Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva

Buljac, Maša

Doctoral thesis / Disertacija

2012

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:045272

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Maša Buljac

PROSTORNA I VREMENSKA RASPODJELA ANTROPOGENIH ELEMENATA U SEDIMENTU KAŠTELANSKOG ZALJEVA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2012.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Maša Buljac

SPATIAL AND TEMPORAL DISTRIBUTION OF ANTHROPOGENIC ELEMENTS IN KAŠTELA BAY SEDIMENT

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2012.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MAŠA BULJAC

PROSTORNA I VREMENSKA RASPODJELA ANTROPOGENIH ELEMENATA U SEDIMENTU KAŠTELANSKOG ZALJEVA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr.sc. Tomislav Bolanča, izvanredni profesor

Dr.sc. Danijela Bogner, viši znanstveni suradnik

Zagreb, 2012.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Maša Buljac

SPATIAL AND TEMPORAL DISTRIBUTION OF ANTHROPOGENIC ELEMENTS IN KAŠTELA BAY SEDIMENT

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Ph. D. Tomislav Bolanča, associate professor

Ph. D. Danijela Bogner, senior research associate

Zagreb, 2012.

UDK: 572:553.068.2

(497.58 Kaštelanski zaljev) (043.3)

Znanstveno područje: prirodne znanosti

Znanstveno polje: kemija

Znanstvena grana: primijenjena kemija

Institucija: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za kemiju okoliša

Voditelj rada: dr.sc. Tomislav Bolanča, izv.prof.

dr.sc. Danijela Bogner, viši znanstv. sur.

Broj stranica: 169

Broj slika: 84

Broj tablica: 40

Broj priloga: 4

Broj literaturnih referenci: 181

Datum obrane: 16. srpnja 2012.

Sastav povjerenstva za obranu:

dr.sc. Sandra Babić, izv. prof., FKIT-Zagreb

dr.sc. Šime Ukić, doc., FKIT-Zagreb

dr.sc. Marija Bralić, doc., KTF-Split

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 31; Sveučilišnoj knjižnici u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3 i knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10/V.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 13. lipnja 2011. godine, te potvrđena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 19. srpnja 2011. godine.

SAŽETAK

Kaštelanski zaljev je poluzatvoreni zaljev u kojem je zbog razvoja industrije u drugoj polovici XX stoljeća došlo do povećanja koncentracija različitih antropogenih elemenata. Antropogeni elementi koji su dospjeli u sediment mogu biti trajno ugrađeni u kristalnu rešetku sedimenta. Kada dođe do promjena u geokemijskom sastavu i okolnom moru, promijene se kemijski i biološki uvjeti ravnoteže i antropogeni elementi se mogu izluživati, te kao takvi mogu postati zagađivala ako prijeđu nazad u morski stupac.

Ovaj rad opisuje prostornu i vremensku raspodjelu antropogenih elemenata u sedimentu Kaštelanskog zaljeva. Istraživanja su obuhvatila lokacije različite po udaljenosti od obale, dubini i vjerojatnosti prisutnosti antropogenih utjecaja. Uzorkovanja su provedena tijekom cijele godine, što je osim parametra vremena uključivalo i meteorološke parametre. Sinteza dobivenih rezultata, te zaključci o prostornoj i vremenskoj raspodjeli predstavljaju esencijalnu informaciju pri budućim promišljanjima i planiranjima ciljeva zaštite okoliša Kaštelanskog zaljeva.

Ključne riječi: antropogeni elementi, atomska apsorpcijska spektrometrija, granulometrijski sastav, karbonati, organska tvar, poluzatvoreni bazen, sediment

SUMMARY

Kaštela Bay is semi-enclosed bay where, due to fast industrial development during second half of 20th century, concentrations of anthropogenic elements in sediments are increased. Released anthropogenic elements might be permanently incorporated in crystal sediment lattice. Variations in geochemical composition of sediments and surrounding water cause changes of chemical and biological equilibrium that might initiate leaching of anthropogenic elements. These elements become pollutants if they are released back to the water column.

This work will describes spatial and temporal distribution of anthropogenic elements in Kaštela Bay sediment. The studies involve locations different by distance from coast, sea depth and possibility of anthropogenic influence. Samplings were conducted during the whole year including, among the time parameter, the meteorological parameters as well. The obtained results synthesis and conclusions related to spatial and temporal distribution present essential information in considering and planning of Kaštela Bay environmental protection policy.

Keywords: anthropogenic elements, atomic absorption spectroscopy, granulometric composition, carbonate, organic matter, semi-enclosed bay, sediment

Najljepše se zahvaljujem dr. sc. Danijeli Bogner koja mi je stručnim savjetima te svojim znanjem i iskustvom pomogla pri izradi ove doktorske disertacije kao i na podršci te ukazanom povjerenju.

Zahvaljujem se dr. sc. Tomislavu Bolanči na savjetima i strpljenju tijekom izrade disertacije.

Dr. sc. Karmen Margeta zahvaljujem na stručnoj pomoći pri određivanju antropogenih elemenata na atomcu.

Zahvaljujem članovima povjerenstva na posvećenom vremenu i savjetima tijekom izrade disertacije.

Zahvaljujem svima koji su mi na bilo koji način pomogli u izradi ove disertacije.

Mojoj obitelji

Sadržaj

1. UVOD ***1***

2. OPĆI DIO ***3***

2.1. ZAGAĐENJA U KAŠTELANSKOM ZALJEVU 4

2.1.1. Antropogeni elementi u sedimentu i tlu 5

2.1.1.1. KADMIJ 8

2.1.1.2. KROM 9

2.1.1.3. BAKAR 12

2.1.1.4. ŽELJEZO 14

2.1.1.5. OLOVO 16

2.1.1.6. CINK 19

2.1.2. Uloga organske tvari u sedimentu 21

2.1.3. Karbonati 23

2.1.4. Sedimenti 24

2.1.4.1. Podjela klastičnih sedimenata na osnovi veličine zrna 25

2.1.5. Značaj granulometrijskog sastava sedimenta za proces akumulacije antropogenih elemenata 27

2.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 29

2.2.1. Izvori antropogenih elemenata 29

2.3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 31

3. METODE ISTRAŽIVANJA ***34***

3.1. UZORKOVANJE 35

3.2. KEMIJSKE METODE ANALIZE 38

3.2.1. Metali 38

3.2.1.1. Priprema uzoraka sedimenta za razgradnju 38

3.2.1.2. Razgradnja uzoraka 38

3.2.1.3. Metoda kalibracije 41

3.2.1.4. Standardni referentni materijali 42

3.2.2. Organska tvar 42

3.2.3. Karbonati 43

3.3. GRANULOMETRIJSKE ANALIZE 45

3.3.1. Veličina zrna sedimenta 45

3.3.2. Tip sedimenta 46

3.4. ZNAČENJE KONCENTRACIJA ELEMENATA U SEDIMENTU 47

3.4.1. Faktor obogaćivanja metala 47
3.4.2. Geoakumulacijski indeks 48
3.5. STATISTIČKE METODE 49
3.5.1. Korelacija 49
3.5.2. Klaster analiza (CA) 49
3.5.3. Multidimenzionalno skaliranje (MDS) 50
3.5.4. Metoda glavnih komponenti (PCA) 50
4. REZULTATI 52
4.1. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE 53
4.1.1. Elementi 53
4.1.1.1. Kadmij 53
4.1.1.1.1. Stijene i tlo 53
4.1.1.1.2. Jezgre sedimenta 54
4.1.1.2. Krom 56
4.1.1.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo 56
4.1.1.2.2. Jezgre sedimenta 58
4.1.1.3. Bakar 61
4.1.1.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo 61
4.1.1.3.2. Jezgre sedimenta 63
4.1.1.4. Željezo 66
4.1.1.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo 66
4.1.1.4.2. Jezgre sedimenta 68
4.1.1.5. Olovo 71
4.1.1.5.1. Površinski sediment, stijene i tlo 71
4.1.1.5.2. Jezgre sedimenta 73
4.1.1.6. Cink 76
4.1.1.6.1. Površinski sediment, stijene i tlo 76
4.1.1.6.2. Jezgre sedimenta 78
4.1.2. Organska tvar 81
4.1.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo 81
4.1.2.2. Jezgre sedimenta 83
4.1.3. Karbonati 86
4.1.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo 86
4.1.3.2. Jezgre sedimenta 88

4.2. Rezultati granulometrijske analize 91
4.2.1. Površinski sedimenti i tlo 91
4.2.2. Jezgre sedimenta 97
4.3. TIP SEDIMENTA 102
4.3.1. Tip sedimenta prema Shepardovoj klasifikaciji 102
4.3.1.1. Površinski sediment i tlo 102
4.3.1.2. Jezgre sedimenta 103
4.3.2. Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji 104
4.3.2.1. Površinski sediment i tlo 104
4.3.2.2.. Jezgre sedimenta 106
4.4. FAKTOR OBOGAĆIVANJA METALA (EF) 106
4.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo 106
4.4.2. Jezgre sedimenta 111
4.5. GEOAKUMULACIJSKI INDEKS (Igeo) 112
4.5.1. Površinski sediment, stijene i tlo 112
4.5.2. Jezgre sedimenta 115
4.6. REZULTATI STATISTIČKE ANALIZE 117
4.6.1. Korelacija 117
4.6.1.1. Površinski sediment, stijene i tlo 117
4.6.1.2. Jezgre sedimenata 119
4.6.2. Klaster analiza 123
4.6.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo 123
4.6.2.2. Jezgre sedimenata 126
4.6.3. Multidimenzionalno skaliranje (MDS) 128
4.6.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo 128
4.6.3.2. Jezgre sedimenata 130
4.6.4. Metoda glavnih komponenti (PCA) 132
4.6.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo 132
4.6.4.2. Jezgre sedimenata 136
5. RASPRAVA 139
5.1. ELEMENTI U ISTRAŽIVANOM PODRUČJU 140
5.2. FAKTOR OBOGAĆIVANJA METALA I GEOAKUMULACIJSKI INDEKS 149
5.3. ORGANSKA TVAR I KARBONATI 150
5.3.1. Organska tvar 150

5.3.2. Karbonati 151
5.4. ISTRAŽIVANI MATERIJAL 152
5.4.1. Stijene 152
5.4.2. Tlo 152
5.4.3. Površinski sediment 152
5.4.4. Jezgre sedimenata 153
6. ZAKLJUČCI 154
7. LITERATURA 157
8. PRILOZI 167

1. UVOD

Obalni ekosustavi (kopneni i morski) imaju značajnu biološku aktivnost i predstavljaju značajne prirodne potencijalne resurse. Obalna su područja u pravilu gusto naseljena i na njima su koncentrirane mnogobrojne ljudske aktivnosti, jer pružaju široki raspon mogućnosti servisiranja različitih ljudskih potreba i djelatnosti, kao što su: prehrana (ribolov, uzgoj morskih organizama), turizam, rekreacija, stanovanje, prijevoz ljudi i roba.[1,2] Ljudske djelatnosti utječu direktno ili indirektno na kopnene i morske ekosustave obalnog područja, ovisno o tvarima i energiji koji se ispuštaju u more i o aktivnostima kojima se uništavaju staništa biljnih i životinjskih vrsta.[3] Promjene izazvane različitim zagađivalima štetno djeluju na život u moru, kao i na kvalitetu morskih resursa koje čovjek koristi.

Da bi se omogućilo održivo korištenje morskih resursa potrebno je stalno praćenje stanja u moru, kako bi se u slučaju nastanka štetnih promjena mogle poduzeti potrebne zaštitne mjere.

Kaštelanski zaljev je, s obzirom na svoje geomorfološke karakteristike (plitki i poluzatvoren zaljev), vrlo ugroženo područje uslijed stalnog donosa industrijskih i kućanskih otpadnih voda, kao i različitih zagađivala i čestica uslijed ispiranja okolnog kopnenog područja. Stoga je, radi određivanja potencijalnog rizika korištenja njegovih resursa potrebno upoznati raspodjelu i sudbinu antropogenih elemenata koji dolaze u zaljev kao rezultat različitih ljudskih aktivnosti i prirodnih procesa.

Ciljevi ovog rada su:

- odrediti masene udjele antropogenih elemenata (Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Zn), organske tvari i karbonata u sedimentu, po dubini, na tri priobalne postaje i u površinskom sedimentu na devet postaja u širem akvatoriju Splita, te u uzorcima tla i stijena na osam postaja na kopnu;
- ustanoviti odnos između udjela antropogenih elemenata, organske tvari i karbonata u sedimentu;
- odrediti granulometrijski sastav sedimenta i njegov utjecaj na akumulaciju istraživanih antropogenih elemenata.

Svrha ovog istraživanja je ustanoviti prostornu i vremensku raspodjelu odabranih antropogenih elemenata (Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Zn) u sedimentu Kaštelanskog zaljeva, te okolnim stijenama i tlu. Praćenjem promjena doznaju se zakonitosti raspodjele antropogenih elemenata, što daje mogućnost pretpostavljanja aktivnosti u smislu rješavanja ekološkog statusa ovog ugroženog zaljeva.

2. OPĆI DIO

2.1. ZAGAĐENJA U KAŠTELANSKOM ZALJEVU

Kaštelanski zaljev je značajan gospodarski resurs za najveću populaciju stanovništva na hrvatskoj obali. Ovaj je zaljev dugo bio poznat kao jedna od nekoliko "crnih točaka" na području Jadrana, kao posljedica zagađenja gradskim i industrijskim otpadnim vodama.[3]

Kao početak industrijskog perioda uzima se izgradnja prve tvornice cementa "Sv. Kajo", 1904. godine. U drugoj polovici XX st. javlja se maksimum zagađenja kada je područje zaljeva gusto naseljeno, a industrija maksimalno zastupljena (tri tvornice cementa, željezara, kemijska industrija – Inavinil, tvornica azbesta – Vranjic, Mesopromet, Adriacink, Pivovara, brodogradilište, sjeverna luka). Tada su se gradile i ceste kojima su prometovala vozila koja su uglavnom koristila benzin s olovnim aditivima (do 2000 god.).

Antropogeni izvori teških metala u Kaštelanskom zaljevu potječu od neobrađenih otpadnih voda, a osim cementne industrije i željezare, ispušni plinovi i vozila sa cesta u blizini zaljeva se također moraju uzeti u obzir kao izvor zagađenja teškim metalima. Obližnje brodogradilište može se uzeti u obzir kao izvor olova, cinka i bakra koji se nalaze u bojama protiv obraštaja brodskih dna i zaštitnim bojama. Povećana koncentracija cinka, željeza i kroma može biti rezultat ispuštanja neobrađenih otpadnih voda iz postrojenja za elektroforezu koje se nalazi u Vranjicu.

U proizvodnji (željezara, Jugovinil) je korišten i ugljen, a kao rezultat gotovo 50 godina rada tvornice Jugovinil, zaostale su velike količine praha kao nusproizvod izgaranja iz termoelektričnih jedinica tvornice. Sve vrste ugljena korištene u proizvodnji imaju povećane koncentracije urana i njihovim prirodnim raspadanjem stvaraju se nizovi radionuklidnih produkata.[4]

Od 1991. godine zagađenje Kaštelanskog zaljeva je smanjeno kao rezultat procesa nacionalne ekonomske restrukturacije i zatvaranja mnogih industrijskih postrojenja oko Kaštelanskog zaljeva. Drugo važno smanjenje zagađenja se provodi nakon 2004. godine kada je završen EKO-Kaštelanski projekt, čime se otpadne vode koje su se ispuštale u istočni dio zaljeva, sakupljaju, pročišćavaju i ispuštaju direktno u Bračkikanal.[5]

Donos metala u vodeni okoliš rezultat je prirodnih (rijeke, atmosferski utjecaji, obalna i morska erozija, biološka aktivnost, ispiranje) i/ili antropogenih utjecaja (otpuštanje gradskih i industrijskih otpadnih voda). Ispuštanjem neobrađenih otpadnih voda u obalno more putem površinskih ispusta stvara se vidljivo onečišćenje mora koje se manifestira smanjenjem prozirnosti i promjene boje, smanjenjem broja vrsta i promjenom sastava bentonskih životnih

zajednica.[6] Dolaskom u more otpadne tvari se razrjeđuju. Neke se tvari relativno brzo razgrađuju, međutim određene tvari su postojane u moru te se najčešće talože u morskom sedimentu ili morskim organizmima.[7] Dugotrajno onečišćenje, koje nije moguće uvijek jednostavno niti jednoznačno izmjeriti, ostavlja posljedice na cjelokupni živi svijet. S druge strane, sedimente je moguće brzo i lako analizirati i pratiti te na osnovu rezultata donositi zaključke o kvaliteti i trendovima degradacije okoliša.[8] Raspodjela antropogenih elemenata koji su se akumulirali u sedimentu svjedoči o stanju morskog okoliša, a proučavanjem jezgara sedimenata saznajemo o povijesti zagađenja morskog sustava.[9,10] Njihova akumulacija u sediment ovisi o različitim čimbenicima kao što su granulometrijski sastav, udio organske tvari i karbonata, svojstva adsorbiranih komponenata i prevladavajući fizikalno kemijski uvjeti.[11]

Antropogeni elementi koji su dospjeli u sediment mogu biti trajno ugrađeni u kristalnu rešetku sedimenta. Kada dođe do promjena u geokemijskom sastavu i okolnom moru, promijene se kemijski i biološki uvjeti ravnoteže i antropogeni elementi se mogu izluživati, te kao takvi mogu postati zagađivala ako prijeđu nazad u morski stupac - kao posljedica resuspenzije sedimenta, promjene fizikalno-kemijskih uvjeta i biološke aktivnosti.[12,13]

Povećane koncentracije antropogenih elemenata u moru su čimbenik poremećaja uspostavljene prirodne ravnoteže. Antropogeni elementi dospjeli u more su i sekundarni izvor zagađenja, jer ulaskom u morski okoliš dospijevaju u prehrambeni lanac živih bića u moru, a time postaju čimbenik ugrožavanja ljudskog zdravlja. Štetni učinci koje oni stvaraju u uskoj su vezi sa stupnjem akumulacije, bilo putem adsorpcije na suspendiranim česticama, bilo putem bioakumulacije, dakle koncentriranja u organizmima.[14-19]

2.1.1. Antropogeni elementi u sedimentu i tlu

Zagađivala mora su: detritične anorganske čestice, hranjive soli i organska tvar, mikroorganizmi, nafta i ugljikovodici, radionuklidi, metali u tragovima, aromatski ugljikovodici.[20] U more dospijevaju najčešće djelovanjem čovjeka, direktno ili indirektno, uzrokujući štetne promjene. Zagađivala se iz vodenog stupca uklanjaju taloženjem čestica na koja su adsorbirana, a njihovo odlaganje u sediment odvija se određenim procesima. Važnu ulogu, pri tomu imaju fizikalna i kemijska svojstva morske vode, čestica suspendirane tvari i sedimenta, kao i biološka aktivnost morskih organizama. Zbog procesa sedimentacije suspendiranih čestica na morsko dno, sedimenti se općenito smatraju krajnjim odlagalištem antropogenih elemenata dospjelih u prirodni okoliš.[21-23]

Svaki element na Zemlji ima svoj biokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u atmosferi, hidrosferi, litosferi i biosferi. Poremećaji u biokemijskom ciklusu elemenata kao i njihove povećane koncentracije u biosferi često su rezultat ljudske aktivnosti. Općenito se može reći da se u atmosferi zadržavaju od nekoliko dana do nekoliko tjedana, u pitkoj vodi mjesecima i godinama, u oceanima tisuće godina, a u morskim sedimentima i u zemlji stotinama godina.[24] Maseni udio elemenata u morskom sedimentu je reda veličine mg/kg, u morskim organizmima μg/kg, a u morskoj vodi ng/kg.[25] Zbog ovako niskih udjela u kojima se pojavljuju nazivaju se elementi u tragovima. Istraživanje elemenata u tragovima značajno je za određivanje zagađenosti nekog područja, jer su koncentracije nekih elemenata povećane najčešće u industrijsko-urbanim područjima.[8,26-30]

Tragovi antropogenih elemenata određeni u sedimentu mogu se podijeliti u dvije grupe:[31]

1) rezidualne - one koje se nalaze u kristalnoj rešetci minerala kao komponente minerala, tj. one su dio silikatnog matriksa sedimenta,
2) nerezidualne - one koje nisu dio silikatnog matriksa, a unesene su u sediment iz vodene otopine procesima adsorpcije i stvaranja kompleksa s organskom tvari (ti elementi potječu iz zagađene vode).

Ovisnost masenih udjela antropogenih elemenata u tragovima o mineralnom sastavu sedimenata uočena je za različite veličine čestica.[32,33] Među česticama veličine gline dominiraju listići minerala glina nepravilnog oblika, u česticama veličine silta prevladavaju kvarcna zrna školjkastog loma, trošna zrna feldspata i nazubljeni listići tinjaca, dok u česticama veličine pijeska prevladavaju zaobljena zrna kvarca, tinjci i feldspati.[34] Prema literaturnim podacima[35] u površinskom sedimentu, iz nezagađenog estuarija, prevladava SiO_2, zatim Al_2O_3 i Fe_2O_3. Najzastupljeniji makroelementi su Si, Fe, Al, Mg i Ca. U česticama veličine sitnog silta i gline zastupljeni su mikroelementi: Ti, Mn, Zn, Ba, Cr, V, Cu, Co i Ni. Većina od tih elemenata je prisutna u tragovima.

Međutim, ovisnost specifične površine o veličini čestica utječe na akumulaciju antropogenih elemenata na površini čestica.[36] Sitnozrnati sedimenti sa velikim udjelom organske tvari imaju i veći maseni udio antropogenih elemenata u tragovima.[37-41] Tragovi antropogenih elemenata, koji nisu neophodni za život (kao npr. Cd, Hg i Pb), su već u malim koncentracijama toksični. Ostali elementi, koji su neophodni za život (kao npr. Cu, Mn, Cr, Ni i Zn), mogu postati toksični ako se pojave u većoj koncentraciji.[12] Udio elemenata u sedimentu vezan je za specifične lokalne uvjete, kao što su otpuštanje otpadnih voda (Cu, Pb, Cd), upotreba antikorozivnih boja (Cr, Cu, Zn), blizina rafinerije (Pb) i ispiranje kemijski

obrađenih poljoprivrednih područja (Cd, As, Zn).

Antropogeni elementi su među zagađenjima čije se koncentracije prate u cilju dobivanja jedinstvenog i iscrpnog prikaza statusa određenog vodenog okoliša. Transport, zatrpavanje i dijageneza igraju značajnu ulogu u očuvanju povijesnog zapisa kontaminacije metalima.

Zbog fizičkog miješanja sedimenta i dijagenetskih promjena, koncentracija zagađivala može se povećati u blizini površine sedimenta ili maksimum koncentracije zagađenja može migrirati u dubinu, pa imamo neodgovarajući profil koncentracije elemenata koji nije odraz zagađenja u vremenu. Upotreba različitih tehnika datiranja pomaže u otkrivanju tijeka događaja. U područjima s jako brzom sedimentacijom (nekoliko cm/godinu) kao što su delte, zagađivači se mogu razrijediti s krupnozrnatijim sedimentom ili nezagađenim česticama, što uzrokuje slabi ili nedostatan signal zagađenja. U područjima gdje se sitnozrnati morski sediment akumulira (> 1 cm /godinu), promjene zbog procesa miješanja su minimalne, te su odraz zagađenja u vremenu.

