utjecaj okolnih tala na sastav sedimenata. Željezo je također prisutno u više mineralnih faza (Fe-oksidima i Fe-oksihidroksidima) u sedimentu što je najvjerojatnije razlog njegove izdvojenosti od ostalih elemenata. Povezanost K, Na i Mg te Ti i ostalih mjenjenih elemenata upućuje na njihovo zajedničko porijeklo u mineralima glina. Iz navedenog slijedi da na sastav sedimenata šireg područja Novigradskog mora utječe donos materijala nastalog trošenjem okolnih stijena, okolna tla te biogena produkcija.



Slika 99. a) Rezultati klaster analize površinskih uzoraka istraživanog područja s obzirom na sadržaj glavnih elemenata i elemenata u tragovima; b) detaljnije.

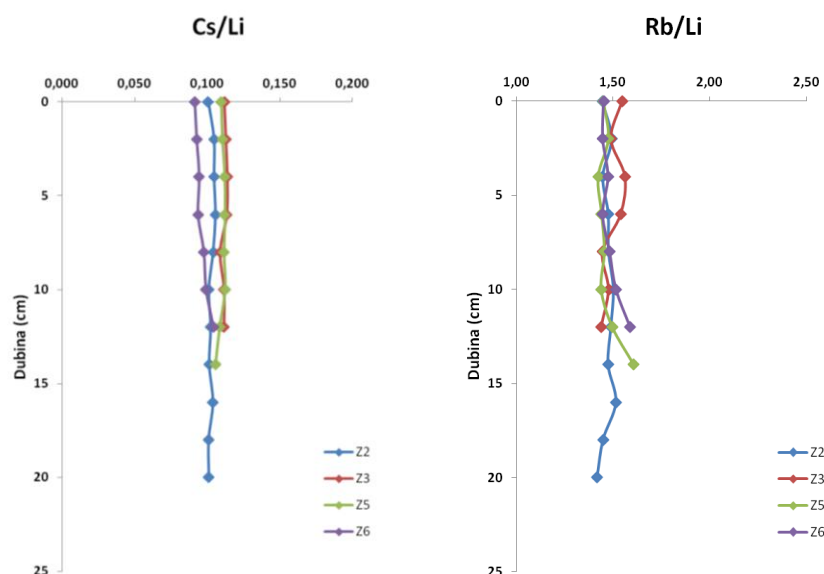
Na temelju dosad opisanih rezultata može se zaključiti da na sastav sedimenata Novigradskog akvatorija utječu različiti faktori. Materijal donešen rijekom Zrmanjom najvećim se dijelom taloži na području ušća rijeke u Novigradsko more formirajući prodeltu. Karinsko more predstavlja zatvoreni bazen u kojem se većina materijala donešena Karišnicom i zadržava. Zatvorenost bazena i ograničena izmjena vode s Novigradskim morem uvjetuje pojavu suboksičnih uvjeta već u potpovršinskom sloju sedimenata, što potvrđuje i najveći udio organske tvari u sedimentima Karinskog mora. Posljedica navedenog je i opažena difuzija elemenata iz sedimenta u vodeni stupac. Sitnozrnati materijal u suspenziji donešen rijekom Zrmanjom, a dijelom iz Karinskog mora odnosi se dalje i taloži u najdubljem dijelu bazena Novigradskog mora. Granulometrijske i geokemijske značajke sedimenata Novigradskog mora i Velebitskog kanala govore u prilog zadržavanju većeg dijela materijala donešenog rijekama Zrmanjom i Karišnicom na području Novigradskog i Karinskog mora, dok samo manji dio napušta bazen. Ograničena cirkulacija vodenih masa određena je slatkovodnim površinskim istjecanjem iz Novigradskog mora u Velebitski kanal te pridnenim utjecanjem morske vode iz Velebitskog kanala u Novigradsko more. Sastav površinskih i pridnenih voda odražava geološku i hidrogeološku podlogu, dok je raspodjela u vodenom stupcu uvjetovana salinitetom i utjecajem sedimenta kroz remobilizaciju pojedinih elemenata iz sedimenta u vodeni stupac. Sastav sedimenata šireg područja Novigradskog mora ukazuje i na doprinos materijala donešenog vjetrom, a koji se sastoji od čestica tla i boksitne zemlje.

6.5.7. Čimbenici promjena u sastavu sedimentnih jezgri po dubini

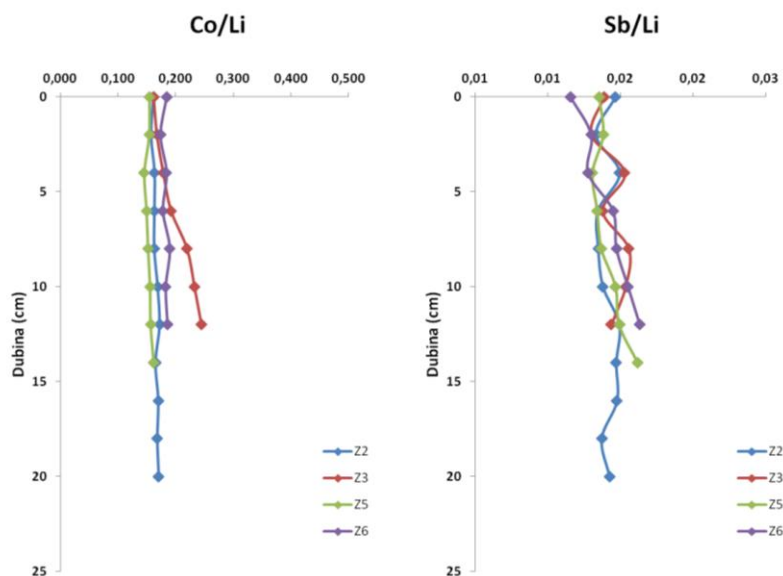
Istraživanjem vertikalnih sedimentnih profila dodaje se vremenska komponenta istraživanju i omogućuje uvid u promjene u okolišu u određenom vremenskom razdoblju.

Sedimentne jezgre taložene u dubljim dijelovima Novigradskog akvatorija pokazuju malu vremensku varijabilnost koncentracija elemenata, dok najveću varijabilnost pokazuju riječni sedimenti. Pri tome su opaženi trendovi porasta odnosno pada koncentracija na pojedinim lokacijama u sedimentima rijeke Zrmanje. S obzirom da je zamijećena varijabilnost u granulometrijskom sastavu sedimenata, promatrana je raspodjela normaliziranih koncentracija duž dubinskih profila sedimenata rijeke Zrmanje.

Promjene duž vertikalnih profila normaliziranih koncentracija promatrane su u sedimentima nizvodno od lokacije Z6 prema lokaciji Z2. Iako koncentracije većine elemenata u sedimentu na lokaciji Z6 rastu od površine prema najdonjem sloju jezgre, normalizirane koncentracije većine elemenata pokazuju malu varijabilnost duž dubinskih profila (Slike 100 i 101), što znači da su koncentracije elemenata u sedimentu kontrolirane prvenstveno terigenim donosom.

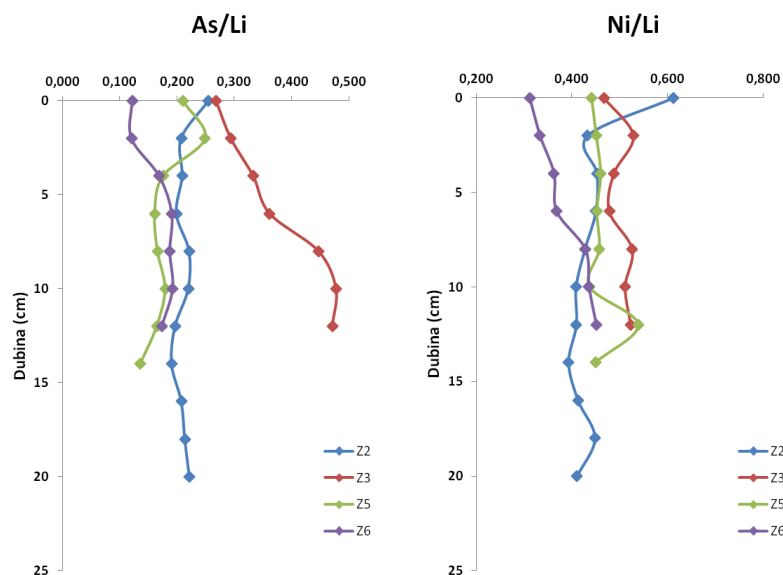


Slika 100. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija Cs i Rb u sedimentima rijeke Zrmanje.

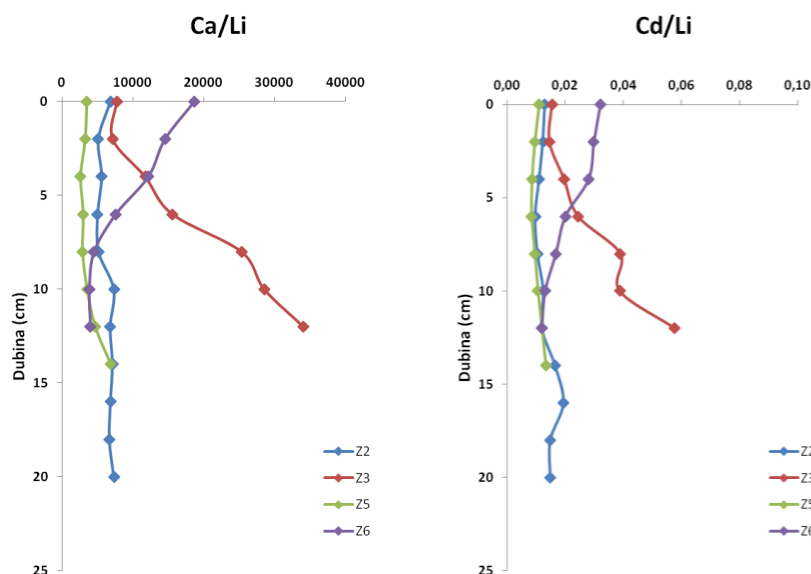


Slika 101. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija Co i Sb u sedimentima rijeke Zrmanje.

Iznimku čine As i Ni (Slika 102), čije se normalizirane koncentracije u sedimentu na lokaciji Z6 povećavaju s dubinom, dok rast duž vertikalnog profila, od najdonjeg prema površinskom sloju, pokazuju normalizirane koncentracije Ca (79 %) i Cd (62 %) (Slika 103) te Mg (64 %), Sr (68 %) i Zn (70 %).



Slika 102. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija As i Ni u sedimentima rijeke Zrmanje.

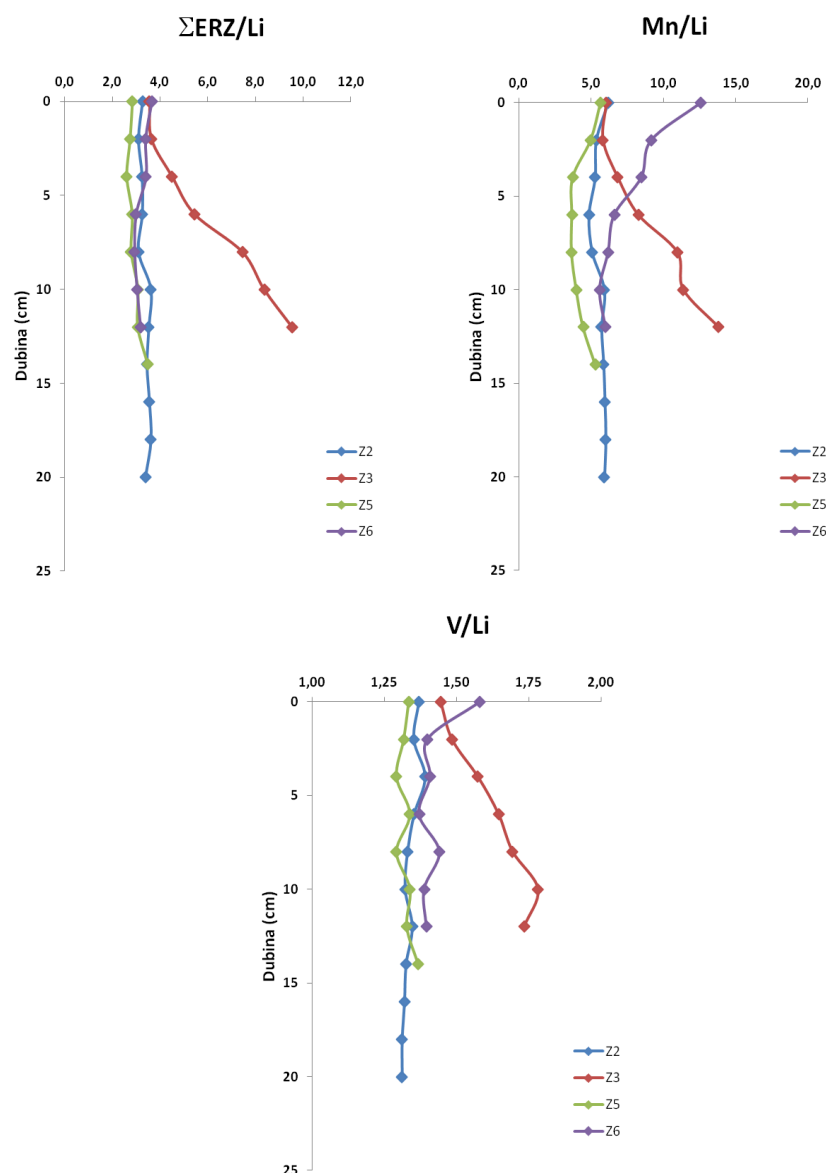


Slika 103. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija Ca i Cd u sedimentima rijeke Zrmanje.

Navedeno upućuje na kontinuirani trend smanjenja donosa terigenog materijala kroz duži vremenski period. Istovremeno povećanje prosječne veličine zrna u sedimentu od dna jezgre prema površini navodi na zaključak da su promjene u sastavu sedimenata uvjetovane promjenom u energiji vode.

Koncentracije elemenata duž dubinskog profila na lokaciji Z5 bilježe pad od površinskog prema dnu jezgre, dok normalizirane koncentracije većine elemenata pokazuju malu varijabilnost. Jedino je za Ca (Slika 103), Mg i Zn uočen pad vrijednosti od najdonjeg prema površinskom sloju 33-48 %. Navedeno upućuje na trend povećanja udjela terigene komponente u sedimentu što je u skladu sa smanjenjem prosječne veličine zrna u sedimentu.

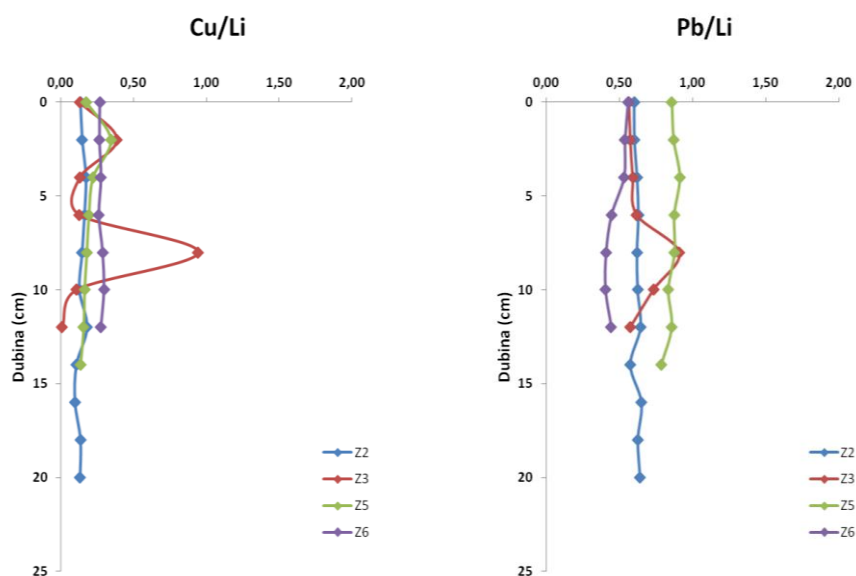
Koncentracije elemenata duž dubinskog profila na lokaciji Z3 također bilježe pad od površinskog sloja prema dnu jezgre, dok normalizirane koncentracije većine elemenata pokazuju malu varijabilnost kao i na prethodno navedenim lokacijama. Iznimku čine As, Ca, Cd, Mn, Sr, V i Zn te grupa elemenata rijetkih zemalja (predstavljena sumom ΣERZ) (Slika 104). Za navedene elemente opažen je kontinuiran pad normaliziranih koncentracija od dna jezgre prema površinskom sloju.



Slika 104. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija ΣERZ , Mn, i V u sedimentima rijeke Zrmanje.

Najintenzivni pad vrijednosti (67-77 %) uočen je za Ca i Cd (Slika 103) te Sr i Zn. Iako pokazuju pad normaliziranih koncentracija duž vertikalnog profila, raspodjela navedenih elemenata uvjetovana je različitim procesima. Kako se sadržaj kalcija, kadmija i stroncija u sedimentu ne mijenja značajno s dubinom, smanjenjem terigenog donosa njihove normalizirane koncentracije pokazuju povišenje s porastom dubine. Suprotno tome, pad normaliziranih koncentracija As, Mn, V i ERZ govori u prilog postojanju dodatnog faktora koji uvjetuje njihovu distribuciju u sedimentima te njegovom slabljenju kroz vrijeme. Navedeno upućuje na trend povišenja donosa litogene komponente i smanjenje donosa As,

Mn, V i ERZ, uz konstatnost izvora koji uvjetuje donos Ca, Cd i Sr. Povišenje normaliziranih koncentracija u samo jednom poduzorku (8-10 cm) opaženo je za Cu, Pb i Sb (Slika 105). Uz navedene elemente, nešto više koncentracije u tom sloju zabilježene su i za Ag, As, Cd, Mn i Ni (Slike 102-104). Najmanja varijabilnost normaliziranih koncentracija uočena je za Al, Ba, Cs, K i Rb (1-3 %) (Slika 100).



Slika 105. Vertikalna raspodjela normaliziranih koncentracija Cu i Pb u sedimentima rijeke Zrmanje.

Koncentracije elemenata duž dubinskog profila na lokaciji Z2 pokazuju znatnu varijabilnost (33-52 %). U poduzorku 12-14 cm opažen je nagli porast koncentracija, nakon čega koncentracije svih elemenata padaju i ostaju ujednačene sve do površine. Treba naglasiti da su koncentracije nakon maksimuma veće od koncentracija u poduzorcima 14-22 cm. Normalizirane koncentracije ne pokazuju značajniju varijabilnost, dok se prosječna veličina zrna na promatranoj lokaciji neznatno smanjuje prema površini. Navedeni rezultati govore u prilog povećanju udjela litogene komponente nakon opaženog maksimuma.

Iz navedenih rezultata možemo zaključiti da je u posljednjih nekoliko desetljeća došlo do promjena u nizvodnom vodnom režimu rijeke Zrmanje. Raspodjela koncentracija duž dubinskih profila govori u prilog povećanju energije vode, što uvjetuje taloženje sitnije frakcije sedimenta nizvodnije u usporedbi s prethodnim razdobljem. Razlog tome je najvjerojatnije izgradnja akumulacije reverzibilne hidroelektrane uzvodno od Jankovića buka. Reverzibilna hidroelektrana *Velebit* građena je od 1978. do 1985. godine, a u redovnoj je

proizvodnji od 1984. godine. Uz prirodne uvjete, na ukupnu količinu rijekama donešenog materijala, kao i uvjete taloženja mogu utjecati i antropogeni faktori. Gradnja hidroelektrana stvara umjetne akumulacije koje djeluju kao zamke za sediment, utječući na protok ali i sastav toka (Anselmetti i sur., 2007). Rad takvih akumulacija uvjetuje privremeno zadržavanje vode uslijed čega dolazi do taloženja upravo najkrupnije frakcije, dok na materijal u suspenziji nije opažen značajniji utjecaj (Anselmetti i sur., 2007).

Oreščanin (2008) navodi da su koncentracije elemenata u crvenom mulju, otpadu tvornice glinice Jadral, povećane 2 do čak 20 puta u odnosu na prosječni sastav obrovačkog tla. Pri tom je najveće povećanje zabilježeno za As, Ga i V. Navedeno potvrđuje tvornicu glinice Jadral kao dodatan izvor As, V, Mn i ERZ u sedimentu na području lokacije Z3.

Na temelju raspodjele izmjerenih i normaliziranih koncentracija na lokacijama Z2 i Z5, opažena povišenja u poduzorcima 12-14 cm i 6-8 cm (Slike 55-58) smatraju se posljedicom istog događaja, izgradnje i puštanja u pogon hidroelektrane *Velebit*. Uz navedenu pretpostavku, brzina sedimentacije na lokaciji Z2 iznosi $\sim 4 \text{ mm god}^{-1}$, a na lokaciji Z5 $\sim 2 \text{ mm god}^{-1}$. Zbog blizine lokacija Z2 i Z3, pretpostavlja se da je brzina sedimentacije na lokaciji Z3 jednaka ili slična onoj na lokaciji Z2. Povišenje normaliziranih koncentracija Cu, Pb i Sb u poduzorku 8-10 cm sedimenta na lokaciji Z3 odgovara time razdoblju početka 1990-tih, vremenu intenzivnih ratnih djelovanja na području Obrovca. Poznato je kako glavninu sadržaja municije čine olovo i antimon, a uz njih dolaze i Ba, Bi, Cu, Hg, Mn, Ni i Zn. Opažena povećanja koncentracija Cu, Pb (Slika 105) i Sb (Slika 97) smatraju se stoga posljedicom ratnog djelovanja na tom području. Izostanak povišenja Cu, Pb i Sn u sedimentu na lokaciji Z2 možda je posljedica razlike u granulometriji, odnosno sastavu sedimenata na lokacijama Z2 i Z3, bez obzira na njihovu blizinu. Nadalje, izostanak povišenja spomenutih elemenata na lokacijama Z5 i Z6 u skladu je s očekivanjima uzmemo li u obzir njihov položaj uzvodno od Obrovca i prevladavajuće smjerove vjetrova na tom području.

U daljnjem tekstu pokušat će se objasniti uzroci povećanja sadržaja elemenata u pojedinačnim poduzorcima sedimenata na pojedinačnim lokacijama.

Povećanje sadržaja elemenata u sedimentnoj jezgri na lokaciji KM2 opaženo je u poduzorku (14-16 cm) s najvišim udjelom gline (22,4%). Na temelju prethodno određene brzine sedimentacije, vrijeme taloženja navedenog poduzorka odgovara razdoblju od prije 40 godina što se podudara s značajnijim povećanjem srednje godišnje količine oborina.

Koncentracije Mo u sedimentima taloženim u anoksičnim uvjetima daju korisne informacije o lokalnim uvjetima u vrijeme taloženja (Dean i sur., 1999). U prevladavajućim oksidativnim uvjetima molibden se veže na čestice Mn-oksihidroksida i taloži. Međutim, u suboksičnim i anoksičnim uvjetima, glavni mehanizam uklanjanja Mo iz vodenog stupca je formiranje reaktivnih tiomolibdata ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$, $x = 0$ to 3) koji se rado vežu na humični materijal i Fe-S faze (Helz i sur., 1996).

Povećanje koncentracija Mo u pojedinim poduzorcima sedimenata Novigradskog mora i Velebitskog kanala ukazuje na povremenu pojavu hipoksičnih do anoksičnih uvjeta na širem području Novigradskog mora.

7. ZAKLJUČAK

7. ZAKLJUČAK

Novigradsko more čini zatvoreni bazen u čijem sjeveroistočnom dijelu utječe rijeka Zrmanja i tvori visokostratificirani estuarij. Rijeka Zrmanja time intenzivno utječe na sedimentaciju u Novigradskom moru. Sedimenti taloženi bliže ušću rijeke Zrmanje u Novigradsko more pod jačim su utjecajem rijeke, o čemu svjedoči granulometrijski sastav sedimenata s povišenim udjelom pjeskovite frakcije te geokemijske karakteristike sedimenata, odnosno raspodjela elemenata u tragovima, glavnih elemenata i elemenata rijetkih zemalja. Neistaloženi materijal u suspenziji odnosi se dalje od ušća i taloži u dubljim dijelovima bazena što za posljedicu ima formiranje prodelte i taloženje najsitnije frakcije u najdubljem dijelu Novigradskog mora.

Sedimentacija u Karinskom moru dominantno je uvjetovana donosom terigenog materijala rječicom Karišnicom. Iako znatno manjeg protoka od rijeke Zrmanje, Karišnica u Karinsko more donosi znatne količine siltnog i glinovitog materijala nastalog trošenjem okolnih naslaga eocenskih vapnenaca i lapora. Rezultati geokemijskih analiza govore u prilog doprinosu materijala iz Karinskog mora na sedimentaciju u Novigradskom moru.

Granulometrijske i geokemijske karakteristike sedimenata istraživanog područja ukazuju na zadržavanje većeg dijela materijala donešenog rijekom Zrmanjom i Karišnicom na području Novigradskog i Karinskog mora. Na temelju vertikalne raspodjele aktivnosti ^{137}Cs u promatranim sedimentima izračunata brzina sedimentacije najniža je u Velebitskom kanalu i iznosi otprilike 3-4 mm godišnje, nešto je viša u Karinskom moru i iznosi oko 4 mm god⁻¹, dok je najveća u Novigradskom moru s procijenjenih 8 mm god⁻¹.

Udio karbonata u sedimentima upućuje na doprinos biogene karbonatne produkcije, ali i donos karbonatnih čestica terigenog porijekla na cijelom području Novigradskog akvatorija. Međutim, udjeli organske tvari u sedimentima rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala ukazuju na postojanje razlika u uvjetima donosa i očuvanja organske tvari u sedimentima istraživanog područja. Zatvorenost bazena Karinskog mora pogoduje većoj anoksiji sedimenata i boljem očuvanju organske tvari u njima u usporedbi sa sedimentima rijeke Zrmanje i Novigradskog mora, što potvrđuje i sastav pornih voda. Raspodjela elemenata u pornim vodama sedimenata Novigradskog mora govori u prilog

postojanju uvjeta za brzu reoksidaciju na granici voda-sediment i zanemariv prijenos elemenata iz porne vode u vodeni stupac difuzijom, čime su istraživani sedimenti prvenstveno mjesto odlaganja metala. Suprotno tome, sastav pornih voda sedimenata Karinskog mora govori o otpuštanju elemenata iz sedimenata u vodeni stupac.

Na mineralni sastav istraživanih recentnih sedimenata utječe sastav geološke podloge drenažnog sustava, *terra rossa* i boksitne pojave te hidrodinamski uvjeti pojedinih dijelova bazena Novigradskog mora. Na temelju navedenog, uz prominske naslage gornjoeocenske starosti izložene procesima trošenja, izvori materijala koji talože na području Novigradskog i Karinskog mora svakako su i okolna tla i boksitne pojave. Međutim, s obzirom na geološku podlogu drenažnog područja rijeke Zrmanje, u kojoj prevladavaju vapnenci, dodatne izvore materijala koje donosi rijeka Zrmanja u Novigradsko more treba tražiti uzvodnije, sve do područja izvora rijeke Zrmanje.

Sastav voda Novigradskog akvatorija određuju prvenstveno prirodni faktori. Razine koncentracija otopljenih elemenata u tragovima u vodama primarno odražavaju geološku i hidrogeološku podlogu slivnog područja, dok je raspodjela koncentracija u vodenom stupcu uvjetovana salinitetom i remobilizacijom pojedinih elemenata iz sedimenta. Raspodjela saliniteta između površinskog i pridnenog sloja upućuje na površinsko istjecanje slatke vode iz Novigradskog mora prema Velebitskom kanalu i pridneno utjecanje morske vode iz Velebitskog kanala u Novigradsko more.

Geokemijski sastav recentnih sedimenata Novigradskog akvatorija određen je prvenstveno prirodnim čimbenicima, iako sporadično nalazimo i utjecaj antropogenog djelovanja. Rezultati geokemijskih analiza pokazali su da je sastav recentnih sedimenata Novigradskog akvatorija osim geološkom podlogom i biogenom produkcijom uvjetovan i fizikalno-kemijskim procesima koji reguliraju donos otopljene i partikulatne faze rijekama te koagulacijom donešenog koloidnog materijala duž gradijenta saliniteta. Većina elemenata u tragovima koje donosi rijeka Zrmanja nalazi se u otopljenom obliku i vezana za koloide te na riječnom dijelu toka bilježimo zanemarivo taloženje, dok u području estuarija dolazi do znatnog povišenja koncentracija elemenata u sedimentima uslijed koagulacije koloida.

Sastav sedimenata rijeke Zrmanje upućuje na utjecaj tvornice Jadral i prijenos materijala iz njezine neposredne blizine u vodeni sustav rijeke Zrmanje vjetrom. Navedeno je određeno na temelju raspodjele elemenata rijetkih zemalja u sedimentima rijeke Zrmanje te okolnih tala i izvorišnih stijena. Faktori obogaćenja

ERZ potvrđuju mogućnost primjene grupe elemenata rijetkih zemalja za praćenje pravaca zagađenja tvornice glinice, odnosno mjesta prerade sirovina obogaćenih elementima rijetkih zemalja. Sastav ERZ u istraživanim uzorcima također odražava sastav geološke podloge i hidrogeološke karakteristike promatranog sustava, što potvrđuje mogućnost njihove primjene u svrhu određivanja porijekla materijala i praćenja geokemijskih procesa u prirodnim vodenim sustavima.

Osim tvornice glinice Jadral, na sedimentaciju na području rijeke Zrmanje utjecala je i izgradnja akumulacije reverzibilne hidroelektrane *Velebit*. Izgradnja hidroelektrane uvjetovala je promjene u nizvodnom vodnom režimu rijeke Zrmanje, povećanje energije vode i taloženje sitnije frakcije sedimenta nizvodnije u usporedbi s prethodnim razdobljem, što se odražava i u granulometrijskim i geokemijskim značajkama sedimenata.

8. LITERATURNI IZVORI

8. LITERATURNI IZVORI

Abdi, D., M. R., Faghihian, H., Mostajaboddavati, M., Hazanzadeh, A. i Kamali, M. (2006): Distribution of natural radionuclides and hot points in coast of Hormozgan, Persian Gulf, Iran. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270/2, 319-324.

ACT (2000): Procjena nultog stanja okoliša na lokaciji deponije bivše tvornice glinice kod Obrovca. ACT, Zagreb.

Anselmetti, F. S., Bühler, R., Finger, D., Girardclos, S., Lancini, A., Rellstab, C. i Sturm, M. (2007): Effects of Alpine hydropower dams on particle transport and lacustrine sedimentation. *Aquatic Sciences*, 69, 179–198.

Aydoğan, M. S. i Moazzen, M. (2012): Origin and Metamorphism of Corundum-Rich Metabauxites at Mt. Ismail in the Southern Menderes Massif, SW Turkey. *Resource Geology*, 62/3, 243–262.

Baldi, F., Pepi, M., Burrini, D., Kniewald, G., Scali, D. i Lanciotti, E. (1996): Dissolution of barium from barite in sewage sludges and cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 62/7, 2398-2404.

Barillé-Boyer, A.-L., Barillé, L., Masse, H., Razet, D. i Héral, M. (2003): Correction for particulate organic matter as estimated by loss on ignition in estuarine ecosystems. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58, 147-53.

Barišić, D. (1989): The determination of ^{235}U and ^{238}U by gamma-spectrometry method at energies around 186 keV. *Proceedings of the XV JDZZ Symposium*, Prishtina, 91-94.

Barišić, D. (1996): Dose rate conversion factors, soil thicknes and their influence on natural background dose rate in air above carbonate terrains. *Journal of Environmental Radioactivity*, 31/1, 51-70.

Bau, M. (1999): Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y–Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63/1, 67–77.

Beck, M., Dellwig, O., Schnetger, B. i Brumsack, H.-J. (2008): Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 2822–2840.

Berner, R. A. (1980): *Early Diagenesis: A theoretical approach*, New Jersey, Princeton University Press, pp 241.