Tlo je uz vodu i zrak jedan od najvažnijih prirodnih resursa svake države. Osim što služi za proizvodnju hrane, tlo je i prirodni filtar za mnoge štetne tvari koje bi bez njegove funkcije pročistača dospjele u sustav pitkih podzemnih voda. Stoga je briga o tlu, kao o prirodnom blagu, jedan od najvažnijih prioriteta u očuvanju i zaštiti okoliša. Da bi se to moglo učinkovito provoditi, potrebno je poznavati karakteristike tla, pa tako i sadržaj kemijskih elemenata u njemu, posebice koncentraciju potencijalno toksičnih elemenata. Tlo ima veliko značenje u ukupnom ekosustavu koji predstavlja domenu čovjekovog djelovanja, te služi kao sustav za filtriranje, puferiranje, zadržavanje i transformaciju anorganskih onečišćujućih tvari. Matricu tla čine čvrste čestice tla sastavljene od mineralne i organske tvari. Mineralni dio tla je u tijesnoj vezi sa karakteristikama stijena iz kojih nastaje. Čine ga kvarc, primarni minerali (koji su najčešće silikati), glinoviti i drugi sekundarni materijali. Organska tvar je izgrađena od ostataka biljaka i životinja u različitim stupnjevima razgradnje. Iako obično predstavlja manje od 10 masenih postotaka ima vrlo izražen utjecaj na kemijska svojstva tla. Organska tvar u tlu sastavljena je uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i manjih količina sumpora te drugih elemenata. Ona povećava zadržavanje vlage u tlu kao i izmjenu kationa te pojačava agregaciju i strukturiranje tla.[8]

Tlo sadrži elemente u tragovima iz nekoliko izvora :

1) litogeni/geogeni elementi koji su naslijeđeni iz litosfere (matična ili ishodišna stijena),
2) pedogeni elementi koji potječu iz litogenih izvora, ali su promijenjeni (u smislu specijacije) zbog pedogenestskih procesa i

3) antropogeni elementi koji se talože na tlo ili prolaze kroz njega, a kao posljedica su aktivnosti čovjeka.[42]

2.1.1.1. KADMIJ

Kadmij pripada 12. (II B.) grupi elemenata. Ima atomski broj 48, atomsku masu 112, gustoću 8,65 g cm^{-3}. Najveći broj spojeva kadmija pripada stupnju oksidacije +2. Kadmij može raditi i spojeve stupnja oksidacije +1, analogne spojevima žive (I), koji se izvode od Cd_2^{2+}- iona. Međutim, kako to radi u vrlo ograničenom broju slučajeva, kod pisanja spojeva kadmija podrazumijeva se stupanj oksidacije +2, ako nije izričito drugačije navedeno.[43]

Kadmij je mekan srebrnobijeli metal, prilično stabilan pri sobnoj temperaturi. Otapa se u kiselinama; teže u neoksidirajućim kiselinama, a lakše u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje, dok se u lužinama ne otapa.

Kadmij se pojavljuje u hidrotermalnim žilnim ležištima i tamo je pratitelj cinkovih sulfidnih ruda (sfalerita i vurtzita), zatim u metasomatskim ležištima u karbonatima, u kontaktnometamorfnim ležištima te u hidrotermalno-sedimentnim ležištima. Veće koncentracije zabilježene su u nekim apatitima koji se rabe u fosfatnim gnojivima u poljodjelstvu. Pokretljivost ovog elementa je vrlo mala i jako ovisi o pH-vrijednosti okoliša.[42]

Maseni udio kadmija u vulkanskim stijenama iznosi od 0,001 do 1,8 mg kg^{-1} (prosječno 0,15 mg kg^{-1}), a u metamorfnim stijenama je od 0,04 do 1,0 mg kg^{-1}. Udio kadmija u sedimentnim stijenama iznosi od 0,3 do 11 mg kg^{-1}, a u škriljavcima i do 90 mg kg^{-1}. [44,45] U morskim glinama maseni udio kadmija je oko 0,4 mg kg^{-1}, a u morskim fosforitima iznosi od 60 do 340 mg kg^{-1}.[46,47]

U sedimentu otvorenih oceana maseni udjeli kadmija uglavnom su manji od 0,5 mg kg^{-1}, dok su u obalnih mora veći udjeli.[42] Vrijednosti u fjordovima, lukama i ušćima pod značajnim industrijskim i gradskim utjecajima najčešće se kreću u rasponu od 10 do 1000 mg kg^{-1}.[47,48] Izuzetno visoke vrijednosti kadmija zabilježene su u sedimentu zatvorenih vodenih masa koje se nalaze u blizini rudnika. Maseni udio kadmija u sedimentu Jadranskog mora ovisi o udaljenosti pojedinog područja od potencijalnog izvora zagađenja. Tako se vrijednosti kreću od 0,08 (Limski kanal) do 2,36 mg kg^{-1} (Luka Šibenik).[49-51]

Srednji sadržaj kadmija u tlima je 0,5 mg kg^{-1}. Raspon koncentracija kadmija u tlu primorske Hrvatske iznosi od 0,2 do 9,5 mg kg^{-1}, dok vrijednost medijana koji iznosi 1,1 mg kg^{-1} ukazuje da je veći dio površine primorske regije opterećen većim koncentracijama od

prosječnih. Dokazano je da tla s koncentracijama kadmija većim od 5 mg kg^{-1} rezultiraju manjim urodom poljoprivrednih kultura.[42]

Glavna upotreba kadmija zasniva se na njegovoj stabilnosti prema utjecaju atmosferilija, pa služi kao prevlaka na drugim metalima, osobito na željezu. Prevlaka od kadmija posebno je dobra za alkalne uvjete zbog netopljivosti u lužinama. Upotrebljava se za izradu nekih niskotaljivih legura i alkalnih akumulatura te šipki koje apsorbiraju neutrone i reguliraju nuklearne reakcije u reaktorima.[43] Kadmijev-sulfat se rabi za izradu Westonovih elemenata, koji služe kao standard za mjerenje napona.

Svjetska proizvodnja kadmija iznosi $18,3 \cdot 10^3$ t/god. U okoliš dospijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava.

Kadmij uz arsen, antimon i živu pripada među najtoksičnije elemente. U vrlo malim koncentracijama esencijalan je za neke životinje, dok za ljude i životinje nije biogeni element. Neke biljke akumuliraju kadmij u korijenu.[42]

Prirodno otpuštanje kadmija u atmosferu potječe iz vulkanskih erupcija i šumskih požara (zbog njegove lake hlapljivosti). U more i oceane kadmij dolazi uglavnom iz zraka i to najviše u čestičnom obliku. Veće količine kadmija u zraku zabilježene su u gradskim i industrijskim područjima, posebice blizu tvornica za pročišćavanje i proizvodnju tog metala i njegovih legura. Termoelektrane na kruta goriva, te spaljivanje otpada znatno pridonose povećanoj koncentraciji kadmija u atmosferi.[52] U vodene tokove i more dolazi sa zagađenih poljoprivrednih površina (jer se otpadni muljevi u kojima se nalazi kadmij često koriste kao gnojivo u poljoprivredi), atmosferskim taloženjem, isplakama i podzemnim vodama, te industrijskim i gradskim otpadnim vodama.[44]

2.1.1.2. KROM

Krom pripada 6. (VIB.) grupi elemenata. Ima atomski broj 24, atomsku masu 52 i gustoću 7,19 g cm^{-3}. Elementarni krom je srebrnobijele boje, s plavkastom nijansom koja se može polirati na visoki sjaj. Krom pokazuje širok raspon oksidativnih stanja, od +2 do +6, pa čak i stupanj oksidacije 0, npr. $K_6Cr(CN)_6$. Tvori kompleksne anionske i kationske ione kao npr. $Cr(OH)^{2-}$, CrO_4^{2-}, CrO_3^{3-}.[43]

Dva su uobičajena oksidacijska stanja kroma prisutna u okolišu, Cr(III) i Cr(VI), i ona se bitno razlikuju kako u fizikalno-kemijskim svojstvima, tako i u kemijskoj i biološkoj reaktivnosti. Prisustvo i ravnoteža između ove dvije forme ovisi o različitim procesima, koji uključuju kemijske i fotokemijske redoks reakcije, taloženje, otapanje te reakcije adsorpcije i

desorpcije.[53] U prirodnim uvjetima Cr(III) je vrlo teško topljiv, a pokretan je jedino u vrlo kiselom mediju. Precipitira u potpunosti već kod pH 5,5 te se njegove soli smatraju vrlo stabilnima. Nasuprot tome, Cr(VI) je vrlo mobilan i u alkalnom i kiselom mediju.[8]

Premda ima negativan standardni redoks-potencijal, krom je iznenađujuće otporan prema kiselinama. Ne otapa se u razrijeđenoj klorovodičnoj i razrijeđenoj sumpornoj kiselini, ali otapanje postaje brzo ako se upotrijebi vruća HCl i vruća H_2SO_4. Tu otpornost krom zahvaljuje pasivnom stanju koje se lako stvara na njegovoj površini. Zbog tih osobina elementarni krom se upotrebljava kao prevlaka na drugim metalima da bi se oni zaštitili od korozije i da bi dobili dekorativan izgled (kromiranje).[43] Osim toga, upotrebljava se i kao oplemenjivač čelika, zatim za visokotemperaturne materijale, pigmente i kemikalije.[42]

Krom je vezan uglavnom za ultrabazične i bazične stijene u kojima može biti prisutan i u tisućama ppm-a. Sadržaj kroma u ostalim stijenama je puno manji. Maseni udio kroma u Zemljinoj kori je oko 0,03%, a količina kroma u moru je oko 50 ng/kg.[8] Koncentracija kroma u tlima u velikoj mjeri ovisi o tipu matične stijene. Tla većinom sadrže od 5 do 1000 mg kg^{-1} Cr.[42] Srednja vrijednost je 40 mg kg^{-1}.

Izmjereni maseni udjeli (mg kg^{-1}) kroma u priobalnim sedimentima Hrvatske kreću se od 6,1 mg kg^{-1} do 418 mg kg^{-1}.[8] Razdioba koncentracija odstupa od normalne, ali porast koncentracija zbog antropogenog doprinosa nije jasno vidljiv, pa su anomalne vrijednosti (vrijednosti koje odstupaju od pravila) vjerojatno vezane za geološku podlogu. Srednja vrijednost za ukupan broj sedimenata iznosi 57,3 mg kg^{-1}, a najučestalije koncentracije javljaju se u rasponu od 20 do 60 mg kg^{-1}.[8]

Većina kroma dolazi kao mineral *kromit* ($FeCr_2O_4$ – do 46,5% Cr) ili u nekim drugim oblicima spinela zamjenjujući željezo i aluminij. Kromit je otporan na trošenje i zaostaje u tlima.[8]

Okolina se može onečistiti kromom iz različitih industrijskih izvora, kao što su pogoni galvanizacije i fosfatacije, štavljenja kože, bojanje vlakana kromnim bojama, proizvodnja antikorozivnih kromnih pigmenata, elektroplatiniranje, te otpuštanjem industrijskih otpadnih voda i ispiranjem sanitarnih odlagališta. Atmosfera je glavni put kojim spojevi kroma dospijevaju u različite ekosustave. Atmosferske čestice koje sadrže krom se vjetrom raznose na različite udaljenosti prije nego padnu ili se isperu kišom na tlo i vodene površine. Suprotno tome, prijenos između kopna i vodenih sustava znatno ovisi o kemijskim oblicima kroma i njihovom afinitetu prema kemijskim i fotokemijskim redoks promjenama, taloženju i otapanju, te procesima adsorpcije i desorpcije do kojih dolazi u pojedinim dijelovima okoliša,

a što ovisi o biokemijskom ciklusu ovog elementa. U morima i oceanima taložni i otopljeni krom postoje u ravnoteži. Otopljeni krom se iz morskog stupca ugrađuje u biološki materijal, uglavnom silikatne i karbonatne skelete, i adsorbira na sedimentne čestice.[53] Zemlja se zagađuje taloženjem prašine i natapanjem otpadnim vodama. Ispiranjem takvih površina topljivi oblik kroma zagađuje vode, rijeke, jezera i mora. Do najvećih zagađenja vodotoka i mora dolazi kada su oni direktno odlagalište neobrađenih industrijskih voda.[6]

Krom u vodu dospijeva iz prirodnih izvora, kao što su ispiranje stijena, taložni procesi i otpad iz atmosfere. Koncentracija kroma u rijekama i jezerima je od 0,5 – 100 nM, dok u morskim vodama varira od 0,1 do 16 nM. Koncentracija kroma u zagađenim područjima može biti znatno veća. Prisustvo i koncentracija oblika kroma u otpadnim vodama ovisi uglavnom o spojevima kroma koji se primjenjuju u tehnološkim procesima, o pH i o organskom ili anorganskom otpadu koji nastaje u procesu. Prema tome, Cr(VI) je dominantan u otpadnim vodama iz metalurške industrije, površinske obrade metala (platiniranje), građevinskog materijala i proizvodnje ili upotrebe pigmenata (kromatni obojeni pigmenti i korozijski inhibicijski pigmenti). Cr(III) se nalazi uglavnom u kožnoj i tekstilnoj industriji.

Upotreba kroma u građevinarstvu je značajna. Oko 15% svjetske potrošnje kromita upotrebljava se u građevinskoj industriji.[54] Osim visoke temperature taljenja, 2180^{o} C, kromit ima umjereno širenje pri promjeni temperature, relativno visoku korozijsku otpornost i dobra je sirovina za vatrostalne materijale. Vatrostalni materijali kojima je baza kromit upotrebljavaju se u cementnim pećima, visokim pećima, ljevaonicama, u pećima za taljenje stakla, izradu vatrostalnih cigli. Krom bromidi, krom karbidi i krom silikati su novi visoko temperaturni materijali namijenjeni za specijalne upotrebe. Osobine su im: visoka temperatura taljenja, otpornost na kemikalije i velika tvrdoća. U vatrostalnim materijalima krom se nalazi kao Cr_2O_3. U okolišu je izložen različitim djelovanjima i postoji mogućnost da prijeđe u Cr(VI) oblik koji je toksičan.[55]

Krom se upotrebljava za proizvodnju boja, od slikarskih boja, boja za plastiku i gumu, papir, do boja za metal. Soli kroma se upotrebljavaju kao fungicidi i insekticidi za zaštitu šuma i konzerviranje drva. Proizvodnja kroma iznosi 10^7 t/god.

Krom je metal koji je esencijalan i toksičan ovisno u kojem se valentnom stanju nalazi. Metalni krom nije otrovan već njegove soli. U malim količinama trovalentni krom je važan hranjiv mineral, bitan za metabolizam organizma kod reguliranja inzulina, masti, proteina i energije. Ponaša se vrlo različito: može se reducirati, oksidirati, ostati u otopini ili adsorbirati na mineralne i organske komplekse.

Šesterovalentan krom je toksičan i kancerogen[8]. Nađeno je da izloženost Cr(VI) izaziva kliničke probleme kao što su astma, bronhitis, upala pluća. Kontakt kože sa Cr(IV) može izazvati kožne alergije i dermatitis.[53] Najotrovniji kromni spojevi s oksidacijskim brojem +6 su: H_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$ i $K_2Cr_2O_7$.[8]

Iz otopine spojevi kroma mogu se izdvojiti kao teško topljivi hidroksidi. Izlučivanje se odvija u dva stupnja: u prvom stupnju se kromat reducira do Cr^{3+}, zatim se Cr^{3+} taloži kao teško topljiv hidroksid.

2.1.1.3. BAKAR

Pripada 11. (Ib) grupi elemenata s atomskim brojem 29, atomskom masom 63, gustoćom 8,94 g cm^{-3}, tri oksidacijska stanja (+1, +2 i +3) i dva stabilna izotopa (^{63}Cu i ^{65}Cu). Najčešće se pojavljuje kao dvovalentan, ali se može pojaviti i kao monovalentan kation te kao kompleksni anion. Iskazuje afinitet prema S, Se i Te.

Bakar je metal karakteristične svijetlocrvenkaste boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Zbog pozitivnoga standardnog redoks-potencijala bakar se ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal i s njime se svakodnevno susrećemo. U prirodi se nalazi i elementaran, ali se pretežno javlja u obliku sulfida. Dolazi i kao sekundarni mineral, od kojih su možda najpoznatiji bezvodni karbonati azurit i malahit, koji nastaju trošenjem primarnih bakrovih minerala. Sulfidi su u vanjskim uvjetima podložni trošenju osobito u oksidativnim uvjetima pod djelovanjem ugljičnokiselih otopina (pH<5). Svi minerali u tlu i sedimentu sposobni su apsorbirati bakar. Bakar ima visoki afinitet za topljive organske ligande, a formacija tih kompleksa znatno povećava pokretljivost bakra.[8] Pokretljivost bakra uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topljivih karbonata. Nadalje, njegova pokretljivost u tlima jako ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH. U sedimentu je pretežno vezan uz sitnu frakciju.[42] Maseni udio bakra u zemljinoj kori je samo $1 \cdot 10^{-4}$ %, ali su nalazišta bakra prilično koncentrirana i do njih se relativno lako dolazi.[43]

Bakar je u Zemljinoj kori najviše prisutan u bazičnim i neutralnim magmatskim stijenama, a njegov srednji sadržaj iznosi 55 mg kg^{-1}.[8]

Rudni minerali bakra su pretežito sulfidi kao *halkopirit* ($CuFeS_2$ – do 34,5 % Cu), *bornit* (Cu_5FeS_4 – do 63 % Cu), *halkozit* (halkozin)(Cu_2S – do 80 % Cu) i drugi. Sulfidne rude oksidiraju u okside, sulfate, karbonate, fosfate, arsenate i dr. Tragove bakra nalazimo i u Fe-Mg silikatima.

Koncentracija u tlima kreće se od 2 do 250 mg kg^{-1}, sa srednjom vrijednošću oko 30 mg kg^{-1}. Količina bakra u tlu znatno ovisi o klimatskim značajkama – najveće koncentracije zabilježene su u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje u umjerenim i hladnim klimatskim zonama.

Primorska Hrvatska znakovita je po najvećim koncentracijama bakra u tlu koje su i dvostruko veće nego u ostalim regijama Hrvatske. Raspon koncentracija je od 7 do 429 mg kg^{-1}, a medijan iznosi 35,5 mg kg^{-1}. Bakar je izrazito antropogenog podrijetla u području primorske Hrvatske i najviše ga ima u područjima s intenzivnom poljoprivrednom djelatnošću, posebice vinogradarstvom. Zbog manjka bakra u tlu (<10 mg kg^{-1}) mogu se pojaviti bolesti. Tla s koncentracijom bakra manjom od 5 mg kg^{-1} smatraju se osiromašena bakrom.[42]

Izmjerene koncentracije bakra u priobalnim sedimentima Hrvatske kreću se od 1,8 mg kg^{-1} do 31100 mg kg^{-1}. Razdioba koncentracija značajno odstupa od normalne s jasno vidljivim antropogenim doprinosom. Srednja vrijednost za ukupan broj sedimenata iznosi 241,4 mgkg^{-1}, a najučestalije koncentracije javljaju se u rasponu od 5 do 50 mg kg^{-1}.

Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama. Bakar ima poslije srebra, veću električnu vodljivost od bilo kojeg drugog metala. Zbog toga je elektrotehnika vjerojatno najvažnije područje primjene elementarnog bakra. Zbog velike toplinske vodljivosti bakar se upotrebljava za izradu raznih grijača, uparivača, hladnjaka i kotlova.

Drugo važno područje primjene bakra jest metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, u prvom redu mjedi ili mesinga. To je legura bakra i cinka u različitim omjerima. Osim mjedi važne su i legure bakra s kositrom – bronce. Broncama se zbog raznih potreba mogu dodavati i drugi elementi: aluminij, silicij, olovo, fosfor, itd.[43]

Svjetska proizvodnja bakra je 10^7 t/god. s višestrukom tehničkom primjenom (elektrotehnika, legure).

Kod čovjeka sudjeluje u metaboličkim reakcijama i sintezi bjelančevina te prevenciji oštećenja tkiva slobodnim radikalima. Sudjeluje u stvaranju imunoglobulina, te je dio prirodnog pigmenta keratina u kosi.

Bakar je vrlo često indikator antropogenog utjecaja na tlo i sedimente u koje dospijeva putem gnojiva, prskanjem loze i voćnjaka, poljoprivrednim i gradskim otpadom kao i industrijskim emisijama te korozijom legura bakra koje se koriste kao konstrukcijski materijali. U sedimentima najveći izvor bakra su protuobraštajne boje u kojima se koristi kao biocid.[42]

2.1.1.4. ŽELJEZO

Željezo pripada 8. (VIII.) grupi elemenata. Ima atomski broj 26, atomsku masu 56, gustoću 7,87 g cm^{-3} i tri oksidacijska stanja (+2, +3 i +6). Najveći broj spojeva željeza pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju pretežno ionski, a spojevi stupnja oksidacije +3 pretežno kovalentni karakter. Ima i četiri stabilna izotopa ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe i ^{58}Fe.[43]

Geokemija željeza u okolišu vrlo je složena čemu je glavni uzrok njegova laka promjena valentnog stanja kao odgovor na različite fizikalno kemijske uvjete okoliša. Ponašanje željeza usko je povezano s ciklusima kisika, sumpora i ugljika. Reakcije željeza u procesima trošenja ovise uglavnom o pH uvjetima i redoks potencijalu, te o oksidacijskom stanju komponenti željeza koje sudjeluju u procesu trošenja. Pri tome oksidativni i alkalni uvjeti vode uglavnom do precipitacije željeza dok reduktivni i kiseli uvjeti dovode do njegovog otapanja. Slobodno željezo brzo precipitira u formi oksida i hidroksida, ili se izmjenjuje s magnezijem i aluminijem u drugim mineralima, a može i kompleksirati s organskim ligandima.[8]

Željezo je tehnički najvažniji i najčešće upotrebljavan metal. U zemljinoj kori dolazi odmah iza aluminija, najzastupljenijeg metala (maseni udio mu je oko 5%).[43] Uobičajene koncentracije željeza su 0,5 do 5%. Željezo se sakuplja u likvidno-magmatskim, hidrotermalnim i sedimentnim ležištima.

Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 5,6%. U stijenama dolazi uglavnom kao Fe^{2+} u feromagnezijskim silikatima kao što su olivin, piroksen, amfibol i biotit, a kao Fe^{3+} u oksidima i hidroksidima, produktima trošenja. Sadržaj željeza je naslijeđen iz ishodišnih stijena, ali je i rezultat procesa u tlima i sedimentima. Za njegovu pojavu u tlu vrlo je važna činjenica da je glavni sastojak u feromagnezijskim alumosilikatima. Dostupnost željeza u tlu ovisi o pH vrijednosti, sadržaju fosfata i sadržaju drugih metala (npr. kobalt).

U tlima i sedimentima željezo dolazi najčešće u formi oksida i hidroksida u obliku malih čestica ili se oksidi i hidroksidi adsorbiraju na površini drugih minerala[8]. Srednji sadržaj željeza u tlima je oko 2,1%. Prosječni udio željeza u primorskoj Hrvatskoj (4,18%) nešto je manji u odnosu na europski prosjek (4,51%), ali apsolutno najveći u odnosu na ostale regije u Hrvatskoj. Raspon željeza u tlima je u granicama od 0,55 do 8,02%[42]

Izmjereni udjeli željeza u priobalnim sedimentima Hrvatske kreću se od 0,008% do 5,55%. Iako je antropogeni doprinos izražen kroz sve kategorije, razdioba mu je blizu normalne, ali binomna. Srednja vrijednost za ukupan broj sedimenata iznosi 0,6% Najčešće su zastupljeni udjeli od 0,07 do 0,25% i 0,75 do 2,5%

I mineralne i organske komponente željeza lako se mogu transformirati u tlima i sedimentima, a organska tvar ima značajnu ulogu u formiranju oksida željeza, jer Fe ima tendenciju vezivanja na organsku tvar.

Mnoge su reakcije uključene u topljivost željeza, ali najznačajnije su hidroliza i kompleksiranje. Sadržaj topljivog željeza značajno je manji od ukupnog sadržaja željeza. Topljive anorganske forme uključuju Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$, Fe^{2+}, $Fe(OH)_3^-$, i $Fe(OH)_4^{2-}$.[8] Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Međutim, za dobivanje željeza danas se isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude.[43] Slobodni minerali željeza koji se najčešće pojavljuju u okolišu su *hematit* (α-Fe_2O_3), vezan je za suha i topla područja, može nastati oksidacijom magnetita; *magemit* (γ- Fe_2O_3), nastaje trošenjem magnetita ili hematita; *magnetit* (Fe_3O_4), primarni je litofilni mineral; *ferihidrit* ($Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$), vrlo je čest, ali nestabilan mineral i lako se transformira u hematit; *goethit* (α-FeOOH), jedan je od najčešćih Fe minerala u tlu i sedimentima; *lepidokrokit* (γ- FeOOH); *ilmenit* ($FeTiO_3$), *pirit* (FeS_2), *željezni sulfid* (FeS), *jarosit* ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) i *siderit* ($FeCO_3$), obično su naslijeđeni iz ishodišne stijene.[8] Svjetska proizvodnja se kreće oko $6 \cdot 10^8$ t/god.

Željezo je biogeni element za sve organizme, no u velikim koncentracijama je otrovno. Nužno je za enzimsku sintezu klorofila i kao sastavni dio hemoglobina. Ako nema dovoljno željeza, rast biljaka je poremećen (kalcitizacija). Željezov sulfat se upotrebljava za prihranu i kao herbicid.

Onečišćenje okoliša željezom nastaje preko željeznog otpada, hrđom, pigmentima i prašinom u tehnološkom procesu taljenja, te prašinom prilikom sagorijevanja ugljena.[42] Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+}, a nije mobilno kao Fe^{3+}. U oksidirajućem okolišu dolazi do oksidacije željeza (Fe^{2+} u Fe^{3+}) i njegove precipitacije kao hidroksida u vidu koloidne suspenzije (iznad pH 2-3). Njegova dostupnost u sekundarnom okolišu umnogome ovisi o odnosu pH i redoks potencijala. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topljiv. Tako su potoci, koji dreniraju kisele ili močvarne terene (reduktivni uvjeti), obogaćeni otopljenim željezom. S porastom pH i redoks potencijala vrijednosti koncentracije željeza rastu i precipitacija je relativno brza. Tako nastaju vrlo raširene Fe-hidrične oksidne prevlake koje kontroliraju pokretljivost i mnogih drugih adsorbiranih ili koprecipitiranih elemenata (npr. Ba, Mo, As, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn).[42]

2.1.1.5. OLOVO

Olovo pripada 14. (IVA.) grupi elemenata i od svih njih ima najizraženija svojstva metala. Element ima atomski broj 82, atomsku masu 207, gustoću 11,34 g cm^{-3}, dva oksidacijska stanja (+2 i +4) i četiri stabilna izotopa ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb i ^{208}Pb od kojih je ^{208}Pb najzastupljeniji s koncentracijom od 52% ukupne mase. Pripada tzv. posttranzistnoj seriji metala.[8]

Kao ion pojavljuje se najčešće kao Pb^{2+}, pri čemu stupnju oksidacije +2 pripadaju praktički sve olovne soli (nitrit, nitrat, klorat, perklorat, bromat, acetat, sulfat, sulfid, itd). Kao glavni predstavnik spojeva olova stupnja oksidacije +4 je olovo (IV)-oksid ili olovo-dioksid.[43]

Vrlo je mekan, na svježem presjeku je bijele boje, ali na zraku oksidira do sivo srebrne metalne boje. Olovo ima tendenciju da se koncentrira u kiselim magmatskim stijenama ili sitnozrnastim sedimentima dok se u ultrabazičnim stijenama i kalcitnim sedimentima pojavljuje u manjim koncentracijama. Njegov primarni prirodni oblik pojavljivanja je *galenit*-PbS (86,6% Pb).[7]

Maseni udio olova u magmatskim i metamorfnim stijenama iznosi od 10 do 20 mg kg^{-1}. Udjeli su nešto veće u škriljavcima (10 do 70 mg kg^{-1}), a najveći maseni udjeli su pronađeni u nekim fosfatnim stijenama (oko 100 mg kg^{-1}).[56] U atmosferu male količine olova mogu biti unesene vulkanskom aktivnošću što ima lokalno značenje.

Tijekom trošenja polako oksidira i ima sklonost tvorbe karbonata i ugrađivanja u minerale glina, Fe-okside i Mn-okside te organsku tvar. Zato prirodni sadržaj olova u tlu i sedimentima ovisi o porijeklu ishodišnih stijena koje se troše.[8]

U površinskom sedimentu otvorenog Jadrana maseni udjeli olova su u rasponu od 5 do 51 mg kg^{-1} [57], dok u površinskom sedimentu obalnog područja Jadranskog mora variraju od 10 (Stončica, otok Vis) do 300 mg kg^{-1} suhog sedimenta (Luka Gruž, Dubrovnik).[58,59]

U površinskom sloju sedimenta međutim, zbog bioturbacije i fizičkog miješanja sedimenta uslijed kočarenja, djelovanja valova i struja, kao i remobilizacije uslijed raspadanja organske tvari, udio olova može biti smanjen. Ti procesi dovode do promijene udjela olova, pa oni nisu odraz uvjeta u kojima je taložen sediment.[60-62]

U dubokomorskim sedimentima maseni udjeli olova se kreću od 13 do 17 mg kg^{-1} za mulj, 47 do 61 mg kg^{-1}za gline i 740 do 1250 mg kg^{-1} za manganske module.[44] Maseni udjeli olova u sedimentima obalnog područja Jadranskog mora variraju od 14 (Limski kanal) do 164 mg kg^{-1} (izljev industrijske otpadne vode, Ražine-Šibenik).[49-51] Koncentracija olova ovisi o veličini zrna sedimenta, pa sitnozrnate čestice sedimenta predstavljaju odlagalište za zagađivače, zbog

svog velikog adsorpcijskog kapaciteta. Olovo u sedimentu je uglavnom vezano i za organsku tvar. Prisutno olovo u sedimentu se može koristiti za povijesnu rekonstrukciju i datiranje.[59,63]

U vodenom stupcu olovo dijelom ostaje otopljeno, dio asimiliraju planktonski organizmi, a dio se veže za česticnu tvar koja se taložila na morskom dnu. To je dovelo do značajnog zagađenja olovom površinskih sedimenata cijelog Mediterana, a koncentracije su manje idući od obalne zone.[64]

Maseni udjeli u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg kg^{-1} sa srednjom vrijednošću oko 14 mg kg^{-1}. Organska tla sadržavaju oko tri puta veću količinu od prosječne srednje vrijednosti. Udjeli veći od 100 mg kg^{-1} smatraju se anomalnima i upućuju na moguće onečišćenje.

Primorska Hrvatska je najviše opterećena koncentracijom olova u tlu (uglavnom između 46 i 60 mg kg^{-1}). Medijan za čitavu regiju iznosi 48,7 mg kg^{-1}, što je iznimno visoko. Najveće koncentracije u uzorcima tla izmjerene su u podvelebitskom području koje se proteže uz morsku obalu te se dalje na istoku nastavlja u obliku vrlo široke zone u dalmatinskom zaleđu istočno od Obrovca prema Kninu i dalje na jugoistok. Velika koncentracija olova u tlu primjetna je i na srednjodalmatinskim otocima Braču i Hvaru.[42]

Izmjerene koncentracije olova u priobalnim sedimentima Hrvatske kreću se od 2,1 mg kg^{-1} do 2307 mg kg^{-1}. Razdioba koncentracija značajno odstupa od normalne s jasno vidljivim antropogenim doprinosom. Najučestalije koncentracije javljaju se u rasponu od 7 do 25 mg kg^{-1}.[8]

Antropogeno olovo porijeklom s odlagališta otpada uglavnom dolazi u različitim mineralnim oblicima (npr. PbS, PbO, $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$), dok sintetski alkil-olovni dodaci porijeklom iz automobilskih ispusta, koji su značajan izvor atmosferskog zagađenja, dolaze u obliku halidnih soli (npr. PbBr, PbBrCl, Pb(OH)Br). Emitirane čestice ne ostaju dugo stabilne i vrlo brzo prelaze u okside, karbonate i sulfate.[8] Svjetska proizvodnja olova iznosi $5 \cdot 10^6$ t/god.

Ima široku tehničku primjenu. Reciklira se iz starog olova. Ljudi već dugo vremena koriste olovo zbog lakoće njegovog taljenja i čišćenja. Iako postoji trend smanjivanja koncentracije olova u okolišu prvenstveno zbog zamjene olovnih goriva s bezolovnim, drugi izvori olova kao što su izgaranje benzina, ugljena, drva i drugih organskih materijala, uključujući i gradski otpad, rudarenje, rad talionica i industrijska aktivnost mogu dati značajan doprinos povećanoj koncentraciji olova u okolišu. Česti izvor zagađenja olovom su tvornice koje u svom procesu proizvodnje koriste olovo ili olovne spojeve.

Osim toga, raspršenje u okoliš je i preko muljeva iz pročistača (kolektora) te uporabom pigmenata, kemikalija, stabilizatora u plastici, akumulatora, baterija, sačme i olovnog stakla.

Moguće je i raspršenje i preko umjetnih gnojiva (fosfati).[42] Zbog upotrebe olovnih cijevi u vodovodnim instalacijama kućanstva, olovo je vrlo često zagađivalo u svim gradskim otpadnim vodama. Olovo može biti doneseno u morski okoliš i trošenjem stijena kao i s nekim drugim metalima.[8]

Olovo je neesencijalan element i jako je toksičan za ljude, naročito za djecu. Ljudsko izlaganje olovu može biti kroz različite putove, kao što su inhalacija ili konzumacija zagađene vode i hrane i različito je za odrasle i djecu zbog drugačijih tipičnih dnevnih aktivnosti i ponašanja.[65] Olovo može oštetiti mnoge dijelove tijela uzrokujući neurološke probleme, visoki krvni tlak i oštećenje bubrega. Čak i kod jako niskih koncentracija olovo može štetiti razvoju mozga kod djece. Uzročnik je nižih IQ rezultata, problema u ponašanju i poteškoća u koncentraciji u školske djece.[8] Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), na svjetskoj razini 0,4% smrtnosti (0,2 milijuna) i 0,9% invalidnosti (12,9 milijuna) je prouzrokovano izloženosti olovu.[66]

Tijekom posljednjih 2-3 desetljeća nekoliko različitih organizacija poduzelo je korake da se smanji otpuštanje olova u okoliš s posebnim osvrtom na atmosferu i vodene sustave. Zbog velike i različite upotrebe, olovo je prisutno u zraku, prašini, tlu i vodi, i u prošlosti, gradske i industrijske aktivnosti unosile su velike količine olova u morski okoliš, uzrokujući značajne poremećaje čak i u otvorenim oceanima. Atmosfera je glavni put da olovni onečišćivači uđu u vodeni okoliš, i to ne samo u zatvorene bazene. Od sredine 60-tih godina većina antropogenog unosa olova u atmosferu potječe iz olovnih benzina, a i različita istraživanja su potvrdila da su zagađenja morskih voda olovom većim dijelom porijeklom iz olovnih benzina. Proces smanjenja dodavanja olova u benzine, nakon čega je slijedila i potpuna zabrana upotrebe olovnih benzina u industrijaliziranim zemljama, koje je počelo u 70-tim godinama, dovelo je do snažnog smanjenja zagađenja okoliša olovom diljem svijeta. Što se tiče morskih okoliša, zabrana upotrebe olovnih benzina vodi do smanjenja koncentracije olova u školjkama, koraljima i algama. U Mediteranu, do smanjenja zagađenja olovom je došlo od sredine 90-tih godina.[66]

2.1.1.6. CINK

Cink pripada 12. (IIB.) grupi elemenata. Ima atomski broj 30, atomsku masu 65, gustoću 7,14 g cm^{-3}, jedno glavno oksidacijsko stanje (+2) i pet stabilnih izotopa ^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{67}Zn, ^{68}Zn i ^{70}Zn. U svim svojim spojevima cink ima stupanj oksidacije +2.

Elementarni cink je srebrno sive metalne boje. Ima visoku elektronegativnu vrijednost i lako stvara veze s nemetalima kovalentnog karaktera.[43]

1374. god. cink je otkriven u Indiji, kao novi metal, tada osmi po redu. Cink je kao i svi metali, prirodna komponenta zemljine prašine i važan dio našeg okoliša. Cink je prisutan ne samo u stijenama i tlu, već i u zraku, vodi i biosferi-biljkama, životinjama i ljudima. Prirodni fenomeni kao što su vulkanske erupcije, šumski požari, pješčane oluje i morska maglica doprinose sadržaju cinka u prirodi. Procjenjuje se da je prirodna emisija cinka oko 5,9 milijuna tona svake godine, dok je procijenjena antropogena emisija cinka u atmosferu, kao rezultat ljudske aktivnosti (proizvodnja metala, odlaganje (zbrinjavanje) otpada, izgaranje fosilnih goriva, itd.), u količini od 57,000 tona po godini.[67]

Srednji sadržaj u magmatskim stijenama iznosi 70 mg kg^{-1}, a srednji sadržaj u šejlovima je 100 mg kg^{-1}, pješčenjacima 40 mg kg^{-1} i karbonatima 21 mg kg^{-1}. Koncentracija u tlu kreće se od 1 do 900 mg kg^{-1} (češće od 1 do 300 mg kg^{-1}) sa srednjom vrijednošću od 90 mg kg^{-1}. Koncentracija cinka u primorskoj regiji Hrvatske kreće se u rasponu od 23 do 341 mg kg^{-1} uz medijan 108 mg kg^{-1}, što je veće od vrijednosti medijana za čitavu Hrvatsku (88 mg kg^{-1}) i dvostruko veće od vrijednosti medijana za europska tla (52 mg kg^{-1}). Povećane vrijednosti svojstvene su za podvelebitsko primorje te čitavu srednju i južnu Dalmaciju, pogotovo zaleđe, ali rijetko prelaze koncentracije od 200 mg kg^{-1}. Anomalne koncentracije zamijećene su samo na jednoj lokaciji na zapadnim rubovima Svilaje (341 mg kg^{-1}) i posljedica su antropogenog onečišćenja, odnosno prisutne industrije uz obalu i odlaganja iz atmosfere zbog velikih količina oborina.[42]

Izmjerene koncentracije cinka u priobalnim sedimentima Hrvatske kreću se od 3,9 mg kg^{-1} do 16800 mg kg^{-1}. Razdioba koncentracija značajno odstupa od normalne s jasno vidljivim antropogenim doprinosom. Srednja vrijednost za ukupan broj sedimenata iznosi 234,0 mg kg^{-1}. Općenito, izrazito povećane koncentracije nalazimo u marinama u zoni servisa. Najučestalije koncentracije javljaju se u rasponu od 5,0 do 50,0 mg kg^{-1}. Prosječna koncentracija cinka u morskoj vodi je 0,6 – 5 ppb.[8]

U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednostima. Cink i bakar se najčešće vežu na sitnozrnate materijale, te su u sedimentu dobar indikator antropogenog utjecaja.

Poznato je više od 80 minerala cinka, a najčešći su *sfalerit* (α-ZnS do 67% Zn) i *vurtzit* (β-ZnS do 67% Zn), *cinkit* [(Zn,Mn)O – do 80% Zn], *gahnit* ($ZnAl_2O_4$ do 36% Zn) i *smithsonit* ($ZnCO_3$ do 52% Zn).[42]

Uglavnom se pojavljuje kao sulfid (ZnS), a poznato je i da se zamjenjuje s Mg^{2+} u silikatima. Njegovi sulfidi su netopljivi, ali lako elektroliziraju. Sulfidne rude trošenjem tvore lako topljive sulfate, teško topljive karbonate i fosfate, kao i hidratizirane silikate. Kemijsko ponašanje cinka je najsličnije kadmiju. U procesima trošenja nastaje mobilni ion Zn^{2+}, osobito u kiselim, oksidativnim uvjetima. Vrlo se lako apsorbira u mineralnim i organskim tvarima. Topljivost cinka ovisi o temperaturi i pH vode. Kada je pH približno neutralan, cink je netopljiv u vodi. Topljivost se povećava sa porastom kiselosti. Iznad pH 11, topljivost također raste. Cink se otapa u vodi kao $ZnOH^+(aq)$ ili $Zn^{2+}(aq)$. Cink je relativno pokretan pri manjim pH vrijednostima (pH<4,5).[42]

Dobar je vodič električne struje. Na zraku je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Zbog te stabilnosti cink se upotrebljava za pocinčavanje željeza. Ta se činjenica iskorištava za tzv. katodnu zaštitu željeza. Tu se radi o velikim željeznim predmetima koji su izloženi djelovanju atmosferilija (naftovodi, plinovodi, rezervoari na otvorenom i sl.)

Drugo važno područje primjene cinka čine legure (mjed). Cink se upotrebljava kao anodni materijal pri izradi galvanskih članaka (baterije).[43]

Cinkovi spojevi se primjenjuju u različite svrhe. Cinkov klorid se primjenjuje za proizvodnju pergamenata, a cinkov oksid je sastojak melema, boja i katalizatora.[68]

Glineni karbonati jako apsorbiraju cink. Najveći postotak ukupne količine cinka u zagađenim tlima ili sedimentima je povezan s prisustvom željeznih i manganovih oksida. Budući da su cinkovi spojevi jako topljivi, kiša odstranjuje cink iz tla. Antropogeni unos cinka vezan je uglavnom za industriju obojenih metala, galvanizaciju, proizvodnju baterija i legura (od kojih je mesing najpoznatija), izgaranje ugljena i otpada te uz poljoprivrednu djelatnost. Raspršuje se u okoliš kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije, otpadne vode, topionice, i dr.[8]

Svjetska proizvodnja cinka je $6 \cdot 10^6$ t/god.

Uloga cinka u živim organizmima je vrlo opsežna i značajna, posebice u metabolizmu proteina. Cink je esencijalni element uključen u više od 200 enzimskih sustava. U nekima je

stabilizator molekulske strukture, a u drugima je izravno uključen. O cinku je ovisno niz osnovnih funkcija organizma: rast, cijeljenje rana, dioba i diferencijacija stanica, spolno sazrijevanje, funkcije limfocita i prilagodba na tamu. Cink sudjeluje u regulaciji ekspresije gena, metabolizmu vitamina (retinol, piridoksin, folna kiselina), i osjetilnim funkcijama okusa i mirisa. Manjak cinka može uzrokovati poremećaj rasta, alopeciju, dermatitis, dijareju, imunološku kljenut, psihičke poremećaje, atrofiju gonade, urođene malformacije.[8]

2.1.2. Uloga organske tvari u sedimentu

Organska tvar je sastavna komponenta sedimenta vrlo varijabilnog sadržaja koji, pored ostalog, ovisi o mjestu taloženja sedimenta, podrijetlu suspendirane tvari, granulometrijskom i mineraloškom sastavu sedimenta i suspendirane tvari. Ovisno o porijeklu, može biti autohtona (plankton i bentos) i alohtona (donos s kopna). Može utjecati na prozirnost i kvalitetu vode, kružni tok nutrienata i biološku zajednicu. Na primjer, ako organska tvar zaostane u suspenziji duže nego po veličini slična anorganska komponenta, ona može imati značajan utjecaj na smanjenje prodiranja svijetlosti u vodeni stupac, a time i na primarnu produkciju.[69]

Područja bogata organskom tvari su uglavnom kontinentalni rubovi, dok su riječna ušća mjesta akumulacije terestičkog organskog materijala. Povećana produktivnost u površinskim vodama predstavlja primarni faktor koji kontrolira obogaćenje organskom tvari na dnu,[70,71] a urbane otpadne vode mogu lokalno predstavljati značajan izvor organske tvari.

Organska tvar može postojati u obliku zasebnih čestica ili može biti vezana s anorganskim česticama na različite načine, uključujući površinski film na mineralima.[37,72] Više od 90% organske tvari sačuvane u morskom sedimentu je vezano na površinu minerala.[73,74] Veličina zrna, mineralogija i sortiranje utječu na koncentraciju i raspored organske tvari u morskom sedimentu,[75-77] jer se zbog male specifične težine povećani udio organske tvari javlja u sitnozrnatijem sedimentu. Organska tvar ima fizičko-kemijski afinitet za minerale glina.[78]

Stupanj očuvanja organske tvari u sedimentu ovisi o kemijskom sastavu organske tvari, njenom donosu u sediment, dubini vode, kemijskim svojstvima okolne vode i sedimentacijskog okoliša. Brojne su studije ustanovile da je brzina sedimentacije (brzina nakupljanja sedimenata) ključni parametar za sačuvanje organske tvari, te da se više organske tvari sačuva ako je i brzina sedimentacije veća.[79,80] Prema Hartnett i suradnicima[81] taj odnos između djelotvornosti zakopavanja i brzine sedimentacije može biti značajan i ovisi o vremenu kojem je organska tvar izložena djelovanju porne vode koja sadrži kisik. Odnos raspadanja i očuvanja organske tvari u morskom okolišu uobičajeno se povezuje sa

dostupnošću kisika i razgradnjom koja je veća u aerobnim nego u anaerobnim uvjetima.[81,82] Međutim, nekoliko laboratorijskih eksperimenata je ukazalo da se svježa organska tvar razgrađuje u sličnim postocima u aerobnim i anaerobnim uvjetima.[83,84] Također je utvrđeno kada je brzina sedimentacije veća od 0,1 cm/god da je sačuvanje organske tvari jednako za aerobne i anaerobne uvjete.[79] Ako je sedimentacija sporija, razlike u sačuvanju su značajnije, a ima i više vremena za njenu razgradnju.

Sadržaj i sastav organske tvari u morskom sedimentu rezultat su kompleksnog niza biotičkih i abiotičkih faktora, kao što su proizvodnja in situ, horizontalno kretanje zraka, alohtoni ulaz, brzina njenog iskorištenja i razgradnje, interakcija sa mineralnim česticama i dostupnost kisika. Morski sedimenti mogu integrirati sadašnje i prošle ulaze organske tvari iz gornjih vodenih stupaca i obližnjih sustava. Količina i biokemijski sastav organske tvari u sedimentu (u smislu proteina, ugljikohidrata i lipida) mogu se koristiti kao pokazatelji prehrambenog stanja morskog obalnog sustava.

Sastav organske tvari čine različiti organski spojevi u čijem sastavu su pored ugljika i vodika uglavnom kisik, dušik, fosfor i sumpor. U morskom okolišu ti spojevi su važni elektron donori koji sudjeluju u različitim redoks reakcijama.

Promjene nastale oksidacijom organske tvari direktno utječu na raspodjelu antropogenih elemenata u vodenom stupcu i sedimentu. Naime, koncentracije otopljenih antropogenih elemenata u aerobnoj morskoj vodi i pornoj vodi se smanjuju, dok raste koncentracija tih elemenata u reduciranom obliku u suspendiranoj tvari i na površini sedimenta.[86-89] Reducirani oblici antropogenih elemenata adsorbirani na česticama suspendirane tvari ili sedimenta mogu biti vraćeni u vodeni stupac aerobičnim procesima. Reducirani oblici su uglavnom sulfidi, jer su njihove konstante produkta topljivosti znatno manje od konstanti produkta topljivost za druge vrste taloga antropogenih elemenata.[90]

U aerobnom sloju sedimenta (uglavnom površinski sloj) i suspendiranoj tvari koja se nalazi u aerobnim uvjetima raste koncentracija oksidiranih oblika antropogenih elemenata, odnosno dolazi do prijelaza otopljenih formi antropogenih elemenata iz sedimenta u morsku vodu.[91]

Većina organskih spojeva koji su prisutni u moru imaju mali negativni naboj pri pH vrijednosti morske vode. Kako ioni antropogenih elemenata imaju pozitivan naboj, dolazi do elektrostatskog privlačenja s česticama organske tvari. Može doći do adsorbcije antropogenih elemenata na površinu čestica organske tvari ili pak mogu nastati kompleksni spojevi. Organska tvar u ovom procesu je elektrodonor, a antropogeni elementi kao prijelazni elementi sa slobodnim orbitalama su elektron akceptori.[20] Kompleksi nastaju kako s prirodnom

organskom tvari, koja nastaje razgradnjom biološkog materijala, tako i s organskom tvari antropogenog podrijetla unesenoj u more industrijskim ili drugim otpadom.[92] Naravno, stvaranje takvih kompleksa smanjuje koncentraciju slobodnih iona antropogenih elemenata u morskoj vodi.[93]

2.1.3. Karbonati

Najznačajniji karbonatni minerali su *kalcit*, *aragonit* (oba su kalcijevi karbonati), *dolomit* (mješavina magnezijeva i kalcijeva karbonata) i *siderit* (željezo(III)-karbonat). Najznačajnije stijene građene od karbonata su vapnenac i dolomit. Karbonati se najčešće talože u morima, a značajan dio je građen od ostataka ljuštura morskih organizama. Nastaju i procesima isparavanja. Otapanje karbonatnih stijena stvara špilje, stalaktite i stalagmite. Veći dio istočnog Jadrana građen je od karbonatnih stijena koje su okršene.

Optimalni uvjeti za postanak vapnenaca su plitka mora s visokom temperaturom vode, malim donosom terigenog materijala i povoljnim ekološkim uvjetima za život organizama koji svoje skelete i ljušture izgrađuju od karbonatnih minerala. U dubljem je moru produkcija karbonata mnogo slabija jer izravno ovisi o stupnju zasićenosti vode kalcij-hidrogenkarbonatom, koja se porastom dubine smanjuje. Plitka i topla mora su prezasićena kalcij-hidrogenkarbonatom, te je moguće izlučivanje kalcij-karbonata koji je u tim uvjetima stabilan.