- Blott, S. J. i Pye, K. (2001):** GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237–1248.
- Bognar, A. (2001):** Geomorfološka regionalizacija Hrvatske. *Acta Geographica Croatica*, 34, 7-29.
- Boni, M., Rollinson, G., Mondillo, N., Balassone, G. i Santoro, L. (2012):** Quantitative Mineralogical Characterization of Karst Bauxite Deposits in the Southern Apennines. *Economic Geology*, 108, 813–833.
- Branca, M. i Voltaggio, M. (1993):** Erosion rate in badlands of central Italy—Estimation by radiocesium isotope ratio from Chernobyl nuclear accident. *Applied Geochemistry*, 8/5, 437–445.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A. i Guillet, B. (1990):** Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 597–605.
- Burić, Z., Viličić, D., Orlić, M., Smirčić, A., Kršinić, F., Gržetić, Z. i Caput, K. (1999):** Termohal relations and distribution of plankton in the Zrmanja River estuary (October 1998). *Croatian waters from the Adriatic to the Danube: proceedings / Gereš, Dragutin (ur.). - Dubrovnik: Hrvatske vode*, 277-282.
- Burić, Z., Viličić, D., Cetinić, I., Caput, K., Carić, M. i Olujić, G. (2005):** Taxonomic composition of phytoplankton in the shallow, stratified estuary (Zrmanja river, Adriatic Sea). *Periodicum biologorum*, 107, 305–312.
- Burić, Z., Cetinić, I., Viličić, D., Caput Mihalić, K., Carić, M. i Olujić, G. (2007):** Spatial and temporal distribution of phytoplankton in a highly stratified estuary (Zrmanja, Adriatic Sea). *Marine Ecology*, 28, 169-177.
- Burić, Z., Viličić, D., Caput Mihalić, K., Carić, M., Kralj, K. i Ljubešić, N. (2008):** Pseudo-nitzschia blooms in the Zrmanja River estuary (eastern Adriatic Sea). *Diatom Research*, 23/1, 51-63.
- Calagari, A. A. i Abedini, A. (2007):** Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 94, 1–18.
- Calagari, A. A., Kangarani, F. i Abedini, A. (2010):** Geochemistry of Major, Trace, and Rare Earth Elements in Biglar Permo-Triassic Bauxite Deposit, Northwest of Abgarm, Ghazvin Province, Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 21/3, 225-236.

- Caput, K., Burić, Z. i Olujić, G. (2005):** Vertical distribution of periphytic diatoms in the karstic Zrmanja River (Croatia). *Acta Botanica Croatica*, 64/2, 227–236.
- Caput-Mihalić, K., Viličić, D., Ahel, M., Burić, Z. i Carić, M. (2008):** Periphytic algae development in the upper reach of the Zrmanja Estuary (eastern Adriatic coast). *Vie et Milieu*, 58/3-4, 203-213.
- Carrol, D. i Starkey, H. C. (1971):** Reactivity of clay minerals with acids and alkalines. *Clays and Clay Minerals*, 19, 321-333.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G. i Blanc, G. (2006):** Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry*, 100, 39–52.
- Cheevaporn, V. i San Diego-McGlone, M. L. (1997):** Aluminium normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of the Gulf of Thailand. *Journal of Science and Technology*, 2, 37-46.
- Chow, T. J. i Goldberg E. D. (1960):** On the marine chemistry of barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20, 192-198.
- Christensen, J. P., Devol, A. H. i Smethie, W. M. (1984):** Biological enhancement of solute exchange between sediments and bottom water on the Washington continental shelf. *Continental Shelf Research*, 3, 9–23.
- Cook, R. J. (1992):** A comparison of methods for the extraction of smectites from calcareous rocks by acid dissolution techniques. *Clay Minerals*, 27, 73-80.
- Cooke, M. J., Stern, L. A., Banner, J. L. i Mack, L. E. (2007):** Evidence for the silicate source of relic soils on the Edwards Plateau, central Texas. *Quaternary Research*, 67, 275–285.
- Cuculić, V., Cukrov, N., Kwokal, Ž. i Mlakar, M. (2009):** Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 81, 311–320.
- Cukrov, N. (2006):** Estuarij rijeke Krke, klopka za radionuclide. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 111 str.
- Cukrov, N., Cmuk, P., Mlakar, M. i Omanović, D. (2008):** Spatial distribution of trace metals in the Krka River, Croatia. An example of the self-purification. *Chemosphere*, 72, 1559-1566.
- Cukrov, N., Francišković-Bilinski, S., Hlača, B. i Barišić, D. (2011):** A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 154–167.

- Cukrov, N., Cuculić, V., Barišić, D., Lojen, S., Lovrenčić Mikelić, I., Oreščanin, V., Vdović, N., Fiket, Ž., Čermelj, B. i Mlakar M. (2013):** Elemental and isotopic records in recentfluvio-lacustrine sediments in karstic river Krka, Croatia. *Journal of Geochemical Exploration*, 134, 51-60.
- Dankers, N. i Laane, R. (1983):** A comparison of wet oxidation and loss on ignition of organic material in suspended matter. *Environmental Technology Letters*, 4, 283–290.
- Dautović, J., Fiket, Ž., Barešić, J., Ahel, M. i Mikac, N. (2014):** Sources, Distribution and Behavior of Major and Trace Elements in a Complex Karst Lake System. *Aquatic Geochemistry*, (*in press*).
- Dean, W. E., Piper, D. Z. i Peterson, L. C. (1999):** Molybdenum accumulation in Cariaco basin sediment over the past 24 k.y. A record of water-column anoxia and climate. *Geology*, 27, 507–510.
- De Carlo, E. H., Wen, X.-I. i Irving, M. (1998):** The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357–389.
- De Lange, G. J. (1986).** Chemical composition of interstitial water in cores from the Nares Abyssal Plain (Western North Atlantic). *Oceanologica Acta*, 9, 159-168.
- De Meijer, R. J., Put, L. W., Bergman, R., Landeweer, G., Riezebos, H. J., Schuiling, R. D., Scholten, M. J. i Veldhuizen, A. (1985):** Local variation of outdoor radon concentrations in the Netherlands and physics properties of sand with enhanced natural radioactivity. *Science of the Total Environment*, 45, 101–109.
- De Meijer, R. J., Lesscher, H. M. E., Schuiling, R. D. i Eldburg, M. E. (1990):** Estimate of the heavy mineral content in sand and its provenance by radiometric methods. *Nuclear Geophysics*, 4, 450–460.
- Deepulal, P. M. (2012):** Behaviour of ERZs in a tropical estuary and adjacent continental shelf of southwest coast of India: evidence from anomalies. *Journal of Earth System Science*, 121/5, 1215-1227.
- Di Toro, D., M., Mahony, J., D., Hansen, D., J., Scott, K., J., Hicks, M., B. i Mayer S. M. (1990):** Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487–1502.
- Dolenec, T., Faganeli, J. i Pirc, S. (1998):** Major, Minor and Trace Elements in Surficial Sediments from the Open Adriatic Sea: A Regional Geochemical Study. *Geologia Croatica*, 51/1, 59-73.

- Dragun Z. i Raspor, B. (2005):** Osiguranje kakvoće određivanja metala atomskom apsorpcijskom spektrometrijom: Validacija metode i međunarodne interkalibracije. Hrvatske vode, 53, 351-510.
- Durn, G. (2003):** Terra Rossa in the Mediterranean Region: Parent Materials, Composition and Origin. *Geologia Croatica*, 56/1, 83-100.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. i Sholkovitz, E.R. (1990):** The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Elejalde, C., Herranz, M., Romero, F. i Legarda, F. (1996):** Correlations between soil parameters and radionuclide contents in samples from Biscay (Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, 89, 23–31.
- Erel, Y. i Stolper, E.M. (1993):** Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 513–518.
- Fiket, Ž., Roje, V., Mikac, N. i Kniewald, G. (2007):** Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croatia Chemica Acta*, 80, 91–100.
- Folk, R. L. (1954):** The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology*, 62, 344–359.
- Folk, R. L. i Ward, W. C. (1957):** Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3-26.
- Fritz, F. (1972):** Razvitak gornjeg toka rijeke Zrmanje. *Krš Jugoslavije*, 8/1, 1-16.
- Gaillardet J., Veirs J. i Dupre B. (2003):** Trace elements in river water. In: Drever JI (ed) Volume 5. Surface and groundwater, weathering and soils. In: Holland HD, Turkein KK (eds) *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, vol 5.09, 225–272.
- Garcia-Orellana, J., Pates, J. M., Masqué, P., Bruach, J. M. i Sanchez-Cabeza, J. A. (2009):** Distribution of artificial radionuclides in deep sediments of the Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment*, 407, 887-898.
- Gereš, D. (2007):** Vodni resursi i navodnjavanje u priobalju i krškom zaleđu Hrvatske // Priručnik za hidrotehničke melioracije: Vodnogospodarski aspekti razvoja navodnjavanja u priobalju i krškom zaleđu Hrvatske. Ožanić, N., Benac, Č.; DeLuka Tibljaš, A., Vrkljan, I. (ur.). Rijeka, Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, 23-68.
- Goldberg, E. i Arrhenius, G. (1958):** Chemistry of pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13, 153-212.

- Goldstein, S.J. i Jacobsen, S. B. (1988):** Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.
- Greenman, D. J., Rose, A. W. i Jester, W. A. (1990):** Form and behaviour of radium, uranium and thorium in central Pennsylvania soils derived from dolomite. *Geophysical Research Letters*, 17/6, 833-836.
- Grimani, I., Šikić, K. i Šimunić A. (1975a):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Knin. Beograd.
- Grimani, I., Juriša, M., Šikić, K. i Šimunić A. (1975b):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Knin. Beograd.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. i Korotev, R. L. (1984):** The North American Shale Composite: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Haley, B. A., Klinkhammer, G. P. i McManus, J. (2004):** Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1265-1279.
- Hannigan, R., Dorval, E. i Jones, C. (2010):** The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in Chesapeake Bay. *Chemical Geology*, 272, 20-30.
- Haskin, L. A., Frey, F. A., Schmit, R. A. i Smith, R. H. (1966):** Meteoritic, solar and terrestrial rare earth distributions; *Physics and Chemistry of the Earth* (eds) Ahrens L H, Press F, Runcorn S K and Urey H C (Oxford: Pergamon Press), 169–321.
- He, Q. i Walling, D.E. (1996):** Interpreting particle size effects in the adsorption of ¹³⁷Cs and unsupported ²¹⁰Pb by mineral soils and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 30, 117–137.
- Helz, G. R., Miller, C. V., Charnock, J. M., Mosselmans, J. F. W., Pattrick, R. A. D., Garner, C. D. i Vaughan, D. J. (1996):** Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales EXAFS evidence. *Geochimimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3631–3642.
- Henderson, P. (1984):** Rare earth element geochemistry. Elsevier, 510 str.
- Herak, M. (1991):** Dinaridi-mobilistički osvrt na genezu i strukturu. *Acta Geologica*, 2/21, 35-117.
- Hüttel, M. i Gust G. (1992):** Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers. *Marine Ecology Progress Series*, 82, 187-197.

- Ivanović, A., Sakač, K., Marković, B., Sokač, B., Šušnjar, M., Nikler, L. i Šušnjara, A. (1976a):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Obrovac. Beograd.
- Ivanović, A., Sakač, K., Sokač, B., Vrsalović-Carević, I. i Zupanić, J. (1976b):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Obrovac. Beograd.
- Ji, H., Wang, S., Ouyang, Z., Zhang, S., Sun, C., Liu, X. i Zhou, D. (2004):** Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan–Guizhou Plateau II. The mobility of rare earth elements during weathering. *Chemical Geology*, 203, 29–50.
- Johannesson, K. H., Lyons, W. B., Yelken, M. A., Gaudette, H. E. i Stetzenbach, K. J. (1996):** Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behaviour and middle rare-earth element enrichments. *Chemical Geology*, 133, 125-144.
- Johannesson, K. H. i Zhou, X. (1999):** Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 153-165.
- Juračić, M. i Crmarić, R. (2003):** Holocenski sedimenti i sedimentacija na ušćima rijeka istočne obale Jadrana. 3. Hrvatska konferencija o vodama. 227-233.
- Kato, Y., Nakao, K. i Isozaki, Y. (2002):** Geochemistry of Late Permian to Early Triassic pelagic cherts from southwest Japan: implications for an oceanic redox change. *Chemical Geology*, 182, 15–34.
- Kay, J. T., Conklin, M. H., Fuller, C. C. i O'Day, P. A. (2001):** Processes of nickel and cobalt uptake by a manganese oxide forming sediment in Pinal CERZk, globe mining district, Arizona. *Environmental Science and Technology*, 35, 4719–25.
- Krmar, M., Varga, E. i Slivka, J. (2013):** Correlations of natural radionuclides in soil with those in sediment from the Danube and nearby irrigation channels. *Journal of Environmental Radioactivity*, 117, 31-52.
- Kurnaz, A., Küçükömeroğlu, B., Keser, R., Okumusoglu, N. T., Korkmaz, F., Karahan, G. i Çevik, U. (2007):** Determination of radioactivity levels and hazards of soil and sediment samples in Firtına Valley (Rize, Turkey). *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 1281–1289.
- Kübler, B. (1964):** Les argiles, indicateurs de metamorphisme. *Reveu de l'Institute français du Pétrole*, 19, 1093-1112.

- Lawrence, M. G i Kamber, B. S. (2006):** The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Marine Chemistry*, 100, 147–161.
- Lazzari, A. D., Rampazzo, G. i Pavoni, B. (2004):** Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59, 429-440.
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R. i Hall, G. M. (2000):** Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting ERZ patterns in ground-waters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15, 695-723.
- Li, Y.-H. i Gregory, S. (1974):** Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 703-714.
- Ligero, R.A., Ramos-Lerate, I., Barrera, M. i Casas-Ruiz, M. (2001):** Relationships between sea-bed radionuclide activities and some sedimentological variables. *Journal of Environmental Radioactivity*, 57, 7–19.
- Lohse, L., Epping, E. H. G., Helder, W. i van Raaphorst, W. (1996).** Oxygen pore water profiles in continental shelf sediments of the North Sea: turbulent versus molecular diffusion. *Marine Ecology Progress Series*, 145, 63-75.
- Lovrenčić Mikelić, I. (2011):** Radionuklidi, metali i arsen u sedimentima Kaštelanskog zaljeva. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 396 str.
- Machado, W., Luiz-Silva, W., Sanders, C. J. i Patchineelam, S. R. (2008):** Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99, 1329–1334.
- Majcen, Ž. , Korolija B., Sokač, B. i Nikler, L. (1973):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. List Zadar. Beograd.
- Majcen, Ž. i Korolija B. (1973):** Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000. Tumač za list Zadar. Beograd.
- Maksimović, Z. (1976):** Genesis of some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux de ICSOBA*, 13, 1–14.
- Martinčić, D., Kwokal, Ž. i Branica, M. (1989):** Trace metals in sediments from the Adriatic Sea. *Science of the Total Environment*, 84, 135-147.
- Martinez-Lobo, A. i Palomares, J (1991):** On the determination of ^{226}Ra in soils and uranium ores by direct gamma-ray spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 147, 225-234.

- Matić, N., Maldini, K., Cuculić, V. i Frančišković-Bilinski, S. (2012):** Investigations of karstic springs of the Biokovo Mt from the Dinaric karst of Croatia. *Chemie der Erde*, 72, 179–190.
- Matić-Skoko, S., Peharda, M., Pallaoro, A., Cukrov, M. i Baždarić, B. (2007):** Infralittoral fish assemblages in the Zrmanja estuary, Adriatic Sea. *Acta Adriatica*, 48/1, 45-55.
- Matishov, D.G. i Matishov, G.G. (2004):** Radioecology in Northern European Seas. Springer, Heidelberg, pp 355.
- Merten, C. i Büchel, G. (2004):** Determination of rare Earth elements in acid Mine Drainage by Inductively coupled Plasma Mass spectrometry. *Microchimica Acta*, 148, 163-170.
- Mikac, N., Kwokal, Ž., Martinčić, D. i Branica, M. (1996):** Uptake of mercury species by trans-plated mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary). *Science of the Total Environment*, 184, 173-182.
- Mikac, N., Foucher, D., Kwokal, Ž. i Barišić, D. (2006):** Mercury and Radionuclides in Sediments of the Kaštela Bay (Croatia) – Evaluation of the Sediment Pollution History. *Croatica Chemica Acta*, 79/1, 85-93.
- Mikac, N., Roje, V., Dautović, J., Cukrov, N. i Kniewald, G. (2007):** Raspodjela metala i metaloida u sedimentu i vodi ušća rijeke Krke. *Zbornik radova Rijeka Krka i Nacionalni park «Krka»*, 823-838.
- Mook, D. H., i Hoskin, C. M. (1982):** Organic determinations by ignition, caution advised. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 15, 697–699.
- Morse, J. W. i Mackenzie, F. T. (1990):** Geochemistry of Sedimentary Carbonates. Elsevier, Amsterdam, p 185.
- Muhs, D. R. i Budahn, J. R. (2009):** Geochemical evidence for African dust and volcanic ash inputs to terra rossa soils on carbonate reef terraces, northern Jamaica, West Indies. *Quaternary International*, 196, 13–35.
- Murray, A. S. i Aitken, M. J. (1988):** Analysis of low-level natural radioactivity in small mineral samples for use in thermoluminescence dating, using high-resolution gamma spectrometry. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 39, 145-158.
- NN 81/1999 (1999):** Strategija i akcijski plan biološke i krajobrazne raznolikosti Republike Hrvatske. *Narodne novine*, 81.

NN 150/05 (2005): Strategija gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj. Narodne novine, 174.

NN 85/07 (2007): Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godine. Narodne novine, 85.

NN 126/10 (2010): Izmjene i dopune Plana gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godine. Narodne novine, 126.

Noris, R.S. i Arkin, W.M. (1998): Known nuclear tests worldwide, 1945-98. Bulletin of the Atomic Scientist 54/6, 65-67.

Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. S. i Snidvongs, A. (2000): The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3983-3994.

Obhodaš, J. (2007): Prostorno-vremenske promjene svojstava tla i njihov utjecaj na mogućnost detekcije minsko-eksplozivnih naprava. Doktorska disertacija Sveučilišta u Zagrebu, 184 str.

Obhodaš, J., Valković, V. i Kutle, A. (2010): Atlas sedimenata obalnog područja i otoka hrvatskog dijela Jadranskog mora. Zagreb, pp 231.

Ohta, A. i Kawabe, I. (2001): Ce(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65/5, 695–703.

Olujčić, G., Mihanović, H., Carić, M. i Gržetić, Z. (2007): Exchange of Water in the Stratified Zrmanja Estuary (Adriatic Sea). In: Proceedings of the Eighth International Conference on the Mediterranean Coastal : MEDCOAST 07 / Ozhan, Erdal (ed). - Ankara : MEDCOAST Secretariat.

Oreščanin, V. (2003): Mineraloška, kemijska i toksikološka svojstva koagulanta proizvedenog korištenjem crvenog mulja i otpadne lužine kao sirovina. Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 129 str.

Ostrom M. E. (1961): Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. *Journal of Sedimentary Research*, 1, 31, 123-129.

ÖNORM L 1084 (1989): Determination of carbonate. Austrian Standards Institute, Vienna, Austria.

Pailler, D., Bard, E., Rostek, F., Zheng, Y., Mortlock, R. i van Geen A. (2002): Burial of redox-sensitive metals and organic matter in the equatorial Indian Ocean linked to precession. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66/5, 849–865.

- Papucci, C., Charmasson, S., Delfanti, R., Gascó, C, Mitchell, P.I. i Sánchez-Cabeza J.A. (1996):** Time evolution and levels of man-made radioactivity in the Mediterranean Sea. In: Guéguénat Germain P, Germain P, Métivier H, editors. Radionuclides in the oceans. Inputs and Inventories. Les éditions de physique, Paris, 177–197.
- Pavlović, G., Zupanić, J., Prohić, E. i Tibljaš, D. (2002):** Impressions of the Biota Associated With Waterfalls and Cascades from a Holocene Tufa in the Zrmanja River Canyon, Croatia. *Geologia Croatica*, 55, 1, 25-37.
- Perica, D. i Orešić, D. (1995):** Klimatska obilježja južnog Velebita. Proceedings of Symposia NP Paklenica, Starigrad, 17–24.
- Petrinec, B., Štok, M., Franić, Z., Smodiš, B. i Pavičić-Hamer, D. (2013):** Radionuclides in the Adriatic Sea and related dose-rate assessment for marine biota. *Radiation Protection Dosimetry*, 154, 3, 320 – 330.
- Pfeifer, K., Kasten, S., Hensen, C. i Schulz, H. D. (2001):** Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean. *Marine Geology*, 177, 13-24.
- Pikelj, K. (2010):** Sastav i porijeklo površinskih sedimenata dna istočne strane Jadranskog mora. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 239 str.
- Potot, C, Féraud, G., Schärer, U., Barats, A., Durrieu, G., Le Poupon, C., Travi, Y. i Simler, R. (2012):** Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr–Pb–O isotopes in a Mediterranean catchment: The case of the Lower Var Valley (south-eastern France). *Journal of Hydrology*, 472–473, 126–147.
- Prohić, E. i Kniewald, G. (1987):** Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka river estuary – an example of sequential extraction analysis. *Marine Chemistry* 22, 279-297.
- Prohić, M., i Juračić, M. (1989):** Heavy metals in sediments – problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka river estuary, Eastern Adriatic Coast, Yugoslavia. *Environmental Geology and Water Sciences*, 13, 145-151.
- Quine, T. A., i D. E. Walling (1991):** Rates of soil erosion on arable fields in Britain—Quantitative data from cesium-137 measurements. *Soil Use and Management*, 7/4, 169–176.

- Rasmussen H. i Jorgensen, B. B. (1992):** Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Marine Ecology Progress Series*, 81, 289-303.
- Rollinson H. R. (1993):** Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Longman, London, pp 352.
- Schulling, R. D., De Meijer, R. J., Riezebos i H. J. i Scholten, M. J. (1985):** Grain size distribution of different mineral in a sediment as a function of their specific activity. *Geology en Mijnbouw*, 64, 199–203.
- Seto, M. i Akagi, T. (2008):** Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters. *Geochemical Journal*, 42, 371 – 380.
- Sinovčić, G. i Zorica, B. (2006):** Reproductive cycle and minimal length at sexual maturity of *Engraulis encrasicolus* (L.) in the Zrmanja River estuary (Adriatic Sea, Croatia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69/3-4, 439-448.
- Shepard, F. P. (1954):** Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Sholkovitz, E. R. i Elderfield, H. (1988):** Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 157–176.
- Sholkovitz, E. R. (1990):** Rare earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chemical Geology*, 88, 333–347.
- Sholkovitz, E. R. (1992):** Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases offiltered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77–84.
- Sholkovitz, E. R. (1993):** The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M. i Lewis, B. L. (1994):** Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 1567–1580.
- Sholkovitz, E. R., (1995):** The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1, 1–34.
- Sholkovitz, E. R., Elderfield, H., Szymczak, R. i Casey, K. (1999):** Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68, 39–57.

- Sholkovitz, E. i Szymczak, R. (2000):** The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 299–309.
- Starkey, H. C., Blackmon, P. D. i Hauff, P. L. (1984):** The Routine Mineralogical analysis of clay-Bearing Samples. *USGS Bulletin*, 1563, 1-32.
- Suturin, A. N., Paradina, L. F., Epov V. N., Semenov A. R., Lozhkin V. L. i Petrov L. L. (2003):** Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 277–288.
- Šegota, T., Filipčić, A. (2003):** Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. *Geoadria*, 8, 17-37.
- Štambuk-Giljanović, N. (2003):** Značajke slivnog područja rijeke Zrmanje (Characteristics of the River Zrmanja and its watershed). *Hrvatska vodoprivreda* 12, 131, 50-53.
- Šurija, B., i Branica, M. (1995):** Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments of the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *Science of the Total Environment*, 170, 101-118.
- Ullman, W. J. i Aller, R. C. (1980):** Dissolved iodine fluxes from estuarine sediments and implications for the enrichment of iodine at sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1177-1184.
- Van Den Berg, G. A., Loch, J. P. G., Van Der Heijdt, L. M. i Zwolsman J. J. G. (1999):** Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water Air and Soil Pollution*, 116/(3–4), 567–586.
- Vanderborght, J. P., Wollast, R. i Billen, G. (1977):** Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments Part I Mass transfer properties and silica diagenesis. *Limnology and Oceanography* 22, 787-793.
- Van Middlesworth, P. E. i Wood, S.A. (1998):** The aqueous geochemistry of the rare earth elements yttrium: Part 7. ERZ, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Applied Geochemistry*, 13, 861-884.
- Venema, L. B. i De Meijer, R. J. (2001):** Natural radionuclides as tracers of the dispersal of dredge spoil dumped at sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 55, 221–239.
- Verplanck, P. L., Antweiler, R. C., Nordstrom, D. K. i Taylor, H. E. (2001):** Standard reference water samples rare earth element determinations. *Applied Geochemistry*, 16, 231-244.

- Viličić, D. (1989):** Phytoplankton population density and volume as indicators of eutrophication in the eastern part of the Adriatic Sea. *Hydrobiologia*, 174, 117-132.
- Viličić, D., Carić, M., Burić, Z. i Olujić, G. (2001):** Distribution of nutrients and phytoplankton in the karstic estuary (the Zrmanja River, eastern Adriatic Sea) Rapport du 36 congres de la CIESM, 36, 424p.
- Viličić, D. (2003):** Fitoplankton u ekološkom sustavu mora. Školska knjiga. Zagreb, pp 146.
- Viličić I., Olujić G., Leder N. i Smirčić A. (2003):** The Zrmanja River Estuary: Thermohaline Properties and Exchange of Water Masses. Proceedings of 3rd Croatian conference on waters, Osijek, 497–502.
- Viličić, D., Terzić, S., Ahel, M., Burić, Z., Jasprica, N., Carić, M., Caput Mihalić K. i Olujić, G. (2008):** Phytoplankton abundance and pigment biomarkers in the oligotrophic, eastern Adriatic estuary. *Environmental Monitoring and Assessment*, 142, 199–218.
- Taylor, S. R. i McLennan, S.H. (1985):** The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, pp 312.
- Taylor, S. R. i McLennan, S. M. (1995):** The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241–265.
- Tsabaris, C., Eleftheriou, G., Kapsimalis, V., Anagnostou, C., Vlastou, R., Durmishi, C., Kedhi, M. i Kalfas, C.A. (2007):** Radioactivity levels of recent sediments in the Butrint Lagoon and the adjacent coast of Albania. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 445–453.
- Turner, A., Millward, G. E. i Le Roux, S. M. (2004):** Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, 88, 179–92.
- UNSCEAR (United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation), (2000):** Sources and effects of ionizing radiation. report. New York: United Nations; pp 566.
- USDA. (1998):** Soil Taxonomy. Keys to Soil Taxonomy, Eight Edition.
- Vidinha, J., Rocha, F., Andrade, C., Gomes, C. i Freitas, C. (2007):** Clay Minerals – A Mineralogical Tool to Distinguish Beach from Dune Sediments. *Journal of Coastal Research*, SI50, 216-220.
- Vlasov, K. (Ed.) (1966):** Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits. Vol. 1, Geochemistry of rare elements. Academy of Sciences

of the USSR, State Geological Committee of the USSR, translated from the Russian and published by Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, pp 688.

Wada, K. (1961): Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *American Mineralogist*, 46, 78-91.

WFD 2000/60/EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

Whitehead, N. E., Hunt, J., Leslie, D. i Rankin, P. (1993): The elemental content of Niue Island soils as an indicator of their origin. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 36, 243–255.

Xu, K., Milliman, J. D., Li, A., Liu, J. P., Kao, S-J. i Wan, S. (2009): Yangtze- and Taiwan-derived sediments on the inner shelf of East China Sea. *Continental Shelf Research*, 29, 2240–2256.

Yalcin M. G. i Ilhan, S. (2008): Major and Trace Element geochemistry of Terra Rossa Soil in the Kucukkoras Region, Karaman, Turkey. *Geochemistry International*, 46, 10, 1038-1054.

Young, L. B. i Harvey, H. H. (1992): The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1175–1186.

Zhang, X., Quine, T. A. i Walling D. E. (1998): Soil erosion rates on sloping cultivated land on the Loess Plateau near Ansai, Shaanxi Province, China: An investigation using ¹³⁷Cs and rill measurements. *Hydrological Processes*, 12/1, 171–189.

9. ŽIVOTOPIS

ŽIVOTOPIS

Željka Fiket rođena je 28.11.1978. godine u Zagrebu gdje je završila osnovnu školu i Prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Godine 1997. upisuje Prirodoslovno-matematički fakultet, smjer Geologija. Tijekom četiri godine studija stipendirana je od strane Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa, a 1999. dobitnica je nagrade za najboljeg studenta smjera geologije za akademsku godinu 1998/1999. Diplomirala je 2002. godine s diplomskim radom “Određivanje termalne povijesti sitnozrnatih sedimenata iz magmatsko-sedimentnog kompleksa Medvednice i Kalnika” pod vodstvom prof. dr. sc. Darka Tibljaša i prof. dr. sc. Ljubomira Babića. Tijekom 2002. provela je 6 mjeseci na Institutu za geokemiju i mineralogiju, Sveučilišta u Lausanni u Švicarskoj u sklopu projekta Švicarske nacionalne zaklade za znanost. Od siječnja 2003. godine radi kao znanstvena novakinja u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Područje njenog znanstvenog rada i disertacije vezano je uz istraživanje geokemijskih značajki prirodnih vodenih sustava i određivanje prirodnih i antropogenih faktora utjecaja na njih. Godine 2013. dobitnica je UNESCO-L'ORÉAL stipendije “Za žene u znanosti”.

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Cukrov, Neven; Cuculić, Vlado; Barišić, Delko; Lojen, Sonja; Lovrenčić Mikelić, Ivanka; Oreščanin, Višnja; Vdović, Neda; **Fiket, Željka**; Čermelj, Branko; Mlakar, Marina.
Elemental and isotopic records in recent fluvio-lacustrine sediments in karstic river Krka, Croatia. // *Journal of Geochemical Exploration*. 134 (2013); 51-60 (članak, znanstveni).
2. Kruzlicova, Dasa; **Fiket, Željka**; Kniewald, Goran.
Classification of Croatian wine varieties using multivariate analysis of data obtained by high resolution ICP-MS analysis. // *Food Research International*. 54 (2013); 621-626 (članak, znanstveni).
3. Dragun, Zrinka; **Fiket, Željka**; Vuković, Marijana; Raspor, Biserka.
Multielement analysis in the fish hepatic cytosol as a scERZning tool in the monitoring of natural waters. // *Environmental Monitoring and Assessment*. 185 (2013), 3; 2603-2614 (članak, znanstveni).
4. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.
Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. // *Food Chemistry*. 126 (2011), 3; 941-947 (članak, znanstveni).
5. Helbig, Lars; Damrot, Julia; Johannes Hülsenbeck; Köberle, Beate; Brozović, Anamaria; Osmak, Maja; **Fiket, Željka**; Kaina, Bernd; Fritz, Gerhard.
Late activation of stress-activated protein kinases/C-JUN-N- terminal kinases triggered by cisplatin-induced DNA damage repair defective cells. // *The Journal of Biological Chemistry*. 286 (2011), 15; 12991-13001 (članak, znanstveni).
6. Mikac, Iva; **Fiket, Željka**, Terzić, Senka; Barešić, Jadranka; Mikac, Nevenka; Ahel, Marijan.
Chemical indicators of anthropogenic impacts in sediments of the pristine karst lakes. // *Chemosphere*. 84 (2011), 8; 1140-1149 (članak, znanstveni).
7. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.
Determination of trace elements in wines by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Atomic Spectroscopy*. 31 (2010), 2; 44-55 (članak, znanstveni).
8. **Fiket, Željka**; Alajbeg, Anda; Strmić Palinkaš, Sabina; Tari-Kovačić, Vlasta; Palinkaš, Ladislav; Spangenberg, Jorge.
Organic geochemistry of Jurassic-Cretaceous source rocks and oil seeps from the profile across the Adriatic-Dinaric carbonate platform. // *Geologica Carpathica*. 59 (2008), 3; 225-236 (članak, znanstveni).
9. Kraic, Filip; Mocák, Jan; **Fiket, Željka**; Kniewald, Goran.
ICP MS analysis and classification of potable, spring, and mineral waters. // *Chemical Papers*. 62 (2008), 5; 445-450 (članak, znanstveni).
10. **Fiket, Željka**; Roje, Vibor; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.

Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. // Croatica Chemica Acta. 80 (2007), 1; 91-100 (članak, znanstveni).

Radovi u postupku objavljivanja

Dautović, Jelena; **Fiket, Željka**; Barešić, Jadranka; Ahel, Marijan; Mikac, Nevenka. Sources, distribution and behavior of major and trace elements in a complex karst lake System. // Aquatic Geochemistry, xx-xx (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Brozović, Anamaria; Vuković, Lidiya; Stupin Polančac, Darija; Arany, Istvan; Köberle, Beate; Fritz, Gerhard; **Fiket, Željka**; Majhen, Dragomira; Ambriović-Ristov, Andreja; Osmak, Maja.
Endoplasmic reticulum stress is involved in response of human laryngeal carcinoma cells to carboplatin but is absent in carboplatin resistant cells. // PLoS One. 8 (2013), 9; e76397 (članak, znanstveni).

Kongresno priopćenje (sažeci) u CC časopisu

1. Kniewald, Goran; **Fiket, Željka**.
A geochemical model of arsenic sorption on clay mineral functional sites // Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 71, Issue 15.
Pergamon-Elsevier Science Ltd., Oxford, England, 2007. A498-A498
(poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Kongresno priopćenje (sažeci) u ostalim časopisima

1. **Fiket, Željka**; Bermanec, Vladimir; Kniewald, Goran.
Clay characterization in sediment cores from Novigrad sea area, Croatia // Abstracts of the 20th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2010); u: Acta Mineralogica-Petrographica : Abstract Series / Pál-Molnár, Elemér (ur.).
Budapest, 2010. 399-399 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Dautović, Jelena; Roje, Vibor; Kozar, Sonja; **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka.
Otopljeni tragovi metala u nekim rijekama i jezerima s područja Republike Hrvatske
// 4. hrvatska konferencija o vodama : Hrvatske vode i Europska Unija - izazovi i
mogućnosti : zbornik radova = 4th Croatian Conference on Waters : Croatian water
and European Union - challenges and possibilities : proceedings / Gereš, Dragutin
(ur.).
Zagreb: Hrvatske vode, 2007. 115-122 (poster, domaća recenzija, objavljeni rad,
znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.
Composition and origin of the Novigrad sea sediments, eastern Adriatic coast. //
40th CIESM, Rapp. Comm. int. Mer Médit., 40.
Marseille, Francuska, 2013. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak,
znanstveni).
2. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.
Geochemical characterization of sediments of the Novigrad Sea area (eastern
Adriatic) // 50th ECSA, In proceeding: ECSA 50 "Estuarine, Coastal and Shelf
Science"
Venecija, Italija, 2012. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
3. Mikac, Iva; **Fiket, Željka**; Terzić, Senka; Barešić, Jadranka; Mikac, Nevenka;
Ahel, Marijan.
Chemical indicators of anthropogenic impacts in sediments of the Plitvice Lakes //
Case Study I: Monitoring of Water and Lake Sediment Quality in Natural
Environment - Programme and Abstracts / Krajcar Bronić, Ines ; Obelić. Bogomil
(ur.).
Plitvička jezera, Hrvatska, 2011. 14-14 (predavanje, sažetak, znanstveni).
4. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.
Trace element distribution in sea water and sediment pore water from the Novigrad
sea area (eastern Adriatic) //
39th CIESM, Rapp. Comm. int. Mer Médit., 39.
Venecija, Italija, 2010. 26 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
5. **Fiket, Željka**; Mikac, Nevenka; Kozar, Sonja; Kniewald, Goran.
Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia // Petr Česla, Radovan
Metelka, Karel Vytras (ur.). 14th Young Investigators Seminar on Analytical
Chemistry
Pardubice, Republika Češka, 2007. 224-227 (predavanje, sažetak, znanstveni).

6. Kniewald, Goran; **Fiket, Željka**.

Sorption of arsenic on clay minerals - a theoretical approach //

3rd Mid-European Clay Conference

Opatija, Hrvatska, 2006. (poster, sažetak, znanstveni).

7. **Fiket, Željka**; Kniewald, Goran.

Arsenic and other trace elements in bottled and tap water in Croatia //

13th Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry

Zagreb, Hrvatska, 2006. (predavanje, sažetak, znanstveni).

8. **Kerouš, Željka**; Spangenberg, Jorge; Palinkaš, Ladislav; Tari-Kovačić, Vlasta.

Petroleum source rocks and oil seeps in profile across the Adriatic-Dinaric carbonate platform, Croatia //

Basel, Švicarska, 2003. (poster, sažetak, znanstveni).

9. Dautović, Jelena; **Kerouš, Željka**; Mikac, Nevenka; Kniewald, Goran.

Determination of trace metals in Sava River water (Zagreb, Croatia) by sector field

ICPMS // Abstracts of the 4th International Conference on High resolution Sector Field (ICPMS).

Venecija, Italija, 2003. (poster, sažetak, znanstveni).

Neobjavljena sudjelovanja na skupovima

1. Jurina, Irena; Pikelj, Kristina; Vidović, Jelena; Dautović, Jelena; **Fiket, Željka**;

Bura Nakić, Elvira; Vdović, Neda; Mikac, Nevenka; Sondi, Ivan.

Sedimentological and Geochemical Characteristics and Foraminiferal Assemblages of Sediment from the Boka Kotorska Bay: Preliminary Results //

(poster, neobjavljeni rad, znanstveni).

10. DODATAK

PRILOG 1
(Geološka karta)

List Zadar

List Obrovac

List Knin

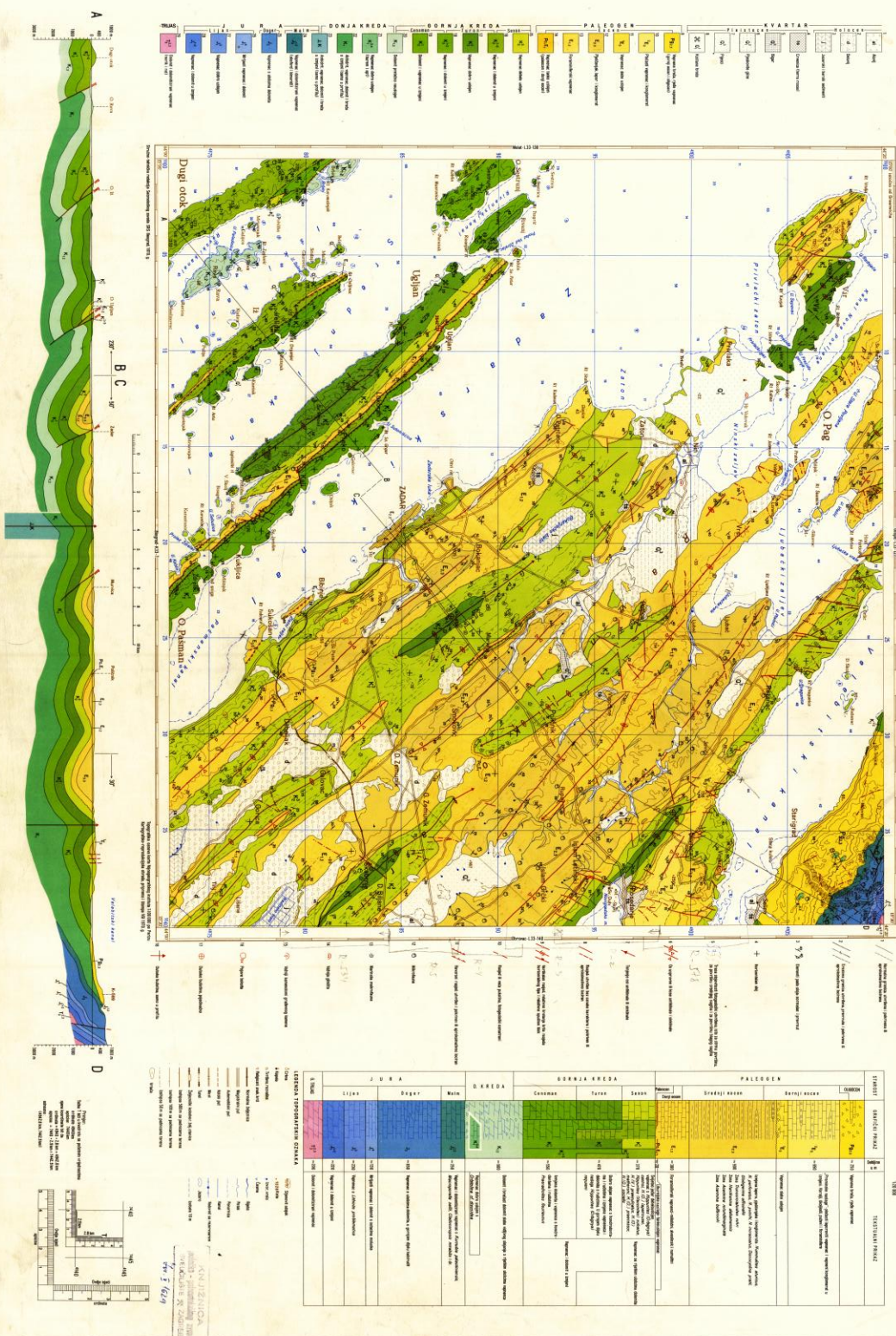
2

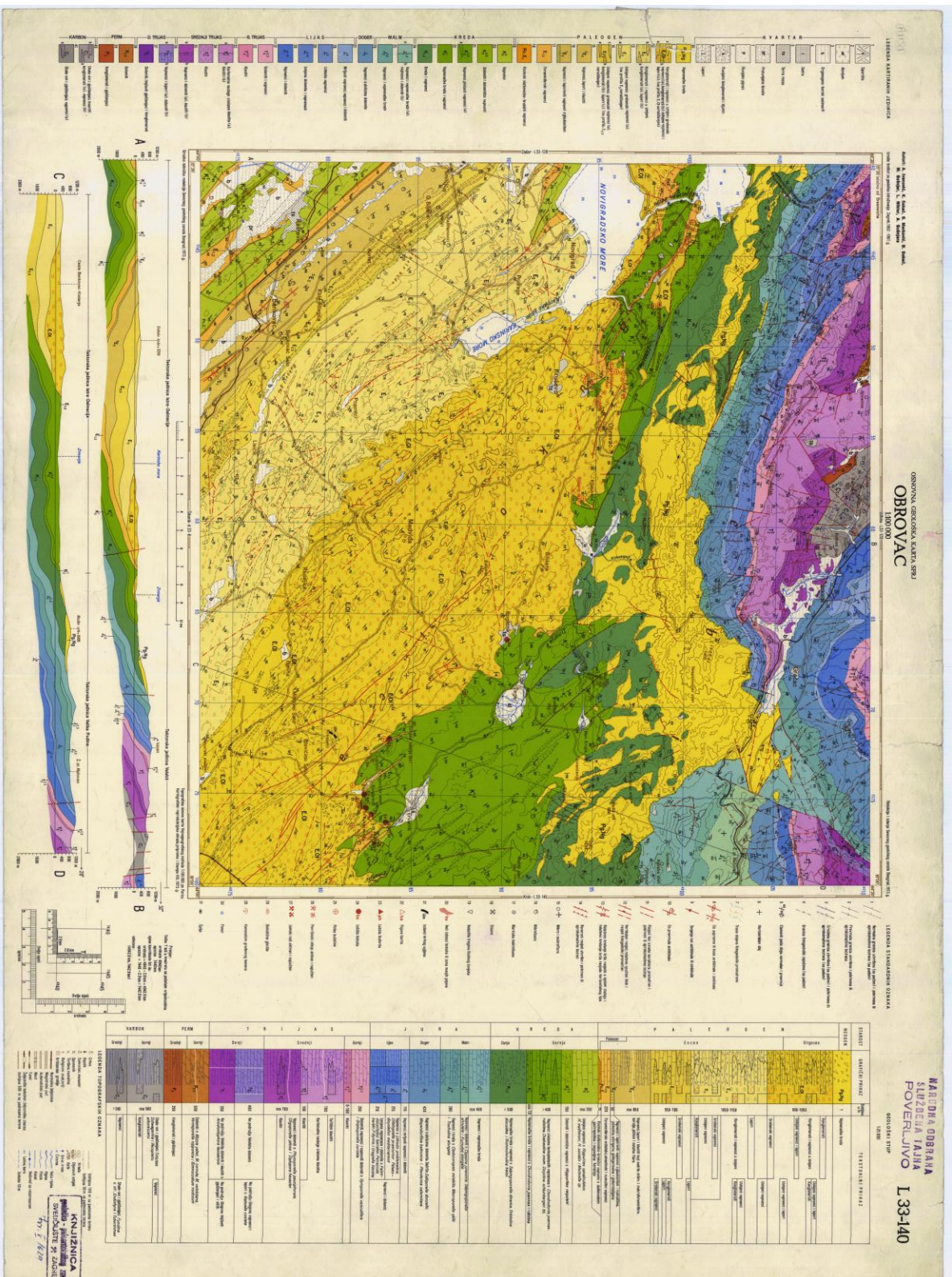
Geological map of the Zadar region, showing the Zadar River and surrounding areas. The map includes a legend with various geological units and symbols for topographic features.

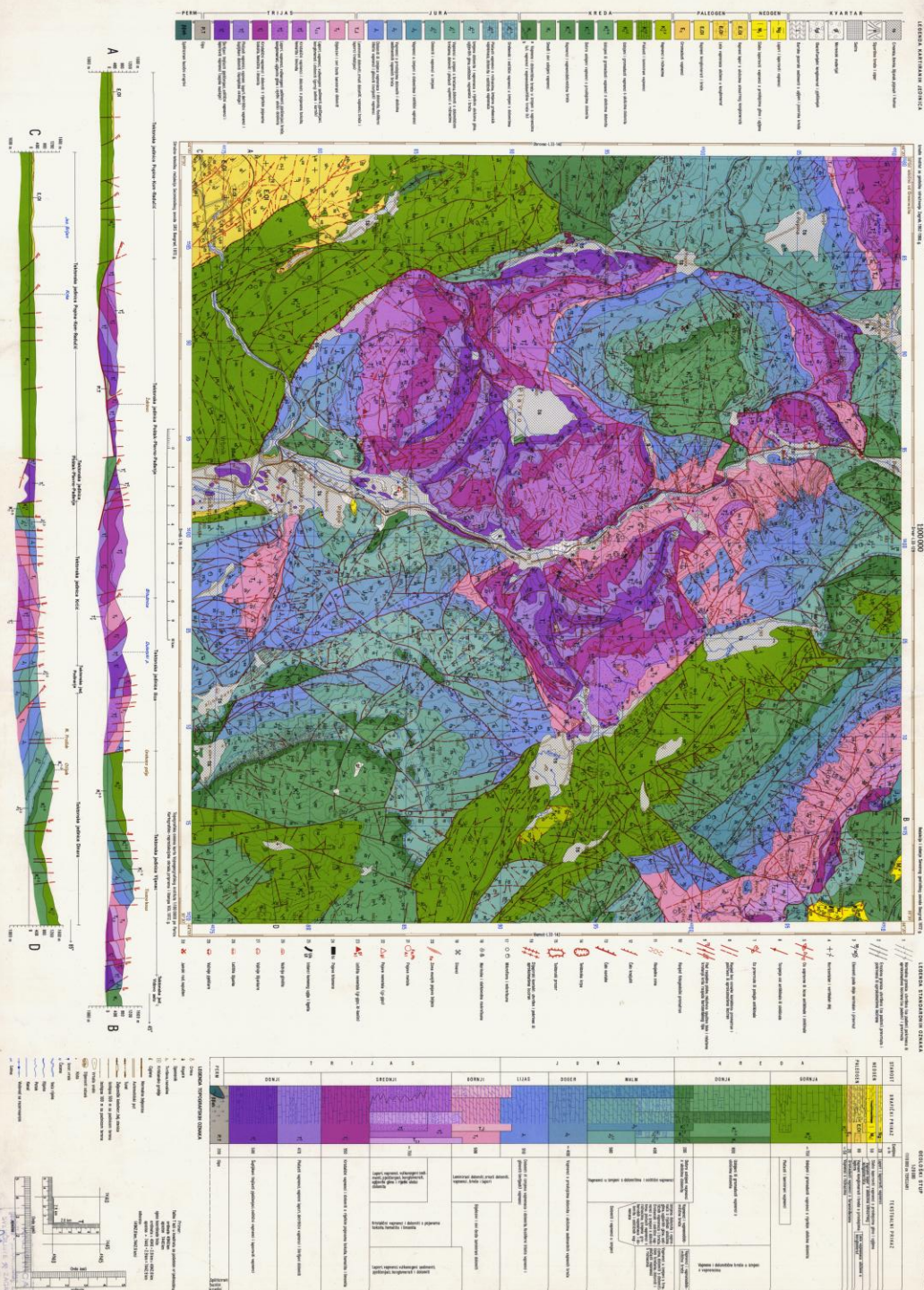
Geological map of the Zadar region, showing the Zadar River and surrounding areas. The map includes a legend with various geological units and symbols for topographic features.

Geological map of the Zadar region, showing the Zadar River and surrounding areas. The map includes a legend with various geological units and symbols for topographic features.

Geological map of the Zadar region, showing the Zadar River and surrounding areas. The map includes a legend with various geological units and symbols for topographic features.







PRILOG 2

Prosječna veličina zrna

$$Mz = (\phi_{16} + \phi_{50} + \phi_{84}) / 3$$

Sortiranje – pokazuje jednoličnost raspodjele

$$So = (\phi_{84} - \phi_{16}) / 4 + (\phi_{95} - \phi_5) / 6.6$$

Granice za sortiranje:

< 0,35	vrlo dobro sortirano
0,35 – 0,50	dobro sortirano
0,50 – 0,70	umjereno dobro sortirano
0,70 – 1,00	umjereno sortirano
1,00 – 2,00	loše sortirano
2,00 – 4,00	vrlo loše sortirano
> 4,00	izuzetno loše sortirano

Zaoštrenost krivulje – odnosi se na raspoređenost raspodjele. Ako je krivulja zaoštrena materijal je raspoređen oko jedne veličine zrna, a ako je zaravnjena znatno je više granulometrijskih frakcija.

$$Kg = \frac{\phi_{95} - \phi_5}{2.44 * (\phi_{75} - \phi_{25})}$$

Granice za zaoštrenost:

< 0,67	vrlo zaravnjena krivulja
0,67 – 0,90	zaravnjena krivulja
0,90 – 1,11	srednje zaoštrena krivulja
1,11 – 1,50	zaoštrena krivulja
1,50 – 3,00	vrlo zaoštrena krivulja
> 3,00	izuzetno zaoštrena krivulja

Asimetričnost raspodjele – pokazuje devijacije u raspodjeli čestica. Pozitivne vrijednosti pokazuju da prevladava sitnija frakcija, a negativne vrijednosti da prevladava krupnija;

$$Sk = \frac{\phi_{16} + \phi_{84} - 2 * \phi_{50}}{2 * (\phi_{84} - \phi_{16})} + \frac{\phi_5 + \phi_{95} - 2 * \phi_{50}}{2 * (\phi_{95} - \phi_5)}$$

Granice za asimetričnost:

-1,00 do -0,30	vrlo negativno zakošena krivulja
-0,30 do -0,10	negativno zakošena krivulja
-0,10 do 0,10	gotovo simetrična krivulja
0,10 do 0,30	pozitivno zakošena krivulja
0,30 do 1,00	vrlo pozitivno zakošena krivulja

Napomena: ϕ_5 , ϕ_{16} , ϕ_{25} , ϕ_{50} , ϕ_{75} , ϕ_{84} i ϕ_{95} odnosi se na veličinu čestica kod pripadajućih kumulativnih postotaka očitanih iz granulometrijske krivulje.

Prilog 3. Granulometrijske karakteristike uzoraka sedimentnih jezgri Z2, Z5, Z6, KM2 i JM i obalnog sedimenta 5.

Uzorak / dubina (cm)		Prosječna veličina zrna (Mz)	Sortiranje (So)	Asimetričnost raspodjele (Sk)	Zaoštresnost krivulje (Kg)	% šljunka	% pijeska	% silta	% gline	Tip sedimenta (Shepard – S; Folk – F)
Z2	0-2	52,9	4,178	-0,370	0,893	0	54,5	44,0	1,5	siltozni pijesak (S)
	10-12	58,9	4,831	-0,432	0,967	0	61,4	36,1	2,5	siltozni pijesak (S)
	20-22	62,8	4,398	-0,453	0,954	0	61,6	36,6	1,7	siltozni pijesak (S)
Z5	0-2	23,4	4,353	0,003	0,796	0	30,7	66,1	3,2	pieskoviti silt (S)
	6-8	16,3	4,963	0,093	0,766	0	26,0	66,5	7,5	pieskoviti silt (S)
	14-17	50,9	3,095	-0,237	1,093	0	47,5	50,4	2,0	pieskoviti silt (S)
Z6	0-2	87,0	3,560	-0,489	1,427	0	74,6	24,5	0,9	siltozni pijesak (S)
	6-8	49,7	4,821	-0,426	0,826	0	55,9	40,3	3,8	siltozni pijesak (S)
	12-14	38,5	4,933	-0,358	0,951	0	47,3	46,3	6,4	pieskoviti silt (S)
KM2	0-2	6,03	2,668	0,169	0,873	0	2,2	88,6	9,3	silt (S)
	14-16	5,26	3,356	0,288	0,810	0	2,5	75,1	22,4	silt (S)
	28-30	5,41	2,637	0,204	0,893	0	1,9	85,8	12,3	silt (S)
5		34,0	9,518	0,514	0,882	10,0	24,0	64,8	1,3	šljunkoviti mulj (F)
JM	0-2	19,8	9,401	0,460	0,706	0	31,2	60,7	8,1	pieskoviti silt (S)
	10-12	11,3	7,548	0,505	1,379	0	18,0	67,1	14,9	pieskoviti silt (S)
	20-22	18,0	10,50	0,582	1,159	0	23,0	66,7	10,3	pieskoviti silt (S)

Prilogu 4. Granulometrijske karakteristike uzoraka sedimentnih jezgri NM3 i NM8 i obalnih sedimenata NM0₁, NM0₂ i NM0₃.

Uzorak / dubina (cm)	Prosječna veličina zrna (Mz)	Sortiranje (So)	Asimetričnost raspodjele (Sk)	Zaoštresnost krivulje (Kg)	% šljunka	% pijeska	% silt	% gline	Tip sedimenta (Shepard – S; Folk – F)
NM3 0-2	10,7	3,647	0,081	0,812	0	9,3	84,1	6,6	silt (S)
14-16	8,24	3,343	0,029	0,789	0	4,5	85,0	10,5	silt (S)
28-30	8,53	3,434	-0,010	0,792	0	5,1	83,5	11,5	silt (S)
NM8 0-2	5,16	2,648	0,113	0,860	0	0,9	83,1	16,0	silt (S)
18-20	3,60	2,838	0,163	0,887	0	1,4	67,9	30,7	glinoviti silt (S)
36-38	5,31	2,541	0,173	0,910	0	1,1	87,1	11,8	silt (S)
NM0 ₁	132	2,255	-0,389	1,836	0	89,9	8,1	2,0	siltozni pijesak (S)
NM0 ₂	52,6	6,187	-0,456	0,859	0	62,5	32,0	5,5	siltozni pijesak (S)
NM0 ₃	210	2,279	-0,195	1,797	0	90,2	8,9	0,9	siltozni pijesak (S)

Prilogu 5. Granulometrijske karakteristike uzoraka tala i izvorišnih stijena.

Uzorak	Prosječna veličina zrna (Mz)	Sortiranj e (So)	Asimetričnost raspodjele (Sk)	Zaoštrenost krivulje (Kg)	% pijeska	% silita	% gline	Tip tla prema USDA klasifikaciji
1	19,9	7,672	-0,052	0,696	37,2	45,7	17,1	ilovača
2	27,7	9,597	-0,036	0,843	37,1	48,3	14,6	ilovača
3	161	9,278	-0,468	0,842	73,5	22,9	3,6	pjeskovita ilovača
7	20,6	11,82	0,327	0,629	37,0	41,0	22,0	ilovača
8	102	10,54	-0,370	0,884	67,8	23,7	8,5	pjeskovita ilovača
9	70,5	13,22	-0,403	0,638	62,2	23,5	14,3	pjeskovita ilovača
11	5,84	3,828	0,058	0,951	6,8	67,2	26,0	praškasta ilovača
13	608	3,264	-0,335	2,060	92,4	5,3	2,3	pijesak

Prilog 6. Udio karbonata u poduzorcima sedimentne jezgre KM2 i NM8.

Uzorak / dubina (cm)	udio CaCO ₃ (%)	Uzorak / dubina (cm)	udio CaCO ₃ (%)
Karinsko more (KM2)		Novigradsko more (NM8)	
0-2	31,7	0-2	17,9
2-4	30,5	2-4	18,3
4-6	31,4	4-6	18,2
6-8	31,9	6-8	18,6
8-10	31,1	8-10	19,2
10-12	31,2	10-12	18,8
12-14	30,6	12-14	18,9
14-16	31,0	14-16	19,0
16-18	30,2	16-18	19,2
18-20	30,8	18-20	20,2
20-22	30,1	20-22	19,4
22-24	29,8	22-24	19,1
24-26	30,1	24-26	18,7
26-28	30,7	26-28	18,2
28-30	31,0	28-30	18,0
30-32	31,2	30-32	18,2
32-34	31,5	32-34	19,3
34-36	30,7	34-36	18,9
36-38	31,5	36-38	19,2
38-40	31,1	38-40	19,2
40-42	32,0	40-42	18,9

Prilog 7. Koncentracije elemenata ($\mu\text{g L}^{-1}$) u površinskim i pritnjenim vodama rijeke Zrmanje, Novigradskog i Karinskog mora te Velebitskog kanala.

	Al	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Fe
JM P	6,15	1,17	11,3	0,210	0,580	0,130	1,16	4,71
JM D	10,2	2,50	7,84	0,040	1,18	0,320	1,72	10,0
KM P	4,94	0,820	10,5	0,380	0,720	0,120	0,830	5,52
KM2 P	0,608	0,169	6,34	0,026	0,309	0,012	0,154	1,48
NM1 P	2,11	0,370	13,3	0,011	0,245	0,063	<GD	2,51
NM4 P	3,77	0,860	12,9	0,120	0,700	0,090	0,160	3,67
NM5 P	2,75	0,840	13,0	0,600	0,510	0,070	0,610	2,89
NM5 D	6,98	2,36	10,8	0,040	1,26	0,260	1,42	8,70
NM6 P	4,65	0,770	12,1	0,090	0,510	0,100	1,03	3,75
NM7 P	3,64	0,830	11,8	0,370	0,570	0,100	0,560	4,40
NM8 P	4,96	0,840	12,1	0,180	0,590	0,090	1,35	4,76
NM8 D	3,72	2,90	11,0	0,000	1,12	0,280	1,32	6,04
Z1 P	1,68	0,237	16,2	0,009	0,227	0,014	<GD	5,62
Z2 P	2,15	0,246	14,4	0,011	0,220	0,014	<GD	6,14
Z2 D	5,64	1,74	10,9	0,260	1,10	0,200	1,04	10,1
Z5 P	0,903	0,160	13,3	0,009	0,232	0,007	<GD	9,50
Z5 D	9,26	1,98	10,5	2,68	1,12	0,260	2,40	14,9
Z6 P	1,44	0,208	12,9	0,018	0,212	0,006	0,339	9,53
Z8 P	0,431	0,151	13,4	0,011	0,205	0,006	<GD	10,1
Z8 D	4,24	1,74	13,6	0,200	0,900	0,200	1,66	10,9
Z9 P	0,328	0,179	15,6	0,011	0,192	0,008	<GD	10,1
Z9 D	2,94	1,32	14,2	0,080	0,960	0,180	0,400	7,44

P – površinska voda, D – pritnjena voda;

GD – granica detekcije;

Prilog 7. nastavak

	Li	Mn	Mo	Ni	Rb	Sr	U	V
JM P	75,2	0,440	4,78	2,98	54,3	3691	1,72	1,74
JM D	175	3,34	12,2	4,04	127	8415	3,62	1,80
KM P	68,4	0,260	4,07	2,20	48,5	3337	1,68	1,58
KM2 P	7,03	1,21	0,550	0,068	5,20	389	0,580	0,821
NM1 P	33,6	0,009	2,27	0,092	26,0	1779	0,965	1,33
NM4 P	52,5	0,200	3,41	1,96	36,7	2560	1,31	1,66
NM5 P	43,6	0,140	2,88	1,42	31,0	2195	1,17	1,43
NM5 D	152	6,22	10,6	3,62	111	7460	3,20	1,84
NM6 P	56,3	0,230	3,51	3,60	39,8	2719	1,41	1,68
NM7 P	59,5	0,170	3,77	1,94	42,6	3016	1,47	1,73
NM8 P	56,8	0,290	3,67	1,84	41,4	2815	1,38	1,79
NM8 D	176	0,400	12,9	1,48	128	8756	3,64	1,84
Z1 P	7,72	0,113	0,664	0,052	5,32	408	0,468	0,816
Z2 P	7,96	0,133	0,747	0,040	5,73	430	0,486	0,904
Z2 D	122	3,22	7,70	6,36	86,2	5885	2,58	1,48
Z5 P	4,44	0,273	0,405	0,004	3,16	262	0,431	0,431
Z5 D	154	9,88	9,66	1,82	111	7667	3,12	1,36
Z6 P	3,25	0,173	0,348	0,115	2,39	207	0,408	0,542
Z8 P	3,08	0,174	0,340	0,091	2,22	206	0,397	0,409
Z8 D	149	29,8	9,34	2,54	108	7222	3,14	1,38
Z9 P	4,97	0,19	0,468	0,025	3,53	295	0,425	0,391
Z9 D	121	5,94	7,74	0,360	87,1	5827	2,54	0,980

P – površinska voda, D – priđnena voda:

Prilog 8. Vrijednosti redoks potencijala (Eh/mV) i pH sedimenata Novigradskog (NM3, NM8) i Karinskog (KM2) mora te Velebitskog kanala (JM).

Dubina (cm)	Uzorak							
	NM3		NM8		KM		JM	
	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH
0	134	8,27	144	8,12	218	8,18	184	8,07
1	153	7,44	40	7,5	58	7,83	170	7,18
2	-119	7,57	9	7,5	-105	7,55	-42	7,73
3	-145	7,62	4	7,61	-128	7,62	-88	7,76
4	-169	7,62	-102	7,64	-130	7,59	-107	7,78
5	-177	7,62	-115	7,64	-137	7,70	-132	7,77
6	-179	7,59	-144	7,62	-152	7,73	-172	7,77
7	-227	7,61	-163	7,61	-157	7,73	-200	7,76
8	-240	7,57	-180	7,61	-169	7,72	-223	7,75
9	-260	7,59	-188	7,61	-182	7,71	-232	7,75
10	-286	7,57	-209	7,61	-184	7,69	-237	7,75
11	-233	7,57	-203	7,59	-180	7,71	-247	7,75
12	-274	7,55	-220	7,58	-188	7,71	-260	7,74
13	-296	7,54	-170	7,58	-205	7,70	-281	7,72
14	-280	7,53	-189	7,57	-213	7,66	-270	7,73
15	-320	7,53	-209	7,56	-218	7,67	-211	7,73
16	-360	7,53	-214	7,55	-220	7,66	-357	7,72
17	-294	7,57	-216	7,55	-232	7,67	-325	7,75
18	-188	7,51	-188	7,55	-220	7,65	-309	7,73
19	-255	7,50	-208	7,55	-230	7,67	-239	7,74
20	-283	7,49	-202	7,56	-231	7,65	-253	7,71
21	-283	7,51	-225	7,55	-223	7,66	-254	7,73
22	-336	7,49	-153	7,55	-226	7,66	-235	7,74
23	-345	7,48	-188	7,54	-245	7,66	-246	7,74
24	-352	7,47	-215	7,54	-218	7,66	-223	7,84
25	-250	7,47	-215	7,55	-103	7,66	-217	7,75
26	-340	7,48	-220	7,55	-140	7,67		
27	-333	7,47	-220	7,55	-170	7,66		
28	-333	7,45	-235	7,55	-169	7,66		
29	-333	7,45	-234	7,55	-169	7,66		
30	-380	7,45	-226	7,54	-181	7,65		
31			-226	7,54	-191	7,64		
32			-235	7,53	-203	7,64		
34			-249	7,52	-232	7,63		

Prilog 9. Aktivnosti radionuklida (Bq kg^{-1} suhe mase) u sedimentu Karinskog mora (KM2).