Hoće li se iz neke otopine koja sadrži otopljeni kalcij-hidrogenkarbonat izlučiti kalcit ili aragonit, prije svega ovisi o molarnom odnosu Mg/Ca u toj otopini. Ako je molarni odnos Mg/Ca > 1, što je slučaj za morsku vodu (svjetska mora Mg/Ca = 5,26) taloži se aragonit ako je prekoračena njegova konstanta produkta topljivosti, koja je uvijek viša od one za kalcit. To znači da se u toplim i plitkim morima izlučuje aragonit, a u hladnom i dubokom moru gdje su temperature niže kalcit i niskomagnezijski kalcit. Osim odnosa Mg/Ca na izlučivanje aragonita i kalcita bitnu ulogu imaju i neki kationi i anioni koje sadrži morska voda a oni pospješuju ili sprječavaju izlučivanje jednog ili drugog minerala. Izlučivanje kalcita mogu spriječiti ioni Mg, Cu, Zn, Ni i Mn.[94] Relativne vrijednosti konstanti K_{kal} i K_{arag} primjerice, upućuju da bi aragonit uvijek trebao biti metastabilan u odnosu na kalcit. Poznato je, međutim, da se oba minerala sreću u marinskim sedimentima i da je aragonit osobito zastupljen u tropskim vodama. Donekle je to objašnjivo činjenicom da Mg^{2+} najradije ulazi u kalcitnu rešetku povećavajući mu time topljivost. Aragonit slabo prihvaća magnezijeve ione i stoga je neznatno nestabilniji od «nečistog» kalcita.

Svi karbonati su taloženi iz morske vode biokemijskom nukleacijom, i aragonit zbog slabe stabilnosti ovisi o specifičnostima oceanskog života.[94]

2.1.4. Sedimenti

Sedimentom nazivamo slobodne, ne združene čvrste čestice materijala koje potječu od razaranja površinskih dijelova Zemlje, tj. trošenjem i erozijom drugih starih stijena, kemijskom ili mehaničkom aktivnošću. Prenesene vodom ili vjetrom, talože se djelovanjem sile teže u vodi, jezerima, morima i rijekama ali i kemijskim taloženjem (izluživanjem) čestica iz otopina, uključujući izluživanje produkata životne djelatnosti organizama u vodu.[95]

Morski sediment čine različite anorganske i organske tvari. To su tvari terigenog podrijetla (zrna kvarca, feldspata, karbonata, glina, oksi-hidroksida, sulfata i sl.) i biogenog podrijetla (ostatci karbonatnih, silikatnih i fosfatnih ljušturica organizama).[96]

Procesi postanka terigenih sedimenata i sedimentnih stijena, odnosno litogeneza, obuhvaćaju:[94]

a) trošenje magmatskih, metamorfnih i starijih sedimentnih stijena;

b) prijenos ili transport materijala u krutom ili otopljenom stanju;

c) taloženje ili sedimentaciju transportiranih čestica;

d) dijagenezu - promjene koje se događaju u sedimentu od njegovog taloženja pa do početka metamorfizma. Najznačajniji proces u dijagenezi je litifikacija, tj. proces kojim od nevezanih čestica nastaje čvrsta stijena.

Trošenje je proces razgradnje stijena na Zemljinoj površini ili plitko pod površinom zbog erozije, djelovanja atmosfere, vode, leda, klimatskih i temperaturnih promjena, insolacije i životne djelatnosti organizama. Erozija je proces razaranja i odnošenja površinskih dijelova Zemljine površine djelovanjem vode, leda i vjetra, a mjestimice i gravitacijskim spuštanjem velikih masa stijenskog krša niza strme planinske padine. Pri trošenju se bitno mijenja mineralni sastav stijene jer dio primarnih minerala zbog slabe otpornosti na trošenje nestaje, izlužuje se ili se pretvara u nove autigene minerale (minerali koji kristaliziraju iz vodene otopine) koji su stabilni u uvjetima trošenja. Razlikuju se tri načina trošenja: fizikalno, kemijsko i biološko. Fizikalno trošenje je u pravilu samo usitnjavanje bez tvorbe novih autigenih minerala. Usitnjavanjem se povećava reakcijska površina stijene i time pospješuje brzina i intenzitet kemijskog trošenja. Kemijsko trošenje se zbiva na površini Zemlje ili plitko pod njenom površinom i pod vodom, te ovisi o klimi, toplini i vlazi. Kemijsko trošenje se

zbiva pod djelovanjem karbonatne kiseline i vode, ovisno o njezinoj temperaturi, kemizmu i pH (koncentraciji), te otopljenom kisiku. Katkad, važnu ulogu pri kemijskom trošenju mogu imati organske kiseline i drugi proizvodi životne djelatnosti organizama. Atmosfera je, posebno u industrijskim gradovima, znatno zasićena sumporovim dioksidom i ugljikovim dioksidom te drugim agresivnim plinovima, pa je proces kemijskog trošenja danas znatno ubrzan. Povisi li se tlak ugljik-dioksida u atmosferi, povisit će se i njegova topljivost u vodi, i takva je voda kemijski vrlo agresivna prema mnogim mineralima. Oksidacija je vrlo važan činitelj kemijskog trošenja stijena. Oksidacijskim procesima mijenjaju se primarna boja, poroznost, volumen i mineralni sastav stijene. Biološko trošenje se zbiva pod utjecajem organskih procesa koji uključuju biološko otapanje stijena, uglavnom zbog velike aktivnosti bakterija i huminskih kiselina, koje potječu od truljenja organske tvari, kao i fizikalno razaranje stijena uzrokovano rastom korijena drveća.

Postojanost minerala prema trošenju, u kori trošenja, uvjetovana je njihovim kemizmom i uvjetima postanka. Procesi trošenja i transporta utječu na svojstva sedimenta. Za vrijeme transporta sediment se može promijeniti, oblikom i veličinom. Oštro kamenje se može zaobliti, na primjer, šljunak i pijesak u moru ili rijeci djelovanjem valova. Prilikom transporta dolazi do sortiranja sedimenta te se zrna sedimenta odvajaju prema veličini ili težini.

S obzirom na prevladavajući tip fizikalnih, kemijskih, biokemijskih i geoloških procesa, sedimenti i sedimentne stijene dijele se u dvije osnovne skupine:

1. Egzogeni ili klastični sedimenti i sedimentne stijene, koji se dijele na: kataklastične, vulkanoklastične i rezidualne, te na isprane, krupne i sitne rezidualne sedimente i sedimentne stijene.
2. Endogeni ili kemijski i biokemijski sedimenti i sedimentne stijene koje obuhvaćaju: organogene rezidue, neevaporitne i evaporitne precipitate.[94]

2.1.4.1. Podjela klastičnih sedimenata na osnovi veličine zrna

Za kvalitativno označavanje veličine zrna klastičnih sedimenata u sedimentologiji se upotrebljavaju različite klasifikacije ili ljestvice ovisno o dimenziji zrna koje se primjenjuju u različitim zemljama ili strukama, a i tipovi sedimenta se baziraju na udjelu različitih veličina zrna. Najširu primjenu imaju Wentworthova (Tablica 1) i Atterbergova ljestvica.

Wentworthova se ljestvica primjenjuje u sedimentologiji i petrologiji, a Atterbergova u geotehnici, građevinarstvu, hidrogeologiji i inženjerskoj geologiji. Atterbergova je ljestvica (1905) geometrijska, decimalna i ciklična, dok je Wentworthova ljestvica (1922) geometrijska

i logaritamska na bazi broja dva. Zbog logaritamske podjele Wentworthova je ljestvica praktičnija za detaljno grafičko prikazivanje, jer kod decimalne ljestvice nije moguće napraviti pogodno mjerilo da bi se mogle prikazati sve veličine zrna, od dimenzija glina pa do dimenzija šljunka i blokova.

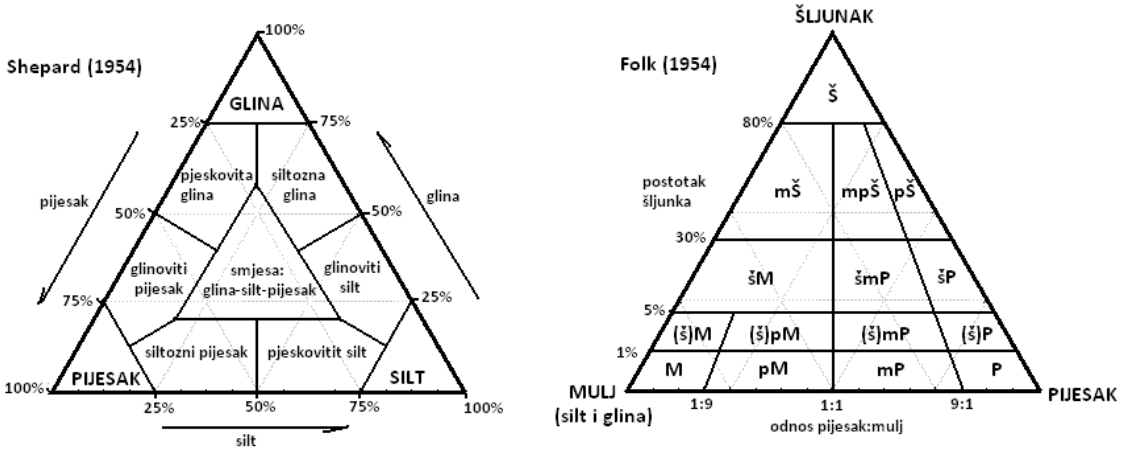
Tablica 1. Klasifikacija i nomenklatura klastičnih sedimenata na osnovi veličine zrna prema Wentworthu (1922)[94]

WENTHWORTHOVA PODJELA

MILIMETRI	MIKRONI	PHI (Φ)	ENGLESKI NAZIVI	HRVATSKI NAZIVI		
4096		-12				
1024		-10	BOULDER	BLOKOVI		
256		-8	COBBLE	OBLUCI		
64		-6	PEBBLE	KRUPNI ŠLJUNAK		
16		-4				
4		-2				
3,38		-1,75				
2,83		-1,5		SITNI ŠLJUNAK		
2,38		-1,25	GRANULE			ŠLJUNAK
2		-1	VERY COARSE SAND	VRLO KRUPNI		
1,68		-0,75				
1,14		-0,5				
1,19		-0,25				
1		0				
0,84		0,25	COARSE SAND	KRUPNI		
0,71		0,5				
0,59		0,75				
0,50	500	1				
0,42	420	1,25	MEDIUM SAND	SREDNJI		
0,35	350	1,5				
0,3	300	1,75				
0,25	250	2				
0,21	210	2,25				
0,177	177	2,5	FINE SAND	SITNI		
0,149	149	2,75				
0,125	125	3				
0,105	105	3,25				
0,088	88	3,5	VERY FINE SAND	VRLO SITNI		
0,074	74	3,75				
0,0625	63	4				PIJESAK
0,053	53	4,25	COARSE SILT	KRUPNI		
0,044	44	4,5				
0,037	37	4,75				
0,031	31	5	MEDIUM SILT	SREDNJI		
0,0156	15,6	6	FINE SILT	SITNI		
0,0078	7,8	7	VERY FINE SILT	VRLO SITNI	SILT	MULJ
0,0039	3,9	8				
0,002	2	9	COARSE CLAY	KRUPNI		
0,00098	0,98	10	MEDIUM CLAY	SREDNJI		
0,00049	0,49	11	FINE CLAY	SITNI		
0,00024	0,24	12	VERY FINE CLAY	VRLO SITNI	GLINA	
0,00012	0,12	13	COLLOID		KOLOIDI	
0,00006	0,06	14				
					OTOPLJENO	

U prirodi iznimno rijetko nalazimo sedimente sastavljene od čestica samo jednog tipa, npr. od silta ili pijeska. Češće neki sediment sadrži različite omjere gline, silta, pijeska i šljunka. Osim definiranja veličine zrna nužno je upotrijebiti i odgovarajuću nomenklaturu temeljenu na međusobnim kvantitativnim odnosima udjela gline, silta, pijeska i šljunka. U literaturi postoji

veliki broj takvih klasifikacija i nomenklatura, ali se najčešće primjenjuju klasifikacije prema Shepardu[97] i Folku[98] (Slika 1).



Slika 1. Shepardova[97] i Folkova[98] klasifikacija klastičnih sedimenata na osnovu međusobnog udjela pojedinih kategorija zrna (prema Folku: M - mulj, pM - pjeskoviti mulj, (š)M - neznatno šljunkoviti mulj, (š)pM - neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj, šM - šljunkoviti mulj, P - pijesak, mP - muljeviti pijesak, (š)mP - neznatno šljunkovito muljeviti pijesak, šmP - šljunkovito muljeviti pijesak, šP - šljunkoviti pijesak, Š - šljunak, mŠ - muljeviti šljunak, mpŠ - muljevito pjeskoviti šljunak, pŠ - pjeskoviti šljunak)

2.1.5. Značaj granulometrijskog sastava sedimenta za proces akumulacije antropogenih elemenata

Granulometrijski sastav sedimenta je čimbenik koji utječe na akumuliranje antropogenih elemenata u sedimentu. Antropogeni elementi akumuliraju se prvenstveno sa sitnozrnatim česticama sedimenta (<20 μm).[99,100] Sitnozrnate čestice sedimenta imaju veću specifičnu površinu, pa je potencijalni adsorpcijski kapacitet za antropogene elemente veći nego što je to za krupnozrnate čestice.

Granulometrijski sastav površinskog sedimenta podložan je promjenama uslijed djelovanja morskih struja i valova. Dolazi do pomicanja gornjih slojeva sedimenta prema vodenom stupcu, naročito sitnozrnatog materijala sedimenta koji ima manju specifičnu masu.[101] Površinski sediment ima veći udio sitnozrnatih frakcija, jer se krupnozrnate frakcije novonastalog sedimenta bolje zadržavaju u sedimentu i manje su podložne resuspendiranju, zbog veće specifične mase.[102]

U obalnom području, zbog manjih dubina, granulometrijski sastav sedimenta može se mijenjati ovisno o vremenu (zimsko razdoblje ima više vremenskih nepogoda koje uzrokuju pomicanje vodenih masa, kao i pomicanje čestica površinskog sedimenta u vodeni stupac), dok sediment na dubljim područjima ima gotovo konstantan granulometrijski sastav.[103]

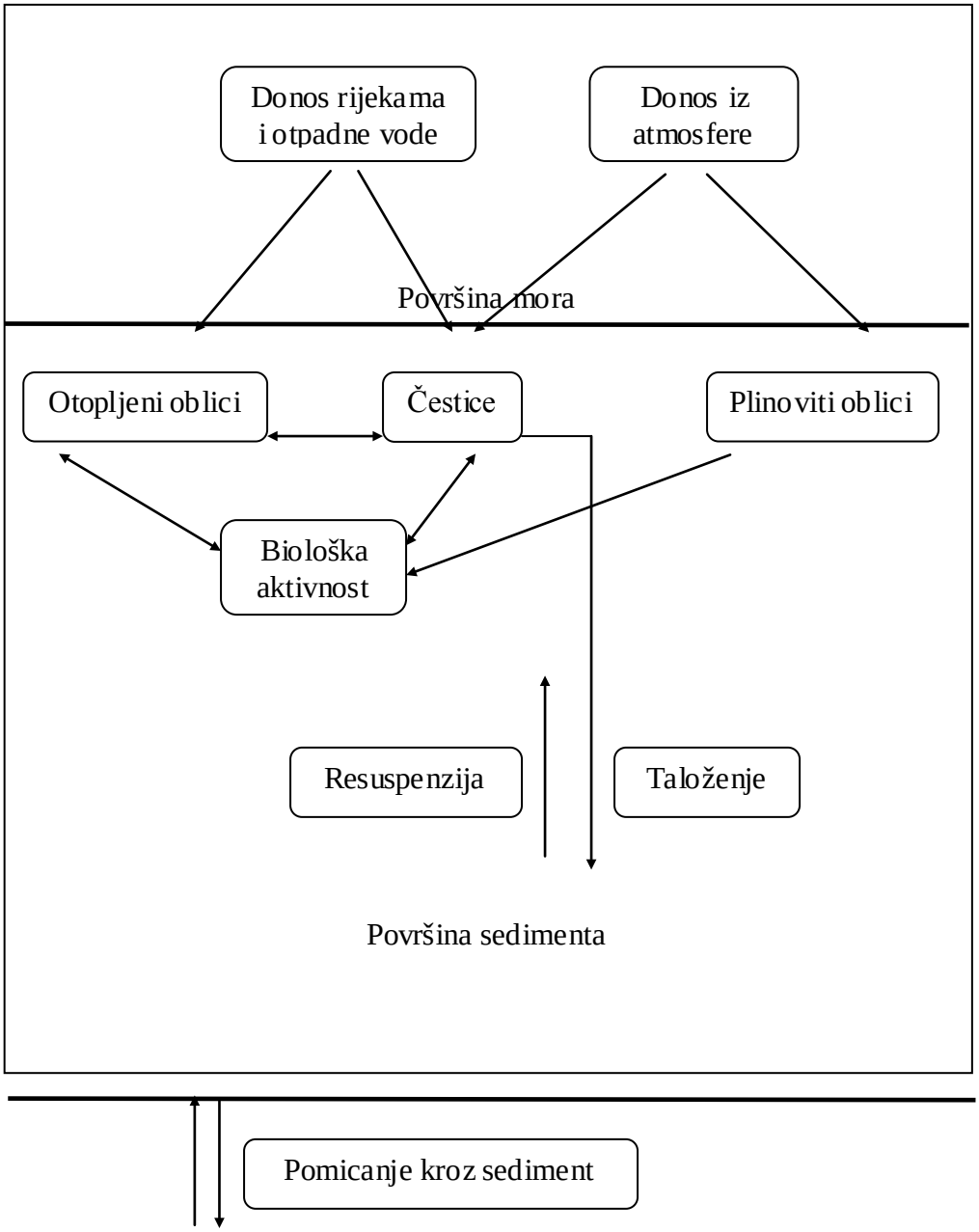
Resuspenzijom sitnijih čestica sedimenta na kojima mogu biti vezani antropogeni elementi, u vodeni stupac, sediment postaje sekundarni izvor zagađenja. Naravno sediment u čijem sastavu dominiraju sitnozrnate frakcije potencijalno je značajniji izvor zagađenja od sedimenta u kojem dominiraju krupnozrnate frakcije.[104-107] Primjenom metode linearne regresije u izračunu ovisnosti između koncentracije antropogenih elemenata u tragovima (ili njihovih masenih udjela) određenih u ukupnom sedimentu i masenog udjela sitnozrnatih frakcija (promjer zrna < 20 μm) u sedimentu, većina je autora dobila značajnu pozitivnu korelaciju.[99,100,108,109] To ukazuje da udio sitnozrnate frakcije u sedimentu određuje ukupnu količinu antropogenih elemenata u tragovima u sedimentu, i u uvjetima kada su antropogeni elementi prisutni u prirodnim koncentracijama. Također ukazuje na zajedničko porijeklo čestica sitnozrnate frakcije i antropogenih elemenata u tragovima (donos suspendiranom tvari).[99,100,110]

Maseni udjeli kroma i olova u frakcijama sedimenta manjim od 20 μm su gotovo četiri puta veći od masenih udjela u frakcijama većim od 300 μm; mjereno u sedimentu Kaštelanskog zaljeva. Povećanje udjela krupnozrnatih frakcija sedimenta smanjuje ukupnu koncentraciju antropogenih elemenata u sedimentu, pa je potrebno odvojiti sitnozrnate frakcije da bi doznali utjecaj antropogenih elemenata na ispitivani sediment. Važno je naglasiti da je udio organske tvari veći u sitnozrnatim frakcijama, pa i to utječe na akumulaciju antropogenih elemenata u sitnozrnatim frakcijama. Krupnozrnate frakcije mogu sadržavati značajniji udio organske tvari, ako je u uzorku sedimenta kojeg analiziramo zaostao poveći dio materijala biogenog podrijetla (npr. ostaci ljušturica morskih organizama).[99,100]

2.2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.2.1. Izvori antropogenih elemenata

Prostorna i vremenska raspodjela antropogenih elemenata u sedimentu rezultat je prirodnih procesa i ljudskih aktivnosti. Antropogeni elementi dospijevaju u more iz atmosfere (kiše, čestice prašine i druge padavine), i s kopna rijekama i raznim otpadnim vodama (Slika 2).[108,111]



Slika 2. Jednostavni prikaz ciklusa i procesa prijenosa antropogenih elemenata u moru (izmijenjen prikaz autora P. Santschi i dr. [112])

Važan izvor antropogenih elemenata u ekosustavu mora je biogeni detritus, jer morski organizmi akumuliraju antropogene elemente u meko tkivo i u unutrašnji ili vanjski skelet.[113-115]

Morski se sediment može obogatiti antropogenim elementima uslijed prometnih aktivnosti, naročito u lukama i marinama.[116,117] U najjednostavnijim slučajevima koncentracija tih elemenata u sedimentu opada s udaljavanjem od izvora zagađenja, zbog transporta čestica suspendirane tvari u manje zagađen sediment.[109]

Rijeke donose značajne količine raznog materijala u more. Sezonske i godišnje promijene u riječnim tokovima utječu na procese transporta i raspodjele antropogenih elemenata u morski sediment.

Unos antropogenih elemenata iz atmosfere teško je odrediti zbog raznolikosti meteoroloških uvjeta.[118] Procjenu atmosferskog doprinosa tih elemenata u Jadransko more napravili su Guieu i suradnici[111] (Tablica 2).

Tablica 2. Procjena mase antropogenih elemenata koje godišnje dospijevaju u Jadransko more, Irsko more i Sjeverno more iz atmosfere[111,118]

Antropogeni elementi	t/godišnje (Jadran)	t/godišnje (Irsko more)	t/godišnje (Sjeverno more)
Fe	6048		15695
Pb	508	16	
Zn	324		4124
Cu	197	26	547

Navedeni atmosferski donos antropogenih elemenata za područje Jadrana znatno je veći od atmosferskog donosa u područje sjeveroistočnog dijela Irskog mora, a manji od donosa u područje Sjevernog mora (Tablica 2). Tako značajan donos iz atmosfere vjerojatno je prisutan u sličnim količinama i u području Kaštelanskog zaljeva.

Udio i raspodjela antropogenih elemenata u ukupnom sedimentu Kaštelanskog zaljeva određuju se počevši od 1977. godine,[39,119-123] a koncentracija teških metala i sadržaj organske tvari u uzorcima sedimenta različitih veličina zrna tek od 1991. godine.[77] Granulometrijski

sastav sedimenta kao i udio karbonata određivan je kod uzoraka uzorkovanih 1994. godine.[124-126]

Dosadašnja istraživanja Kaštelanskog zaljeva su bila uglavnom jednokratna izuzev eksperimentalnog istraživanja u periodu od 2000/01. kada je uzorkovan i površinski dio sedimenta mjesečno.[3,127]

Smanjenje antropogenog utjecaja nakon 2004. godine u sedimentu nije istraživano, ali je u morskom stupcu dovelo do promjena u bakterijskim, fitoplanktonskim i zooplanktonskim zajednicama.[5] Nedostatak opsežnih istraživanja Kaštelanskog zaljeva, a nadasve nedostatak znanstvenog tumačenja dobivenih rezultata je više nego očigledan, a odgovore na navedena pitanja upotpuniti će istraživanja provedena u ovom radu.[128]

2.3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

Kaštelanski zaljev je poluzatvoreni bazen u istočnom djelu Jadrana, u kojem je zbog razvoja industrije u drugoj polovici XX stoljeća došlo do povećanja koncentracija različitih antropogenih elemenata.

Ovalnog je oblika, od otvorenog mora odvojen otokom Čiovom i Splitskim poluotokom, najveća dužina je 14,8 km, najveća širina mu je 6,6 km, a prosječna dubina 23 m. Površina mu je 61 km^2, a ukupni volumen je 1,4 m^3. Najdublji dio se nalazi na ulazu u Kaštelanski zaljev (između rta Marjana i otoka Čiova).

U istočnom području u njega utječe krška rijeka Jadro koja izvire na nadmorskoj visini od 33 m, a dužina joj je 4,6 km. Prosječni godišnji protok iznosi 9,5 $m^3\ s^{-1}$, prosječni minimalni protok 4,0 $m^3 s^{-1}$, a prosječni maksimalni protok čak 66,0 $m^3\ s^{-1}$.[129] Prema rezultatima hidrogeološke studije i topografskih značajki područja određene su granice sliva izvora Jadra i pretpostavlja se da je površina sliva 260-300 km^2.[130]

U zapadnom dijelu se nalazi izvor Pantan i povremeni slani izvor Slanac.[131]

Duž sjeverne obale Čiova nalaze se dvije potopljene estevele kod Arbanije i Slatine koje uglavnom zimi izbacuju slatku vodu, a uz južnu obalu zaljeva postoji niz izvora boćate vode. Cirkulacija morske vode u zaljevu ovisi o lokalnim vjetrovima.[132]

Srednje vrijeme izmjene vode cijelog Kaštelanskog zaljeva iznosi oko mjesec dana. Istočni dio Zaljeva, koji je relativno plitak, ima vrijeme izmjene oko 15 dana. Vrijeme izmjene vode u situaciji s jakim vjetrom može biti znatno kraće i iznosi samo pet dana.[133]

Kaštelanski je zaljev prirodno područje s relativno visokom primarnom proizvodnjom. Tom obilježju pridonosi s jedne strane, plodno Kaštelansko polje, a s druge strane, šume na splitskom poluotoku, sa kojih se oborinama donose hranjive tvari.

Istraživanjem su obuhvaćene tri lokacije i to u istočnom dijelu zaljeva pod utjecajem rijeke Jadro, ispred nekadašnje tvornice Inavinil i u središnjem dijelu Kaštelanskog zaljeva (Slika 3). Postaja *Vranjic* je smještena u blizini ušća rijeke Jadro. To je područje koje je bilo najzagađeniji dio Kaštelanskog zaljeva s obzirom da je najveći dio industrije bio lociran u tom dijelu (cementara, pivovara, Adriacink, itd). Osim industrije tu se nalazi i luka (tzv. Sjeverna luka), sa naftnim terminalom, Vranjičko brodogradilište, a u blizini je i Splitsko brodogradilište. Također, tu su se ispuštale otpadne vode iz domaćinstva i poljoprivrede bez prethodne obrade.

Postaja *Inavinil* smještena je ispred bivše PVC tvornice.[134] Dio pogona za proizvodnju plastičnih dijelova radio je do 2012. godine.

Centralna postaja smještena je u centralnom dijelu Kaštelanskog zaljeva, s najmanjim utjecajem obale.

Navedene lokacije značajno su različite po udaljenosti od obale, dubini i vjerojatnosti prisutnosti antropogenih utjecaja.

Ostale istraživane postaje se nalaze u Bračkom i Splitskom kanalu. Brački kanal je sa sjeverne strane omeđen kopnom, a s juga otokom Bračem. Sa istoka nema prave prirodne granice, a uzima se spojnica koja ide od rta Lašćatna prema Podgori. Sa zapada također nema prave prirodne granice, pa se uzima spojnica koja ide od grada Splita južno na Splitska vrata. U tom području značajna je Splitska luka, a razvijen je i pomorski transport. Splitski kanal se nastavlja na Brački kanal, a nalazi se zapadnije. Sa zapada je omeđen otokom Drvenikom Velim, sa sjevera otokom Čiovom, s juga otokom Šoltom. Najistočnija postaja nalazi se u blizini Omiša i ušća rijeke Cetine. Rijeka Cetina duga je 105 km, na svom putu do mora usjekla je sutjeske i kanjone kroz planine. Ušće Cetine se nalazi u proluvijalnim pješčano-muljevitim materijalima s primjesom šljunka.[135] Površina sliva Cetine iznosi 3860 km^2, opseg sliva je 404 km, a prosječna nadmorska visina je 850 m. Karbonatne stijene čine oko 74% ukupne površine sliva. U fliškim naslagama eocenske starosti oblikovan je donji tok rijeke Cetine i izdubljena je duboka dolina, čija je širina prilagođena susjednim vapnenačkim naslagama. Fliške naslage su građene od lapora i krupnozrnatih, najčešće karbonatnih čestica. Lapori sadrže od 20-80 % karbonatnih i siliciklastičnih (različiti silikati i alumosilikati) minerala. Cetina nosi znatnu količinu suspendiranog materijala, zbog ispiranja većih količina

fliških naslaga duž toka, i taloži ih na ušću. Riječni materijal raspoređuje se duž obale djelovanjem morskih valova i struja južnih smjerova, a samo ušće poprima značajke delte. Međutim, ušće je i pod značajnim antropogenim utjecajem zbog pjeskarenja i izrade obalnih zidova.[136]

Pored mjesta Stobreča smješteno je ušće rijeke Žrnovnice. Rijeka Žrnovnica duga je oko 5,3 km, a ušće je u proluvijalnim pješčano-muljevitim materijalima s primjesom šljunka.[135] Granice sliva izvora rijeke Žrnovnice određene su prema hidrogeološkoj studiji i topografskim značajkama područja, i pretpostavlja se da je površina sliva 50-70 km^2.[130]

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. UZORKOVANJE

Na istraživanom području (Slika 3) sediment je uzorkovan u vremenskom razdoblju od prosinca 2007. do studenog 2008. godine, kako bi se obuhvatila sva četiri godišnja doba. Jezgre sedimenta uzete su upotrebom gravitacijskog korera (Slika 4) na 3 postaje: Centralna, Vranjic i Inavinil (Tablica 3). Uzete su četiri jezgre za svaku postaju, koje su podijeljene na poduzorke debljine 1 centimetar, a obrađeno je prvih 10 centimetara sedimenta. Prva 3 cm površinskog sedimenta uzeto je na svih 9 postaja upotrebom Van Veenovog grabila, (Slika 4) kroz pet uzorkovanja (Slika 3, Tablica 3). Za usporedbu i određivanje prirodnog porijekla metala uzeti su uzorci stijena i tla na kopnu, dva puta godišnje na 8 postaja. Stijene su uzorkovane 17. ožujka 2008. godine na 7 postaja, dok je tlo uzorkovano dva puta (17. ožujka i 14. listopada 2008.) na 6 postaja (Slika 3, Tablica 3).



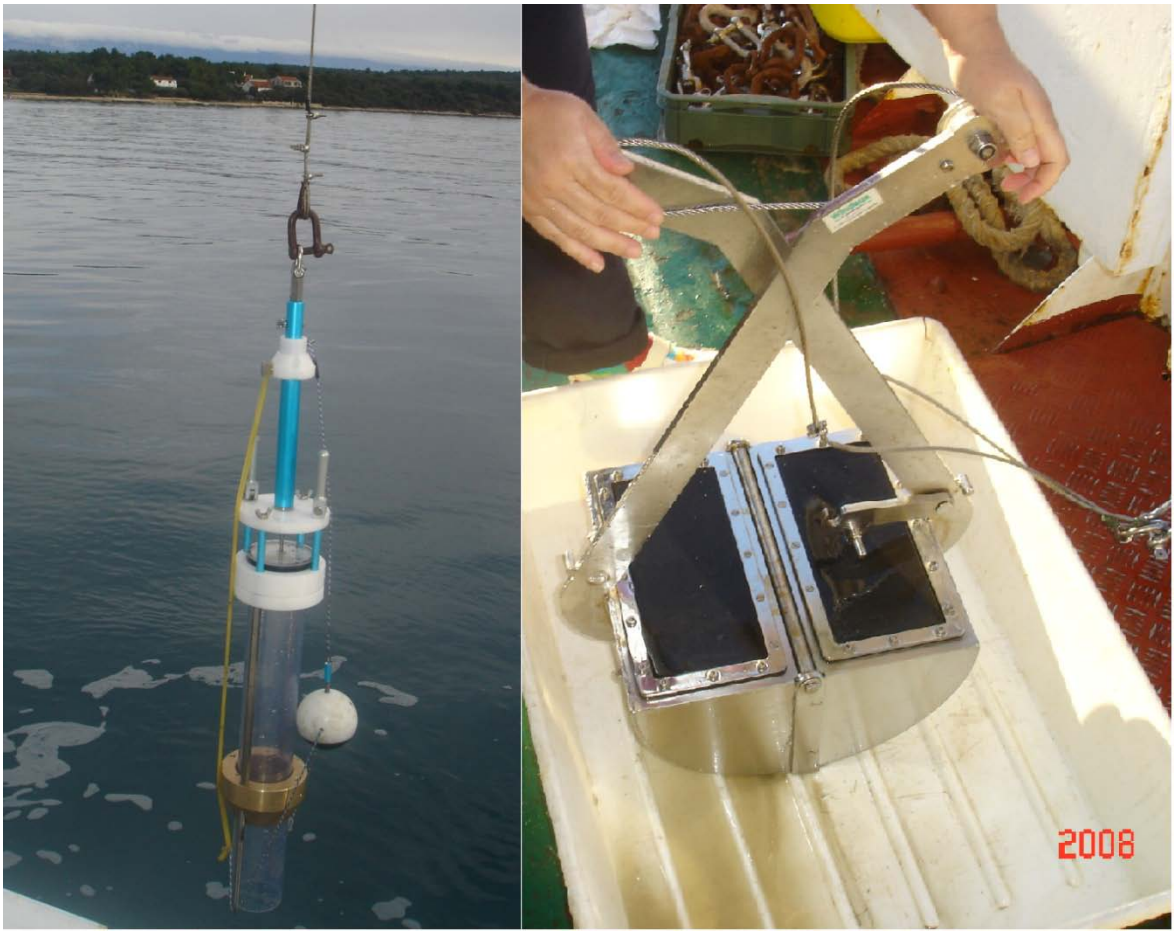
Slika 3. Istraživane postaje u Bračkom i Splitskom kanalu i u Kaštelanskom zaljevu

Tablica 3. Dubina i geografski položaj istraživanih postaja (more)

Postaja	**Dubina (m)**	**φ (N)**	**λ (E)**
A1 (Omiš)	43	43° 25´ 38"	16° 40´ 26"
A2 (Stobreć)	15	43° 29´ 37"	16° 31´ 40"
A3(St. vrata)	52	43° 26´ 14"	16° 23´ 48"
A4 (ispred luke)	38	43° 29´ 53"	16° 26´ 31"
A5 (Mavraštica)	56	43° 28´ 04"	16° 16´ 26"
A6 (Centralna)	38	43° 31´ 11"	16° 22´ 53"
A7 (Vranjic)	18	43° 31´ 57"	16° 27´ 15"
A8 (Inavinil)	30	43° 32´ 11"	16° 24´ 24"
A9 (Arbanija-Slatina)	24	43° 31´ 04"	16° 20´ 47"
	Visina (m)		
K1 fliš – lapor	27	43° 32´ 23,04"	16° 30´ 9,46"
K2 konglomerat	219	43° 33´ 39,26"	16° 31´ 40,96"
K3 vapnenac	180	43° 33´ 22,99"	16° 32´ 7,06"
K4 vapnenac	253	43° 32´ 48,18"	16° 32´ 17,90"
K5 fliš - lapor	107	43° 32´ 38,58"	16° 31´ 24,73"
K6 fliš - lapor	56	43° 32´ 43,77"	16° 30´ 58,21"
K7	42	43° 32´ 45,77"	16° 27´ 9,60"
K8 fliš - lapor	84	43° 33´ 19,11"	16° 25´ 42,39"

Tablica 4. Datumi uzorkovanja površinskog morskog sedimenta van Veenovim grabilom na istraživanim postajama

Postaje	Prosinac '07	Siječanj '08	Svibanj '08	Srpanj '08	Listopad, Studeni '08
A1	10		12	14	22.11.
A2	10		11	14	22.11.
A3	10		7	28	
A4	10		11	14	22.11.
A5	4		11		25.11.
A6	9	21	6	13	20.10.
A7	9	21	6	13	
A8	9	21	6	13	
A9			6	13	



Slika 4. Gravitacijski korer i Van Veenovo grabilo za uzorkovanje sedimenta

3.2. KEMIJSKE METODE ANALIZE

3.2.1. Metali

3.2.1.1. Priprema uzoraka sedimenta za razgradnju

Pribor i posuđe koji se koriste za pripremu uzoraka sedimenta mora biti načinjen od materijala s minimalnim koncentracijama antropogenih elemenata. To su polietilen visoke gustoće, teflon, nehrđajući čelik i bor-silikatno staklo.[137] Sediment koji je uzorkovan na brodu odmah se dijeli na poduzorke veličine 1 cm, te se čuva u zamrzivaču na – 20^{o}C do daljnje pripreme. Zamrznuti uzorci sedimenata sušeni su postupkom liofilizacije. Tim postupkom voda iz uzoraka sublimira pri niskim temperaturama, uz smanjeni pritisak. Tako su izbjegnute eventualne promjene u uzorku koje bi nastale sušenjem na višim temperaturama (uklanjanje vode iz uzoraka sušenjem u sušioniku zahtjeva temperaturu 105°C). Nakon liofilizacije uzorci sedimenta su suho prosijani na sitima, promjera otvora 1 mm, da bi se uklonili ostaci ljušturica i veća zrna šljunka.

3.2.1.2. Razgradnja uzoraka

Atomska apsorpcijska spektrometrija se primjenjuje za kvalitativno i kvantitativno određivanje približno 70 elemenata. Odlike su joj: brzina određivanja, prikladnost, visoka selektivnost i osjetljivost. Atomske spektrometrijske metode kategorizirane su prema načinu atomiziranja uzoraka. Pri tome se atomizacijska temperatura bitno mijenja između nekoliko metoda.

Tablica 5. Klasifikacija atomskih spektrometrijskih metoda[138]

Metoda atomizacije	**Temperatura atomizacije (^{0}C)**	**Temelj metode**	**Naziv i kratica metode**
Plamena	1700 3150	apsorpcija emisija fluorescencija	atomska apsorpcijska spektrometrija, AAS atomska emisijska spektrometrija, AES atomska fluorescencijska spektrometrija, AFS
elektrotoplinska	1200 3000	apsorpcija fluorescencija	elektrotoplinska atomska apsorpcijska spektrometrija elektrotoplinska atomska fluorescencijska spektrometrija
induktivno spregnuta argonska plazma	6000 8000	emisija fluorescencija	induktivno spregnuta plazma spektrometrija, ICP induktivno spregnuta plazma fluorescencijska spektrometrija
istosmjerna argonska plazma	6000 10000	emisija	istosmjerna plazma spektrometrija, DCP
električni luk	4000 5000	emisija	emisijska spektrometrija uz lučni izvor
električna iskra	40000	emisija	emisijska spektrometrija uz iskru kao izvor

Plamena atomska apsorpcijska spektrometrija je zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i relativno niskih cijena, najčešće primjenjivana od svih atomskih metoda. Instrument za plamenu atomsku apsorpciju (Slika 5) sastoji se od: izvora, spremnika (plamen), selektora valnih duljina te sustava za detektiranje i očitanje. U plamenoj se atomizaciji vodena otopina uzorka raspršuje, u oblik fine vodene prašine i miješa s plinovitim gorivom i oksidansom koji ga unose u plamen. Uglavnom se apsorpcija zračenja vanjskog izvora nekom atomskom vrstom u plamenu očituje u nizu uskih maksimuma (linija), koje su rezultat prijelaza elektrona iz osnovnog u jedno od nekoliko viših energetskih stanja. Valna duljina koja je emitirana pri povratku elektrona iz pobuđenog stanja u osnovno stanje jednaka je valnoj duljini apsorbirane linije. Linijski izvori za atomsku apsorpcijsku spektroskopiju su dvije vrste izvora zračenja: žarulje sa šupljom katodom i bezelektrodne žarulje uz izbijanje. Najčešće primjenjivi izvor zračenja u atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji je žarulja sa šupljom katodom. Sastoji se od volframove anode i cilindrične katode, zataljenih u staklenoj cijevi punjenoj inertnim plinom, primjerice argonom, pod tlakom od približno 100-600 Pa. Katoda je napravljena od metala koji se analizira ili služi kao podloga za sloj tog metala.

Većina analitičkih mjerenja provodi se u otopinama uzorka (najčešće vodenima).

Prema literaturnim podacima[138] raščinjavanje analitičkih uzoraka može se provesti oksidacijskim postupcima, koji se dijele u dvije osnovne skupine: mokro spaljivanje i suho spaljivanje. Kod postupka mokrog spaljivanja otopine jakih oksidacijskih sredstava primjenjuju se za razgradnju uzoraka. U svrhu određivanja metalnih sastojaka najnoviji razvoj mokrog spaljivanja pri povećanim tlakovima, a time i povećanim temperaturama, temelji se na mikrovalnoj razgradnji uzoraka u dušičnoj, perklornoj ili fluorovodičnoj kiselini u zatvorenim teflonskim posudama. Brzina mokrog spaljivanja i učinkovitost razgradnje, drastično su se povećale primjenom ove metode.

Suho spaljivanje, najjednostavnija metoda za razgradnju uzoraka prije određivanja kationa, jest zagrijavanje uzorka iznad plamena u otvorenom lončiću. Za potpunu oksidaciju potrebna je temperatura crvenog žara. Analiza kationa može se obaviti nakon otapanja ostataka (pepela).[138]

Koncentracija metala (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb i Zn) u sedimentu, tlu i stijenama, u ovom istraživanju, određivala se plamenom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Mjerenja su provedena na atomskom apsorpcijskom spektrometru (Perkin – Elmer 3110 B), u plamenu (Slika 5) uz korištenje smjese plinova: komprimirani zrak (tlak 4 bara i protok 4 L/min) i acetilen (tlak 1 bar i protok 2,5 L/min).

Za optimizaciju metode koristio se standard morskog sedimenta MESS-1 (National Research Council Canada).



Slika 5. Atomski apsorpcijski spektrofotometar

U Laboratoriju za kemijsku oceanologiju i sedimentologiju mora Instituta za oceanologiju i ribarstvo u Splitu razrađen je slijedeći postupak razgradnje:

- Odvagati 0,10-0,11 g uzorka sedimenta u teflonske posudice.
- U teflonske posudice s uzorkom dodati 1 mL koncentrirane HNO_3 i 1,5 mL koncentrirane otopine HF. Čvrsto zatvoriti teflonske posudice i postaviti ih u mikrovalnu pećnicu (Siemens, Electrogeneräte GMBH, 900 W).
- Mikrovalnu pećnicu programirati na slijedeći način:
  1. 90 min 10 %
  2. 60 min 30 %
  3. Hlađenje: izvaditi posudice iz mikrovalne pećnice i odvrnuti otvor na poklopcu teflonske posudice (u digestoru), da se smanji pritisak nastalih para u posudici. Vratiti posudice u mikrovalnu pećnicu.

4. 60 min 30 %

- Premjestiti otvorene teflonske posudice na vruću ploču, temperatura 105°C, za potpuno isparavanje tekuće faze (cca 2 sata). Vruća ploča se nalazi u digestoru.
- Dodati 1 mL koncentrirane $HClO_4$ i 1,5 mL HF.
- Ponovo staviti teflonske posudice na vruću ploču, temperatura 108 °C, za isparavanje (15 sati).
- Dodati 1 mL koncentrirane HNO_3, zatim s deioniziranom vodom preliti unutrašnju plohu posudice.
- Zatvorene posudice staviti u mikrovalnu pećnicu 20 min. 30%.
- Ohlađeni sadržaj u teflonskoj posudici prebaciti u plastičnu epruvetu volumena 10 mL. Do 10 mL nadopuniti s deioniziranom vodom.

Upotrebljene kiseline: HNO_3 (65 %, redestilirana), HF (40 % p.a.) i $HClO_4$ (s. pure)

3.2.1.3. Metoda kalibracije

Kvantitativne atomske apsorpcijske metode uglavnom se temelje na baždarnim pravcima, jer postoji linearan odnos između apsorbancije i koncentracije određenog elementa. Iz točno poznatih koncentracija standardnih otopina za pojedine elemente (Perkin-Elmer standardne otopine s osnovnom koncentracijom 1000 mg L^{-1}, 2% HNO_3) i očitane apsorbancije dobije se baždarni pravac. Iz izmjerene apsorbancije ispitivanog uzorka nepoznate koncentracije određenog elementa, pomoću baždarnog pravca odredi se koncentracija tog elementa u otopini uzorka. Masena koncentracija elementa (u ovom radu antropogenih elemenata) je dobivena iz srednje vrijednosti tri mjerenja, izražena u µg L^{-1}.

$$W_u = \frac{\gamma_0 \cdot V \cdot R}{m_u} \qquad (1)$$

gdje je:

W_u – maseni udio ispitivanog elementa u uzorku sedimenta (µg g^{-1})

γ_o – masena koncentracija u otopini uzorka (µg L^{-1})

V – volumen razgrađenog uzorka (10 mL)

R – razrjeđenje (ukoliko je potrebno razrijediti uzorak da bi se dobila koncentracija u području linearne ovisnosti apsorbancije i koncentracije)

m_u – masa uzorka koja je razgrađena (0,10 – 0,11 g)

3.2.1.4. Standardni referentni materijali

Standardni referentni materijal je namijenjen za procjenu točnosti analitičkih postupaka pri pripremi uzoraka i primijenjene instrumentalne tehnike i mora imati definiran kemijski sastav. Preporučene vrijednosti za ispitivane elemente dobivene su analizom u više neovisnih laboratorija primjenom najmanje dvije različite instrumentalne analitičke tehnike.
Rezultati dobiveni tijekom ovog rada prikazani su u Tablici 6.kao srednja vrijednost ponovljenih mjerenja.

Tablica 6. Preporučeni maseni udjeli ($\mu g\ g^{-1}$) antropogenih elemenata za standardni referentni materijal MESS-1 i udjeli određeni u radu (sd – standardno odstupanje)

Elementi	Certificirane vrijednosti (MESS-1) ± sd	Broj analiza u radu	Rezultati analize ± sd
Cd (ppm)	0,59 ± 0,10	5	0,58 ± 0,21
Cu (ppm)	25,10 ± 3,80	6	24,36 ± 3,37
Cr (ppm)	71 ± 11	6	71,55 ± 3,87
Fe (%)	4,36 ±0,25	6	3,10 ± 0,10
Pb (ppm)	34,0 ± 6,1	6	26,29 ± 8,00
Zn (ppm)	191 ± 17	6	198,28 ± 16,46

Izvedbene značajke atomske apsorpcijske metode dane su u tablici,u Prilogu 4.

3.2.2. Organska tvar

Udio organske tvari u morskom sedimentu određen je gravimetrijski.[76,139] Ižareni porculanski lončići (Slika 6a) se izvažu. U njih se stave uzorci minimalne mase 0,5000 g (Slika 6b). Lončići s uzorcima (Slika 6c) se ostave preko noći u sušioniku na temperaturi od 110°C. Ohlađeni lončići se ponovno izvažu. Uzorci se preliju s 30% otopinom vodikovog peroksida, u količini dovoljnoj da se prekrije sav uzorak (Slika 6d). Vodik peroksid razgrađuje organsku tvar, često uz burnu reakciju ″vrenja″ (Slika 6e). Osušeni se uzorak žari 6 sati na 450°C (Slika 6f). Ohlađeni uzorci se važu (Slika 6g), a organska tvar se izračuna pomoću formule:

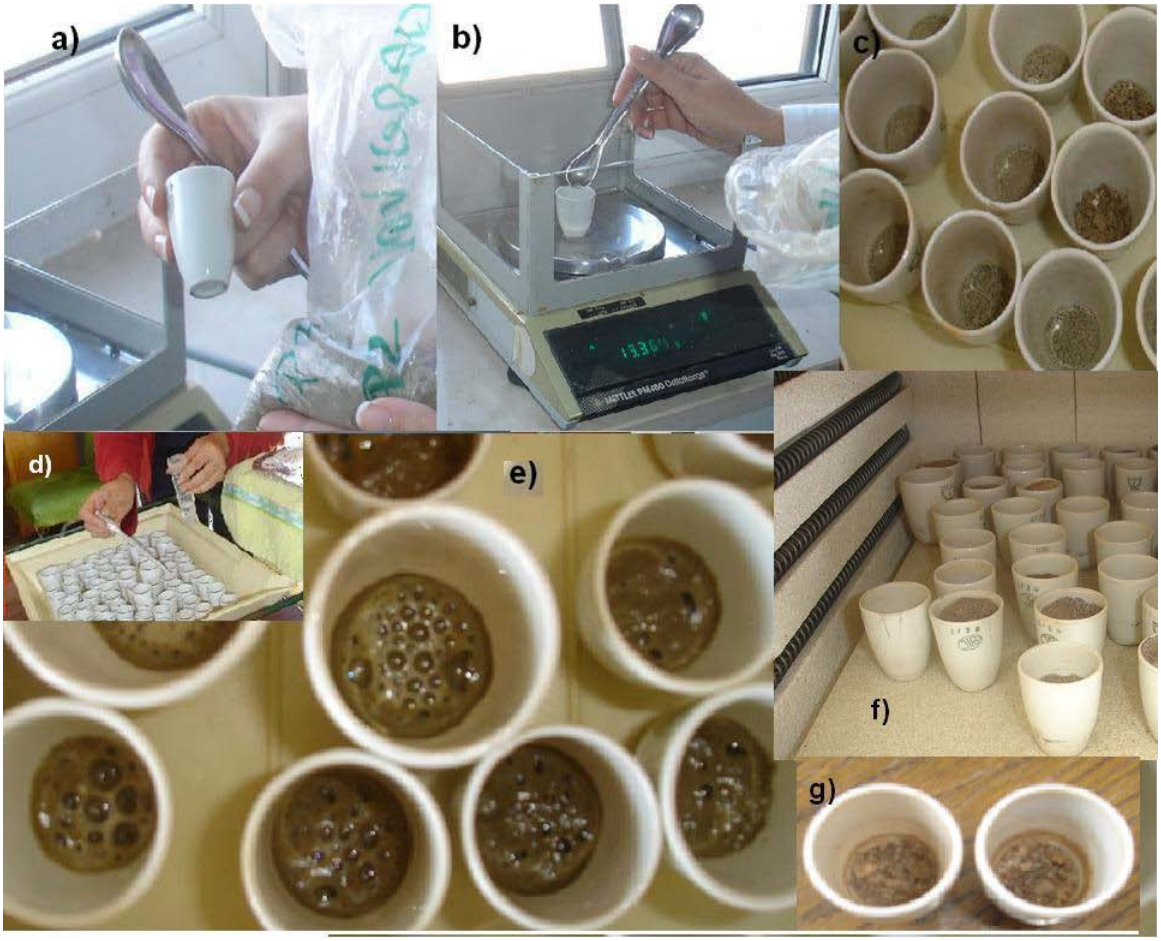
$$\text{organska tvar (\%)} = \frac{(b-c)}{(b-a)} \cdot 100 \qquad (2)$$

gdje je:

a - masa ižarenog lončića (g)

b - masa lončića s osušenim uzorkom u (g)

c - masa lončića s žarenim uzorkom u (g).