Dubina (cm)	⁴⁰ K	²³² Th	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³⁸ U
0 – 2	395,3 ± 55,6	21,8 ± 6,6	11,0 ± 2,2	26,7 ± 4,6	21,5 ± 6,2
2 – 4	336,9 ± 41,2	23,9 ± 4,2	7,4 ± 1,2	21,0 ± 3,0	20,7 ± 4,2
4 – 6	354,5 ± 44,2	20,6 ± 3,6	8,8 ± 1,6	20,3 ± 3,2	21,2 ± 4,8
6 – 8	419,2 ± 49,2	20,6 ± 3,6	8,9 ± 1,4	20,5 ± 3,0	27,0 ± 5,4
8 – 10	376,3 ± 44,0	22,4 ± 4,6	8,7 ± 1,4	20,5 ± 3,0	31,9 ± 5,6
10 – 12	389,7 ± 46,2	24,2 ± 4,6	10,5 ± 1,4	21,9 ± 2,8	22,9 ± 4,4
12 – 14	365,2 ± 41,8	23,7 ± 3,8	10,4 ± 1,4	19,8 ± 2,6	25,3 ± 4,8
14 – 16	359,6 ± 41,4	21,3 ± 4,0	9,4 ± 1,2	18,4 ± 2,4	24,7 ± 4,2
16 – 18	341,3 ± 39,6	21,8 ± 4,0	9,6 ± 1,4	19,5 ± 2,6	21,9 ± 3,8
18 – 20	411,0 ± 52,0	25,1 ± 5,6	10,1 ± 1,6	21,7 ± 3,6	23,1 ± 5,4
20 – 22	351,2 ± 39,4	24,6 ± 4,2	8,5 ± 1,2	19,7 ± 2,4	21,7 ± 3,8
22 – 24	358,4 ± 42,0	25,1 ± 4,6	7,5 ± 1,2	20,6 ± 2,6	23,4 ± 4,4
24 – 26	335,1 ± 38,6	24,7 ± 4,2	6,6 ± 1,0	19,8 ± 2,6	21,2 ± 3,8
26 – 28	329,1 ± 38,6	23,8 ± 4,2	4,0 ± 0,8	17,7 ± 2,2	22,3 ± 4,0
28 – 30	330,4 ± 38,2	22,8 ± 3,2	4,5 ± 0,8	19,6 ± 2,4	25,9 ± 4,2
30 – 32	347,3 ± 39,6	25,6 ± 4,2	3,7 ± 0,8	19,2 ± 2,4	26,5 ± 4,2
32 – 34	330,6 ± 37,2	25,9 ± 4,2	3,8 ± 0,8	20,7 ± 2,8	21,3 ± 3,6
34 – 36	374,4 ± 43,2	25,5 ± 4,2	4,6 ± 1,0	21,9 ± 3,0	21,6 ± 4,0
36 – 38	399,5 ± 47,2	26,7 ± 4,2	4,0 ± 0,8	21,7 ± 3,2	26,0 ± 5,2
38 – 40	407,0 ± 50,8	27,8 ± 4,6	2,4 ± 0,6	21,8 ± 3,4	24,6 ± 5,0
40 – 42	414,2 ± 54,2	23,5 ± 4,8	3,5 ± 1,4	20,3 ± 3,6	26,2 ± 6,6
42 – 44	410,6 ± 48,4	29,7 ± 4,4	2,9 ± 1,0	21,3 ± 3,0	25,6 ± 4,8

Prilog 10. Aktivnosti radionuklida (Bq kg^{-1} suhe mase) u sedimentu Novigradskog mora (NM8).

Dubina (cm)	^{40}K	^{232}Th	^{137}Cs	^{226}Ra	^{238}U
0 – 2	$551,7 \pm 66,9$	$35,8 \pm 6,8$	$6,6 \pm 1,2$	$30,1 \pm 5,0$	$24,7 \pm 10,8$
2 – 4	$514,6 \pm 62,4$	$34,4 \pm 6,9$	$5,9 \pm 1,4$	$22,1 \pm 4,1$	$25,7 \pm 9,8$
4 – 6	$554,0 \pm 65,9$	$27,2 \pm 6,1$	$6,5 \pm 1,8$	$24,8 \pm 4,4$	$33,2 \pm 10,6$
6 – 8	$526,9 \pm 62,0$	$32,4 \pm 6,3$	$6,2 \pm 1,2$	$28,4 \pm 4,5$	$22,8 \pm 8,9$
8 – 10	$540,5 \pm 62,1$	$32,1 \pm 5,7$	$6,6 \pm 1,3$	$24,0 \pm 3,9$	$29,7 \pm 8,5$
10 – 12	$548,7 \pm 64,7$	$31,1 \pm 6,2$	$6,6 \pm 1,3$	$24,5 \pm 4,2$	$27,8 \pm 10,9$
12 – 14	$518,1 \pm 60,8$	$34,0 \pm 6,2$	$6,5 \pm 1,3$	$26,5 \pm 4,3$	$23,3 \pm 8,6$
14 – 16	$475,0 \pm 54,5$	$28,2 \pm 5,1$	$6,5 \pm 1,1$	$22,8 \pm 3,5$	$23,8 \pm 7,4$
16 – 18	$457,2 \pm 52,0$	$27,9 \pm 4,6$	$5,7 \pm 1,0$	$22,2 \pm 3,4$	$22,2 \pm 6,8$
18 – 20	$503,0 \pm 57,2$	$30,3 \pm 5,4$	$7,1 \pm 1,0$	$23,5 \pm 3,6$	$27,4 \pm 8,5$
20 – 22	$480,8 \pm 55,5$	$32,8 \pm 5,5$	$6,4 \pm 1,2$	$22,5 \pm 3,5$	$23,6 \pm 7,5$
22 – 24	$476,5 \pm 54,7$	$31,6 \pm 5,7$	$6,1 \pm 0,9$	$23,4 \pm 3,4$	$23,2 \pm 7,3$
24 – 26	$505,1 \pm 58,3$	$29,7 \pm 5,4$	$6,2 \pm 1,2$	$23,1 \pm 3,6$	$22,8 \pm 8,8$
26 – 28	$522,3 \pm 60,7$	$33,5 \pm 6,1$	$6,7 \pm 1,5$	$25,8 \pm 3,9$	$25,9 \pm 9,2$
28 – 30	$535,9 \pm 61,8$	$32,7 \pm 5,9$	$5,5 \pm 1,3$	$26,4 \pm 4,0$	$32,4 \pm 9,0$
30 – 32	$489,6 \pm 56,6$	$28,7 \pm 5,4$	$4,8 \pm 1,3$	$23,5 \pm 3,6$	$26,7 \pm 8,1$
32 – 34	$506,3 \pm 59,3$	$31,2 \pm 5,8$	$4,2 \pm 1,1$	$26,4 \pm 4,0$	$31,8 \pm 9,5$
34 – 36	$503,6 \pm 59,0$	$30,6 \pm 5,6$	$5,2 \pm 1,3$	$24,1 \pm 3,7$	$23,9 \pm 8,6$
36 – 38	$545,4 \pm 63,2$	$31,8 \pm 5,8$	$6,2 \pm 1,3$	$28,2 \pm 4,2$	$35,2 \pm 9,7$
38 – 40	$510,5 \pm 29,8$	$32,4 \pm 5,9$	$4,9 \pm 1,2$	$26,3 \pm 4,0$	$19,7 \pm 8,8$
40 – 42	$549,9 \pm 64,4$	$32,4 \pm 6,4$	$4,8 \pm 1,3$	$31,5 \pm 4,6$	$34,6 \pm 10,8$
42 – 44	$645,0 \pm 89,9$	$35,1 \pm 9,1$	$5,1 \pm 3,0$	$35,7 \pm 7,4$	$35,4 \pm 21,9$

Prilog 11. Aktivnosti radionuklida (Bq kg⁻¹ suhe mase) u sedimentu Velebitskog kanala (JM).

Dubina (cm)	⁴⁰ K	²³² Th	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³⁸ U
0 – 2	253,3 ± 38,2	15,0 ± 4,3	4,3 ± 1,8	15,2 ± 3,2	14,9 ± 10,6
2 – 4	293,5 ± 39,7	12,6 ± 3,9	3,4 ± 1,3	14,8 ± 2,8	20,1 ± 10,0
4 – 6	316,3 ± 43,0	15,3 ± 4,3	5,2 ± 1,7	20,6 ± 3,6	21,8 ± 10,7
6 – 8	362,9 ± 45,8	15,0 ± 3,8	3,1 ± 1,2	18,7 ± 3,2	20,3 ± 9,3
8 – 10	358,0 ± 44,7	15,0 ± 3,6	2,6 ± 1,1	17,4 ± 3,0	20,8 ± 8,8
10 – 12	365,8 ± 44,4	19,4 ± 3,9	2,6 ± 0,9	17,6 ± 2,8	24,0 ± 8,1
12 – 14	391,1 ± 47,5	18,1 ± 3,7	1,1 ± 0,8	21,4 ± 3,2	23,8 ± 8,4
14 – 16	373,3 ± 45,7	17,6 ± 3,8	0,9 ± 1,0	18,5 ± 3,0	21,3 ± 8,7
16 – 18	380,7 ± 46,4	22,8 ± 4,4	2,1 ± 1,0	22,9 ± 3,4	19,2 ± 8,4
18 – 20	325,0 ± 40,9	19,4 ± 4,0	1,6 ± 0,8	21,4 ± 3,5	22,1 ± 8,5
20 – 22	343,1 ± 43,1	20,5 ± 4,2	1,7 ± 0,9	22,6 ± 3,6	13,1 ± 8,0
22 – 24	253,5 ± 34,3	16,3 ± 3,7	1,3 ± 0,9	17,3 ± 3,0	19,8 ± 8,6
24 – 26	457,1 ± 61,2	24,9 ± 5,8	1,4 ± 1,4 (<0,3)	20,1 ± 4,1	22,4 ± 13,1
26 – 28	384,2 ± 51,6	22,3 ± 5,3	<0,3	19,1 ± 3,6	26,0 ± 11,7
28 – 30	434,4 ± 65,6	21,5 ± 7,0	<0,3	20,3 ± 5,1	26,2 ± 17,7

Prilog 12. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu aktivnosti radionuklida u sedimentima Novigradskog (NM8) i Karinskog mora (KM2) te Velebitskog kanala (JM) i njihovih omjera (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija)

	⁴⁰ K	²³² Th	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁸ U/ ²²⁶ Ra	²³⁸ U/ ²³² Th	²²⁶ Ra/ ²³² Th
NM8								
Min	457,2	27,2	4,2	22,1	19,7	0,75	0,61	0,64
Max	645,0	35,8	7,1	35,7	35,4	1,34	1,22	1,02
$\bar{x}$	520,9	31,6	5,9	25,7	27,1	1,06	0,86	0,81
SD	39,2	2,3	0,8	3,4	4,7	0,16	0,16	0,08
JM								
Min	253,3	12,6	< 0,3	14,8	13,1	0,58	0,64	0,81
max	457,1	24,9	5,2	22,9	26,2	1,36	1,60	1,35
$\bar{x}$	352,8	18,4	2,1	19,2	21,1	1,11	1,18	1,06
SD	57,9	3,5	1,4	2,5	3,6	0,21	0,25	0,15
KM2								
min	329,1	20,6	2,4	17,7	20,7	0,81	0,82	0,72
max	419,2	29,7	11,0	26,7	31,9	1,56	1,42	1,22
$\bar{x}$	369,9	24,1	6,9	20,7	23,9	1,17	1,00	0,86
SD	31,1	2,3	2,9	1,8	2,7	0,17	0,15	0,11

Prilog 13. Koncentracije elemenata u tragovima ($\mu\text{g L}^{-1}$) u pornim vodama dubinskog profila sedimenta na lokaciji NM3.

Dubina (cm)	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn	Mo
0-2	39,2	47,3	3,70	0,298	5345	302	3459	31,5
2-4	46,7	46,5	1,66	0,437	5390	304	1623	27,7
4-6	52,1	41,7	1,02	0,322	5034	280	1360	25,6
6-8	44,1	41,9	1,88	0,521	3120	287	3021	25,2
8-10	36,2	35,7	0,560	0,458	4280	259	1353	22,1
10-12	34,6	35,4	0,420	0,579	2534	310	1294	22,7
12-14	30,2	30,7	0,420	1,58	3597	285	1338	21,3
14-16	27,2	28,6	0,260	1,14	1929	292	1100	22,0
16-18	21,2	28,3	0,220	1,38	1134	274	1131	23,8
18-20	17,1	27,7	0,260	1,50	617	276	1132	27,1
20-22	18,2	28,3	0,240	1,28	1060	287	1134	25,8
22-24	18,1	29,7	0,240	1,34	586	318	1094	30,7
24-26	15,6	28,6	0,180	0,180	866	281	1100	26,0
26-28	14,4	28,1	0,140	0,180	380	288	1020	30,7
28-30	12,4	28,5	0,420	1,220	519	289	912	37,0
	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U	V	
0-2	5,18	274	1,26	12985	0,860	3,30	0,941	
2-4	7,92	275	1,44	13466	0,800	2,88	0,963	
4-6	4,96	271	0,940	12831	0,320	2,40	1,00	
6-8	5,84	277	1,94	13186	2,160	2,24	1,64	
8-10	4,76	232	2,98	12214	1,420	1,48	1,22	
10-12	9,14	242	16,7	11591	1,620	2,08	1,62	
12-14	5,24	216	2,46	11675	4,860	1,34	1,58	
14-16	8,42	214	2,82	10711	1,740	1,78	1,80	
16-18	7,36	206	3,12	10637	0,900	2,02	2,44	
18-20	8,20	206	4,74	10492	1,680	2,46	3,56	
20-22	6,64	209	3,16	10114	0,440	2,10	2,60	
22-24	5,14	214	2,64	10172	3,800	2,84	4,16	
24-26	2,82	201	1,60	10035	0,380	2,46	2,30	
26-28	3,58	206	2,46	9983	0,260	3,56	4,58	
28-30	3,06	209	2,76	10308	11,48	5,18	12,1	

Prilog 14. Koncentracije elemenata u tragovima ($\mu\text{g L}^{-1}$) u pornim vodama dubinskog profila sedimenta na lokaciji NM8.

Dubina (cm)	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn	Mo
0-2	1,68	24,2	0,360	1,180	9,52	114	0,580	9,6
2-4	2,90	11,0	0,010	1,120	6,04	176	0,400	16,3
4-6	35,0	58,6	2,22	0,160	3,06	277	11908	86,5
6-8	41,4	60,7	2,52	0,120	5,74	294	13990	77,0
8-10	41,3	58,7	2,58	0,300	4,14	297	14959	66,3
10-12	48,6	57,0	2,92	1,000	188	300	13147	61,9
12-14	54,3	53,6	3,00	0,260	982	296	11791	57,2
14-16	56,1	45,6	2,42	0,240	2726	293	9222	53,0
16-18	52,9	40,1	1,88	0,240	3171	284	7265	50,0
18-20	54,2	40,2	1,64	0,280	4287	291	6128	46,9
20-22	39,0	36,8	1,24	0,280	2943	279	5361	46,8
22-24	32,0	33,3	0,900	0,220	2832	259	4935	44,5
24-26	31,3	33,2	0,800	0,200	2782	259	5073	43,7
26-28	29,7	34,3	0,660	0,160	2518	265	4895	40,7
28-30	26,0	36,2	0,620	0,240	2094	266	5133	39,5
30-32	23,9	35,7	0,520	0,260	2259	264	4636	38,9
32-34	22,1	32,8	0,480	0,260	2114	255	4076	36,5
34-36	17,8	31,1	0,340	0,140	1605	249	3589	35,1
36-38	17,5	30,8	0,320	0,060	1819	255	3544	36,2
38-40	15,4	30,4	0,440	0,180	1931	244	3512	35,9

Prilog 14. (nastavak)

Dubina (cm)	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U	V
0-2	6,00	210	1,22	9867	0,160	3,12	5,90
2-4	6,48	216	1,14	10385	0,080	3,28	6,62
4-6	6,50	222	1,10	10634	0,700	3,30	4,82
6-8	6,90	221	0,860	10786	0,060	2,88	2,42
8-10	7,70	231	0,840	11008	0,080	2,54	1,62
10-12	7,62	227	0,700	11037	0,460	2,44	1,16
12-14	6,82	221	0,580	11076	0,010	2,18	0,960
14-16	6,46	232	0,640	11254	0,180	1,76	1,00
16-18	5,44	225	0,760	11466	0,260	2,04	0,860
18-20	4,76	213	0,780	10738	0,080	1,70	1,00
20-22	4,64	212	0,820	10716	0,180	1,78	0,92
22-24	4,58	228	1,02	10801	0,120	1,64	1,02
24-26	4,36	225	1,10	10944	1,360	1,90	1,08
26-28	3,60	234	0,920	10941	1,440	1,88	1,26
28-30	4,24	225	1,10	10376	0,640	1,86	1,14
30-32	2,72	218	0,800	10023	0,010	2,32	1,26
32-34	1,92	220	0,720	9785	0,280	2,08	1,20
34-36	1,64	211	0,840	9984	0,620	1,78	1,52
36-38	2,28	219	0,640	9875	0,600	1,14	1,12
38-40	2,8	230	2,000	9962	0,920	4,88	7,18

Prilog 15. Koncentracije elemenata u tragovima ($\mu\text{g L}^{-1}$) u pornim vodama dubinskog profila sedimenta na lokaciji JM.

Dubina (cm)	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn	Mo
0-2	38,3	29,9	1,720	0,473	23,5	279	2762	43,3
2-4	34,8	33,5	1,120	0,440	1184	288	1768	36,6
4-6	33,7	32,3	0,700	0,440	2313	289	1694	36,8
6-8	27,5	33,2	0,220	0,380	631	303	1383	41,4
8-10	22,4	29,8	0,160	0,400	873	272	1446	32,4
10-12	16,9	27,2	0,020	0,420	545	245	1138	30,2
12-14	14,8	26,7	0,020	0,300	341	244	1046	29,9
14-16	17,7	27,9	0,010	0,380	1058	242	1039	30,4
16-18	18,1	27,8	0,010	0,420	950	236	1010	29,5
18-20	16,4	27,6	0,010	0,360	571	224	852	29,4
20-22	22,1	28,8	0,010	0,640	500	220	829	30,7
	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U	V	
0-2	13,9	251	0,903	13737	0,120	7,38	4,90	
2-4	7,140	277	0,540	13969	0,140	4,40	1,46	
4-6	6,560	275	0,540	14282	0,010	2,80	1,54	
6-8	3,760	284	1,06	15186	0,200	6,06	4,90	
8-10	2,800	241	0,660	13539	0,010	3,38	2,90	
10-12	1,760	217	2,02	12690	0,120	3,24	4,76	
12-14	1,420	220	1,22	12189	0,060	3,58	5,52	
14-16	1,380	216	0,860	11668	0,280	1,90	2,18	
16-18	0,820	205	1,00	11882	0,180	1,78	2,16	
18-20	0,920	202	1,60	11349	0,120	2,46	2,50	
20-22	1,340	199	1,88	11668	0,200	2,96	2,48	

Prilog 16. Koncentracije elemenata u tragovima ($\mu\text{g L}^{-1}$) u pornim vodama dubinskog profila sedimenta na lokaciji KM2.

Dubina (cm)	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn	Mo
0-2	32,0	72,3	1,62	0,060	2197	253	2379	38,8
2-4	35,1	71,2	1,14	0,020	2622	249	2286	38,6
4-6	36,1	70,0	0,600	0,060	2022	269	1918	39,8
6-8	30,7	55,5	0,420	0,100	1845	239	1646	33,0
8-10	27,0	50,3	0,300	0,080	1667	246	1597	36,4
10-12	18,9	38,7	0,160	0,120	1094	250	1303	37,2
12-14	18,8	35,5	0,200	0,180	1151	255	1248	35,9
14-16	13,9	31,1	0,160	0,160	992	240	1243	34,4
16-18	12,6	30,5	0,160	0,200	1376	231	1340	32,3
18-20	10,4	28,9	0,120	0,300	1260	222	1447	29,4
20-22	12,4	30,0	0,160	0,220	369	224	1425	31,4
22-24	10,5	31,1	0,200	0,060	428	230	1502	32,9
24-26	9,8	32,8	0,280	0,200	137	235	1349	48,3
26-28	10,3	34,1	0,240	0,220	166	233	1492	65,2
28-30	9,2	35,7	0,160	0,120	243	244	1678	59,9
	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U	V	
0-2	10,1	235	0,800	11278	2,02	4,20	1,22	
2-4	8,14	228	0,660	11347	0,160	3,60	1,26	
4-6	4,28	246	0,640	11896	0,140	3,32	1,36	
6-8	3,22	215	0,380	11040	0,020	2,28	1,22	
8-10	2,92	218	0,460	11333	0,180	2,70	1,30	
10-12	2,04	223	0,700	11212	0,180	3,14	1,66	
12-14	2,18	237	0,580	11218	1,14	3,02	1,70	
14-16	1,86	214	0,740	10903	0,240	3,06	1,78	
16-18	2,86	210	0,840	10692	0,320	2,52	1,56	
18-20	1,54	198	0,700	10551	0,220	1,80	1,54	
20-22	1,68	203	1,34	10566	0,620	2,88	3,90	
22-24	2,34	225	2,10	10876	0,200	2,56	4,50	
24-26	2,22	229	2,62	10987	0,720	4,12	10,8	
26-28	1,92	228	2,54	11346	0,360	4,72	9,20	
28-30	1,66	229	1,640	12061	0,200	3,78	5,34	

Prilog 17. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u pornim vodama dubinskih profila na lokacijama NM3, NM8, JM i KM2 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija)

	As	Ba	Co	Cr	Fe	Li	Mn	Mo
NM3								
min	12,4	27,7	0,140	0,181	380	259	912	21,3
max	52,1	47,3	3,70	1,58	5390	318	3459	37,0
$\bar{x}$	28,5	33,8	0,775	0,828	2426	289	1471	26,6
SD	13,0	7,16	0,971	0,525	1892	15,1	743	4,34
NM8								
min	11,2	30,4	0,300	0,060	3,06	243	2904	35,1
max	56,1	60,7	3,00	1,00	4287	300	14959	86,5
$\bar{x}$	33,3	40,6	1,316	0,251	1868	271	6993	48,7
SD	14,6	10,8	0,973	0,187	1254	19,3	3963	14,5
JM								
min	14,8	26,7	0,001	0,303	23,5	220	829	29,4
max	38,3	33,5	1,72	0,642	2313	303	2762	43,3
$\bar{x}$	23,9	29,5	0,360	0,423	817	258	1361	33,7
SD	8,37	2,47	0,579	0,086	598	28,6	563	5,05
KM								
min	9,22	28,9	0,120	0,020	137	222	1243	29,4
max	36,1	72,3	1,62	0,300	2622	269	2380	65,2
$\bar{x}$	19,2	43,2	0,395	0,140	1171	241	1590	39,6
SD	10,1	16,3	0,429	0,079	793	12,7	352	10,4

Prilog 17. (nastavak)

	Ni	Rb	Sb	Sr	Ti	U	V
NM3							
min	2,82	200	0,942	9983	0,263	1,34	0,941
max	9,14	277	16,7	13466	11,5	5,18	12,1
$\bar{x}$	5,88	230	3,40	11360	2,18	2,54	2,83
SD	1,99	29,6	3,79	1278	2,88	0,95	2,80
NM8							
min	1,64	210	0,58	9785	0,00	1,14	0,86
max	7,70	234	2,00	11466	1,44	4,88	7,18
$\bar{x}$	4,87	222	0,929	10583	0,411	2,33	2,20
SD	1,92	7,1	0,313	515	0,430	0,837	2,08
JM							
min	0,82	199	0,54	11349	0,00	1,78	1,46
max	13,9	284	2,02	15186	0,28	7,38	5,52
$\bar{x}$	3,80	235	1,12	12923	0,129	3,63	3,21
SD	4,00	32,0	0,514	1281	0,086	1,72	1,50
KM							
min	1,54	199	0,380	10550	0,020	1,80	1,22
max	10,1	246	2,62	12060	2,020	4,72	10,8
$\bar{x}$	3,27	223	1,12	11154	0,448	3,18	3,22
SD	2,52	12,8	0,753	431	0,521	0,79	3,07

Prilog 18. Usporedba izmjerenih i očekivanih koncentracija elemenata (mg kg^{-1} ili $^*\text{g kg}^{-1}$) u certificiranim referentnim materijalima (aritmetička sredina $\pm$ standardna devijacija).

CRM		NCS DC 73309		IAEA 405		NCS DC 75301	
Stream sediment		Estuarine sediment		Offshore marine sediment			
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	
Ag	3,33 ± 0,18		1,18 ± 0,20		0,621 ± 0,110		
Al*	47,0 ± 4,3	54,9	70,0 ± 6,2	77,9	63,9 ± 3,5	69,2	
As	170 ± 14	188	18,6 ± 1,7	23,6	9,15 ± 1,79	10,3	
Ba	228 ± 24	260	314 ± 31		400 ± 28	425	
Be	25,6 ± 2,7	26	3,24 ± 0,41		2,08 ± 0,31		
Bi	46,5 ± 4,6	50	1,05 ± 0,17		0,401 ± 0,051		
Ca*	2,79 ± 0,49	3,36	22,8 ± 1,1		28,4 ± 1,5	30,8	
Cd	2,08 ± 0,16	2,3	0,680 ± 0,049	0,73	0,228 ± 0,025	0,2	
Ce	56,7 ± 4,1	58	59,0 ± 11,7		75,4 ± 12,5	78	
Co	7,45 ± 0,64	8,5	10,9 ± 1,3	13,7	14,2 ± 1,9	14,2	
Cr	35,4 ± 3,1	40	66,0 ± 6,3	84	75,7 ± 10,0	86	
Cs	16,1 ± 0,9	17	9,42 ± 1,21	12,5	6,99 ± 0,86	8,2	
Cu	69,8 ± 5,5	79	40,0 ± 2,3	47,7	31,9 ± 4,2	31	
Dy	5,9 ± 0,5	7,2	3,35 ± 0,32		4,24 ± 0,51	5,4	
Er	3,7 ± 0,3	4,6	1,81 ± 0,16		2,34 ± 0,34	3,0	
Eu	0,60 ± 0,09	0,6	1,06 ± 0,11	1,3	1,31 ± 0,18	1,3	

Prilog 18. (nastavak)

CRM	NCS DC 73309		IAEA 405		NCS DC 75301	
	Stream sediment		Estuarine sediment		Offshore marine sediment	
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost
Fe*	26,2 ± 3,0	30,7	30,6 ± 6,6	37,4	30,9 ± 1,4	37,5
Gd	5,25 ± 0,19	5,9	4,14 ± 0,58		4,68 ± 0,67	5,6
Ho	0,950 ± 0,047	1,4	0,630 ± 0,060		0,800 ± 0,089	1,0
K*	26,6 ± 0,7	27,2	19,6 ± 6,4	24,9	21,4 ± 1,4	20,6
La	32,4 ± 2,1	30	32,0 ± 6,5	40,4	38,2 ± 6,7	38
Li	64,6 ± 7,2	71	70,1 ± 8,0	72	42,6 ± 6,1	
Lu	0,64 ± 0,07	0,8	0,265 ± 0,022	0,47	0,327 ± 0,044	0,45
Mg*	3,40 ± 0,20	3,72	10,3 ± 0,5	12,3	13,7 ± 0,5	15,0
Mn	2276 ± 203	2490	410 ± 51	495	676 ± 92	
Mo	6,08 ± 0,74	5,9	0,584 ± 0,074		0,582 ± 0,502	0,640
Na*	2,65 ± 0,67	3,41	15,3 ± 2,1		12,6 ± 0,5	12,5
Nd	27,5 ± 2,6	27	28,7 ± 4,5		33,9 ± 4,1	33,0
Ni	17,2 ± 1,0	14	29,1 ± 2,9	32,5	36,7 ± 5,9	34,3
Pb	579 ± 58	636	70,0 ± 7,0	74,8	22,6 ± 3,4	
Pr	7,54 ± 0,76	7,4	6,75 ± 1,19		8,72 ± 1,13	8,7
Rb	380 ± 30	408	111 ± 22		95,1 ± 5,5	109,3

Prilog 18. (nastavak)

CRM	NCS DC 73309		IAEA 405		NCS DC 75301	
	Stream sediment		Estuarine sediment		Offshore marine sediment	
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost
Sb	15,2 ± 1,1	14,9	1,39 ± 0,14	1,81	0,96 ± 0,14	1,4
Sc	6,75 ± 0,15	7,4	14,2 ± 4,5	13,5	12,4 ± 4,4	12,5
Sm	6,32 ± 0,50	6,2	5,43 ± 0,77	6,86	6,12 ± 0,77	6,7
Sn	61,0 ± 5,8	370	7,40 ± 0,81	7,6	3,15 ± 0,58	
Sr	26,7 ± 2,3	29	121 ± 13		143 ± 19	150
Tb	1,08 ± 0,10	1,1	0,751 ± 0,100	0,93	0,877 ± 0,125	0,83
Ti	1947 ± 178	2100	3883 ± 466		4745 ± 693	
Tl	2,49 ± 0,27	2,9	0,740 ± 0,091		0,490 ± 0,060	
Tm	0,63 ± 0,10	0,74	0,209 ± 0,063		0,297 ± 0,085	0,44
U	9,0 ± 1,2	9,1	2,44 ± 0,38	3,01	2,18 ± 0,32	2,7
V	40,6 ± 3,7	47	81,5 ± 9,2	95	95,6 ± 12,9	103,1
Y	30,5 ± 1,8	43	14,7 ± 2,1		19,6 ± 2,3	27
Yb	4,05 ± 0,3	5,1	1,78 ± 0,16	3,04	2,18 ± 0,25	2,8
Zn	386 ± 24	373	282 ± 21	279	83 ± 15	87

Prilog 19. Usporedba izmjerenih i očekivanih koncentracija elemenata (mg kg^{-1} ili g kg^{-1}) u certificiranim referentnim materijalima (aritmetička sredina $\pm$ standardna devijacija).