Slika 6. Određivanje organske tvari u sedimentu gravimetrijskom metodom

3.2.3. Karbonati

Udio karbonata u sedimentu određen je gravimetrijski.[140] U Erlenmajerovu tikvicu od 250 mL se stavi oko 1 g suhog uzorka (m - masa suhog sedimenta). U tikvicu se stavi posudica s 5 mL 4 M HCl (Slika 7a). Tikvica se zatvori gumenim čepom, kroz koji prolazi staklena cjevčica. Staklena cjevčica je s obje strane zatvorena vatom, a u njoj se nalazi $CaCl_2$. Tikvica se izvaže.



Slika 7. Određivanje karbonata u sedimentu gravimetrijskom metodom[144]

Na staklenu cjevčicu se stavi plastična cjevčica i još jedna staklena cjevčica, koja je također napunjena s $CaCl_2$. Tikvica se nagne, tako da se HCl prelije preko sedimenta (Slika 7b i 7c). U iduća dva sata tikvica se češće promiješa da uzorak bude u dodiru s kiselinom (Slika 7d). Nakon dva sata skine se gornja staklena cjevčica i plastična cjevčica, te se tikvica ponovno izvaže. Izračuna se razlika u masi u gramima i označi s P. Cijeli postupak se ponovi s 0,1000 g $CaCO_3$, a razlika u masi u gramima se označi s Q. Postotak karbonata se izračuna prema jednadžbi:

$$w\,(CaCO_3) = \frac{P/Q}{m} \cdot 100 \qquad (\%) \qquad (3)$$

Za navedenu metodu određivanja karbonata koeficijent varijacije iznosi 11,76 %.

3.3. GRANULOMETRIJSKE ANALIZE

3.3.1. Veličina zrna sedimenta

Granulometrijski sastav sedimenata određen je kombiniranom metodom prosijavanja i areometriranja po Casagrandeu.[141] Sediment je mokro prosijan na situ s otvorima veličine 0,063 mm. Sitnija frakcija, koja je prošla kroz ovo sito, određena je spomenutom metodom areometriranja, dok je veća frakcija koja zaostane na situ osušena i prosijana na setu sita veličine otvora 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 i 4 mm.



Slika 8. Granulometrijska analiza sedimenta: a) odvagani uzorci suhog sedimenta; b) čestice veće od 63 µm koje su zaostale nakon mokrog prosijavanja; c) sito sa zaostalim česticama nakon suhog prosijavanja; d) suspenzija sa česticama manjim od 63 µm koje se areometriraju

Dobiveni podaci prikazani su grafički, kumulativnom krivuljom (prilog 1, 2, 3). Na osi apcisa veličina zrna prikazana je u ϕ jedinicama (phi jedinice, $\phi = -\log_2 d$; d- promjer čestica (mm)). Iz krivulje su zatim očitani kumulativni postoci kod vrijednosti veličina zrna: 2 mm (-1ϕ),

0,063 mm (4 ϕ), 0,004 mm (8 ϕ). Ove vrijednosti predstavljaju granicu između šljunka, pijeska, silta i gline,[142] pa se tako iz kumulativnih krivulja može očitati postotni udio tih frakcija u sedimentu.

Iz granulometrijskih krivulja očitane su vrijednosti veličine zrna kod sljedećih kumulativnih postotaka: 5, 16, 25, 50, 75, 84 i 95. Međutim, u mnogim analizama krivulja ne dostiže 84 i 95 kumulativnih postotaka, pa se te vrijednosti ekstrapoliraju tako da se zadnja vrijednost spaja s vrijednošću od 100 kumulativnih postotaka na 14 ϕ. Iz tih podataka izračunati su sljedeći granulometrijski parametri:[143]

1) Median veličine zrna (vrijednost od koje je 50% čestica veće, a 50% manje);

$$Md = \phi\,50 \qquad (4)$$

2) Prosječna veličina zrna– ukazuje na prosječnu vrijednost veličine zrna uzorka;

$$Mz = \frac{(\phi 16 + \phi 50 + \phi 84)}{3} \qquad (5)$$

3) Sortiranje – pokazuje jednoličnost raspodjele;

$$So = \frac{(\phi 84 - \phi 16)}{4} + \frac{(\phi 95 - \phi 5)}{6{,}6} \qquad (6)$$

Vrijednosti 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

3.3.2. Tip sedimenta

Iz udjela frakcija šljunka, pijeska, silta i gline određuje se tip sedimenta, a najčešće primjenjivane su Shepardova[97] i Folkova[98] klasifikacija (Slika 2).

3.4. ZNAČENJE KONCENTRACIJA ELEMENATA U SEDIMENTU

Potencijalna otrovnost sedimenta uzrokovana prisustvom antropogenih elemenata određena je računanjem:

(1) faktora obogaćivanja metalima (eng. *enrichment factor,* EF)

(2) geoakumulacijskog indeksa (I_{geo})

(3) usporedbe dobivenih koncentracija metala u ukupnom sedimentu sa preporučenim standardnim vrijednostima.

Također smo odredili koncentracije elementa u uzorcima sedimenta statističkim analizama koje uključuju i izračun osnovnih statističkih parametara, Spearmanove korelacije, klaster analize, faktorske analize i multidimenzionalnog skaliranja.

3.4.1. Faktor obogaćivanja metala

Geokemijska normalizacija na temelju koncentracija konzervativnih elemenata kao što je željezo obično se koristi za identifikaciju odstupanja koncentracije metala. Faktor obogaćivanja je definiran kao omjer koncentracije promatranog metala u odnosu na željezo (metal / Fe) u uzorku sedimenta.[30,144] Budući da je željezo jedan od najzastupljenijih elemenata na svijetu i obično ne predstavlja problem kontaminacije, to je najčešći izbor za normalizaciju .

Faktor obogaćivanja izražava se kao:

$$EF = \frac{(Me / Fe)_{uzorka}}{(Me / Fe)_{pozadinska\ \ vrijednost}} \qquad (7)$$

gdje $(Me / Fe)_{uzorak}$ je omjer metala i željeza u uzorku koji se određuje, a $(Me / Fe)_{pozadinska\ vrijednost}$ je prirodna vrijednost omjera metala i željeza u području koje nije zagađeno ili iz perioda prije antropogenog zagađenja. Za prirodne pozadinske vrijednosti uzeli smo: za sediment i priobalne muljeve vrijednost 6,5; za stijene vrijednost kontinentalne kore 3,5, a za tlo pozadinska vrijednost iznosi 4.[45] Izračunate su EF vrijednosti za Cd, Pb, Cu, Zn i Cr.

Najčešće je definirano pet stupnjeva onečišćenja:[145]

EF < 2 nedostatak obogaćivanja do slabo obogaćivanje,

EF 2-5 umjereno obogaćivanje,

EF 5-20 značajno obogaćivanje,

EF 20-40 vrlo visoko obogaćivanje,

EF > 40 ekstremno visoko obogaćivanje.

3.4.2. Geoakumulacijski indeks

Druga metoda za utvrđivanje promjena koncentracije antropogenih elemenata je geoakumulacijski indeks (I_{geo}), koji je izvorno uveo Müller:[146]

$$I_{geo} = \frac{\log_2(Mn)}{1{,}5 \cdot (Bn)} \qquad (8)$$

gdje je Mn izmjerena koncentracija određivanih metala (n) u sedimentu, a Bn je prirodna koncentracija metala (n). Faktor 1,5 se koristi kao faktor korekcije obzirom na utjecaj stijena. Pozadinska vrijednost metala je ista kao i ona korištena kod faktora obogaćivanja.

Müller[146] je definirao sedam klasa geoakumulacijskog indeksa, u rasponu od klase 0 ($I_{geo} \leq 0$, nezagađeno) do klase 6 ($I_{geo} > 5$, iznimno onečišćeno). Najveća klasa (klasa 6) predstavlja vrijednosti koje su najmanje 100-puta veće od prirodnih vrijednosti.

Vrijednosti I_{geo} po klasama:[147]

<0 praktički nezagađeno

0-1 nezagađeno do umjereno zagađeno

1-2 umjereno zagađeno

2-3 umjereno do jako zagađeno

3-4 jako zagađeno

4-5 jako do vrlo jako zagađeno

>5 iznimno zagađeno

3.5. STATISTIČKE METODE

Sve statističke metode napravljene su u programu STATISTICA 8.0.[148], dok su analize za multidimenzionalno skaliranje rađene u programu PRIMER 5.[149]

3.5.1. Korelacija

Korelacija je matematički postupak za izračunavanje stupnja povezanosti dvaju brojčanih pokazatelja (n – broj korištenih uzoraka) kojim se izračunava: koeficijent korelacije (*r*) i statistička značajnost koeficijenta korelacije (*p*). Pri prikazivanju rezultata koristi se značajnost korelacije pri 0,05 i 0,01. U praksi se najčešće računaju dva koeficijenta korelacije: Pearsonov (parametrijski podatci) i Spearmanov (neparametrijski podatci).

U ovom radu je određivan koeficijent Spearmanove korelacije

Pri računanju korelacije korišteni su elementi: Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn, udijeli karbonata i organske tvari, čestica šljunka, pijeska, silta i gline, te granulometrijski parametri: sortiranost, prosječna veličina zrna i srednja veličina zrna.

3.5.2. Klaster analiza (CA)

Klaster analiza je uobičajena metoda pri statističkoj obradi podataka u mnogim znanstvenim područjima. To je grupa multivarijatnih tehnika čiji je primarni cilj grupiranje ili klasteriranje opažaja u skupine, grupe ili klastere tako da je:

- svaka grupa ili klaster homogena (kompaktna) obzirom na određene varijable (svojstva), tj. da su svi opažaji u jednoj grupi slični jedni drugima,
- svaka grupa različita od druge obzirom na te iste varijable (svojstva), tj. da se opažaji u jednoj grupi moraju razlikovati od opažaja u drugoj grupi.[150]

Kao rezultat analize klastera dobiva se dendogram, koji pokazuje razinu sličnosti i povezanost između objekata ispitivanih podataka.Q mod objašnjava sličnost među postajama (objektima), a R mod sličnost među parametrima. Za potrebe navedene analize na istraživanim postajama koristili smo srednje vrijednosti granulometrijskih parametara (sortiranost, prosječna veličina zrna, srednja veličina zrna, udijeli čestica šljunka, pijeska, silta i gline, te udjeli karbonata i organske tvari).

3.5.3. Multidimenzionalno skaliranje (MDS)

Općenito je svrha svih skalarnih metoda reduciranje dimenzija: originalne varijable zamjenjuju se „umjetnim“ varijablama kako bi se postigao učinkovitiji prikaz rezultata u nekoliko dimenzija (varijabli).

Multidimenzionalno skaliranje je grupa metoda za procjenu koordinata seta objekata (u ovom slučaju postaja) u prostoru koji je definiran novim „apstraktnim“ varijablama, a one se računaju iz podataka o udaljenosti između parova objekata. Različite su metode računanja udaljenosti, kao i funkcija koje određuju odnos između tih udaljenosti i stvarnih podataka. Ulazni podaci mogu dakle, biti različite matrice udaljenosti, a rezultat je „mapa“ odnosa između njih. „Mapa“ može biti u jednoj dimenziji (ako objekti padaju u jednu crtu), u dvije dimenzije (ako objekti leže na plohi), u tri dimenzije (ako su objekti točke u prostoru) ili u većem broju dimenzija (u kojem slučaju više nije moguć neposredan grafički prikaz).

MDS je metoda poznata kao *perceptualno mapiranje*, tj. metoda koja pomaže analitičaru u određivanju relativnog odnosa između objekata nekog seta u prostoru. Za razliku od ostalih multivarijatnih metoda razlikuje se u dva ključna aspekta:

a. svakom objektu od interesa osigurano je vrednovanje u pravcu svih promatranih objekata;
b. ne upotrebljava se nova, sintetska varijabla iz seta izvornih, nego se dimenzije izvode temeljem općeg mjerila udaljenosti između svih objekata.

MDS nije uvriježena kao egzaktna metoda i više se upotrebljava kao oblik pregrupiranja objekata na način koji može najbolje aproksimirati opažene udaljenosti.[150]

Za potrebe ove analize korištene su transformirane vrijednosti i Bray-Curtis sličnost.

3.5.4. Metoda glavnih komponenti (PCA)

Metoda glavnih komponenata – „*Principal Component Analysis*“ je tehnika formiranja novih, sintetskih varijabli koja se zasniva na smanjivanju broja varijabli koristeći izračune tzv. glavnih komponenata (faktora ili latentnih varijabli), koje su linearna kombinacija originalnih varijabli. Maksimalni broj novih varijabli koji se može formirati jednak je broju izvornih, a nove varijable nisu međusobno korelirane.[150] Glavna komponenta koja sadrži najveću vlastitu vrijednost, odnosno uključuje najveći broj varijabli koje se mogu povezati objašnjava najveći postotak varijance, a svaka iduća komponenta uključuje najveći broj preostalih varijabli. Parametri korišteni u ovoj analizi su podaci o udjelima šljunka, pijeska, silta, gline,

granulometrijskim parametrima: So – sortiranost, Mz – prosječna veličina zrna, Md – srednja veličina zrna, organske tvari i karbonata.

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI KEMIJSKE ANALIZE

4.1.1. Elementi

4.1.1.1. Kadmij

Udio kadmija (mg kg^{-1}) određen je u stijenama, tlu te jezgrama sedimenta na istraživanim postajama. Koncentracije kadmija u površinskom sedimentu, te u dijelu uzoraka jezgara iz drugog i trećeg uzorkovanja su bile ispod donje granice linearnosti metode, pa nisu ni prikazani.

4.1.1.1.1. Stijene i tlo

Udio kadmija u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 0,149 (K1) do 0,633 (K6), sa prosječnom vrijednošću od 0,415 ± 0,153 mg kg^{-1}. Širi rasponi udjela su određeni u laporima (0,149 - 0,633 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (0,317 - 0,438 K2, K3 i K4). U tlu je dobiven raspon od 0,172 (K3, jesen) do 0,910 (K2, jesen). Veće prosječne vrijednosti dobivene su u proljetnom uzorkovanju (0,530 ± 0,128) u odnosu na jesensko uzorkovanje (0,493 ± 0,314) (Tablica 7).

Tablica 7. Udio Cd (mg kg^{-1}) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	0,149	0,590	0,715
K2	0,438	0,507	0,910
K3	0,414	0,752	0,172
K4	0,317		
K5	0,521	0,451	0,433
K6	0,633	0,383	0,236
K7		0,499	
K8	0,434		
min	0,149	0,383	0,172
max	0,633	0,752	0,910
pr.vr.*	0,415	0,530	0,493
st.dev.**	0,153	0,128	0,314

*pr.vr. - prosječna vrijednost
**st.dev. – standardno odstupanje

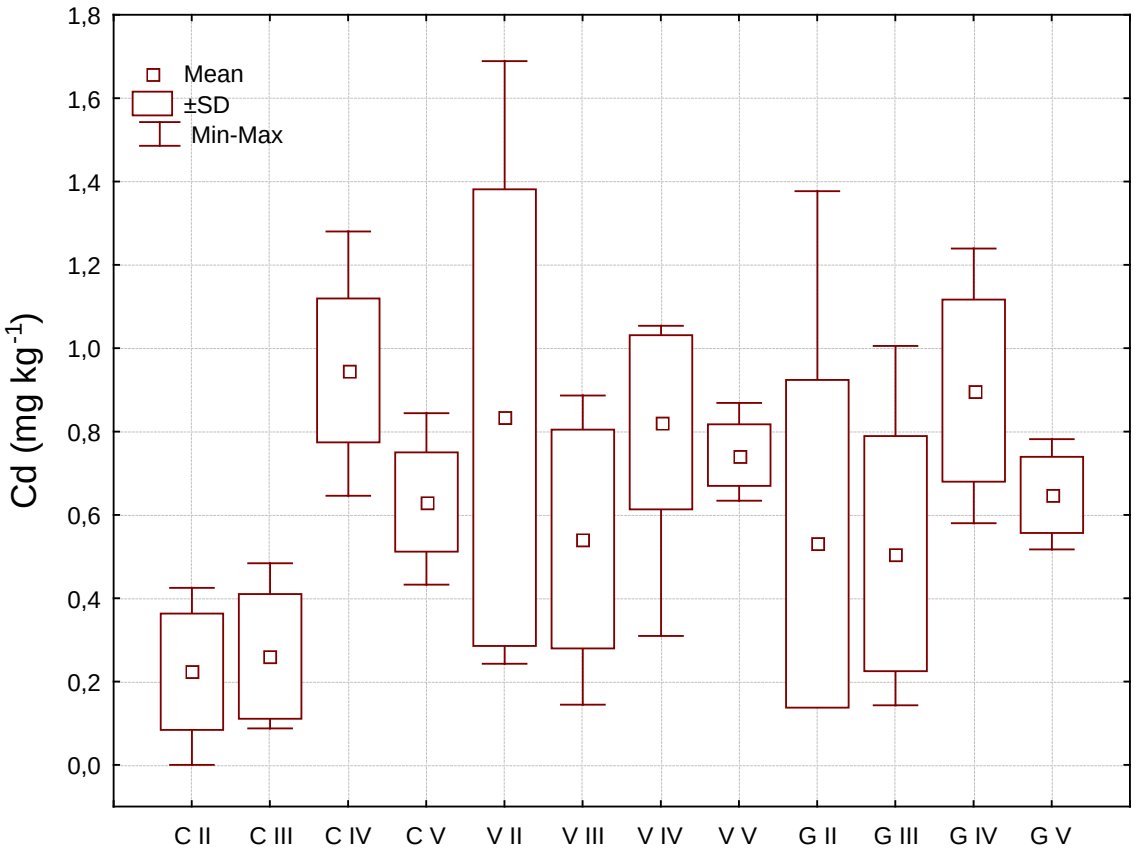
Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela kadmija u stijenama i tlu po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u stijenama, slijedi jesensko uzorkovanje tla, dok su najveće u proljetnom uzorkovanju tla. Najširi raspon određen je u jesenskom uzorkovanju tla, slijede uzorci stijena, dok je najuži u proljetnom uzorkovanju tla.

4.1.1.1.2. Jezgre sedimenta

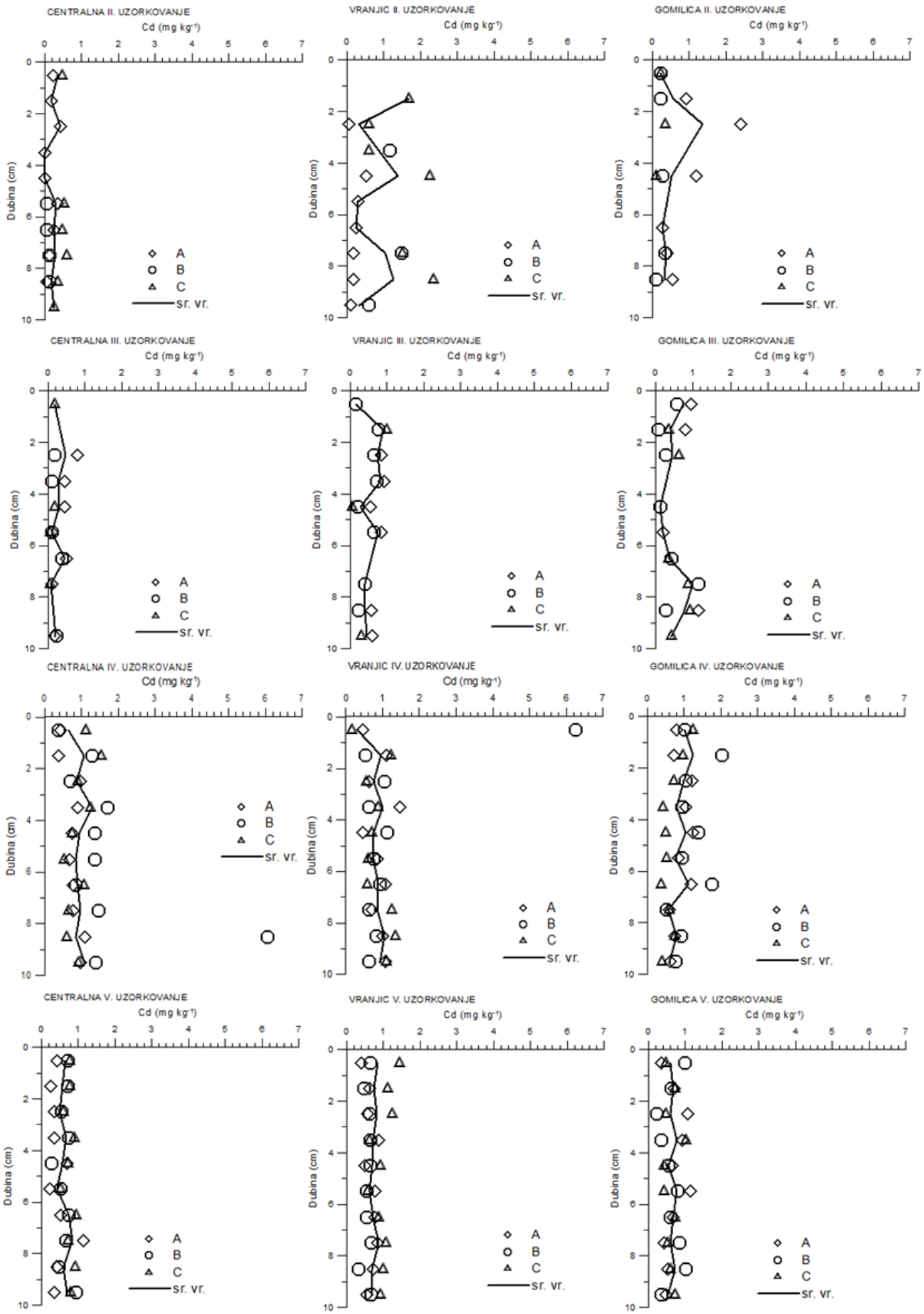
Udio kadmija u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od vrijednosti manjih od granice detekcije do 6,250 mg kg^{-1} (Vranjic, IV uzorkovanje, jezgra B, dubina 0-1 cm), s prosječnom vrijednošću od 0,698 ± 0,550 mg kg^{-1}. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji Vranjic (0,059 – 6,250), dok je najuži raspon na postaji Gomilica (0,073 – 2,406) (Slika 10). Najveća prosječna vrijednost određena je na postaji Vranjic (0,811 ± 0,630), dok su nešto manje određene na postajama Gomilica (0,687 ± 0,375) i Centralna (0,625 ± 0,629).