CRM	Metranal-1 River sediment		MESS-3 Marine sediment		NCS DC 77302 Soil	
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost
Ag	2,45 $\pm$ 0,18		0,56 $\pm$ 0,07		0,50 $\pm$ 0,04	
Al*	50,6 $\pm$ 7,7		73,7 $\pm$ 5,8	85,9	61 $\pm$ 7	76,8
As	25,4 $\pm$ 1,6	29	19,0 $\pm$ 1,5	21,2	10,9 $\pm$ 0,5	10,5
Ba	533 $\pm$ 52	522	842 $\pm$ 61		558 $\pm$ 3	623
Be	2,51 $\pm$ 0,18	2,65	2,18 $\pm$ 0,19	2,3	2,36 $\pm$ 0,05	2,6
Bi	0,70 $\pm$ 0,11	0,72	0,26 $\pm$ 0,03		0,33 $\pm$ 0,01	0,37
Ca*	21,9 $\pm$ 6,6		12,7 $\pm$ 1,5		9,32 $\pm$ 0,22	10,2
Cd	2,56 $\pm$ 0,15	3,1	0,303 $\pm$ 0,018	0,24	0,15 $\pm$ 0,01	0,09
Ce	71,6 $\pm$ 8,2		67,4 $\pm$ 9,3		74,7 $\pm$ 20,1	77
Co	13,0 $\pm$ 0,9	15,6	12,3 $\pm$ 1,1	14,4	12,4 $\pm$ 0,2	12,8
Cr	109,9 $\pm$ 8,8	118	91,7 $\pm$ 9,6	105	66,5 $\pm$ 1,5	66
Cs	7,77 $\pm$ 1,73		7,50 $\pm$ 0,75		6,53 $\pm$ 0,56	7,9
Cu	71,8 $\pm$ 7,6	97	30,3 $\pm$ 5,3		20,3 $\pm$ 0,3	23,2
Dy	3,66 $\pm$ 0,30		3,54 $\pm$ 0,41		3,86 $\pm$ 0,12	5,3
Er	1,92 $\pm$ 0,26		2,15 $\pm$ 0,28		2,30 $\pm$ 0,11	2,9
Eu	1,16 $\pm$ 0,10		1,22 $\pm$ 0,16		1,08 $\pm$ 0,06	1,2

Prilog 19. (nastavak)

CRM	Metranal-1		MESS-3		NCS DC 77302	
	River sediment		Marine sediment		Soil	
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost
Fe*	29,3 ± 2,5	28,5	38,2 ± 3,9	43,4	25,7 ± 0,9	32,2
Gd	4,41 ± 0,49		4,21 ± 0,61		4,20 ± 0,80	5,6
Ho	0,683 ± 0,051		0,714 ± 0,087		0,799 ± 0,031	1,1
K*	14,4 ± 4,3		23,5 ± 5,9		21,7 ± 2,2	21,5
La	36,3 ± 4,2		35,0 ± 5,1		36,1 ± 12,2	37,6
Li	34,6 ± 3,4		64,5 ± 5,7	73,6	31,8 ± 0,5	33,2
Lu	0,270 ± 0,030		0,325 ± 0,033		0,334 ± 0,024	0,46
Mg*	7,44 ± 0,71		14,6 ± 1,4		6,52 ± 0,53	7,50
Mn	1192 ± 76	1370	280 ± 26	324	697 ± 19	706
Mo	1,21 ± 0,07	1,13	2,54 ± 0,80	2,780	0,869 ± 0,096	0,84
Na*	5,98 ± 0,65		14,9 ± 1,0		11,3 ± 1,7	14,1
Nd	32,0 ± 2,8		30,0 ± 4,4		31,3 ± 4,9	34,4
Ni	45,7 ± 24,5	45	44,5 ± 6,6	46,9	28,7 ± 5,6	27,6
Pb	86,2 ± 9,9	93,2	18,5 ± 1,4	21,1	24,9 ± 0,8	29,2
Pr	7,69 ± 0,80		7,39 ± 0,94		7,83 ± 1,75	
Rb	84,7 ± 5,6		107 ± 23		97,3 ± 6,9	109

Prilog 19. (nastavak)

CRM	Metranal-1		MESS-3		NCS DC 77302	
	River sediment		Marine sediment		Soil	
Element	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost	Izmjereno	Certificirana vrijednost
Sb	2,69 ± 0,27	2,52	1,09 ± 0,13	1,02	1,54 ± 0,13	0,93
Sc	9,8 ± 2,1		17,6 ± 4,4		11,1 ± 0,8	11,4
Sm	5,61 ± 0,56		5,15 ± 0,59		5,24 ± 0,56	6,6
Sn	9,06 ± 1,47	8,75	2,34 ± 0,25	2,5	3,62 ± 0,11	4,2
Sr	171 ± 11		117 ± 10	129	171 ± 11	188
Tb	0,755 ± 0,113		0,748 ± 0,081		0,745 ± 0,060	0,85
Ti	3378 ± 215		3927 ± 484		4784 ± 209	4600
Tl	0,642 ± 0,057		0,703 ± 0,066	0,90	0,577 ± 0,011	0,62
Tm	0,245 ± 0,081		0,270 ± 0,088		0,333 ± 0,013	0,48
U	3,46 ± 0,30		3,04 ± 0,42	4	2,29 ± 0,12	2,4
V	70,3 ± 4,6	73	212 ± 25	243	84,3 ± 2,2	82,7
Y	17,5 ± 1,4		18,1 ± 1,8		21,6 ± 3,3	27,4
Yb	1,78 ± 0,13		2,09 ± 0,24		2,11 ± 0,08	3,1
Zn	427 ± 152	520	200 ± 46		79,0 ± 11,2	72,8

Prilog 20. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri JM.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,462	26,9	11,6	130	0,777	0,174	190	0,208	6,51	49,8	12,0	14,1	8,58	35,2	10,2
2-4	0,343	34,6	11,2	125	0,958	0,228	180	0,299	7,49	58,4	17,5	18,0	10,8	45,7	11,4
4-6	0,320	35,8	11,4	129	1,23	0,218	163	0,276	8,85	62,3	17,3	18,3	11,1	46,0	11,5
6-8	0,719	51,4	19,8	171	1,75	0,309	112	0,271	11,0	79,5	24,3	26,5	16,1	66,5	12,9
8-10	0,574	50,2	20,9	168	1,57	0,303	101	0,270	11,6	83,5	19,8	24,9	15,9	64,9	12,5
10-12	0,576	41,5	15,7	138	1,37	0,238	86,2	0,216	8,74	64,3	17,1	20,3	13,2	51,8	10,2
12-14	0,465	54,5	20,8	173	1,77	0,313	108	0,320	12,1	87,2	22,5	27,0	17,3	68,1	14,1
14-16	0,424	52,2	18,5	167	1,62	0,314	102	0,280	11,6	85,4	32,3	26,1	16,9	68,0	12,4
16-18	0,499	56,7	18,7	176	1,77	0,329	110	0,267	12,0	91,9	18,8	28,8	18,2	69,6	14,2
18-20	0,444	53,3	17,2	155	1,70	0,302	123	0,284	13,2	108	18,5	26,4	17,1	68,4	15,1
20-22	0,352	45,4	14,5	136	1,36	0,261	119	0,252	10,5	79,2	21,3	24,0	14,6	57,4	12,8
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Se	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V
0-2	539	1,09	11,7	23,7	7,67	0,583	0,000	2,01	1119	20,8	48,0	1837	0,389	1,60	58,9
2-4	368	1,16	10,5	29,8	9,11	0,641	0,571	2,20	892	25,9	61,9	2165	0,501	2,18	70,8
4-6	393	1,29	11,3	32,6	9,12	0,704	0,944	4,32	921	25,3	62,7	2386	0,501	2,17	78,5
6-8	401	1,77	13,0	41,7	12,9	0,997	1,11	3,32	623	30,3	92,3	3273	0,776	3,32	108
8-10	380	1,32	12,3	40,9	12,8	0,992	6,91	3,07	560	25,5	89,8	3394	0,754	3,13	107
10-12	293	1,07	9,1	32,7	10,3	0,800	5,33	2,49	456	18,6	71,0	2578	0,591	2,49	81,1
12-14	402	1,43	12,0	43,7	13,8	0,976	6,35	3,18	584	24,1	95,4	3514	0,793	3,16	113
14-16	405	1,45	11,6	44,6	12,8	0,983	0,331	3,84	544	25,0	95,0	3386	0,763	3,03	106
16-18	402	1,45	13,2	45,0	14,4	0,988	0,926	3,14	523	25,7	98,4	3609	0,810	3,09	113
18-20	401	4,36	12,6	87,3	12,8	0,898	0,684	3,23	648	22,6	98,1	3334	0,764	3,24	103
20-22	365	1,56	11,0	41,3	11,6	0,839	5,77	3,08	611	20,3	81,2	2902	0,640	2,74	91,9

Prilog 21. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri KM.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,464	55,6	19,4	157	2,26	0,313	120	0,351	10,0	99,9	18,8	26,7	17,3	75,1	11,4
2-4	0,352	35,2	11,7	115	1,57	0,248	83,5	0,295	7,13	73,1	14,4	18,5	11,0	56,8	7,07
4-6	0,495	55,7	17,6	178	2,29	0,336	123	0,383	10,3	104	19,0	27,6	17,3	82,1	10,9
6-8	0,362	43,0	14,1	138	1,82	0,279	97,9	0,344	8,44	84,3	16,2	22,2	13,2	64,0	8,50
8-10	0,268	31,2	8,4	93,2	1,24	0,209	78,5	0,288	6,26	62,8	12,7	14,9	8,64	46,4	6,10
10-12	0,437	50,3	17,1	155	2,12	0,321	113	0,383	9,82	97,6	18,0	24,9	15,5	75,7	9,60
12-14	0,298	33,4	10,9	104	1,38	0,225	75,0	0,289	6,48	62,1	13,1	16,9	10,0	50,7	6,60
14-16	0,403	44,8	16,0	142	1,99	0,298	101	0,368	9,22	91,4	18,2	23,1	13,8	70,3	8,64
16-18	0,349	40,6	15,0	122	1,81	0,264	89,6	0,318	8,02	77,1	26,3	20,4	12,1	61,9	7,74
18-20	0,358	47,3	16,3	139	2,02	0,275	98,2	0,367	8,33	82,3	17,6	23,5	13,6	66,8	9,09
20-22	0,284	35,8	11,7	114	1,62	0,233	83,3	0,284	7,18	73,1	13,5	18,4	11,0	54,2	7,07
22-24	0,401	45,2	14,7	136	1,91	0,297	99,6	0,329	8,93	88,	16,6	22,4	13,5	69,9	8,63
24-26	0,367	39,5	14,4	123	1,73	0,275	88,7	0,348	8,07	83,1	23,6	20,3	12,0	62,2	7,85
26-28	0,327	38,6	14,3	120	1,55	0,257	84,2	0,288	7,42	70,2	13,9	19,2	11,3	57,5	7,32
28-30	0,297	34,9	13,9	106	1,43	0,227	77,2	0,297	6,58	67,8	12,7	17,7	10,3	53,0	6,77

Prilog 21. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	504	1,54	19,2	50,4	11,6	1,01	3,44	326	28,2	104	3308	0,853	2,33	11,7	106
2-4	313	1,21	7,05	36,3	8,21	0,810	1,97	227	20,7	73,8	2427	0,686	1,86	85,7	86,5
4-6	426	1,71	11,6	49,6	12,2	1,07	2,75	315	31,4	108	3415	0,952	2,88	118	102
6-8	358	1,35	8,98	39,9	9,92	0,855	2,22	257	24,6	84,0	2716	0,771	2,26	93,5	135
8-10	269	1,13	7,14	35,9	6,93	0,655	1,72	226	18,0	63,3	2026	0,556	1,79	71,7	96,3
10-12	410	1,59	10,0	46,7	11,4	0,954	2,52	296	28,9	98,0	3127	0,900	2,91	106	89,5
12-14	268	1,06	6,63	31,3	7,42	0,703	1,76	198	19,1	63,8	2015	0,613	1,98	70,6	72,8
14-16	395	1,65	8,61	45,1	9,54	0,982	2,41	279	26,7	91,9	3046	0,868	2,76	103	92,1
16-18	335	1,33	8,16	40,7	8,70	0,891	2,19	235	26,3	80,4	2545	0,744	2,41	85,9	105
18-20	359	1,38	9,43	41,6	10,5	0,942	2,25	261	24,6	88,0	2699	0,825	2,53	95,4	91,5
20-22	315	1,11	7,60	34,8	7,59	0,741	1,94	222	19,7	71,0	2355	0,672	2,00	81,2	106
22-24	402	1,28	8,84	43,2	10,0	0,914	2,37	272	25,9	89,6	2947	0,842	2,29	102	89,4
24-26	359	1,37	8,07	41,8	8,87	0,770	2,17	246	24,4	79,3	2647	0,761	2,13	90,0	88,0
26-28	317	1,26	7,64	37,7	8,50	0,724	1,95	225	21,0	73,3	2289	0,700	2,09	80,6	76,6
28-30	300	1,05	7,53	33,6	7,95	0,735	1,81	218	18,8	67,6	2180	0,656	1,92	73,7	76,6

Prilog 22. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri KM2.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,193	15,1	5,19	53,8	0,655	0,094	254	0,411	3,28	48,3	9,04	9,04	4,60	22,0	5,44
2-4	0,165	13,5	4,79	50,6	0,507	0,088	279	0,452	2,96	44,5	7,62	7,51	3,91	18,6	4,95
4-6	0,138	10,1	3,45	36,5	0,368	0,055	291	0,442	2,32	39,0	5,00	5,72	3,08	14,7	4,16
6-8	0,164	14,0	5,64	47,8	0,591	0,100	275	0,482	3,65	54,7	7,38	9,18	4,08	21,3	4,59
8-10	0,187	15,5	6,04	51,5	0,594	0,099	264	0,495	3,86	47,2	7,32	9,59	4,40	22,6	4,75
10-12	0,222	21,3	6,41	64,4	0,816	0,133	272	0,541	4,87	63,2	9,55	11,8	5,33	29,4	5,59
12-14	0,297	30,5	8,47	85,9	1,200	0,187	235	0,672	6,67	69,6	14,4	15,1	7,26	40,8	6,37
14-16	0,307	33,0	9,64	93,8	1,284	0,209	218	0,681	7,41	71,9	15,9	16,7	8,00	45,4	6,55
16-18	0,167	18,0	6,43	80,8	0,626	0,115	295	0,490	4,33	48,0	10,3	10,7	4,80	23,6	4,86
18-20	0,114	9,73	4,77	31,6	0,349	0,057	363	0,455	2,50	27,4	5,07	6,72	2,90	13,6	4,24
20-22	0,115	11,5	4,84	35,6	0,416	0,062	350	0,451	2,74	26,1	5,23	7,18	3,18	15,2	4,32
22-24	0,246	20,9	6,52	68,8	0,849	0,136	259	0,535	4,92	50,4	10,1	12,1	5,86	30,2	5,49
24-26	0,284	26,7	8,79	86,5	1,095	0,174	233	0,522	6,33	65,9	12,5	14,9	7,56	36,3	6,07

Prilog 22. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	110	1,59	11,1	16,5	5,74	0,387	1,11	269	10,9	27,2	1199	0,293	1,51	40,3	34,7
2-4	107	1,93	4,28	14,7	4,98	0,352	1,60	255	10,0	24,8	1094	0,264	1,67	34,5	50,4
4-6	103	1,31	2,16	10,8	3,69	0,331	0,99	231	7,5	18,9	835	0,203	1,45	25,6	34,1
6-8	108	1,91	2,58	17,0	5,22	0,391	1,12	230	11,2	27,1	1277	0,282	1,79	40,1	47,1
8-10	127	1,89	2,63	18,1	5,49	0,495	1,36	223	11,1	28,5	1303	0,297	1,90	41,5	38,1
10-12	128	2,32	3,19	23,5	7,06	0,568	1,37	234	15,3	36,0	1552	0,399	2,14	53,4	58,9
12-14	135	2,48	4,32	32,0	8,85	0,760	1,98	213	19,7	52,7	1978	0,595	2,29	69,4	99,6
14-16	145	2,35	4,44	36,1	11,55	0,801	2,01	227	21,3	57,8	2204	0,648	2,18	76,5	75,3
16-18	144	1,54	2,88	19,2	6,32	0,542	1,19	232	30,6	30,2	1332	0,323	1,75	45,9	40,1
18-20	100	1,23	2,01	11,6	3,65	0,325	0,72	252	7,2	17,6	665	0,187	1,73	29,0	52,7
20-22	118	1,75	2,10	12,9	3,93	0,389	0,83	263	7,9	19,9	739	0,212	1,78	32,2	41,4
22-24	139	2,62	3,87	22,8	7,77	0,577	1,47	238	16,3	39,7	1537	0,433	2,12	51,7	47,6
24-26	142	1,55	4,71	28,7	8,35	0,683	1,76	238	17,2	50,0	2047	0,522	2,04	64,5	57,9

Prilog 23. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM1.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,369	35,2	9,72	178	1,56	0,174	52,0	0,345	7,10	49,9	13,4	16,1	5,49	40,7	15,7
2-4	0,362	30,7	8,49	164	1,38	0,150	60,3	0,347	6,30	41,8	11,1	14,0	4,72	35,6	16,2
4-6	0,262	22,9	6,48	115	1,05	0,118	45,1	0,256	4,94	30,2	10,6	10,3	3,42	26,9	12,4
6-8	0,427	24,6	7,73	128	1,14	0,135	51,8	0,280	5,29	32,4	14,0	11,7	3,69	29,3	14,1
8-10	0,299	26,1	8,80	136	1,23	0,138	58,1	0,313	5,64	36,8	16,4	12,2	4,01	32,0	15,7
10-12	0,280	25,9	8,80	134	1,22	0,134	58,6	0,327	5,63	32,6	17,9	12,1	3,93	30,6	15,8
12-14	0,333	26,1	7,55	132	1,21	0,136	60,0	0,308	5,65	34,6	15,7	12,0	3,86	30,6	15,5
14-16	0,308	27,8	8,32	147	1,26	0,147	61,8	0,383	6,50	36,8	11,1	13,1	4,26	33,8	16,5
16-18	0,427	30,6	9,43	159	1,39	0,159	58,8	0,386	6,85	37,9	11,0	14,5	4,62	37,3	16,5
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	201	0,904	29,3	20,6	7,86	0,563	2,45	140	23,4	66,0	2523	0,453	1,86	52,4	96,8
2-4	171	0,762	17,2	17,2	6,73	0,506	2,22	131	21,3	56,5	2186	0,408	1,64	45,7	66,5
4-6	135	0,547	12,7	13,9	5,14	0,393	2,05	105	16,7	42,2	1605	0,323	1,27	35,2	79,8
6-8	149	0,591	12,8	15,0	5,58	0,469	2,48	119	19,4	45,3	1719	0,341	1,45	37,9	146
8-10	162	0,611	12,7	16,5	5,79	0,488	2,59	129	19,3	49,9	1797	0,367	1,52	39,6	78,7
10-12	160	0,652	12,2	16,5	5,98	0,463	2,67	129	18,6	47,6	1766	0,354	1,49	39,7	107
12-14	161	0,696	12,4	16,5	5,92	0,492	2,97	131	18,3	47,8	1751	0,349	1,48	39,1	81,1
14-16	172	0,788	13,0	17,1	6,25	0,525	2,46	140	20,0	52,6	1919	0,403	1,75	43,1	71,6
16-18	175	0,795	12,9	17,8	6,70	0,538	2,71	138	22,5	58,3	2062	0,432	1,81	45,8	74,1

Prilog 24. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri NM3.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,103	25,7	7,80	100	1,00	0,148	57,3	0,212	4,56	36,2	8,48	12,7	8,09	32,6	7,44
2-4	0,162	39,0	11,4	151	1,46	0,208	89,4	0,324	6,31	52,3	12,2	18,6	12,4	47,3	11,5
4-6	0,133	33,7	8,67	133	1,24	0,182	76,5	0,265	5,85	46,9	10,9	16,2	10,1	40,1	9,80
6-8	0,196	42,5	10,8	162	1,65	0,240	103	0,335	7,54	60,1	13,6	21,1	13,5	53,9	12,7
8-10	0,245	54,5	14,2	214	2,09	0,296	121	0,389	9,05	70,5	16,9	25,8	17,6	68,2	15,7
10-12	0,249	57,0	14,3	218	2,06	0,316	123	0,431	9,66	78,1	17,8	27,1	18,3	69,7	15,9
12-14	0,241	55,1	15,3	218	2,09	0,304	125	0,381	9,54	78,1	17,5	26,8	17,8	67,9	16,1
14-16	0,243	52,0	15,8	211	2,00	0,296	116	0,395	9,13	73,8	16,8	26,1	16,9	67,0	14,9
16-18	0,240	54,0	15,4	221	2,15	0,310	121	0,410	9,79	80,4	18,2	27,0	17,3	71,6	15,4
18-20	0,233	52,9	13,8	206	1,96	0,283	121	0,378	8,81	72,5	16,0	25,2	16,8	64,5	15,0
20-22	0,144	34,9	10,2	149	1,35	0,201	72,9	0,302	6,30	52,5	12,5	17,1	10,7	46,3	9,51
22-24	0,202	49,1	15,7	198	1,73	0,267	106	0,383	8,17	70,5	15,1	23,3	15,0	60,7	13,2
24-26	0,186	44,1	13,6	180	1,56	0,253	92,1	0,346	7,34	64,7	13,9	21,0	13,4	57,3	11,9
26-28	0,199	45,9	13,5	188	1,60	0,268	92,8	0,337	7,69	63,9	14,6	21,6	13,7	59,0	12,6
28-30	0,193	40,6	12,2	165	1,50	0,233	85,6	0,306	7,11	60,9	13,	19,6	13,0	53,7	11,8

Prilog 24. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	155	0,540	7,43	15,2	4,85	0,386	1,38	76,9	17,6	48,4	1638	0,411	1,28	45,3	73,0
2-4	199	0,794	10,9	26,7	7,06	0,586	2,00	111	26,8	71,4	2310	0,593	1,90	62,6	116
4-6	177	0,672	9,50	19,7	5,85	0,498	1,72	99,0	22,1	60,0	2075	0,489	1,69	57,4	111
6-8	239	0,967	11,4	25,3	7,80	0,691	2,24	138	30,7	77,3	2752	0,647	2,29	74,5	102
8-10	282	1,18	13,9	31,1	10,03	0,811	2,75	153	39,3	94,1	3229	0,819	2,85	87,9	148
10-12	300	1,29	13,9	32,1	10,35	0,872	2,90	158	40,6	97,2	3472	0,853	2,91	94,6	123
12-14	297	1,29	13,8	31,8	10,42	0,825	2,79	155	41,3	96,9	3349	0,840	2,86	94,0	132
14-16	288	1,25	11,9	30,7	9,55	0,874	2,77	154	41,0	93,7	3290	0,828	2,85	90,0	146
16-18	307	1,44	13,0	33,8	9,99	0,890	3,02	183	44,0	99,8	3421	0,875	2,99	95,0	143
18-20	275	1,37	11,9	30,0	9,57	0,850	2,58	157	40,2	89,6	3096	0,787	2,72	85,8	116
20-22	198	0,91	7,97	20,8	5,83	0,554	1,93	106	29,2	65,7	2191	0,575	1,98	62,4	99
22-24	258	1,32	10,6	27,5	8,77	0,758	2,35	132	40,0	79,9	2826	0,729	2,62	81,6	111
24-26	237	1,25	10,3	24,8	7,91	0,667	2,24	122	38,8	77,9	2543	0,675	2,41	76,2	128
26-28	241	1,27	9,53	26,4	8,27	0,736	2,32	128	40,7	76,7	2576	0,713	2,48	77,0	133
28-30	229	1,14	8,50	24,7	7,46	0,675	2,13	117	37,3	71,2	2472	0,652	2,25	72,1	102

Prilog 25. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri NM4.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,520	55,2	20,4	224	2,60	0,332	82,1	0,339	11,3	81,6	31,0	28,1	19,5	77,5	15,1
2-4	0,564	58,9	17,07	223	2,46	0,331	85,5	0,331	11,4	82,7	19,5	29,6	19,4	75,9	14,7
4-6	0,508	54,1	17,91	205	2,24	0,307	79,3	0,313	10,5	76,6	17,6	27,7	19,3	68,1	13,6
6-8	0,538	55,5	17,95	225	2,41	0,334	84,0	0,367	11,5	81,8	19,6	29,2	20,1	74,8	13,9
8-10	0,544	62,2	19,79	221	2,39	0,345	92,4	0,372	11,6	82,5	20,1	32,4	22,1	74,7	15,0
10-12	0,529	52,7	16,70	214	2,28	0,311	80,5	0,353	10,9	84,0	19,5	27,0	18,3	70,2	12,7
12-14	0,447	52,7	16,18	196	2,02	0,292	78,1	0,361	10,6	78,8	17,8	27,1	17,9	63,0	12,1
14-16	0,572	64,6	18,92	236	2,37	0,349	100	0,371	11,8	86,8	24,8	32,3	22,8	78,0	16,5
16-18	0,563	62,9	18,07	227	2,40	0,345	93,9	0,359	12,2	87,9	21,4	31,0	21,9	75,5	15,2
18-20	0,559	59,1	17,29	235	2,41	0,354	91,9	0,384	12,2	90,9	21,0	30,6	20,3	78,3	14,2
20-22	0,550	61,9	18,58	226	2,26	0,318	90,5	0,376	11,1	83,1	20,3	31,2	20,6	73,6	14,0
22-24	0,531	60,5	18,82	236	2,49	0,356	84,6	0,402	11,9	86,0	20,5	30,5	21,2	75,5	14,0
24-26	0,556	63,9	19,01	232	2,47	0,367	89,1	0,424	12,3	87,3	21,1	32,6	23,3	77,7	14,9
26-28	0,554	67,0	19,45	241	2,43	0,360	94,8	0,397	12,4	91,1	23,0	33,6	22,2	77,5	15,5

Prilog 25. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	398	1,53	24,8	44,2	12,6	1,06	3,51	166	37,7	116	3784	0,853	2,77	110	107
2-4	384	1,40	20,8	44,0	13,1	1,01	3,09	162	34,6	119	3819	0,853	2,67	112	110
4-6	343	1,31	18,1	40,8	12,4	0,959	2,97	150	32,0	106	3555	0,759	2,54	102	106
6-8	381	1,61	17,5	45,1	14,1	1,04	3,06	163	38,9	118	3772	0,872	2,79	109	105
8-10	384	1,58	18,3	44,5	14,2	1,03	3,28	164	39,8	120	3881	0,889	2,80	110	119
10-12	368	1,63	13,6	43,3	13,4	0,974	3,13	159	35,8	110	3717	0,819	2,58	107	121
12-14	349	1,63	16,6	42,8	11,8	0,954	3,02	149	36,1	100	3531	0,739	2,55	102	104
14-16	390	1,54	18,3	47,5	13,9	1,09	3,25	174	39,6	121	4100	0,906	3,04	118	119
16-18	398	1,89	17,3	46,7	13,5	1,04	3,25	173	39,2	118	3990	0,873	2,94	116	119
18-20	390	1,64	15,9	47,7	14,1	1,14	3,25	174	41,9	121	4186	0,901	3,03	119	122
20-22	357	1,54	15,6	44,7	13,3	1,11	3,22	155	42,6	116	3807	0,868	2,79	107	114
22-24	365	1,80	14,8	46,0	14,0	1,16	3,43	162	44,0	121	3875	0,917	3,17	117	122
24-26	380	1,75	16,2	50,6	14,4	1,15	3,47	167	46,7	123	4093	0,932	3,17	118	124
26-28	401	1,67	17,7	57,6	14,0	1,17	3,47	168	43,5	122	4257	0,936	3,12	122	132

Prilog 26. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM6.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,497	36,2	15,7	148	1,58	0,208	45,2	0,268	7,77	176	12,4	19,9	5,08	42,2	7,91
2-4	0,392	30,5	13,1	124	1,36	0,189	44,6	0,287	7,27	155	12,4	17,3	4,12	35,1	6,56
4-6	0,428	37,1	16,7	136	1,62	0,223	50,9	0,293	8,80	153	12,9	21,9	4,89	42,9	7,73
6-8	0,418	36,1	15,5	128	1,54	0,217	52,7	0,293	9,01	155	12,4	20,7	4,62	41,7	7,04
8-10	0,357	29,1	15,8	113	1,22	0,173	60,6	0,233	7,40	147	10,4	17,7	3,92	32,9	5,78
10-12	0,303	20,9	13,0	92,3	0,92	0,130	37,3	0,192	5,11	120	7,35	12,8	2,85	24,2	4,02
12-14	0,392	28,9	16,0	119	1,24	0,170	36,7	0,243	6,76	148	8,70	17,7	3,96	33,3	5,16
14-16	0,481	35,0	18,1	148	1,47	0,211	43,6	0,309	8,47	200	10,3	20,6	4,72	40,6	6,35
16-18	0,494	35,0	17,6	155	1,53	0,205	42,8	0,281	8,76	188	10,3	20,2	4,69	41,3	6,25
18-20	0,446	34,1	16,1	151	1,44	0,195	40,2	0,310	7,91	169	12,0	19,1	4,52	39,1	6,24
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	227	2,03	39,3	40,8	9,58	0,674	2,12	468	21,4	78,5	3225	0,523	1,96	81,4	227
2-4	187	1,86	22,8	37,5	8,35	0,635	2,12	496	23,9	67,2	2605	0,462	2,01	70,9	187
4-6	207	2,88	23,3	43,4	10,1	0,717	2,06	577	21,3	79,9	2796	0,543	2,56	80,3	207
6-8	205	2,82	21,8	43,4	9,61	0,716	1,99	586	20,6	77,1	2726	0,540	2,37	78,6	205
8-10	190	4,09	17,6	33,2	7,47	0,655	1,64	636	16,3	61,2	2384	0,430	2,25	64,7	190
10-12	135	6,46	11,7	25,0	5,43	0,531	1,27	397	11,9	45,2	1883	0,325	2,15	47,4	135
12-14	180	11,6	13,8	35,5	7,50	0,685	1,98	362	13,8	62,5	2555	0,440	3,46	60,8	180
14-16	222	12,0	16,9	43,4	9,35	0,815	2,29	462	17,6	75,6	3212	0,536	3,99	78,1	222
16-18	230	12,8	16,0	45,7	9,30	0,862	2,39	475	16,8	77,3	3275	0,542	4,18	80,2	230
18-20	211	10,9	18,4	42,5	8,87	0,919	3,04	421	17,2	74,1	3110	0,530	3,76	78,6	211

Prilog 27. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM7.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,217	77,1	24,2	190	1,75	0,325	60,6	0,325	11,6	151	24,2	38,3	18,2	77,2	13,2
2-4	0,206	75,8	21,9	199	1,57	0,402	67,3	0,324	10,4	130	22,2	32,4	19,3	74,2	10,8
4-6	0,196	82,7	20,9	211	1,73	0,409	66,5	0,319	13,0	149	27,4	38,3	20,2	74,7	12,4
6-8	0,185	73,6	19,7	213	1,54	0,432	68,7	0,329	11,7	142	24,7	38,1	20,4	72,6	12,0
8-10	0,174	72,5	18,4	204	1,52	0,431	67,4	0,297	11,8	147	24,9	39,1	20,7	70,4	11,8
10-12	0,171	69,4	18,1	210	1,52	0,422	71,6	0,314	10,3	134	22,8	35,0	21,0	71,8	12,9
12-14	0,187	77,2	19,4	206	1,86	0,408	62,5	0,283	12,5	141	25,7	36,5	19,4	70,5	11,8
14-16	0,183	65,7	18,5	203	1,43	0,452	48,2	0,312	10,3	126	22,4	32,7	14,5	68,6	8,70
16-18	0,188	76,2	18,3	214	1,67	0,423	69,9	0,316	11,4	136	24,6	34,7	19,7	71,6	9,47
18-20	0,188	50,2	19,7	211	1,79	0,445	55,0	0,295	11,5	141	24,6	37,5	16,9	69,9	8,04
20-22	0,183	73,5	19,8	216	1,77	0,465	55,0	0,303	11,7	129	26,4	34,2	17,0	72,5	10,0
22-24	0,180	70,3	20,7	210	1,57	0,473	60,0	0,278	11,6	130	25,8	34,7	17,9	70,8	10,8
24-26	0,168	66,1	19,2	211	1,49	0,475	63,8	0,289	10,1	131	22,6	35,4	18,9	71,2	9,93
26-28	0,166	65,2	18,4	208	1,46	0,451	74,8	0,304	10,5	141	23,2	36,5	23,9	70,0	11,9
28-30	0,206	77,5	22,8	257	1,87	0,543	68,1	0,346	13,1	160	28,5	41,1	20,9	82,1	11,7
30-32	0,168	62,5	20,3	209	1,58	0,451	60,8	0,425	11,6	143	26,0	36,7	18,2	66,0	8,87
32-34	0,163	71,1	17,6	211	1,57	0,498	58,9	0,281	11,9	137	25,6	35,9	17,6	67,7	11,2