Ako se promatraju srednje vrijednosti udjela Cd po postajama, vidimo da su rasponi najširi na Centralnoj postaji, dok je prosječna vrijednost najveća na postaji Vranjic.

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Cd u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Najveće prosječne vrijednosti su u IV uzorkovanju, slijedi V s najužim rasponom dobivenih vrijednosti, zatim II uzorkovanje, dok su najmanje u III uzorkovanju. Odstupanje je uočeno za treće uzorkovanje na Centralnoj postaji, sa nešto većom prosječnom vrijednošću u odnosu na drugo uzorkovanje, te na postaji Vranjic, II uzorkovanje gdje je prosječna vrijednost bila najveća (Slika 9).



Slika 9. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cd (mg kg^{-1}) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima

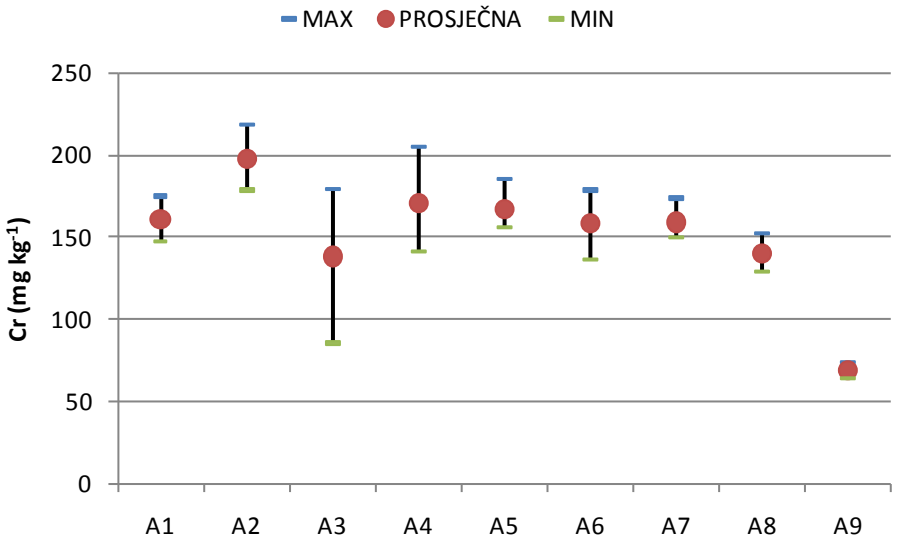


Slika 10. Koncentracije kadmija (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom četiri uzorkovanja (II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)

4.1.1.2. Krom

4.1.1.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio kroma (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 63,94 (A9, V 08) do 218,86 (A2, X 08). Najveća prosječna vrijednost od 197,56 ± 18,45 mg kg^{-1} određena je na postaji A2 koja se nalazi u blizini Stobreća, dok je najmanja 68,91 ± 7,03 mg kg^{-1} određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A3, u Splitskim vratima, dok je najuži raspon na postaji A9 (Slika 11, Tablica 8).



Slika 11. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cr (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

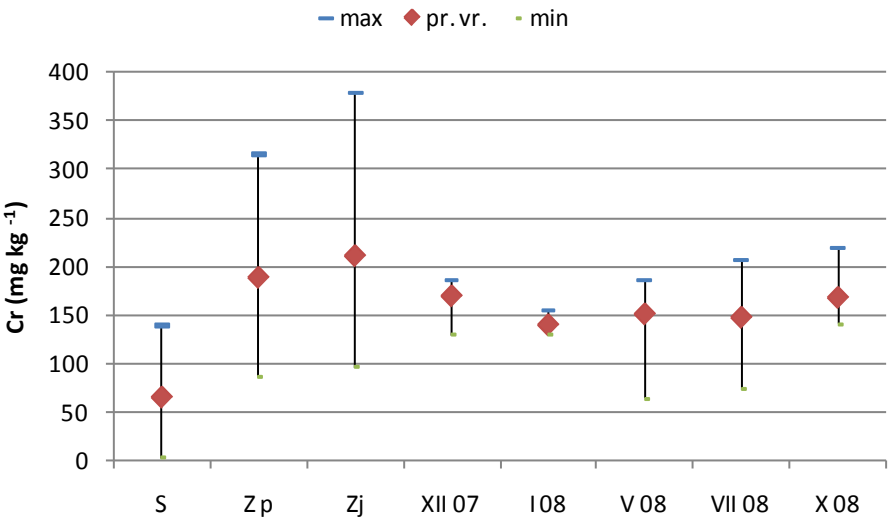
Udio kroma u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 3,47 (K4) do 139,59 (K5), sa prosječnom vrijednošću od 66,21 ± 55,62 mg kg^{-1}. Veći udjeli su određeni u laporima (89,24 - 139,59 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (3,47 - 18,02 K2, K3 i K4). U tlu je dobiven raspon od 87,02 (K6, proljeće) do 378,03 (K5, jesen). Iako su rasponi vrijednosti slični u oba uzorkovanja, neznatno veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (210,19 ± 101,83) u odnosu na proljetno uzorkovanje (188,08 ± 79,61) (Slika 12, Tablica 9).

Tablica 8. Udio Cr (mg kg^{-1}) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	175,14		154,94	164,33	147,76	147,76	175,14	160,54	11,86
A2	178,73		186,07	206,58	218,86	178,73	218,86	197,56	18,45
A3	179,06		150,24	85,31		85,31	179,06	138,21	48,02
A4	154,19		183,56	204,85	141,45	141,45	204,85	171,01	28,63
A5	185,34		159,17		156,08	156,08	185,34	166,86	16,08
A6	178,73	136,16	157,61	146,32	174,09	136,16	178,73	158,58	18,03
A7	173,72	154,19	149,75			149,75	173,72	159,22	12,75
A8	129,18	129,32	152,68	150,71		129,18	152,68	140,48	12,98
A9			63,94	73,88		63,94	73,88	68,91	7,03
min	129,18	129,32	63,94	73,88	141,45				
max	185,34	154,19	186,07	206,58	218,86				
pr.vr.*	169,26	139,89	150,88	147,43	167,65				
st.dev.**	18,60	12,85	35,36	52,22	31,14				

Tablica 9. Udio Cr (mg kg^{-1}) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlop roljeće	Tlo jesen
K1	91,83	181,90	177,03
K2	18,02	124,93	96,79
K3	7,42	222,56	242,05
K4	3,47		
K5	139,59	315,30	378,03
K6	113,87	87,02	123,22
K7		196,75	244,01
K8	89,24		
min	3,47	87,02	96,79
max	139,59	315,30	378,03
pr.vr.	66,21	188,08	210,19
st.dev.	55,62	79,61	101,83



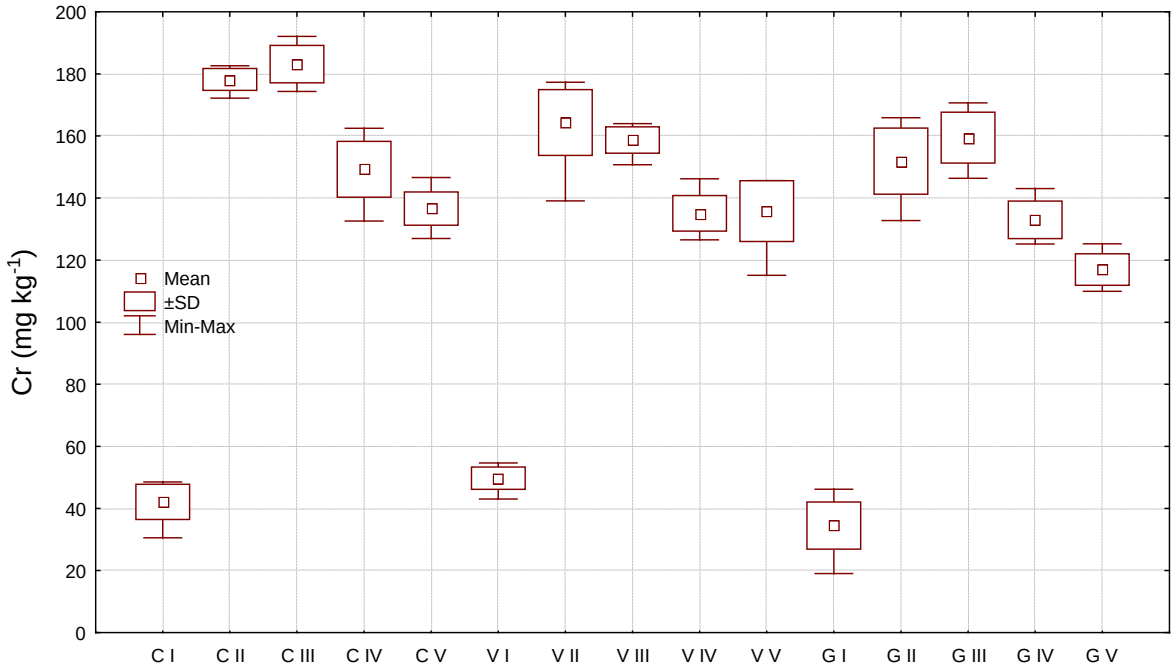
Slika 12. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cr (mg kg-1) u stijenama (S), tlu (Zp, Zj) i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela kroma u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u stijenama, slijede sedimenti, a najveće su u tlu. U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti su određene u prosincu 2007., a najmanje u siječnju 2008. godine. Najširi raspon određen je u tlu, slijede stijene dok je najuži u površinskom sedimentu.

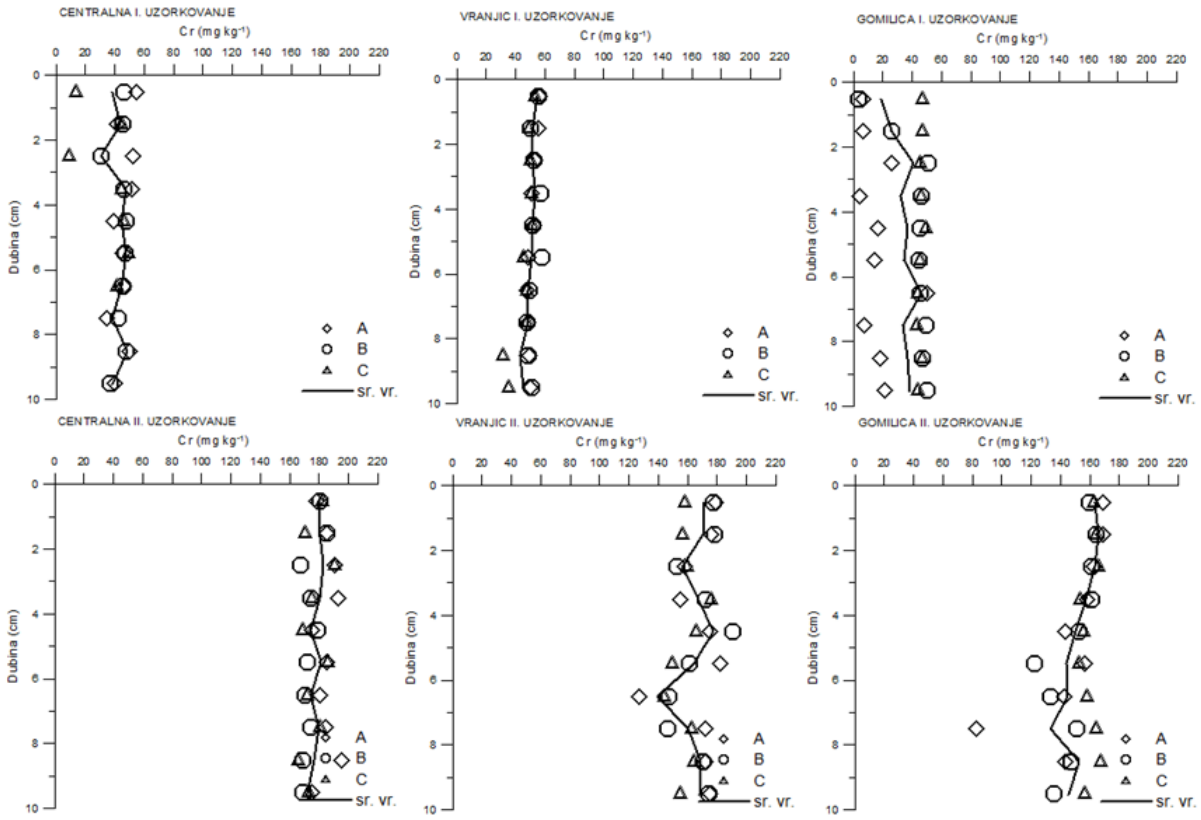
4.1.1.2.2. Jezgre sedimenta

Udio kroma u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 3,69 (Gomilica, I uzorkovanje, jezgra B, dubina 0-1 cm) do 215,21 (Vranjic, V uzorkovanje, jezgra A, dubina 1-2 cm), s prosječnom vrijednošću od 129,07 ± 48,04 mg kg^{-1}. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na Centralnoj postaji (8,62 – 214,61), dok je najuži raspon na postaji Vranjic (27,52 – 215,21) (Slika 14). Najveća prosječna vrijednost određena je na Centralnoj postaji (139,34 ± 51,14), dok su nešto manje određene na postajama Vranjic (128,45 ± 43,70) i Gomilica (119,46 ± 47,21).

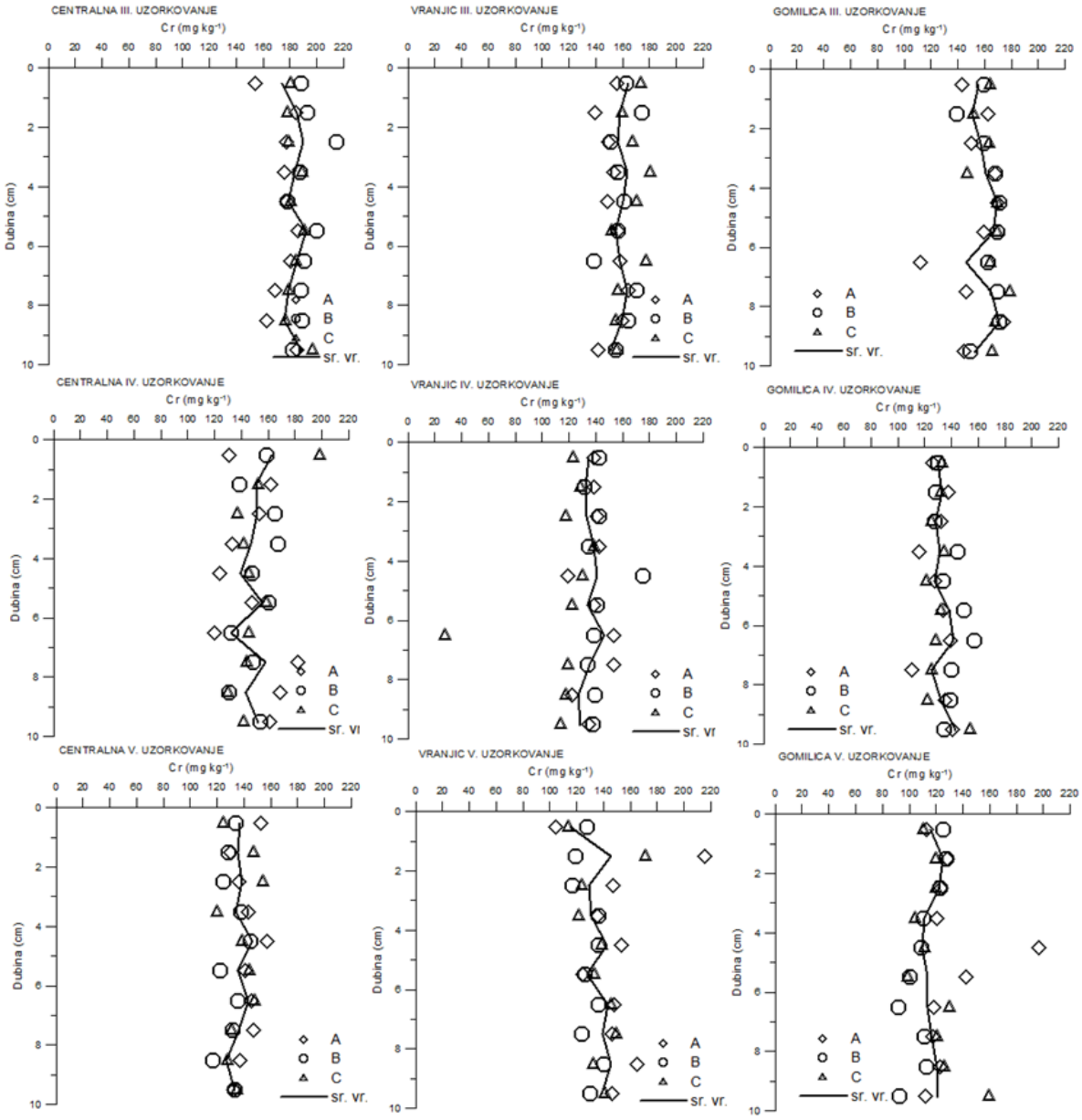
Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Cr u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Najveće prosječne vrijednosti su u III uzorkovanju, slijedi II, IV pa V uzorkovanje, dok su najmanje u I uzorkovanju. Odstupanje je uočeno na postaji Vranjic za drugo uzorkovanje sa najvećom prosječnom vrijednošću na toj postaji i za V uzorkovanje gdje je prosječna vrijednost neznatno veća u odnosu na IV uzorkovanje (Slika 13).



Slika 13. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cr (mg kg^{-1}) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima



Slika 14. Koncentracije kroma (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom pet uzorkovanja (I. Uzorkovanje -9.12.2007; II. Uzorkovanje-21.01.2008; III.uzorkovanje – 6.05.2008; IV. Uzorkovanje – 13.07.2008; V. Uzorkovanje – 20.10.2008)

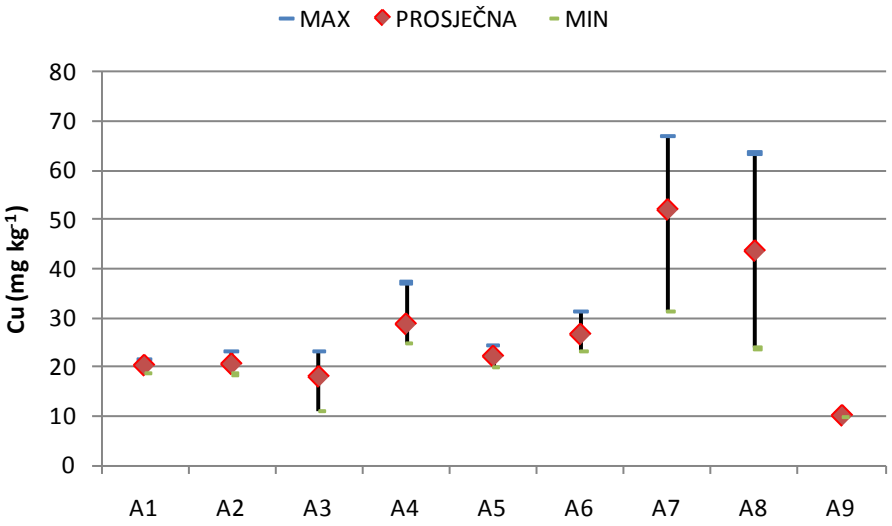


Slika 14. (Nastavak)

4.1.1.3. Bakar

4.1.1.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio bakra (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 9,79 (A9, VII 08) do 66,87 (A7, XII 07). Najveća prosječna vrijednost od 51,92 ± 18,45 mg kg^{-1} određena je na postaji A7 koja se nalazi u blizini Vranjica, dok je najmanja 10,19 ± 0,57 mg kg^{-1} određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A8 (postaja Gomilica), dok je najuži raspon na postaji A9 (Slika 15, Tablica 10).



Slika 15. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cu (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

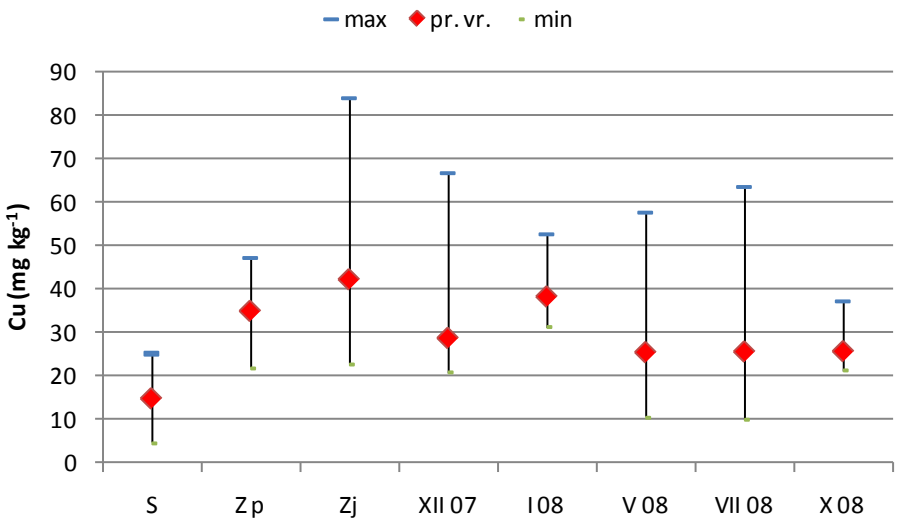
Tablica 10. Udio Cu (mg kg-1) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	21,37		18,66	20,22	21,21	18,66	21,37	20,36	1,25
A2	20,80		18,49	20,22	23,06	18,49	23,06	20,64	1,89
A3	23,06		20,22	10,99		10,99	23,06	18,09	6,31
A4	24,71		25,60	27,46	37,15	24,71	37,15	28,73	5,73
A5	22,62		19,77		24,23	19,77	24,23	22,21	2,26
A6	27,20	31,10	24,47	27,46	23,06	23,06	31,10	26,66	3,10
A7	66,87	31,30	57,60			31,30	66,87	51,92	18,45
A8	23,77	52,72	34,26	63,53		23,77	63,53	43,57	17,90
A9			10,59	9,79		9,79	10,59	10,19	0,57
min	20,80	31,10	10,59	9,79	21,21				
max	66,87	52,72	57,60	63,53	37,15				
pr.vr.	28,80	38,37	25,52	25,67	25,74				
st.dev.	15,51	12,42	13,63	18,12	6,47				

Udio bakra u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 4,58 (K4) do 25,12 (K8), sa prosječnom vrijednošću od 14,85 ± 9,65 mg kg^{-1}. Veći udjeli su određeni u laporima (19,39 - 25,12 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (4,58 - 4,89 K2, K3 i K4). U tlu je dobiven raspon od 21,98 (K2, proljeće) do 83,99 (K7, jesen). Iako su rasponi vrijednosti slični u oba uzorkovanja, neznatno veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (42,35 ± 22,17) u odnosu na proljetno uzorkovanje (35,05 ± 9,93) (Slika 16, Tablica 11).