Prilog 27. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	446	1,58	39,8	64,5	1,05	3,42	179	33,7	117	4009	0,93	2,22	131	144
2-4	300	1,47	27,4	62,9	0,92	3,45	195	37,3	119	3709	0,97	2,52	122	109
4-6	319	1,51	26,1	68,2	1,15	3,62	184	41,6	125	4045	1,07	2,78	141	110
6-8	284	1,50	23,9	70,4	1,10	3,71	180	41,2	126	3979	1,09	2,94	124	125
8-10	277	1,48	21,9	70,0	1,10	4,04	175	40,9	123	4040	1,09	2,97	125	124
10-12	263	1,72	21,8	66,4	0,95	3,47	173	41,0	121	3775	1,07	3,12	116	107
12-14	280	1,81	18,9	67,0	1,15	3,41	186	41,5	118	3842	1,09	3,05	136	106
14-16	266	1,55	13,7	63,7	0,93	3,58	167	41,0	121	3546	1,10	3,06	112	103
16-18	285	1,73	20,2	65,7	1,08	3,51	175	43,3	124	3716	1,11	3,29	125	118
18-20	276	1,72	16,1	70,0	1,12	3,46	165	42,9	68	3797	1,12	3,38	123	136
20-22	293	1,65	16,3	65,9	1,10	3,55	181	45,2	104	3685	1,11	3,25	132	118
22-24	280	13,8	17,4	66,8	1,07	3,58	177	43,1	117	3646	1,11	3,18	127	128
24-26	254	2,11	16,4	69,4	0,96	3,72	158	43,3	126	3758	1,15	3,16	111	146
26-28	257	1,69	21,6	71,4	0,99	3,73	157	43,0	121	3898	1,12	3,02	112	127
28-30	329	1,96	20,5	81,3	1,14	4,31	198	50,8	127	4437	1,32	3,71	142	180
30-32	281	1,53	16,7	69,9	1,06	3,79	162	43,9	108	3867	1,14	3,06	124	118
32-34	284	1,51	19,9	68,0	1,04	3,78	166	43,9	110	3796	1,14	3,12	128	109

Prilog 28. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri NM8.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,504	70,5	30,2	223	2,77	0,412	74,5	0,302	13,9	110	22,0	36,1	21,6	87,0	12,9
2-4	0,498	68,2	31,3	206	2,52	0,378	75,1	0,272	13,1	106	20,4	36,6	22,4	82,7	13,9
4-6	0,515	73,2	31,4	226	2,71	0,415	78,7	0,307	13,5	102	31,1	38,5	23,3	87,5	14,4
6-8	0,502	63,2	27,3	214	2,78	0,392	72,0	0,302	14,0	106	22,4	34,6	19,6	87,8	12,8
8-10	0,469	62,7	26,2	215	2,50	0,379	68,1	0,282	12,8	102	20,4	33,3	19,9	80,0	12,7
10-12	0,485	67,4	24,4	214	2,60	0,408	71,1	0,300	13,2	107	21,2	36,9	22,0	84,5	13,2
12-14	0,436	58,3	18,8	191	2,14	0,356	60,5	0,267	11,9	89	18,3	29,4	18,5	72,6	10,3
14-16	0,461	62,8	20,2	205	2,45	0,388	67,6	0,287	12,0	96	19,2	33,2	21,3	78,7	12,6
16-18	0,482	66,6	20,1	212	2,50	0,405	68,5	0,293	12,8	103	21,1	35,1	22,9	82,1	13,3
18-20	0,448	63,9	16,3	195	2,30	0,369	66,7	0,283	14,9	145	19,5	32,0	19,7	75,1	12,3
20-22	0,510	67,2	18,5	210	2,34	0,394	71,2	0,299	12,5	101	20,2	33,2	21,3	78,4	13,7
22-24	0,496	65,2	19,1	214	2,44	0,397	70,5	0,305	13,1	104	20,7	34,4	22,2	79,0	13,1
24-26	0,486	68,2	18,9	217	2,49	0,398	73,6	0,310	13,7	116	21,4	36,1	22,3	81,9	13,1
26-28	0,492	65,6	17,9	214	2,51	0,414	72,4	0,320	12,8	105	23,3	33,6	21,4	83,6	13,0
28-30	0,474	66,1	21,5	210	2,45	0,410	69,1	0,330	12,9	102	22,8	34,4	22,2	80,0	13,3
30-32	0,512	57,6	18,7	192	2,18	0,384	62,9	0,304	12,2	91	21,7	30,7	19,5	73,6	10,7
32-34	0,581	61,6	17,4	219	2,08	0,423	70,9	0,29	12,8	101	21,0	32,6	21,6	78,6	12,2
34-36	0,504	70,5	30,2	223	2,77	0,412	74,5	0,302	13,9	110	22,0	36,1	21,6	87,0	12,9
36-38	0,498	68,2	31,3	206	2,52	0,378	75,1	0,272	13,1	106	20,4	36,6	22,4	82,7	13,9

Prilog 28. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	1011	1,77	16,0	60,3	16,6	1,11	3,47	225	42,0	138	4160	0,98	2,69	137	134
2-4	954	1,43	14,9	56,3	14,1	1,03	3,13	214	35,1	124	3991	0,93	2,52	129	119
4-6	943	1,51	15,4	58,5	15,9	1,06	4,66	225	41,2	138	4083	1,01	2,74	135	138
6-8	823	1,47	12,3	60,1	15,4	1,15	3,47	215	37,8	127	4088	0,98	2,66	133	132
8-10	719	1,39	13,7	58,7	14,9	1,07	3,27	210	36,5	127	3951	0,92	2,59	126	122
10-12	601	1,34	13,4	60,2	14,9	1,25	3,41	217	40,0	130	4045	0,98	2,73	134	126
12-14	559	1,13	11,3	50,6	13,4	0,95	2,91	189	37,3	112	3585	0,85	2,32	114	116
14-16	509	1,31	13,6	52,8	13,6	1,05	3,19	195	37,5	123	3765	0,95	2,74	124	127
16-18	515	1,43	14,3	56,2	14,5	1,14	3,44	204	40,2	129	3966	0,96	3,01	126	126
18-20	488	10,3	11,9	142,8	13,6	1,02	3,06	200	37,1	117	3729	0,88	2,79	119	116
20-22	517	1,46	13,0	57,5	15,2	1,11	3,28	199	39,5	123	3955	0,96	2,88	130	126
22-24	545	1,38	12,5	57,6	15,2	1,20	3,32	202	37,8	126	3914	0,95	2,98	128	125
24-26	524	3,74	14,5	71,2	15,3	1,16	3,44	213	40,4	128	4171	1,02	3,18	136	128
26-28	516	1,50	13,7	56,8	15,3	1,19	3,42	217	40,9	133	4090	1,04	3,25	133	130
28-30	544	1,46	12,7	57,6	15,2	1,21	3,43	209	39,7	129	4053	1,00	3,34	131	129
30-32	494	1,41	10,2	53,6	14,7	1,04	3,25	189	36,1	120	3525	0,96	3,04	114	116
32-34	562	1,49	11,8	55,1	13,4	1,09	3,52	204	43,5	127	3777	1,01	2,80	123	108
34-36	1011	1,77	16,0	60,3	16,6	1,11	3,47	225	42,0	138	4160	0,98	2,69	137	134
36-38	954	1,43	14,9	56,3	14,1	1,03	3,13	214	35,1	124	3991	0,93	2,52	129	119

Prilog 29. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u uzorcima sedri i sedimentata rijeke Zrmanje.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
S1	0,03	8,24	3,28	44,5	<GD	0,09	291	0,280	2,16	9,53	3,65	4,37	2,03	9,91	2,01
S2	0,03	9,28	3,75	52,4	0,04	0,06	291	0,303	2,51	13,04	3,90	5,27	2,03	11,3	2,01
Z1	0,141	13,9	4,06	60,5	0,313	0,078	137	0,274	2,91	20,5	6,85	6,86	5,07	16,9	11,0
Z4	0,305	29,8	7,27	129	1,21	0,194	86,8	0,421	6,95	43,6	9,00	14,8	10,2	37,0	12,1
Z7	0,164	16,8	5,18	74,5	0,467	0,098	187	0,377	4,14	30,0	5,60	9,35	6,40	21,3	10,3
Z8	0,197	21,3	6,50	95,0	0,522	0,120	182	0,445	4,91	33,9	11,7	11,3	7,77	26,8	10,4
Z9	0,023	3,40	2,05	18,1	0,062	0,023	319	0,461	1,58	6,10	10,4	3,21	1,26	4,04	2,06
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
S1	336	0,169	1,83	6,36	-	0,203	0,695	53,4	6,79	12,0	427	0,212	0,424	12,4	52,7
S2	384	0,209	1,83	7,58	-	0,215	0,666	59,9	8,30	14,4	498	0,226	0,490	15,6	69,5
Z1	111	0,415	4,15	8,49	3,39	0,845	1,06	96,7	13,1	25,4	988	0,219	0,931	23,8	93,3
Z4	405	0,804	4,75	19,7	6,82	0,609	1,94	95,7	30,8	55,2	2107	0,551	1,72	50,9	85,2
Z7	219	0,581	7,31	11,4	4,15	0,328	1,99	122	13,3	32,9	1232	0,287	1,13	32,4	107
Z8	368	0,582	8,82	14,6	5,15	0,394	2,83	133	16,8	40,2	1532	0,342	1,39	39,3	116
Z9	148	0,156	3,58	3,64	1,67	0,109	2,15	117	2,50	6,07	232	0,094	0,422	10,1	56,7

GD – granica detekcije

Prilog 30. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z2.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,221	22,8	6,90	103	0,633	0,114	185	0,351	4,36	34,6	3,66	11,1	8,64	27,0	17,6
2-4	0,272	29,3	7,87	139	1,03	0,249	193	0,467	5,96	43,6	5,60	14,3	11,3	37,9	18,9
4-6	0,243	25,6	6,82	118	0,730	0,144	181	0,360	5,32	42,0	5,66	12,6	9,72	32,6	16,3
6-8	0,250	25,3	6,68	120	0,874	0,153	167	0,326	5,46	38,9	5,48	12,3	9,88	33,5	14,4
8-10	0,268	29,7	8,53	142	0,998	0,170	197	0,406	6,27	44,9	5,67	14,3	11,4	38,5	19,8
10-12	0,186	21,2	5,92	105	0,628	0,124	197	0,336	4,54	32,1	3,44	10,2	8,25	26,9	17,2
12-14	0,400	38,4	9,95	198	1,41	0,218	344	0,609	8,70	56,5	9,16	18,7	15,3	50,6	30,8
14-16	0,123	13,4	3,30	69,6	0,308	0,077	123	0,285	2,85	19,7	1,84	6,63	5,12	17,3	10,7
16-18	0,079	10,0	2,63	52,4	0,129	0,058	86,6	0,244	2,15	15,0	1,23	4,65	3,93	12,7	7,35
18-20	0,152	14,7	4,29	78,3	0,455	0,084	134	0,297	3,37	25,3	2,72	7,18	5,77	20,0	12,5
20-22	0,156	16,9	4,95	87,1	0,501	0,101	163	0,332	3,81	25,1	2,96	8,33	6,61	22,3	13,8
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	167	0,625	11,2	16,6	4,91	0,397	1,97	131	16,3	39,1	1677	0,328	1,47	37,0	131
2-4	203	0,785	11,3	16,4	6,86	0,505	2,48	160	22,9	56,5	2161	0,482	2,14	51,2	58,8
4-6	172	0,622	11,3	14,7	5,92	0,486	2,62	153	20,2	47,1	1830	0,414	1,89	45,3	66,4
6-8	163	0,798	10,0	15,1	6,02	0,451	2,25	148	21,1	49,4	1821	0,430	2,07	45,3	68,7
8-10	196	1,06	11,8	16,5	7,04	0,519	2,44	183	23,9	56,9	2038	0,479	2,38	51,2	64,5
10-12	159	0,575	8,67	11,0	4,65	0,372	2,18	141	16,8	40,4	1507	0,345	1,77	35,6	57,8
12-14	289	1,13	14,8	20,7	9,48	0,755	2,34	266	32,5	75,3	2906	0,645	3,36	68,1	95,6
14-16	101	0,332	5,01	6,79	3,32	0,254	0,95	96,8	9,96	25,5	980	0,231	1,09	22,9	40,3
16-18	75,4	0,223	3,99	5,22	2,27	0,187	0,77	69,2	8,22	19,2	714	0,173	0,820	16,7	55,0
18-20	120	0,387	5,78	8,98	3,45	0,275	1,03	116	12,5	29,0	1118	0,264	1,30	26,3	39,8
20-22	132	0,487	6,34	9,17	3,90	0,318	1,14	115	14,3	31,6	1188	0,291	1,31	29,2	50,2

Prilog 31. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri Z3.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,172	18,3	6,13	78,9	0,471	0,1178	177	0,353	3,70	27,4	2,97	9,71	6,58	22,9	6,67
2-4	0,167	17,1	6,71	75,1	0,517	0,1065	164	0,335	3,82	28,1	8,77	9,11	6,40	22,8	5,87
4-6	0,131	14,0	5,85	61,0	0,346	0,0845	206	0,346	3,13	23,2	2,30	7,77	4,93	17,6	5,56
6-8	0,090	9,86	4,54	45,0	0,179	0,0577	195	0,307	2,41	16,1	1,58	5,68	3,50	12,6	3,85
8-10	0,098	7,91	4,69	35,1	0,082	0,0491	266	0,409	2,31	14,0	9,90	5,16	2,93	10,5	3,85
10-12	0,067	6,71	4,33	32,5	0,097	0,0424	259	0,352	2,11	12,4	0,99	4,36	2,52	9,07	3,44
12-14	0,016	3,20	2,11	16,1	0,048	0,0242	153	0,258	1,10	5,77	<GD	2,41	1,22	4,48	1,94
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	138	0,453	8,28	10,7	4,57	0,317	1,05	164	12,9	35	1241	0,281	1,13	33,0	67,7
2-4	133	0,426	7,80	12,1	4,54	0,297	1,03	159	13,1	34	1247	0,289	1,11	33,9	72,2
4-6	120	0,538	6,67	8,58	3,90	0,269	0,791	170	10,4	27	974	0,238	1,06	27,7	57,7
6-8	104	0,288	4,90	6,01	3,05	0,173	0,577	163	7,75	19	679	0,173	0,705	20,7	81,5
8-10	115	0,311	5,63	5,53	2,89	0,164	0,491	163	9,53	15	525	0,147	0,638	17,8	55,9
10-12	103	0,303	4,70	4,64	2,40	0,139	0,485	238	6,64	13	476	0,139	0,655	16,2	44,2
12-14	62	0,113	2,68	2,35	1,35	0,065	0,226	105	2,57	6,45	214	0,073	0,306	7,77	40,0

GD – granica detekcije;

Prilog 32. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg⁻¹) i glavnih elemenata (g kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z5.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,270	30,0	8,24	138	0,939	0,220	137	0,430	6,04	50,6	6,92	15,0	11,3	39,1	13,6
2-4	0,263	26,6	8,82	131	0,985	0,204	116	0,336	5,46	43,9	12,2	13,4	9,83	35,4	9,44
4-6	0,314	30,1	7,93	138	1,20	0,268	118	0,383	6,57	58,4	10,0	15,6	11,5	45,1	9,69
6-8	0,489	48,5	10,8	232	1,96	0,389	201	0,562	9,99	86,6	13,0	24,3	18,3	66,9	18,2
8-10	0,269	27,9	6,44	128	0,963	0,237	113	0,367	5,89	51,2	6,96	13,6	10,4	38,8	10,2
10-12	0,200	21,9	5,08	106	0,648	0,166	101	0,299	4,41	36,0	4,64	10,4	8,07	28,3	9,37
12-14	0,206	20,9	4,46	111	0,611	0,149	127	0,322	4,24	34,8	4,27	9,80	7,76	27,1	10,4
14-16	0,148	16,0	2,49	93,9	0,510	0,101	126	0,243	2,97	26,2	2,48	6,98	6,07	18,3	10,4
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	222	0,759	20,1	17,2	6,74	0,529	1,99	129	33,6	56,7	2089	0,519	2,10	52,2	89,8
2-4	176	0,723	13,1	16,0	6,00	0,489	1,79	114	30,8	52,2	1846	0,467	1,92	46,6	78,3
4-6	169	0,851	10,2	20,8	7,79	0,590	2,15	113	41,2	64,2	2215	0,605	2,34	58,3	79,8
6-8	246	1,77	18,6	30,2	11,9	0,897	3,19	179	58,6	96,3	3541	0,897	3,92	89,5	116
8-10	142	0,727	9,07	17,7	6,38	0,531	1,94	106	34,0	56,4	1977	0,531	2,24	50,1	90,4
10-12	113	0,532	7,15	12,4	5,02	0,416	1,40	87,3	23,6	40,7	1544	0,391	1,72	37,9	73,3
12-14	121	0,627	6,87	14,6	4,90	0,404	1,38	106	23,2	40,5	1556	0,380	1,79	35,9	150
14-16	96,9	0,374	6,50	8,23	3,64	0,297	0,944	88,7	14,4	29,4	1177	0,261	1,48	25,0	81,3

Prilog 33. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri Z6.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
0-2	0,055	12,8	1,65	58,9	0,416	0,065	253	0,434	2,49	34,3	3,63	6,12	4,38	13,56	20,3
2-4	0,072	14,4	2,02	72,7	0,506	0,072	242	0,497	2,89	31,0	4,44	7,08	4,89	16,7	20,1
4-6	0,074	16,7	3,20	75,4	0,567	0,084	230	0,530	3,48	34,3	5,24	8,51	5,56	18,9	17,5
6-8	0,091	23,5	4,81	90,5	0,846	0,116	190	0,506	4,47	37,7	6,58	10,8	7,41	25,2	21,1
8-10	0,121	30,7	6,65	119	1,23	0,159	159	0,597	6,72	46,4	10,24	15,0	9,72	35,4	18,7
10-12	0,155	34,2	7,36	141	1,29	0,171	146	0,504	6,98	46,4	11,43	16,7	10,7	38,2	19,8
12-14	0,183	43,4	7,94	181	1,65	0,204	182	0,550	8,47	52,0	12,6	20,3	14,9	45,7	24,6
	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
0-2	170	0,452	3,1	4,23	2,91	0,157	0,683	149	7,55	19,7	1230	0,194	0,933	21,4	74,3
2-4	153	0,958	3,1	5,56	2,91	0,217	0,976	138	8,96	24,1	1239	0,226	1,13	23,3	100,1
4-6	160	0,921	3,3	6,86	3,27	0,242	1,09	130	10,0	27,9	1364	0,260	1,27	26,6	69,6
6-8	166	0,797	4,1	9,26	4,27	0,365	1,31	114	11,2	36,4	1670	0,324	1,44	34,5	56,5
8-10	219	1,02	4,7	15,1	6,17	0,522	1,72	124	14,5	52,5	2182	0,476	1,85	51,0	71,3
10-12	214	0,854	5,8	16,6	6,27	0,594	1,68	127	15,5	57,9	2573	0,504	1,99	53,1	99,9
12-14	274	0,978	7,7	20,6	7,81	0,747	2,12	160	20,3	72,6	2943	0,611	2,57	63,8	74,3

Prilog 34. Koncentracije elemenata u tragovima (mg kg^{-1}) i glavnih elemenata (g kg^{-1}) preostalih uzoraka.

Dubina (cm)	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg
NM0 ₁	0,152	5,85	2,52	82,8	0,023	0,091	13,8	0,068	1,40	123	2,24	2,18	0,954	6,88	1,24
NM0 ₂	0,183	9,69	4,51	72,6	0,156	0,082	28,5	0,119	2,81	162	5,33	5,25	0,983	11,2	1,80
NM0 ₃	0,150	3,74	4,19	42,1	0,038	0,038	15,9	0,084	1,81	37,2	10,3	2,41	0,502	6,91	0,84
1	0,704	37,4	8,48	209	1,56	0,292	29,6	0,730	10,9	167	33,8	20,4	2,31	32,2	6,71
2	0,406	29,2	15,0	159	2,62	0,406	76,6	0,360	8,71	82,2	12,1	19,1	1,03	36,4	2,01
3	0,098	8,39	4,66	55,9	0,424	0,071	341	0,484	4,83	28,0	8,34	6,33	0,54	11,4	2,63
4	0,124	10,6	4,58	59,2	0,355	0,124	218	0,355	2,55	34,2	39,9	7,98	0,798	14,1	4,19
5	0,088	9,92	2,98	35,2	0,149	0,061	380	0,404	3,86	44,0	7,45	6,40	0,590	12,0	3,11
6	0,145	15,1	4,08	97,8	0,411	0,091	138	0,221	2,59	51,2	6,86	8,53	6,27	15,0	4,29
7	0,360	56,8	18,8	171	2,09	0,414	115	1,82	10,6	130	23,4	33,4	7,86	49,2	3,84
8	1,36	59,5	78,7	70,7	4,65	2,33	21,7	8,56	33,6	764	65,3	115	0,82	40,0	0,81
9	0,748	43,5	38,6	63,2	2,41	1,40	9,32	10,2	23,9	649	75,3	81,6	2,51	45,6	0,678
10	0,644	87,7	30,4	85,2	2,44	0,986	141	8,07	18,3	348	45,6	56,0	4,00	50,8	2,48
11	0,610	68,0	53,0	198	3,51	0,687	15,7	1,27	17,0	141	35,3	54,5	10,1	188	3,78
12	0,093	16,1	7,65	96,4	0,56	0,110	8,41	0,229	5,53	18,2	8,72	19,6	4,80	17,3	2,10
13	0,059	12,9	6,75	93,5	0,45	0,076	3,92	0,758	7,10	16,2	8,82	15,7	3,89	14,1	1,64

Prilog 34. (nastavak)

Dubina (cm)	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn
NM0 ₁	73,8	0,409	2,50	4,87	1,08	0,409	0,561	67,1	1,64	13,9	1304	0,129	0,439	11,5	35,2
NM0 ₂	96,9	0,962	3,58	10,6	2,24	0,476	0,833	117	3,79	21,3	1615	0,211	1,03	23,1	21,3
NM0 ₃	45,0	0,891	1,14	4,35	1,05	0,310	0,582	49,3	0,657	10,2	560	0,141	0,525	11,8	63,3
1	1017	1,38	3,27	46,6	8,31	1,03	11,5	71,8	37,5	85,5	3469	0,747	1,62	74,4	135
2	483	0,859	0,648	27,3	6,39	0,853	2,39	60,1	27,3	51,5	2720	0,993	1,50	80,4	59,6
3	485	0,592	0,359	13,3	2,45	0,272	1,35	257	5,32	17,2	784	0,190	1,31	33,0	25,2
4	110	0,517	3,69	13,4	2,70	0,556	6,91	247	31,8	21,4	862	0,201	1,20	30,1	86,4
5	187	0,676	0,341	17,2	2,78	0,465	2,63	375	11,2	17,2	826	0,167	1,39	40,5	46,5
6	154	0,564	6,36	14,4	3,30	0,330	2,61	287	13,8	29,4	1266	0,244	1,14	22,5	108
7	676	4,32	1,05	71,9	12,8	1,38	3,68	69,4	38,1	73,3	2861	0,982	2,14	116	90,1
8	1463	63,9	1,79	263	3,69	7,88	13,3	70,9	121	4,78	12019	0,610	7,53	676	183
9	503	18,6	0,216	230	2,07	6,17	7,11	51,9	104	17,9	6345	0,620	6,51	574	176
10	844	20,6	0,368	159	23,1	4,01	6,20	95,2	64,6	29,0	5572	0,848	4,73	351	160
11	688	4,00	0,917	104	13,3	2,02	5,20	43,4	47,8	44,7	4469	2,510	3,900	166	135
12	362	0,720	0,740	13,6	4,36	0,523	1,27	15,3	23,8	23,1	818	0,212	0,983	29,5	53,6
13	727	0,767	0,619	11,9	3,49	0,516	0,994	12,8	25,1	18,59	804	0,354	0,767	22,2	65,4

Prilog 35. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata dubinskih profila na lokacijama KM, KM2 i JM (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	
KM	min	0,268	31181	8,42	93,1	1,24	0,209	74951	0,284	6,26	62,1	12,7	14857	8643	46,4	6099
	max	0,495	55743	19,4	178	2,29	0,336	122991	0,383	10,3	104	26,3	27622	17269	82,1	11430
	$\bar{x}$	0,364	42069	14,4	129	1,78	0,270	94132	0,329	8,14	81,2	17,0	21102	12695	63,1	8219
	SD	0,066	7718	2,82	22,9	0,318	0,038	15191	0,037	1,30	13,3	3,98	3656	2543	10,2	1550
	RSD	18	18	20	18	18	14	16	11	16	16	23	17	20	16	19
KM2	min	0,114	9728	3,45	31,6	0,349	0,055	218172	0,411	2,32	26,1	5,00	5721	2897	13,6	4157
	max	0,307	33040	9,64	93,8	1,28	0,209	362778	0,681	7,41	71,9	15,9	16703	8002	45,4	6547
	$\bar{x}$	0,200	18443	6,23	60,6	0,719	0,116	276016	0,510	4,30	50,5	9,18	10479	4997	25,7	5182
	SD	0,066	7628	1,79	21,1	0,311	0,050	42179	0,083	1,66	14,6	3,47	3473	1721	10,2	804
	RSD	33	41	29	35	43	43	15	16	39	29	38	33	34	40	16
JM	min	0,320	26914	11,2	125	0,777	0,174	86351	0,208	6,51	49,8	12,0	14127	8579	35,2	10152
	max	0,719	56692	20,9	176	1,77	0,329	189654	0,320	13,2	108	32,3	28844	18242	69,6	15051
	$\bar{x}$	0,471	45695	16,4	151	1,44	0,272	126657	0,268	10,3	77,3	20,1	23131	14528	58,3	12464
	SD	0,119	9711	3,75	20,1	0,339	0,051	34481	0,033	2,13	17,0	5,19	4693	3168	11,9	1590
	RSD	25	21	23	13	24	19	27	12	21	22	26	20	22	20	13

Prilog 35. (nastavak)

	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Su	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn	
KM	min	268	1,05	6625	31,3	6,93	0,655	1,72	198,43	18,0	63,3	2015	0,56	1,79	70,6	72,8
	max	504	1,71	19245	50,4	12,2	1,07	3,44	325,8	31,4	108	3415	1,0	2,9	118,0	134,7
	$\bar{x}$	355	1,33	9099	40,6	9,29	0,851	2,23	253,59	23,9	82,4	2649	0,76	2,28	91,6	94,2
	SD	64,0	0,210	3084	5,74	1,62	0,128	0,444	37,67	4,132	14,0	446	0,11	0,36	15,3	15,4
	RSD	18	16	34	14	17	15	20	15	17	17	17	15	16	17	16
KM2	min	100	1,235	2005	10,8	3,65	0,325	0,723	213,2	7,189	17,6	665	0,2	1,4	25,6	34,1
	max	145	2,623	11085	36,1	11,5	0,801	2,009	269,2	30,6	57,8	2204	0,6	2,3	76,5	99,6
	$\bar{x}$	124	1,882	3865	20,3	6,35	0,508	1,35	238,9	14,3	33,1	1366	0,4	1,9	46,5	52,1
	SD	17	0,447	2373	7,94	2,31	0,164	0,408	16,3	6,74	13,3	490	0,15	0,26	15,9	18,3
	RSD	13	24	61	39	36	32	30	7	47	40	36	42	14	34	35
JM	min	293	1,066	9122	23,70	7,67	0,583	2,01	456	18,6	48,0	1837	0,389	1,60	58,9	117
	max	539	4,364	13231	87,3	14,4	0,997	4,32	1119	30,3	98,4	3609	0,810	3,32	113	257
	$\bar{x}$	395	1,631	11670	42,1	11,6	0,855	3,08	680	24,0	81,2	2943	0,662	2,74	93,7	148
	SD	57,7	0,930	1179	16,52	2,19	0,153	0,67	205	3,26	17,57	609	0,146	0,559	18,6	38,8
	RSD	15	57	10	39	19	18	22	30	14	22	21	22	20	20	26

Prilog 36. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata dubinskih profila na lokacijama NM1, NM3 i NM4 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	
NM1	min	0,262	22885	6,48	115	1,05	0,118	45057	0,256	4,94	30,2	10,6	10270	3415	26,9	12420
	max	0,427	35208	9,72	178	1,56	0,174	61819	0,386	7,10	49,9	17,9	16083	5490	40,7	16500
	$\bar{x}$	0,341	27772	8,37	144	1,27	0,143	56260	0,327	5,99	37,0	13,5	12867	4221	33,0	15371
	SD	0,060	3782	1,00	20,2	0,152	0,016	5479	0,043	0,733	5,95	2,73	1746	634	4,32	1316
	RSD	18	14	12	14	12	11	10	13	12	16	20	14	15	13	9
NM3	min	0,103	25659	7,80	100	1,00	0,148	57344	0,212	4,56	36,2	8,48	12676	8086	32,6	7437
	max	0,249	56976	15,8	221	2,15	0,316	124525	0,431	9,79	80,4	18,2	27109	18283	71,6	16108
	$\bar{x}$	0,198	45397	12,9	181	1,70	0,254	100080	0,346	7,79	64,1	14,5	21932	14297	57,3	12908
	SD	0,046	9289	2,57	36,7	0,352	0,051	21161	0,058	1,57	12,8	2,79	4476	3136	11,6	2639
	RSD	23	20	20	20	21	20	21	17	20	20	19	20	22	20	20
NM4	min	0,447	52686	16,2	196	2,021	0,292	78075	0,313	10,51	76,6	17,6	27000	17913	63,0	12093
	max	0,572	67020	20,4	241	2,596	0,367	100467	0,424	12,4	91,1	31,0	33571	23262	78,3	16511
	$\bar{x}$	0,538	59385	18,3	224	2,373	0,336	87655	0,368	11,54	84,4	21,2	30202	20640	74,3	14391
	SD	0,032	4679	1,21	12,5	0,139	0,022	6658	0,029	0,623	4,23	3,37	2144	1664	4,40	1151
	RSD	6	8	7	6	6	7	8	8	5	5	16	7	8	6	8

Prilog 36. (nastavak)

	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Su	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn	
NM1	min	135	0,547	12231	13,9	5,14	0,393	2,05	105	16,7	42,2	1605	0,323	1,27	35,2	66,5
	max	201	0,904	29264	20,6	7,86	0,563	2,97	140	23,4	66,0	2523	0,453	1,86	52,4	146
	$\bar{x}$	165	0,705	15031	16,8	6,22	0,493	2,51	129	19,9	51,8	1926	0,381	1,58	42,1	89,1
	SD	18,4	0,116	5550	1,87	0,798	0,049	0,272	11	2,11	7,40	287	0,045	0,193	5,26	24,8
	RSD	11	16	37	11	13	10	11	9	11	14	15	12	12	12	28
NM3	min	155	0,540	7433	15,2	4,85	0,386	1,38	76,9	17,6	48,4	1638	0,411	1,28	45,30	73,03
	max	307	1,4	13946	33,8	10,4	0,9	3,0	183	44,0	99,8	3472	0,875	2,99	95,0	147,8
	$\bar{x}$	246	1,1	10967	26,7	8,25	0,7	2,3	133	35,3	80,0	2749	0,699	2,40	77,1	118,8
	SD	47,1	0,272	2129	5,19	1,78	0,15	0,47	27,91	7,99	15,21	556	0,140	0,507	15,00	20,5
	RSD	19	24	19	19	22	21	20	21	23	19	20	20	21	19	17
NM4	min	343	1,31	13640	40,8	11,8	0,954	2,97	149	32,0	100	3531	0,739	2,54	102	104
	max	401	1,89	24759	57,6	14,4	1,17	3,5	174	46,7	123	4257	0,936	3,17	122	132
	$\bar{x}$	378	1,61	17529	46,1	13,5	1,06	3,24	163	39,5	116	3883	0,866	2,85	112	116
	SD	18,6	0,149	2716	4,10	0,770	0,074	0,178	8,00	4,05	6,60	219	0,059	0,226	6,28	8,54
	RSD	5	9	15	9	6	7	5	5	10	6	6	7	8	6	7

Prilog 37. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata dubinskih profila na lokacijama NM6, NM7 i NM8 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	
NM6	min	0,303	20865	13,0	92,2	0,919	0,130	36670	0,192	5,11	120	7,35	12836	2846	24,2	4022
	max	0,497	37057	18,1	155	1,62	0,223	60621	0,310	9,01	200	12,9	21910	5079	42,9	7912
	$\bar{x}$	0,421	32284	15,8	132	1,39	0,192	45453	0,271	7,73	161	10,9	18801	4336	37,3	6302
	SD	0,063	5013	1,64	20,2	0,215	0,028	7414	0,038	1,181	22,9	1,84	2580	652	5,92	1155
	RSD	15	16	10	15	15	15	16	14	15	14	17	14	15	16	18
NM7	min	0,163	50216	17,6	190	1,43	0,325	48177	0,278	10,12	126	22,2	32431	14473	66,0	8041
	max	0,217	82728	24,2	257	1,87	0,543	74755	0,425	13,12	160	28,5	41113	23894	82,1	13225
	$\bar{x}$	0,184	70977	19,9	211	1,63	0,442	63465	0,314	11,48	139	24,8	36301	19108	71,9	10911
	SD	0,015	7562	1,78	13,4	0,141	0,046	6848	0,034	0,902	9,04	1,80	2292	2121	3,73	1523
	RSD	8	11	9	6	9	11	11	11	8	6	7	6	11	5	14
NM8	min	0,436	57636	16,3	191	2,08	0,356	60535	0,267	11,88	89,0	18,3	29367	18524	72,6	10344
	max	0,581	73228	31,4	226	2,78	0,423	78731	0,330	14,90	145	31,1	38458	23343	87,8	14396
	$\bar{x}$	0,491	65197	22,3	210	2,46	0,395	70197	0,297	13,07	105	21,6	34149	21278	80,8	12802
	SD	0,032	4015	5,14	9,9	0,202	0,018	4415	0,016	0,771	12,2	2,77	2311	1371	4,546	1015
	RSD	7	6	23	5	8	5	6	5	6	12	13	7	6	6	8

Prilog 37. (nastavak)

	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn	
NM6	min	135	1,86	11697	25,0	5,43	0,531	1,27	362	11,9	45,2	1883	0,325	1,96	47,4	51,0
	max	230	12,83	39301	45,7	10,1	0,919	3,04	636	23,9	79,9	3275	0,543	4,18	81,4	91,2
	$\bar{x}$	199	6,74	20145	39,0	8,56	0,721	2,09	488	18,1	69,9	2777	0,487	2,87	72,1	73,7
	SD	28,1	4,57	7718	6,34	1,41	0,115	0,463	87,7	3,722	11,0	445	0,072	0,878	11,2	12,5
	RSD	14	68	38	16	16	16	22	18	21	16	16	15	31	16	17
NM7	min	254	1,47	13668	62,9	-	0,92	3,41	157	33,7	68,2	3546	0,927	2,22	111	103
	max	446	13,76	39755	81,3	-	1,15	4,31	198	50,8	127	4437	1,32	3,71	142	180
	$\bar{x}$	293	2,37	21093	68,3	-	1,05	3,66	175	42,2	116	3856	1,10	3,05	125	124
	SD	44,1	2,941	6058	4,16	-	0,077	0,237	11,9	3,491	14,1	206	0,080	0,331	9,35	19,3
	RSD	15	124	29	6	-	7	6	7	8	12	5	7	11	7	16
NM8	min	488	1,13	10150	50,6	13,41	0,95	2,91	189	35,09	112,14	3525	0,85	2,32	114	108
	max	1011	10,30	16036	143	16,58	1,25	4,66	225	43,54	138,37	4171	1,04	3,34	137	138
	$\bar{x}$	637	2,09	13252	62,7	14,79	1,11	3,39	207	38,99	126,52	3932	0,96	2,84	128	125
	SD	181	2,192	1521	21,1	0,901	0,080	0,366	11,2	2,306	6,601	193	0,049	0,268	7,11	7,6
	RSD	28	105	11	34	6	7	11	5	6	5	5	5	9	6	6

Prilog 38. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u tragovima i glavnih elemenata dubinskih profila na lokacijama Z2, Z3, Z5 i Z6 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{X}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	
Z2	min	0,079	9994	2,63	52,4	0,129	0,058	86578	0,244	2,15	15,0	1,23	4646	3930	12,7	7351
	max	0,400	38365	10,0	198	1,41	0,249	344334	0,609	8,70	56,5	9,16	18672	15293	50,6	30758
	$\bar{x}$	0,214	22479	6,17	110	0,699	0,136	179298	0,365	4,80	34,3	4,31	10928	8715	29,0	16298
	SD	0,088	8373	2,23	40,3	0,363	0,059	65064	0,100	1,83	12,4	2,27	4081	3294	11,0	6046
	RSD	41	37	36	37	52	44	36	28	38	36	53	37	38	38	37
Z3	min	0,016	3198	2,11	16,1	0,048	0,024	152546	0,258	1,10	5,77	<GD	2405	1216	4,5	1941
	max	0,172	18296	6,71	78,9	0,517	0,118	265524	0,409	3,82	28,1	9,90	9708	6575	22,9	6669
	$\bar{x}$	0,106	11015	4,91	49,1	0,249	0,069	202653	0,337	2,65	18,1	3,78	6312	4008	14,3	4453
	SD	0,056	5629	1,52	23,4	0,194	0,035	44458	0,046	0,96	8,34	3,93	2655	2025	7,04	1644
	RSD	53	51	31	48	78	51	22	14	36	46	104	42	51	49	37
Z5	min	0,148	16040	2,49	93,9	0,510	0,101	100550	0,243	2,97	26,2	2,48	6983	6065	18,3	9372
	max	0,489	48487	10,8	232	1,96	0,389	200957	0,562	10,0	86,6	13,0	24347	18324	66,9	18168
	$\bar{x}$	0,270	27730	6,78	135	0,977	0,217	129904	0,368	5,70	48,5	7,57	13638	10407	37,4	11403
	SD	0,103	9720	2,68	42,54	0,459	0,088	30735	0,096	2,09	18,6	3,84	5206	3710	14,6	3052
	RSD	38	35	40	32	47	40	24	26	37	38	51	38	36	39	27
Z6	min	0,055	12848	1,65	58,9	0,416	0,065	146158	0,434	2,49	31,0	3,63	6118	4384	13,5	17538
	max	0,183	43405	7,94	181	1,6	0,204	252635	0,597	8,47	52,0	12,6	20307	14938	45,7	24580
	$\bar{x}$	0,108	25101	4,80	106	0,930	0,124	200319	0,517	5,07	40,3	7,74	12074	8233	27,7	20305
	SD	0,047	11457	2,58	43,77	0,470	0,054	41681	0,050	2,32	7,91	3,62	5365	3812	12,2	2207
	RSD	44	46	54	41	51	44	21	10	46	20	47	44	46	44	11

GD – granica detekcije;

Prilog 38. (nastavak)

	Mn	Mo	Na	Ni	Sc	Sb	Sn	Sr	Pb	Rb	Ti	Tl	U	V	Zn	
Z2	min	75,2	0,223	3987	5,22	2,27	0,187	0,769	69	8,22	19,2	714	0,173	0,820	16,7	39,8
	max	289	1,13	14826	20,7	9,48	0,755	2,62	266	32,5	75,3	2906	0,645	3,36	68,1	131
	$\bar{x}$	162	0,639	9109	12,8	5,26	0,411	1,83	144	18,1	42,7	1631	0,371	1,78	39,0	66,2
	SD	57,5	0,287	3414	4,86	2,07	0,158	0,71	51,2	7,01	16,4	624	0,136	0,710	15,0	26,4
	RSD	36	45	37	38	39	38	39	36	39	38	38	37	40	39	40
Z3	min	61,9	0,113	2683	2,35	1,35	0,065	0,226	105	2,57	6,45	214	0,07	0,31	7,77	40,0
	max	138	0,538	8275	12,1	4,57	0,317	1,05	238	13,1	35,4	1247	0,29	1,13	33,9	81,5
	$\bar{x}$	111	0,347	5807	7,12	3,24	0,203	0,664	166	8,99	21,6	765	0,19	0,80	22,4	59,9
	SD	25,2	0,139	1943	3,46	1,18	0,093	0,305	38,5	3,72	11,0	399	0,08	0,31	9,57	15,0
	RSD	23	40	33	49	36	46	46	23	41	51	52	42	39	43	25
Z5	min	96,9	0,374	6498	8,2	3,64	0,297	0,944	87,3	14,4	29,4	1177	0,261	1,48	25,0	73,3
	max	246	1,77	20141	30,2	11,9	0,897	3,19	179	58,6	96,3	3541	0,897	3,92	89,5	150
	$\bar{x}$	161	0,795	11457	17,1	6,54	0,519	1,85	115	32,4	54,6	1993	0,506	2,19	49,4	94,9
	SD	53,1	0,420	5363	6,50	2,50	0,178	0,67	29,1	13,4	20,3	711	0,191	0,754	19,3	25,8
	RSD	33	53	47	38	38	34	36	25	41	37	36	38	34	39	27
Z6	min	153	0,452	3063	4,23	2,91	0,157	0,683	114	7,55	19,7	1230	0,194	0,933	21,4	56,5
	max	274	1,02	7714	20,6	7,81	0,747	2,12	160	20,3	72,6	2943	0,611	2,57	63,8	100
	$\bar{x}$	194	0,854	4533	11,2	4,80	0,406	1,37	135	12,6	41,6	1886	0,371	1,60	39,1	78,0
	SD	44,0	0,192	1717	6,27	1,95	0,220	0,50	15,7	4,43	19,8	689	0,160	0,570	16,7	16,2
	RSD	23	23	38	56	41	54	36	12	35	48	37	43	36	43	21

Prilog 39. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri JM.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	11,4	20,0	37,8	4,17	17,8	3,13	0,623	2,53	0,429	2,21	0,442	1,206	0,168	1,09	0,161
2-4	12,5	23,3	44,3	4,94	20,4	3,56	0,721	2,95	0,466	2,54	0,475	1,30	0,193	1,27	0,176
4-6	14,0	26,2	48,0	5,16	22,1	3,94	0,748	2,82	0,494	2,53	0,516	1,51	0,211	1,34	0,189
6-8	17,2	32,9	62,4	6,74	29,1	4,97	0,959	3,46	0,675	3,29	0,694	1,96	0,271	1,83	0,259
8-10	17,3	31,8	60,3	6,59	28,1	4,65	0,951	3,77	0,615	3,30	0,672	1,93	0,303	1,73	0,279
10-12	13,4	25,1	47,3	5,17	22,2	3,68	0,778	3,04	0,504	2,75	0,526	1,49	0,231	1,39	0,195
12-14	18,3	33,3	63,3	6,94	29,3	5,09	0,968	4,12	0,648	3,38	0,686	1,88	0,282	1,84	0,267
14-16	16,6	31,8	59,6	6,58	27,7	4,96	0,958	4,37	0,602	3,27	0,661	1,84	0,280	1,74	0,254
16-18	18,1	33,9	63,8	7,06	30,1	5,29	1,015	4,20	0,668	3,69	0,721	2,12	0,303	1,80	0,285
18-20	17,4	31,2	58,5	6,45	26,8	4,68	0,987	3,86	0,613	3,17	0,667	1,88	0,276	1,68	0,231
20-22	15,3	27,5	50,9	5,83	24,6	4,21	0,875	3,13	0,541	2,88	0,577	1,61	0,216	1,60	0,225
22-24	9,46	16,27	30,23	3,37	13,7	2,51	0,484	2,07	0,374	1,74	0,340	0,942	0,025	0,883	0,127
24-26	11,06	19,97	38,79	4,16	16,4	3,00	0,612	2,31	0,419	2,07	0,399	1,121	0,077	1,063	0,168

Prilog 40. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri KM.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	18,0	32,7	59,9	6,50	26,7	4,46	0,919	3,73	0,626	3,02	0,616	1,69	0,237	1,52	0,227
2-4	13,7	23,6	44,7	4,84	20,2	3,26	0,705	2,76	0,457	2,37	0,467	1,31	0,181	1,19	0,181
4-6	19,0	34,6	64,6	7,01	28,1	4,74	0,971	3,85	0,626	3,23	0,644	1,87	0,252	1,65	0,252
6-8	15,1	27,0	50,2	5,59	22,9	3,91	0,799	3,37	0,520	2,72	0,558	1,54	0,214	1,37	0,204
8-10	11,8	20,4	37,3	4,12	17,0	2,77	0,566	2,41	0,407	1,95	0,397	1,17	0,159	0,94	0,139
10-12	17,8	30,8	57,9	6,36	26,1	4,31	0,945	3,73	0,624	2,94	0,633	1,71	0,223	1,46	0,241
12-14	12,0	20,7	38,6	4,29	17,3	2,98	0,622	2,61	0,433	2,17	0,415	1,17	0,162	1,07	0,162
14-16	16,7	30,0	55,3	6,03	24,8	4,06	0,876	3,44	0,578	2,96	0,587	1,63	0,245	1,45	0,245
16-18	14,7	27,0	49,7	5,33	22,1	3,63	0,729	3,13	0,488	2,46	0,465	1,42	0,194	1,25	0,186
18-20	15,9	28,6	53,9	5,88	23,5	4,01	0,800	3,67	0,567	2,73	0,542	1,50	0,208	1,28	0,225
20-22	13,4	24,1	45,6	4,92	19,9	3,49	0,716	2,46	0,483	2,41	0,466	1,34	0,190	1,13	0,172
22-24	17,0	30,5	56,2	6,08	25,1	4,15	0,874	3,39	0,569	2,98	0,593	1,71	0,233	1,48	0,233
24-26	15,5	27,0	49,6	5,39	22,2	3,81	0,779	3,10	0,522	2,52	0,522	1,47	0,211	1,33	0,192
26-28	13,5	24,4	45,8	5,00	20,4	3,37	0,708	2,67	0,467	2,30	0,467	1,32	0,179	1,21	0,179
28-30	12,5	22,4	41,64	4,56	19,2	3,25	0,674	2,59	0,429	2,19	0,429	1,31	0,175	1,10	0,175

Prilog 41. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri KM2.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	8,25	13,7	24,9	2,79	11,5	2,15	0,418	1,89	0,287	1,42	0,281	0,786	0,031	0,767	0,106
2-4	8,07	13,	23,7	2,78	11,0	2,10	0,363	1,92	0,297	1,42	0,264	0,738	<GD	0,749	0,099
4-6	6,86	12,2	19,3	2,47	10,1	1,75	0,304	1,81	0,258	1,15	0,230	0,571	<GD	0,571	0,083
6-8	7,91	13,9	24,9	2,85	11,7	2,15	0,373	2,10	0,309	1,39	0,273	0,737	0,000	0,746	0,109
8-10	8,27	14,2	25,2	2,89	11,4	2,17	0,385	1,89	0,330	1,50	0,286	0,847	<GD	0,781	0,110
10-12	10,19	17,7	32,2	3,58	14,5	2,65	0,497	2,11	0,382	1,77	0,346	0,914	0,035	0,967	0,133
12-14	12,44	21,8	40,6	4,46	17,9	3,36	0,628	2,69	0,463	2,26	0,430	1,189	0,033	1,134	0,165
14-16	13,7	24,1	45,9	4,86	19,6	3,66	0,714	3,53	0,516	2,43	0,461	1,284	0,055	1,251	0,198
16-18	8,20	14,6	25,7	3,01	12,4	2,37	0,417	1,97	0,323	1,49	0,271	0,761	<GD	0,709	0,115
18-20	6,52	10,9	16,7	2,19	9,1	1,75	0,301	1,53	0,236	1,11	0,219	0,528	-0,016	0,504	0,081
20-22	6,75	11,1	17,2	2,27	9,6	1,64	0,301	1,55	0,239	1,09	0,221	0,575	<GD	0,539	0,080
22-24	9,46	16,3	30,2	3,37	13,7	2,51	0,484	2,07	0,374	1,74	0,340	0,942	0,025	0,883	0,127
24-26	11,06	19,9	38,8	4,16	16,4	3,00	0,612	2,31	0,419	2,07	0,399	1,121	0,077	1,063	0,168

GD – granica detekcije;

Prilog 42. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NML.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	13,4	21,0	41,0	4,88	21,4	3,96	0,799	1,22	0,539	2,60	0,522	1,51	0,209	1,36	0,973
2-4	12,25	18,7	36,3	4,38	19,9	3,94	0,783	1,34	0,518	2,54	0,486	1,40	0,203	1,27	0,869
4-6	9,37	13,8	27,6	3,36	15,1	2,80	0,559	0,90	0,406	1,85	0,375	1,05	0,142	0,93	0,645
6-8	11,20	16,1	31,9	3,89	17,6	3,48	0,692	1,10	0,498	2,31	0,455	1,23	0,177	1,16	0,784
8-10	11,73	16,6	33,0	4,09	18,8	3,59	0,710	1,16	0,488	2,37	0,463	1,26	0,179	1,13	0,789
10-12	12,01	17,3	33,8	4,16	19,2	3,64	0,766	1,29	0,497	2,43	0,483	1,30	0,181	1,23	0,836
12-14	11,00	16,4	32,3	3,92	18,0	3,27	0,742	1,19	0,475	2,26	0,460	1,17	0,173	1,09	0,765
14-16	12,25	17,4	34,6	4,23	19,	3,85	0,778	1,36	0,520	2,44	0,491	1,35	0,194	1,32	0,821
16-18	12,65	18,5	37,1	4,56	20,8	4,07	0,821	1,39	0,562	2,76	0,537	1,41	0,199	1,29	0,910

Prilog 43. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM3.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	8,8	15,2	28,9	3,20	14,0	2,39	0,514	1,88	0,296	1,67	0,334	0,96	0,129	0,86	0,135
2-4	12,2	22,1	43,2	4,77	20,0	3,50	0,740	2,93	0,424	2,36	0,516	1,30	0,185	1,33	0,177
4-6	11,3	19,9	38,5	4,14	16,9	3,20	0,655	2,53	0,398	2,21	0,423	1,19	0,182	1,18	0,166
6-8	14,1	26,1	50,4	5,56	23,7	4,06	0,844	3,15	0,502	2,96	0,545	1,50	0,218	1,59	0,218
8-10	17,3	30,5	60,1	6,55	28,3	4,86	1,090	4,16	0,583	3,35	0,659	1,67	0,270	1,80	0,253
10-12	18,3	32,2	62,2	6,74	29,1	5,00	1,131	4,53	0,614	3,62	0,690	1,96	0,278	1,92	0,288
12-14	17,3	32,1	62,2	6,79	29,2	5,03	1,082	3,66	0,615	3,62	0,693	1,91	0,272	1,81	0,272
14-16	17,6	32,1	63,6	6,94	28,8	5,29	1,087	4,22	0,616	3,61	0,676	1,87	0,274	1,87	0,274
16-18	18,3	33,7	65,5	6,84	29,2	5,19	1,084	3,69	0,627	3,70	0,704	1,95	0,286	1,76	0,263
18-20	16,3	30,0	59,1	6,29	26,7	4,64	0,963	3,88	0,566	3,17	0,629	1,69	0,245	1,63	0,245
20-22	11,9	21,4	41,3	4,49	19,1	3,27	0,719	2,45	0,410	2,36	0,453	1,23	0,194	1,24	0,180
22-24	15,1	27,3	52,1	5,78	24,4	4,30	0,917	3,65	0,498	3,09	0,585	1,52	0,245	1,55	0,231
24-26	13,8	25,1	48,8	5,39	22,1	3,91	0,844	3,30	0,489	2,80	0,557	1,53	0,219	1,47	0,219
26-28	14,0	25,5	49,6	5,40	22,8	4,16	0,882	3,19	0,483	2,80	0,544	1,51	0,207	1,44	0,230
28-30	12,9	24,2	46,8	5,12	21,3	3,76	0,834	3,05	0,459	2,64	0,510	1,38	0,216	1,33	0,221

Prilog 44. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM4.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	17,9	37,1	72,3	7,84	34,8	5,81	1,26	5,18	0,777	3,99	0,765	2,24	0,282	2,09	0,326
2-4	17,7	35,2	68,1	7,50	32,2	5,69	1,20	4,68	0,779	3,80	0,736	2,09	0,270	2,04	0,307
4-6	16,4	32,1	62,5	6,91	30,0	5,10	1,05	4,46	0,702	3,39	0,665	1,89	0,245	1,81	0,276
6-8	18,3	33,9	66,2	7,29	31,5	5,31	1,14	4,87	0,807	3,78	0,725	1,99	0,261	1,99	0,277
8-10	18,3	34,9	67,8	7,57	32,5	5,51	1,18	4,75	0,799	3,77	0,726	2,09	0,245	2,20	0,290
10-12	17,2	33,1	64,7	7,13	30,8	5,31	1,10	4,69	0,713	3,53	0,685	1,99	0,240	1,86	0,275
12-14	15,9	29,9	58,4	6,36	28,3	4,78	1,06	4,30	0,679	3,28	0,645	1,85	0,206	1,67	0,258
14-16	19,5	36,1	70,6	7,66	34,0	5,48	1,28	4,68	0,773	4,06	0,780	2,15	0,267	1,98	0,305
16-18	18,4	35,9	69,9	7,68	33,8	5,75	1,24	4,80	0,845	3,80	0,739	2,09	0,246	2,01	0,296
18-20	18,9	35,5	68,7	7,68	34,0	5,89	1,30	4,56	0,835	3,84	0,769	2,07	0,276	2,00	0,288
20-22	18,6	33,5	65,6	7,21	30,9	5,37	1,14	4,29	0,723	3,77	0,723	2,03	0,251	1,87	0,280
22-24	18,8	36,0	69,4	7,63	33,3	5,72	1,20	4,68	0,819	3,87	0,735	2,05	0,250	2,02	0,296
24-26	18,7	35,2	68,0	7,56	32,5	5,66	1,21	4,99	0,819	3,96	0,753	2,11	0,254	2,03	0,292
26-28	20,1	37,4	72,6	8,04	34,7	5,97	1,28	4,64	0,861	4,14	0,787	2,20	0,292	2,12	0,315

Prilog 45. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg^{-1}) u sedimentnoj jezgri NM6.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	13,9	36,4	72,3	7,97	34,7	5,90	1,12	2,16	0,772	2,95	0,570	1,57	0,230	1,48	1,03
2-4	13,1	33,7	67,3	7,42	33,9	5,48	1,02	2,13	0,753	2,82	0,537	1,51	0,209	1,40	0,92
4-6	14,5	35,7	71,4	7,91	34,6	5,96	1,15	2,39	0,778	3,19	0,597	1,63	0,231	1,59	1,05
6-8	14,2	36,3	71,4	7,99	35,2	5,99	1,17	2,35	0,798	3,08	0,606	1,61	0,224	1,60	1,01
8-10	12,8	37,9	76,4	8,41	37,4	6,12	1,13	2,35	0,753	2,74	0,524	1,42	0,192	1,29	0,90
10-12	9,25	26,4	53,2	6,08	27,4	4,43	0,87	1,92	0,601	2,11	0,411	1,05	0,148	0,96	0,67
12-14	11,9	29,5	60,2	6,82	30,4	5,19	0,98	1,99	0,715	2,61	0,510	1,36	0,187	1,31	0,90
14-16	14,5	35,5	71,5	8,12	35,6	6,22	1,24	2,44	0,809	3,31	0,625	1,77	0,255	1,61	1,10
16-18	14,7	37,6	75,5	8,69	39,0	6,51	1,31	2,90	0,933	3,45	0,642	1,73	0,264	1,66	1,14
18-20	13,9	34,0	67,9	7,72	33,7	5,80	1,14	2,11	0,756	3,08	0,625	1,69	0,229	1,51	1,00
20-22	18,6	33,5	65,6	7,21	30,9	5,37	1,14	4,29	0,723	3,77	0,723	2,03	0,251	1,87	0,280
22-24	18,8	36,0	69,4	7,63	33,3	5,72	1,20	4,68	0,819	3,87	0,735	2,05	0,250	2,02	0,296
24-26	18,7	35,2	68,0	7,56	32,5	5,66	1,21	4,99	0,819	3,96	0,753	2,11	0,254	2,03	0,292
26-28	20,1	37,4	72,6	8,04	34,7	5,97	1,28	4,64	0,861	4,14	0,787	2,20	0,292	2,12	0,315

Prilog 46. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM7.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	20,2	36,0	76,1	7,70	32,2	6,06	1,23	4,20	0,661	4,23	0,740	2,32	0,365	2,01	0,306
2-4	16,7	32,3	76,6	6,67	33,2	5,00	1,20	4,87	0,697	3,76	0,697	2,37	0,343	2,07	0,265
4-6	20,3	38,1	88,9	8,09	35,5	6,33	1,33	5,09	0,720	4,72	0,777	2,53	0,344	2,39	0,327
6-8	21,1	38,7	79,7	8,30	33,0	6,59	1,22	4,57	0,741	4,15	0,802	2,25	0,370	2,19	0,309
8-10	21,0	38,0	80,0	8,23	33,2	6,26	1,21	4,99	0,677	4,49	0,790	2,31	0,390	2,15	0,328
10-12	18,1	35,5	76,3	7,49	33,6	5,45	1,26	4,68	0,745	4,00	0,763	2,31	0,359	2,11	0,278
12-14	20,2	36,0	83,7	7,70	33,9	6,04	1,24	5,32	0,701	4,71	0,778	2,61	0,326	2,27	0,307
14-16	16,8	32,9	76,5	6,94	34,1	4,95	1,29	4,76	0,753	3,83	0,710	2,28	0,344	2,03	0,280
16-18	18,2	35,4	83,6	7,74	35,8	5,55	1,39	5,01	0,712	4,14	0,786	2,52	0,363	2,31	0,282
18-20	11,4	19,0	46,3	4,81	21,6	3,96	0,85	3,28	0,521	3,16	0,583	2,03	0,282	1,76	0,257
20-22	16,6	30,4	78,6	6,63	32,8	5,01	1,30	4,60	0,725	4,04	0,718	2,46	0,338	2,36	0,296
22-24	17,6	32,0	79,3	7,00	34,4	5,30	1,29	4,66	0,718	4,23	0,751	2,56	0,351	2,28	0,286
24-26	17,7	35,5	73,9	7,36	32,8	5,22	1,31	4,72	0,736	3,73	0,791	2,30	0,400	1,98	0,298
26-28	18,2	35,8	73,2	7,80	32,6	5,31	1,32	4,74	0,773	4,34	0,829	2,24	0,368	2,30	0,313
28-30	18,4	33,4	82,5	7,64	36,5	5,72	1,43	5,10	0,814	4,54	0,898	2,70	0,402	2,49	0,346
30-32	15,6	29,6	72,8	6,88	30,7	5,32	1,19	4,44	0,673	4,20	0,752	2,38	0,336	2,01	0,283
32-34	17,6	30,2	76,7	7,03	33,9	5,48	1,29	4,59	0,706	4,27	0,796	2,44	0,353	2,47	0,308

Prilog 47. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri NM8.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	19,1	39,0	75,4	8,11	34,7	5,60	1,26	5,74	0,779	4,08	0,816	2,24	0,275	2,12	0,312
2-4	17,6	36,2	70,6	7,46	31,8	5,22	1,15	4,71	0,730	3,76	0,724	2,08	0,259	1,92	0,299
4-6	18,9	39,9	77,5	8,21	34,8	5,68	1,26	4,84	0,739	3,86	0,772	2,19	0,266	2,07	0,316
6-8	17,9	38,1	74,3	7,69	33,1	5,32	1,17	4,67	0,720	3,72	0,733	2,10	0,264	2,01	0,309
8-10	18,5	37,8	73,1	7,76	32,5	5,67	1,14	4,35	0,764	3,85	0,738	2,06	0,257	2,02	0,308
10-12	18,6	38,2	74,0	7,78	33,2	5,55	1,18	4,54	0,762	3,95	0,778	2,22	0,262	2,09	0,300
12-14	16,4	33,9	65,8	6,97	29,9	4,93	1,02	4,30	0,658	3,40	0,658	1,83	0,222	1,78	0,267
14-16	18,0	36,3	70,0	7,45	31,3	5,27	1,09	3,90	0,715	3,64	0,709	2,00	0,247	1,95	0,294
16-18	18,4	37,4	72,8	7,75	32,8	5,24	1,13	4,22	0,740	3,87	0,740	2,03	0,265	2,05	0,300
18-20	17,0	34,9	67,7	7,08	30,6	5,05	1,06	4,20	0,706	3,62	0,670	1,95	0,252	1,96	0,283
20-22	18,1	37,1	72,2	7,66	32,4	5,48	1,13	4,51	0,727	3,86	0,747	2,09	0,272	1,93	0,299
22-24	18,3	37,1	71,1	7,56	32,4	5,44	1,16	4,72	0,733	3,77	0,733	2,09	0,252	1,90	0,305
24-26	19,2	38,7	74,8	7,90	33,0	5,69	1,22	4,88	0,759	3,89	0,774	2,11	0,251	2,09	0,310
26-28	18,5	38,3	74,1	7,82	32,3	5,38	1,14	4,45	0,742	3,84	0,758	2,11	0,273	2,05	0,305
28-30	19,1	38,4	73,5	7,91	32,9	5,70	1,17	4,62	0,772	3,89	0,756	2,10	0,265	1,99	0,305
30-32	17,3	34,0	66,3	7,07	30,4	4,88	1,02	4,48	0,697	3,52	0,673	1,92	0,224	1,82	0,256
32-34	17,3	31,4	62,7	7,06	31,1	5,71	1,17	4,66	0,880	3,85	0,739	2,08	0,257	2,07	0,290
34-36	19,1	39,0	75,4	8,11	34,7	5,60	1,26	5,74	0,779	4,08	0,816	2,24	0,275	2,12	0,312
36-38	17,6	36,2	70,6	7,46	31,8	5,22	1,15	4,71	0,730	3,76	0,724	2,08	0,259	1,92	0,299

Prilog 48. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u uzorcima sedri i sedimentata rijeke Zrmanje.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S1	3,12	4,36	9,10	0,93	4,36	0,729	0,161	0,593	0,102	0,542	0,102	0,339	0,068	0,271	0,042
S2	3,72	5,44	10,50	1,18	5,26	0,837	0,215	0,710	0,121	0,672	0,138	0,419	0,072	0,336	0,050
Z1	7,4	11,0	21,4	2,74	12,4	2,21	0,477	1,82	0,305	1,54	0,290	0,829	0,110	0,712	0,102
Z4	12,5	21,1	40,8	4,87	21,2	3,96	0,732	3,03	0,493	2,61	0,512	1,491	0,207	1,406	0,194
Z7	8,8	13,1	24,1	3,03	13,9	2,54	0,491	1,85	0,336	1,67	0,344	0,942	0,131	0,868	0,106
Z8	10,7	19,6	35,2	4,29	18,5	3,12	0,625	2,48	0,411	2,11	0,420	1,113	0,154	0,950	0,137
Z9	5,7	6,4	10,3	1,42	6,7	1,23	0,258	1,05	0,172	0,93	0,187	0,492	0,062	0,414	0,055

Prilog 49. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z2.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	10,9	17,7	35,1	4,30	18,7	3,59	0,702	2,65	0,442	2,23	0,435	1,18	0,168	1,08	0,137
2-4	14,2	23,9	46,9	5,58	24,8	4,45	0,925	3,50	0,599	2,99	0,591	1,61	0,226	1,42	0,210
4-6	12,6	21,3	41,6	5,10	22,6	4,05	0,811	3,32	0,523	2,77	0,532	1,50	0,207	1,36	0,189
6-8	12,8	22,3	43,3	5,23	23,2	4,21	0,818	3,16	0,520	2,70	0,541	1,43	0,201	1,29	0,194
8-10	14,4	23,9	46,8	5,70	25,6	4,74	0,974	3,75	0,601	3,16	0,625	1,65	0,235	1,54	0,235
10-12	11,7	19,2	37,8	4,69	21,1	3,95	0,805	3,04	0,513	2,62	0,487	1,34	0,186	1,18	0,177
12-14	21,0	35,7	69,5	8,55	38,4	7,29	1,45	5,78	0,927	4,61	0,864	2,49	0,336	2,15	0,318
14-16	7,31	11,5	23,3	2,85	13,2	2,32	0,501	1,94	0,308	1,59	0,316	0,856	0,116	0,748	0,116
16-18	5,40	8,73	17,4	2,14	9,86	1,80	0,381	1,50	0,237	1,18	0,230	0,654	0,093	0,575	0,086
18-20	8,48	14,6	28,1	3,45	15,8	2,92	0,572	2,22	0,365	1,90	0,370	1,01	0,135	0,870	0,123
20-22	9,18	14,7	29,4	3,69	16,4	3,16	0,650	2,29	0,406	2,06	0,399	1,14	0,149	0,968	0,135

Prilog 50. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z3.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	10,2	16,0	31,7	3,88	17,5	3,20	0,670	3,10	0,408	2,07	0,408	1,07	0,145	0,969	0,136
2-4	10,6	16,6	32,6	3,91	17,9	3,28	0,684	2,25	0,411	2,15	0,426	1,18	0,152	0,981	0,152
4-6	10,8	15,7	30,9	3,81	17,1	3,20	0,668	2,54	0,407	2,10	0,407	1,09	0,138	0,922	0,138
6-8	9,26	13,5	26,9	3,29	14,8	2,72	0,583	2,13	0,359	1,81	0,346	0,910	0,122	0,794	0,096
8-10	11,2	14,9	30,1	3,81	17,7	3,36	0,670	2,62	0,450	2,19	0,417	1,04	0,139	0,801	0,114
10-12	10,2	15,0	29,6	3,67	17,1	3,15	0,642	2,16	0,406	1,93	0,364	1,00	0,121	0,758	0,103
12-14	6,06	8,15	16,3	2,10	9,62	1,94	0,387	1,42	0,242	1,17	0,226	0,613	0,073	0,484	0,056

Prilog 51. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z5.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	13,2	22,2	43,1	5,27	23,8	4,43	0,829	3,60	0,569	2,86	0,579	1,62	0,220	1,53	0,220
2-4	11,4	19,8	37,8	4,53	20,9	3,79	0,745	2,80	0,489	2,55	0,504	1,36	0,204	1,32	0,182
4-6	13,8	24,2	45,6	5,44	25,0	4,53	0,912	3,57	0,575	3,10	0,628	1,73	0,245	1,61	0,245
6-8	21,5	38,7	74,8	8,94	39,8	7,32	1,42	5,24	0,915	4,85	0,933	2,74	0,380	2,49	0,380
8-10	12,5	22,4	41,8	5,14	23,0	4,08	0,824	3,34	0,547	2,79	0,539	1,64	0,229	1,41	0,212
10-12	9,91	17,9	34,0	4,11	18,0	3,35	0,673	2,73	0,416	2,24	0,441	1,26	0,175	1,12	0,166
12-14	9,90	16,7	32,3	3,95	17,8	3,07	0,677	2,32	0,429	2,28	0,446	1,23	0,173	1,11	0,182
14-16	7,72	12,3	24,2	3,05	13,8	2,68	0,534	2,34	0,338	1,80	0,338	1,00	0,136	0,86	0,131

Prilog 52. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u sedimentnoj jezgri Z6.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0-2	7,04	10,5	20,0	2,28	9,79	1,81	0,360	1,52	0,231	1,32	0,249	0,683	0,092	0,637	0,092
2-4	7,66	11,8	22,8	2,69	11,5	2,12	0,479	1,54	0,262	1,50	0,262	0,750	0,108	0,678	0,099
4-6	8,88	13,2	25,9	3,00	13,3	2,37	0,540	2,06	0,307	1,67	0,298	0,753	0,112	0,791	0,112
6-8	9,63	16,0	31,1	3,51	14,5	2,65	0,531	2,43	0,307	1,84	0,349	0,921	0,124	0,838	0,133
8-10	12,6	21,8	43,2	4,80	20,1	3,84	0,746	2,92	0,429	2,48	0,485	1,28	0,196	1,32	0,187
10-12	13,4	24,8	48,3	5,29	22,4	3,84	0,862	3,38	0,464	2,78	0,521	1,38	0,203	1,29	0,195
12-14	16,8	31,0	60,3	6,71	28,7	5,15	1,02	3,96	0,584	3,28	0,625	1,68	0,231	1,62	0,238

Prilog 53. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (mg kg⁻¹) u preostalim uzorcima.

Dubina (cm)	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
NM0 ₁	3,07	7,43	13,1	1,40	5,63	0,818	0,197	0,758	0,114	0,576	0,098	0,333	0,045	0,303	0,038
NM0 ₂	7,00	18,6	33,4	3,48	14,0	2,12	0,430	1,47	0,266	1,20	0,256	0,641	0,082	0,659	0,092
NM0 ₃	3,13	6,57	12,4	1,29	5,64	0,854	0,188	0,788	0,122	0,553	0,113	0,310	0,038	0,263	0,038
1	18,8	36,0	68,7	7,35	31,0	4,94	1,07	4,37	0,695	3,28	0,670	1,83	0,266	1,75	0,266
2	13,5	38,7	82,5	7,81	31,4	4,85	1,01	3,89	0,606	2,63	0,506	1,40	0,200	1,26	0,187
3	6,85	11,5	20,4	2,23	9,44	1,60	0,332	1,51	0,217	1,08	0,212	0,620	0,076	0,522	0,071
4	4,42	6,47	12,5	1,35	5,25	1,00	0,184	0,808	0,132	0,702	0,140	0,465	0,061	0,439	0,044
5	5,41	8,58	15,8	1,82	7,58	1,32	0,278	1,23	0,178	0,934	0,193	0,517	0,069	0,456	0,062
6	485	14,4	27,0	2,95	13,4	2,21	0,453	1,85	0,261	1,45	0,242	0,764	0,114	0,754	0,102
7	426	41,6	73,9	8,31	36,4	6,44	1,51	5,62	0,777	4,67	0,782	2,52	0,359	2,55	0,373
8	98,0	53,6	151	13,2	59,8	12,1	2,88	11,1	1,69	10,8	1,85	6,40	0,958	6,45	0,929
9	144	102	311	20,4	88,5	16,2	3,63	14,7	2,21	14,9	2,55	7,80	1,14	6,71	0,951
10	360	76,4	140	14,2	63,8	11,2	2,76	11,1	1,69	10,5	1,80	6,04	0,868	5,42	0,765
11	106	12,7	30,1	3,64	16,7	3,58	0,825	3,23	0,526	3,23	0,612	2,02	0,313	2,16	0,324
12	310	9,75	19,2	2,12	9,50	1,81	0,412	1,10	0,228	1,45	0,247	0,818	0,121	0,851	0,121
13	254	9,15	21,6	2,00	8,78	1,61	0,347	1,15	0,199	1,23	0,221	0,681	0,099	0,714	0,084

Prilog 54. Parametri prostorne raspodjele elemenata rijetkih zemalja u površinskim uzorcima Karinskog i Novigradskog more te Velebitskog kanala (opis parametara u tekstu).

	ΣERZ	$\Sigma LERZ$	$\Sigma TERZ$	$\Sigma LERZ/\Sigma TERZ$	La_N/Yb_N	La_N/Gd_N	Gd_N/Yb_N	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*
5	39,0	36,6	2,41	15,2	1,46	1,26	1,33	0,87	0,98
KM	61,0	57,3	3,68	15,6	1,39	1,04	1,33	0,88	0,93
KM2	143	135	7,93	17,0	1,68	1,00	1,46	0,90	1,01
NM1	103	96,5	6,95	13,9	1,20	0,88	1,37	0,88	0,97
NM2	46,7	43,9	2,85	15,4	1,70	1,11	1,52	0,74	1,02
NM3	70,4	66,0	4,38	15,1	1,37	1,16	1,18	0,90	1,09
NM4	175	164	10,5	15,7	1,37	1,03	1,34	0,92	1,03
NM5	79,5	74,3	5,25	14,2	1,36	0,97	1,40	0,90	1,04
NM10	30,9	29,4	1,51	19,5	1,91	1,41	1,35	0,89	1,12
NM6	170	162	7,80	20,8	1,92	1,36	1,41	0,93	1,05
NM7	174	163	10,6	15,4	1,39	1,23	1,13	1,00	1,10
NM8	180	170	10,6	16,0	1,43	0,98	1,47	0,93	0,99
JM	131	123	7,93	15,5	1,42	1,19	1,90	0,90	1,00

Prilog 55. Parametri prostorne raspodjele elemenata rijetkih zemalja u sedrama i površinskim uzorcima rijeke Zrmanje (opis parametara u tekstu).

	ΣERZ	$\Sigma LERZ$	$\Sigma TERZ$	$\Sigma LERZ/\Sigma TERZ$	$L_{\text{N}}/Yb_{\text{N}}$	$L_{\text{N}}/Gd_{\text{N}}$	$Gd_{\text{N}}/Yb_{\text{N}}$	Ce/Ce*	Eu/Eu*
S1	17,3	16,0	1,36	11,7	1,25	1,05	1,18	0,99	1,10
S2	20,5	18,8	1,69	11,2	1,26	1,10	1,14	0,90	1,25
Z1	56,0	52,1	3,89	13,4	1,20	0,87	1,38	0,85	1,07
Z2	88,4	82,8	5,67	14,6	1,28	0,96	1,33	0,88	1,02
Z3	81,2	76,0	5,21	14,6	1,28	0,74	1,73	0,88	0,95
Z4	103	95,7	6,92	13,8	1,17	1,00	1,16	0,88	0,95
Z5	111	103	7,59	13,6	1,13	0,89	1,27	0,87	0,93
Z6	49,6	46,3	3,31	14,0	1,28	0,99	1,29	0,89	0,97
Z7	63,4	59,0	4,40	13,4	1,17	1,01	1,15	0,84	1,02
Z8	67,1	63,0	4,17	15,1	1,46	1,02	1,43	0,87	0,97
Z9	29,6	27,3	2,31	11,8	1,20	0,87	1,38	0,74	1,01

Prilog 56. Parametri prostorne raspodjele elemenata rijetkih zemalja u uzorcima sedimentnih stijena i tala (opis parametara u tekstu)

	ZERZ	ZLERZ	STERZ	ZLERZ/STERZ	$L_{\text{N}}/Yb_{\text{N}}$	$L_{\text{N}}/Gd_{\text{N}}$	$Gd_{\text{N}}/Yb_{\text{N}}$	Ce/Ce*	Eu/Eu*
1	162	153,5	8,06	19,0	1,60	1,18	1,35	0,92	1,04
2	177	170,1	6,18	27,5	2,39	1,43	1,67	1,04	1,04
3	49,8	47,0	2,58	18,3	1,71	1,09	1,57	0,88	0,95
4	29,6	27,6	1,85	14,9	1,15	1,15	1,00	0,92	0,92
6	65,9	62,3	3,43	18,2	1,48	1,12	1,33	0,90	1,00
7	186	173,8	11,3	15,4	1,27	1,06	1,19	0,87	1,12
8	333	304,1	27,4	11,1	0,65	0,70	0,93	1,24	1,11
9	596	559,0	34,6	16,1	1,11	1,01	1,10	1,51	1,06
10	346	319,3	25,4	12,6	1,09	0,99	1,10	0,93	1,11
11	33,9	28,1	5,46	5,2	0,15	0,28	0,53	1,64	1,02
12	47,7	43,9	3,61	12,1	0,89	1,27	0,70	0,92	1,31
13	47,9	44,7	3,03	14,7	1,00	1,14	0,87	1,10	1,14

Prilog 57. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata rijetkih zemalja dubinskih profila na lokacijama KM, KM2 i JM
(min - minimum, max - maksimum, $\bar{X}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
KM	min	11,8	20,4	37,3	4,12	17,0	2,77	0,57	2,41	0,407	1,95	0,397	1,17	0,159	0,943	0,139
	max	19,0	34,6	64,6	7,01	28,1	4,74	0,97	3,85	0,626	3,23	0,644	1,87	0,252	1,65	0,252
	$\bar{x}$	15,1	26,9	50,1	5,46	22,4	3,75	0,78	3,13	0,520	2,60	0,520	1,48	0,204	1,30	0,201
	SD	2,28	4,31	7,93	0,85	3,37	0,56	0,12	0,51	0,075	0,38	0,083	0,21	0,030	0,194	0,034
	RSD	19	21	21	21	20	20	21	21	18	19	21	18	19	21	25
KM2	min	6,52	11,0	16,7	2,19	9,12	1,64	0,30	1,53	0,236	1,09	0,219	0,528	<GD	0,504	0,080
	max	13,7	24,1	45,9	4,86	19,6	3,66	0,71	3,53	0,516	2,43	0,461	1,28	0,077	1,25	0,198
	$\bar{x}$	9,05	15,7	28,1	3,21	13,0	2,41	0,45	2,11	0,341	1,60	0,309	0,846	0,010	0,82	0,121
	SD	2,22	4,11	9,07	0,84	3,26	0,62	0,13	0,52	0,086	0,43	0,080	0,239	0,035	0,231	0,036
	RSD	24	26	32	26	25	26	30	25	25	27	26	28	344	28	30
JM	min	11,4	20,0	37,8	4,17	17,8	3,13	0,623	2,53	0,429	2,21	0,442	1,21	0,168	1,09	0,161
	max	18,3	33,9	63,8	7,06	30,1	5,29	1,02	4,37	0,675	3,69	0,721	2,12	0,303	1,84	0,285
	$\bar{x}$	15,6	28,8	54,2	5,97	25,3	4,38	0,871	3,48	0,569	3,00	0,603	1,70	0,248	1,57	0,229
	SD	2,42	4,64	8,88	0,97	4,11	0,72	0,132	0,62	0,086	0,45	0,099	0,30	0,047	0,26	0,043
	RSD	16	16	16	16	16	16	15	18	15	15	16	17	19	16	19

GD – granica detekcije;

Prilog 58. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata rijetkih zemalja dubinskih profila na lokacijama NM1, NM3 i NM4 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
NM1	min	9,37	13,8	27,6	3,36	15,1	2,80	0,559	2,21	0,406	1,85	0,375	1,05	0,142	0,931	0,645
	max	13,4	21,0	41,0	4,88	21,4	4,07	0,821	3,44	0,562	2,76	0,537	1,51	0,209	1,36	0,973
	$\bar{x}$	11,8	17,3	34,2	4,16	18,9	3,62	0,739	2,82	0,500	2,40	0,475	1,30	0,184	1,20	0,821
	SD	1,15	2,00	3,75	0,44	1,88	0,40	0,079	0,32	0,044	0,26	0,047	0,14	0,020	0,134	0,093
	RSD	10	12	11	10	10	11	11	11	9	11	10	11	11	11	11
NM3	min	8,79	15,2	28,9	3,20	14,0	2,39	0,514	1,88	0,296	1,67	0,334	0,958	0,129	0,861	0,135
	max	18,3	33,7	65,5	6,94	29,2	5,29	1,13	4,53	0,627	3,70	0,704	1,96	0,286	1,92	0,288
	$\bar{x}$	14,6	26,5	51,5	5,60	23,7	4,17	0,892	3,35	0,505	2,93	0,568	1,55	0,228	1,52	0,225
	SD	2,87	5,35	10,67	1,12	4,86	0,85	0,18	0,73	0,098	0,61	0,110	0,301	0,045	0,297	0,044
	RSD	20	20	21	20	20	20	21	22	19	21	19	19	20	20	20
NM4	min	15,9	29,9	58,4	6,36	28,3	4,78	1,05	4,29	0,679	3,28	0,645	1,85	0,206	1,67	0,258
	max	20,1	37,4	72,6	8,04	34,8	5,97	1,30	5,18	0,861	4,14	0,787	2,24	0,292	2,20	0,326
	$\bar{x}$	18,2	34,7	67,5	7,43	32,4	5,53	1,19	4,68	0,781	3,79	0,731	2,06	0,256	1,98	0,291
	SD	1,15	2,01	3,83	0,43	1,91	0,33	0,08	0,24	0,057	0,24	0,042	0,11	0,021	0,14	0,018
	RSD	6	6	6	6	6	6	7	5	7	6	6	5	8	7	6

Prilog 59. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata rijetkih zemalja dubinskih profila na lokacijama NM6, NM7 i NM8 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{x}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
NM6	min	9,25	26,4	53,2	6,08	27,4	4,43	0,871	2,88	0,601	2,11	0,411	1,05	0,148	0,965	0,675
	max	14,7	37,9	76,4	8,69	39,0	6,51	1,31	4,28	0,933	3,45	0,642	1,77	0,264	1,66	1,14
	$\bar{x}$	13,3	34,3	68,7	7,71	34,2	5,76	1,11	3,86	0,767	2,93	0,565	1,53	0,217	1,44	0,973
	SD	1,67	3,68	7,13	0,77	3,30	0,60	0,127	0,44	0,082	0,39	0,071	0,21	0,034	0,211	0,132
	RSD	13	11	10	10	10	10	11	11	11	13	13	14	16	15	14
NM7	min	3,76	4,52	11,6	1,48	6,64	1,31	0,303	1,23	0,199	1,11	0,214	0,636	0,095	0,621	0,097
	max	21,0	41,8	80,3	8,48	36,0	6,21	1,36	5,48	0,913	4,36	0,841	2,36	0,355	2,41	0,349
	$\bar{x}$	16,4	30,6	61,1	6,67	28,5	4,98	1,12	4,22	0,722	3,56	0,699	1,99	0,296	1,90	0,293
	SD	4,25	10,1	17,5	1,74	7,13	1,14	0,248	1,00	0,160	0,71	0,144	0,397	0,059	0,376	0,056
	RSD	33	13	14	11	11	10	11	10	9	9	9	8	7	8	9
NM8	min	16,4	31,4	62,7	6,97	29,9	4,88	1,02	3,90	0,658	3,40	0,658	1,83	0,222	1,78	0,256
	max	19,2	39,9	77,5	8,21	34,8	5,71	1,26	5,74	0,880	4,08	0,816	2,24	0,275	2,12	0,316
	$\bar{x}$	18,1	36,9	71,5	7,60	32,3	5,40	1,15	4,58	0,743	3,79	0,736	2,07	0,257	1,99	0,297
	SD	0,81	2,20	3,92	0,37	1,35	0,27	0,07	0,39	0,046	0,17	0,041	0,10	0,015	0,10	0,016
	RSD	4	6	5	5	4	5	6	9	6	4	6	5	6	5	5

Prilog 60. Osnovni deskriptivni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata rijetkih zemalja dubinskih profila na lokacijama Z2, Z3, Z5 i Z6 (min - minimum, max - maksimum, $\bar{X}$ – srednja vrijednost, SD – standardna devijacija, RSD – relativna standardna devijacija).

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Z2	min	5,40	8,73	17,5	2,14	9,86	1,80	0,381	1,50	0,237	1,18	0,230	0,654	0,093	0,575	0,086
	max	21,0	35,7	69,5	8,56	38,8	7,29	1,46	5,78	0,927	4,61	0,864	2,49	0,336	2,15	0,318
	$\bar{x}$	11,6	19,4	38,1	4,66	20,9	3,86	0,781	3,01	0,495	2,53	0,490	1,35	0,187	1,20	0,175
	SD	4,2	7,37	14,2	1,73	7,64	1,45	0,286	1,15	0,184	0,92	0,172	0,490	0,067	0,432	0,066
	RSD	36	38	37	37	37	38	37	38	37	36	35	36	36	36	38
Z3	min	6,06	8,15	16,3	2,10	9,62	1,94	0,387	1,42	0,242	1,17	0,226	0,613	0,073	0,484	0,056
	max	11,2	16,6	32,6	3,91	17,9	3,36	0,684	3,10	0,450	2,19	0,426	1,18	0,152	0,981	0,152
	$\bar{x}$	9,74	14,3	28,3	3,49	16,0	2,98	0,615	2,32	0,383	1,92	0,370	0,986	0,127	0,816	0,114
	SD	1,74	2,87	5,6	0,65	2,98	0,50	0,106	0,52	0,068	0,36	0,070	0,184	0,027	0,171	0,032
	RSD	18	20	20	19	19	17	17	22	18	19	19	19	21	21	28
Z5	min	7,72	12,3	24,2	3,05	13,8	2,68	0,534	2,32	0,338	1,80	0,338	1,00	0,136	0,861	0,131
	max	21,50	38,7	74,8	8,94	39,8	7,32	1,42	5,24	0,915	4,85	0,933	2,74	0,380	2,49	0,380
	$\bar{x}$	12,48	21,8	41,7	5,06	22,8	4,15	0,83	3,24	0,535	2,81	0,551	1,57	0,220	1,43	0,215
	SD	4,15	7,83	15,0	1,76	7,82	1,43	0,267	0,95	0,175	0,92	0,179	0,53	0,074	0,493	0,076
	RSD	33	36	36	35	34	34	32	29	33	33	32	34	33	34	35
Z6	min	7,04	10,5	20,0	2,28	9,79	1,81	0,360	1,52	0,231	1,32	0,249	0,683	0,092	0,637	0,092
	max	16,8	31,0	60,3	6,71	28,7	5,15	1,02	3,96	0,584	3,28	0,625	1,68	0,231	1,62	0,238
	$\bar{x}$	10,8	18,5	35,9	4,04	17,2	3,11	0,648	2,54	0,369	2,12	0,398	1,06	0,152	1,03	0,151
	SD	3,52	7,65	15,00	1,61	6,80	1,20	0,234	0,93	0,127	0,73	0,146	0,384	0,056	0,383	0,056
	RSD	32	41	42	40	40	39	36	36	34	34	37	36	37	37	37

Prilog 61. Faktori obogaćenja elemenata u sedimentima u usporedbi s laporom izraženo kao srednja vrijednost (najviša vrijednost).

	Ce	Cu	Dy	Eu	Er	Gd	Ho	La
JM	-	-	-	-	-	-	-	-
KM	-	-	-	-	-	-	-	-
KM2	-	-	-	-	-	-	-	-
NM1	-	-	-	-	-	-	-	-
NM2	-	-	-	-	-	-	-	-
NM3	-	-	-	-	-	-	-	-
NM4	-	-	-	-	-	-	-	-
NM5	-	-	-	-	-	-	-	-
NM6	-	-	-	-	-	-	-	-
NM7	-	-	-	-	-	-	-	-
NM8	-	-	-	-	-	-	-	-
Z2	-	-	-	-	-	-	-	-
Z3	3	-	3 (4)	3 (6)	4	3 (5)	3 (4)	3
Z4	-	4	4	4	3	4	4	3
Z5	-	-	-	-	-	-	-	-
Z6	-	-	-	-	-	-	-	-

Prilog 61. (nastavak)

	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tb	Y	Zn
JM	-	-	-	-	-	-	-	-
KM	-	-	-	-	-	-	-	-
KM2	-	-	-	-	-	-	-	-
NM1	-	-	-	-	-	-	-	-
NM2	-	-	-	-	-	-	-	-
NM3	-	-	-	-	-	-	-	-
NM4	-	-	-	-	-	-	-	-
NM5	-	-	-	-	-	-	-	-
NM6	-	-	-	-	-	-	-	-
NM7	-	-	-	-	-	-	-	-
NM8	-	-	-	-	-	-	-	-
Z1	-	-	-	-	-	-	-	-
Z2	3	-	-	-	-	-	-	-
Z3	4	3 (5)	3 (4)	3 (5)	3 (5)	3 (5)	4 (3)	
Z4	-	4	4	4	4	-	4	4
Z5	-	-	-	-	-		-	-
Z6		-	-	-	-	-	-	-

Prilog 62. Rezultati analize glavnih komponenata sadržaja elemenata u tragovima i glavnih elemenata u sedimentima.

	Svojstvena vrijednost	Ukupna varijanca (%)	Kumulativna svojstvena vrijednost	Kumulativna varijanca (%)
Karinsko more				
1	27,1	84,6	27,1	84,6
2	2,2	7,0	29,3	91,5
3	1,2	3,6	30,5	95,2
Novigradsko more – N1				
1	24,8	77,6	24,8	77,6
2	2,9	9,0	27,7	86,7
3	1,8	5,6	29,5	92,2
4	1,0	3,2	30,5	95,4
Novigradsko more – N2				
1	19,6	61,3	19,6	61,3
2	3,6	11,2	23,2	72,6
3	3,1	9,8	26,4	82,4
4	1,6	4,9	27,9	87,3
Zrmanja				
1	24,3	76,0	24,3	76,0
2	2,4	7,5	26,7	83,5
3	1,4	4,5	28,2	88,0
4	1,0	3,2	29,2	91,2

Prilog 63. Opterećenje glavnih komponenti dobivenih analizom glavnih komponenata sadržaja glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentima Karinskog mora i rijeke Zrmanje.

Element	PC 1	PC 2	PC 3	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
	Karinsko more			Zrmanja			
Li	-1,00	0,05	0,03	-0,99	-0,08	0,02	-0,06
Be	-1,00	0,03	0,02	-0,96	0,03	-0,16	-0,15
Rb	-1,00	0,05	0,01	-0,99	-0,06	0,01	-0,07
Mo	0,27	-0,91	0,06	-0,89	0,21	-0,12	-0,13
Ag	-0,98	-0,10	-0,01	-0,90	-0,20	0,27	0,13
Cd	0,48	-0,84	0,14	-0,58	0,70	-0,31	0,00
Sn	-0,95	-0,13	-0,08	-0,80	0,03	-0,04	0,30
Cs	-0,99	0,10	0,01	-0,99	-0,13	0,07	0,00
Tl	-0,99	-0,02	0,11	-0,99	-0,09	-0,01	-0,05
Pb	-0,87	-0,13	0,09	-0,89	-0,29	0,16	0,10
Bi	-0,99	0,04	0,09	-0,95	-0,20	0,07	-0,02
U	-0,83	-0,40	0,01	-0,97	-0,01	0,09	-0,13
ERZ	-0,99	-0,08	0,04	-0,95	0,12	0,22	-0,06
Ti	-0,99	-0,05	0,03	-0,98	0,04	-0,12	-0,13
V	-1,00	-0,04	0,01	-1,00	-0,02	0,02	-0,03
Cr	-0,97	-0,13	0,02	-0,96	-0,03	-0,07	-0,08
Mn	-0,95	0,22	-0,14	-0,67	0,26	-0,34	0,34
Co	-0,99	-0,09	0,08	-0,99	0,04	-0,07	-0,05
Ni	-0,99	-0,03	0,09	-0,97	-0,15	0,02	0,11
Cu	-0,88	-0,04	0,19	-0,66	0,18	-0,33	0,41
Zn	-0,85	0,08	0,20	-0,45	-0,09	-0,28	0,48
Sr	-0,49	-0,24	-0,82	-0,29	0,70	0,59	0,02
Sb	-0,97	-0,13	0,11	-0,87	-0,12	-0,11	0,00
Ba	-0,99	0,01	0,00	-0,98	-0,04	0,00	-0,12
Sc	-0,92	-0,33	0,08	-0,99	-0,02	0,09	0,00
Al	-1,00	-0,01	0,00	-0,98	0,00	-0,10	-0,12
Fe	-1,00	-0,02	0,00	-0,99	0,02	-0,07	-0,04
As	-0,98	0,07	-0,05	-0,89	-0,02	0,26	0,14
K	-0,99	0,06	-0,07	-0,99	-0,03	0,01	-0,09
Na	-0,81	0,13	-0,43	-0,76	-0,12	0,47	0,20
Mg	-0,97	-0,07	-0,20	-0,64	0,42	-0,26	-0,41
Ca	0,85	-0,41	-0,26	0,07	0,92	0,25	0,16

Prilog 64. Opterećenje glavnih komponenti dobivenih analizom glavnih komponenata sadržaja glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentima Novigradskog mora duž profila N1 i N2.

Element	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
	N1				N2			
Li	-0,98	-0,01	-0,16	-0,02	-0,98	0,08	-0,14	0,01
Be	-0,98	0,19	-0,02	-0,01	-0,71	0,18	-0,64	0,01
Rb	-0,99	0,06	-0,05	0,08	-0,95	-0,03	-0,14	0,09
Mo	-0,88	-0,37	0,12	0,13	0,44	-0,48	-0,23	-0,46
Ag	-0,70	0,33	0,50	0,23	0,05	0,21	-0,91	-0,03
Cd	-0,53	-0,52	0,37	-0,46	-0,40	0,11	0,46	0,03
Sn	-0,85	0,23	0,37	-0,12	-0,91	-0,05	0,25	-0,07
Cs	-0,99	-0,01	-0,11	0,06	-0,99	-0,02	0,01	-0,03
Tl	-0,97	-0,08	-0,21	-0,05	-0,94	-0,16	0,26	-0,09
Pb	-0,91	-0,07	-0,31	-0,20	-0,94	-0,04	0,23	-0,06
Bi	-0,99	-0,04	-0,15	0,01	-0,93	-0,14	0,22	-0,12
U	-0,96	-0,21	-0,10	-0,15	-0,28	-0,66	-0,09	-0,56
ERZ	-0,99	0,02	-0,03	-0,03	-0,52	-0,56	-0,26	0,36
Ti	-0,99	0,08	-0,02	0,03	-0,95	-0,24	-0,12	0,05
V	-0,99	-0,06	-0,08	0,11	-0,98	-0,10	-0,04	0,05
Cr	-0,98	-0,11	-0,11	0,04	0,26	-0,91	0,02	0,17
Mn	-0,98	0,00	0,04	0,16	-0,61	0,40	-0,60	0,08
Co	-0,99	0,10	0,05	0,05	-0,93	-0,02	-0,26	-0,04
Ni	-0,96	-0,02	0,06	0,20	-0,68	-0,32	0,11	-0,15
Cu	-0,83	0,03	0,30	0,07	-0,92	-0,07	0,29	0,05
Zn	-0,59	-0,30	-0,33	-0,35	-0,87	0,13	0,17	-0,08
Sr	-0,24	-0,76	0,59	0,04	0,77	-0,29	-0,39	0,25
Sb	-0,99	-0,01	0,03	0,07	-0,93	-0,16	-0,14	-0,12
Ba	-0,96	0,18	-0,06	-0,19	-0,97	-0,15	0,00	-0,06
Sc	-0,98	0,08	0,09	0,12	-0,81	0,10	-0,30	0,19
Al	-0,98	0,02	-0,14	-0,04	-0,95	-0,12	0,14	0,12
Fe	-0,99	-0,02	-0,11	0,02	-0,97	-0,14	0,11	0,05
As	-0,98	0,03	-0,05	0,07	-0,70	-0,05	-0,41	0,22
K	-0,96	-0,13	-0,19	0,11	-0,96	0,19	0,04	-0,04
Na	-0,54	0,49	0,49	0,04	0,10	-0,36	0,35	0,78
Mg	-0,44	0,55	0,32	-0,60	-0,76	0,53	0,04	0,11
Ca	0,01	-0,96	0,19	0,01	-0,12	0,81	0,36	-0,03