Tablica 11. Udio Cu (mg kg^{-1}) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	21,00	33,60	36,45
K2	4,75	21,98	36,30
K3	4,89	35,89	22,90
K4	4,58		
K5	19,39	47,31	47,78
K6	24,23	26,62	26,69
K7		44,93	83,99
K8	25,12		
min	4,58	21,98	22,90
max	25,12	47,31	83,99
pr.vr.	14,85	35,05	42,35
st.dev.	9,65	9,93	22,17



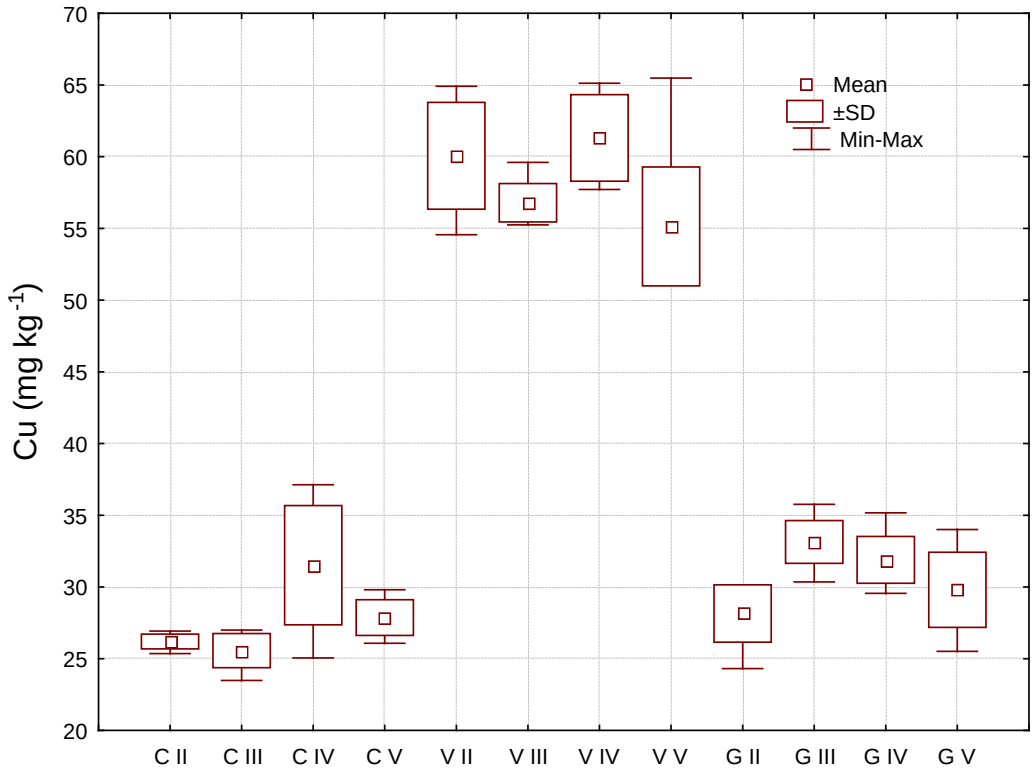
Slika 16. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cu (mg kg^{-1}) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela bakra u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u stijenama, slijede sedimenti, a nešto veće su u tlu. U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti su određene u siječnju 2008., nešto niže su određene u prosincu 2007., dok su najniže i vrlo slične vrijednosti određene za ostala tri izlaska u 2008. Najširi raspon određen je u jesenskom uzorkovanju tla, slijede površinski sedimenti, dok je najuži u stijenama.

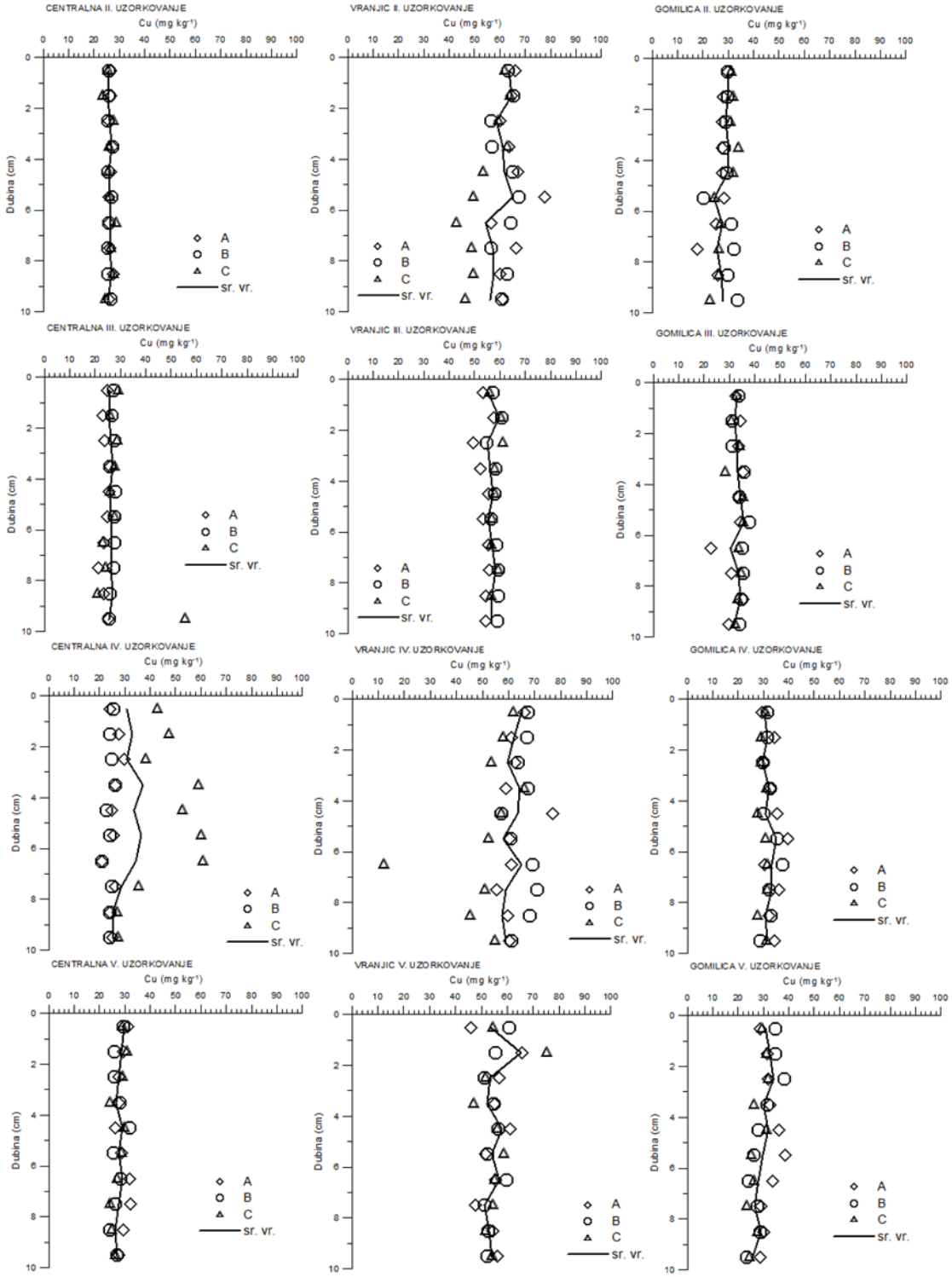
4.1.1.3.2. Jezgre sedimenta

Udio bakra u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 12,10 (Vranjic, IV uzorkovanje, jezgra C, dubina 6-7 cm) do 77,65 (Vranjic, II uzorkovanje, jezgra A, dubina 5-6 cm), s prosječnom vrijednošću od 38,89 ± 14,73 mg kg^{-1}. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji Vranjic (12,10 – 77,65), dok je najuži raspon na postaji Gomilica (17,77 – 39,62) (Slika 18). Najveća prosječna vrijednost određena je na postaji Vranjic (57,89 ± 7,57), dok su manje određene na postajama Gomilica (30,77 ± 3,86) i Centralna (28,04 ± 7,14).

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Cu u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Najveće prosječne vrijednosti su u IV uzorkovanju, slijedi V, pa II uzorkovanje, dok su najmanje u III. Odstupanje je uočeno na postaji Vranjic za V uzorkovanje gdje su određene najmanje vrijednosti, dok su na postaji Gomilica u III uzorkovanju određene najveće prosječne vrijednosti (Slika 17).



Slika 17. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Cu (mg kg^{-1}) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima

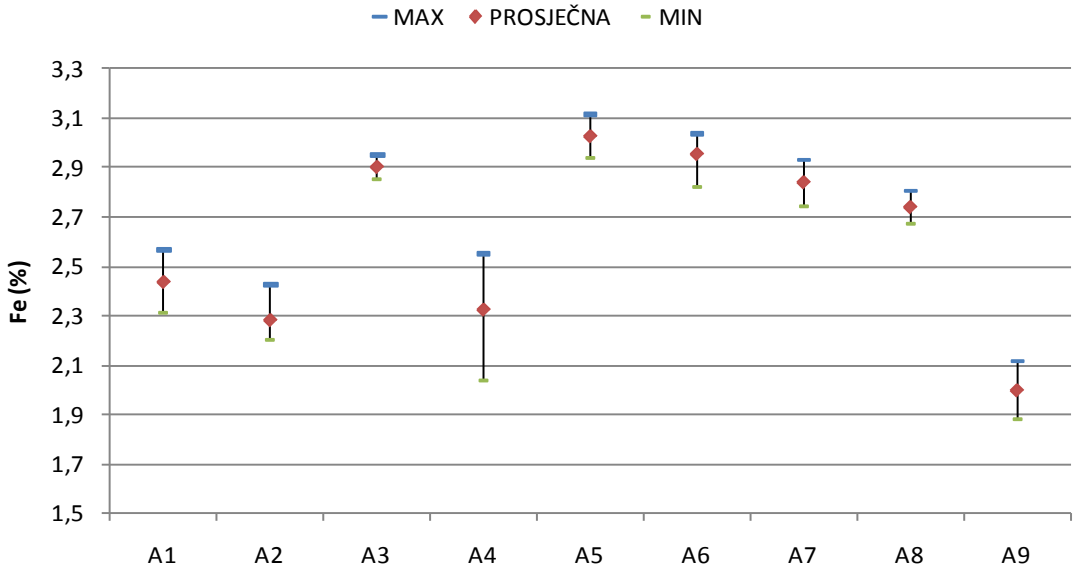


Slika 18. Koncentracije bakra (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom četiri uzorkovanja (II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)

4.1.1.4. Željezo

4.1.1.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio željeza (%) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 1,88 (A9, V 08) do 3,11 (A5, XII 07). Najveća prosječna vrijednost od 3,03 ± 0,09% određena je na postaji A5 koja se nalazi južno od otoka Čiova, dok je najmanja 2,00 ± 0,17% određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A4, ispred gradske luke, dok je najuži raspon na postaji A3, u području splitskih vrata (Slika 19, Tablica 12).



Slika 19. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Fe (%) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

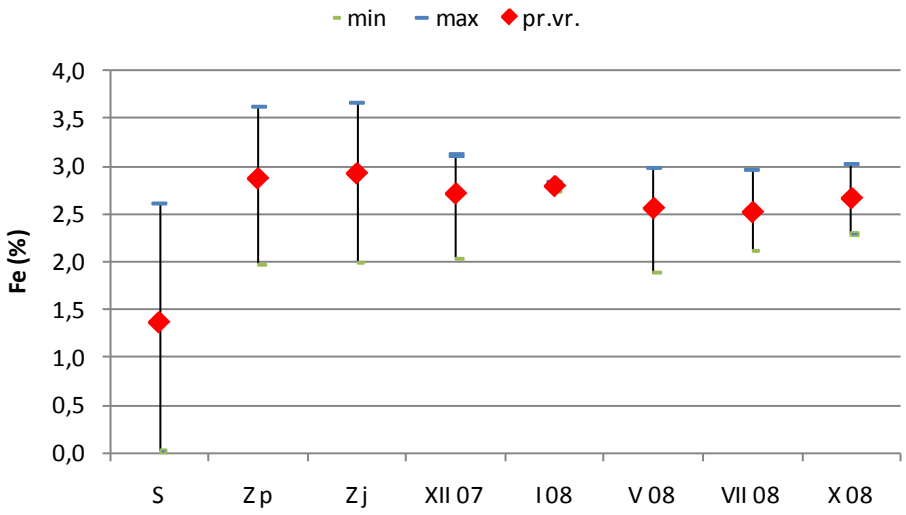
Tablica 12. Udio Fe (%) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	2,57		2,31	2,35	2,52	2,31	2,57	2,44	0,13
A2	2,43		2,20	2,21	2,29	2,20	2,43	2,28	0,10
A3	2,95		2,85	2,90		2,85	2,95	2,90	0,05
A4	2,04		2,41	2,30	2,55	2,04	2,55	2,32	0,22
A5	3,11		2,94		3,02	2,94	3,11	3,03	0,09
A6	3,04	2,82	2,98	2,97	2,96	2,82	3,04	2,95	0,08
A7	2,93	2,84	2,75			2,75	2,93	2,84	0,09
A8	2,67	2,73	2,75	2,81		2,67	2,81	2,74	0,06
A9			1,88	2,11		1,88	2,11	2,00	0,17
min	2,04	2,73	1,88	2,11	2,29				
max	3,11	2,84	2,98	2,97	3,02				
pr.vr.	2,72	2,80	2,56	2,52	2,67				
st.dev.	0,36	0,06	0,38	0,36	0,31				

Udio željeza u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 0,02 (K4) do 2,61 (K8), sa prosječnom vrijednošću od 1,36 ± 1,16%. Veći udjeli su određeni u laporima (1,98 - 2,61 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (0,02 - 0,35 K2, K3 i K4). U tlu dobiven je raspon od 1,97 (K2, proljeće) do3,66 (K5, jesen). Iako su rasponi vrijednosti slični u oba uzorkovanja, neznatno veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (2,93 ± 0,64) u odnosu na proljetno uzorkovanje (2,88 ± 0,75) (Slika 20, Tablica 13).

Tablica 13. Udio Fe (%) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	1,98	2,87	3,05
K2	0,35	1,97	2,00
K3	0,09	3,62	3,41
K4	0,02		
K5	2,08	3,55	3,66
K6	2,43	1,97	2,34
K7		3,28	3,13
K8	2,61		
min	0,02	1,97	2,00
max	2,61	3,62	3,66
pr.vr.	1,36	2,88	2,93
st.dev.	1,16	0,75	0,64



Slika 20. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Fe (%) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela željeza u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u stijenama, slijede sedimenti, a najveće su u tlu. U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti su određene u siječnju, a najmanje u srpnju 2008. Najširi raspon određen je u stijenama, slijedi tlo, dok je najuži u površinskom sedimentu.

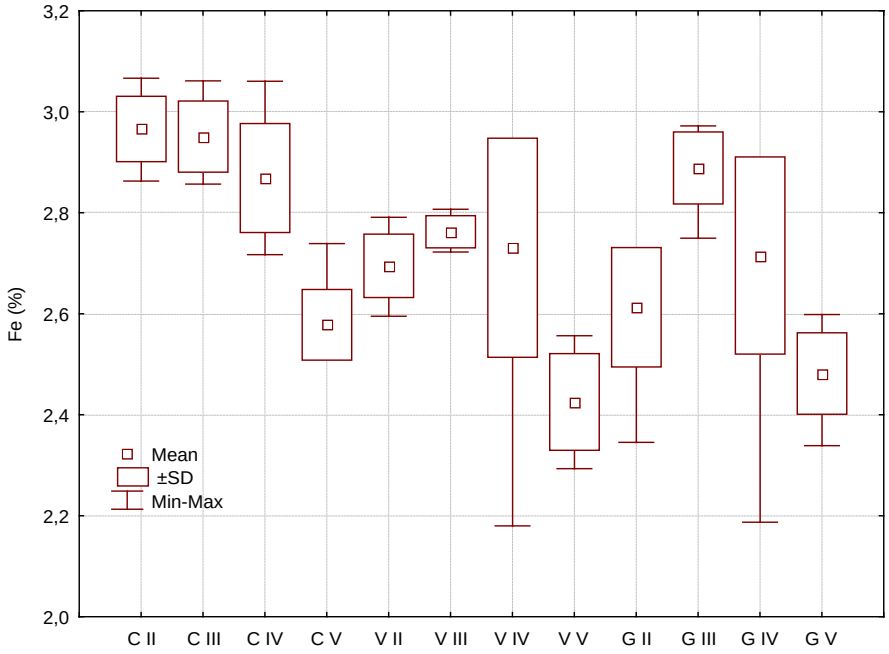
4.1.1.4.2. Jezgre sedimenta

Udio željeza u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 0,18 (Centralna, V uzorkovanje, jezgra A, dubina 0-1 cm) do 3,45 (Centralna, IV uzorkovanje, jezgra C, dubina 4-5 cm), s prosječnom vrijednošću od 2,72 ± 0,30%. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na Centralnoj postaji, dok je najuži raspon na postaji Vranjic (0,98 - 3,16) (Slika 22). Najveća prosječna vrijednost određena je na Centralnoj postaji (2,82 ± 0,33), dok su nešto manje određene na postajama Gomilica (2,67 ± 0,28) i Vranjic (2,65 ± 0,25).

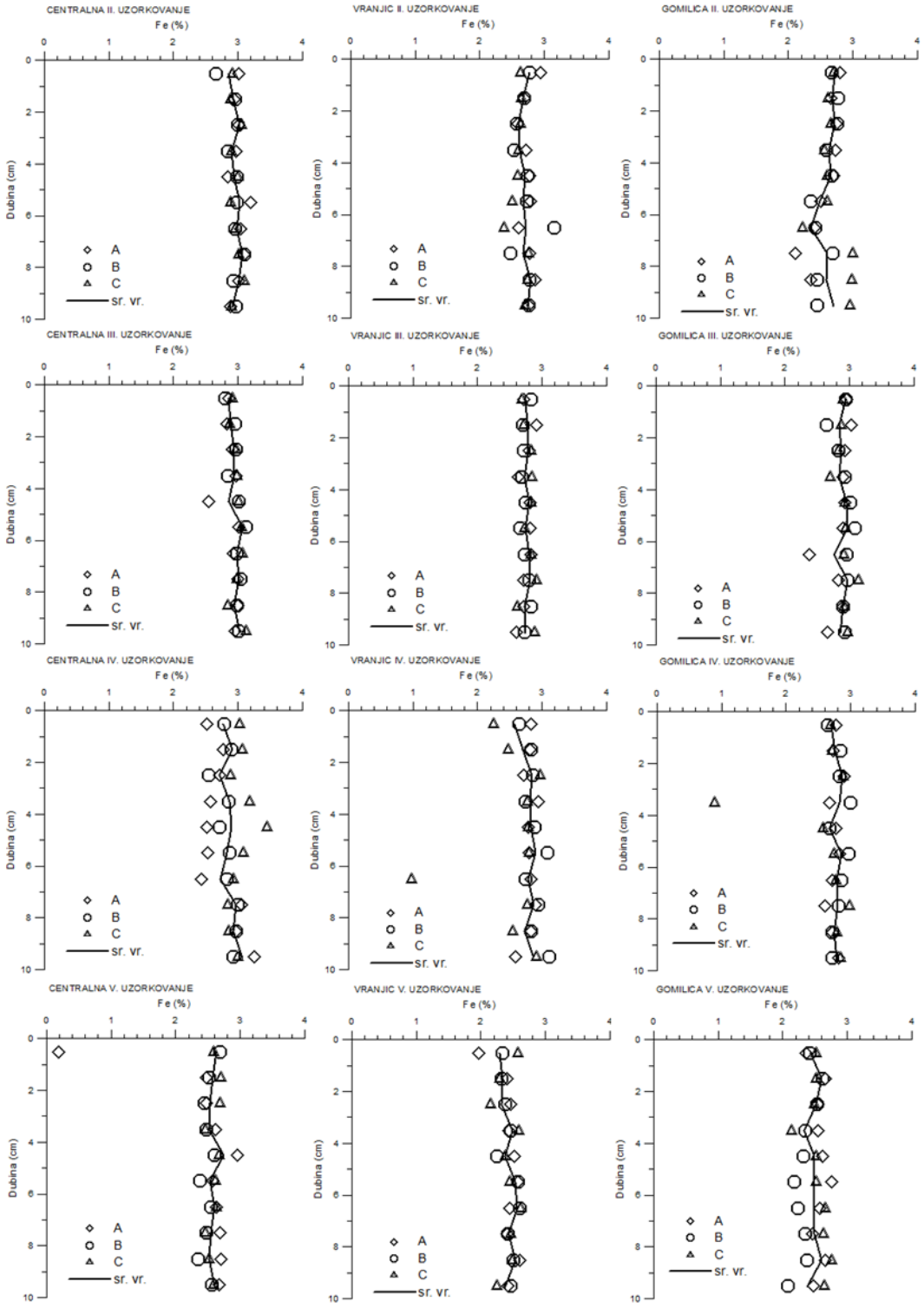
Ako se promatraju srednje vrijednosti udjela željeza po postajama, vidimo da su rasponi uži na svim postajama, a vrijednosti standardne devijacije manje. Prosječne vrijednosti su neznatno veće na Centralnoj postaji, dok na postajama Vranjic i Gomilica nema razlike.

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Fe u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Najveće prosječne vrijednosti su u III uzorkovanju, slijedi IV s najširim rasponom dobivenih vrijednosti, zatim II uzorkovanje, dok su najmanje u V.

Odstupanje je uočeno samo za drugo uzorkovanje na Centralnoj postaji, sa najvećim prosječnim vrijednostima (Slika 21).



Slika 21. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Fe (%) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima

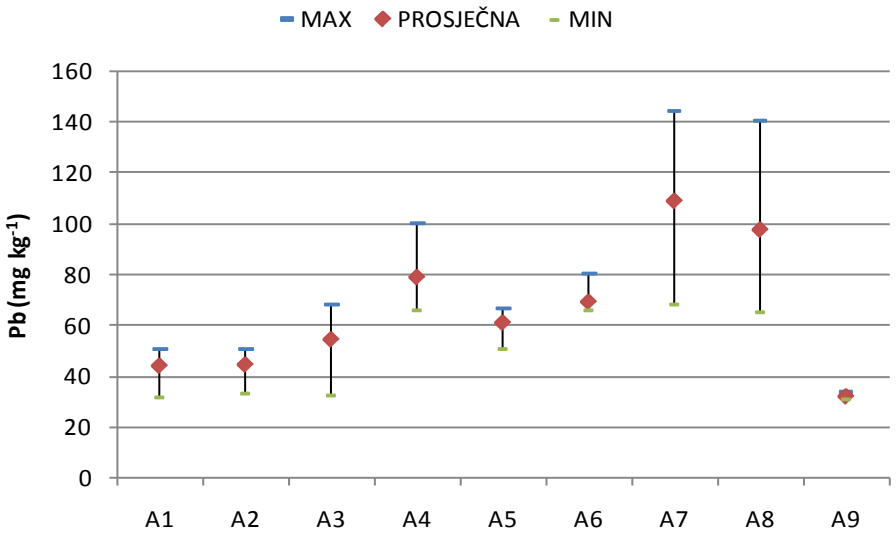


Slika 22. Koncentracije željeza (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom četiri uzorkovanja (II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)

4.1.1.5. Olovo

4.1.1.5.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio olova (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 31,22 (A9, V 08) do 144,41 (A7, XII 07). Najveća prosječna vrijednost od 109,32 ± 38,59 mg kg^{-1} određena je na postaji A7 koja se nalazi u blizini Vranjica, dok je najmanja 32,44 ± 1,73 mg kg^{-1} određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A7, Vranjic, dok je najuži raspon na postaji A9, Arbanija-Slatina (Slika 23, Tablica 14).



Slika 23. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Pb (%) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

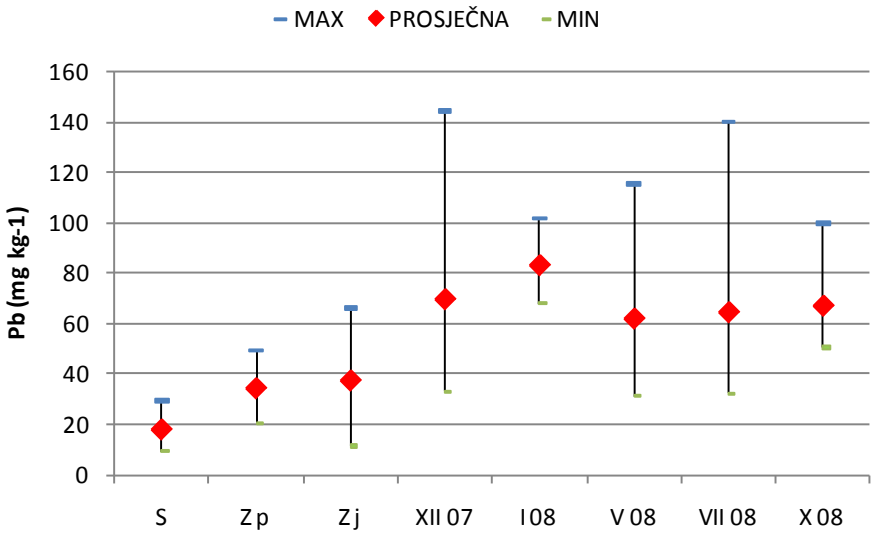
Udio olova u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 9,27 (K4) do 29,42 (K6), sa prosječnom vrijednošću od 18,00 ± 8,75 mg kg^{-1}. Veći udjeli su određeni u laporima (19,61 - 29,42 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (9,27 - 9,90 K2, K3 i K4). U tlu dobiven je raspon od 11,33 (K6, jesen) do 66,13 (K3, jesen). Rasponi vrijednosti su širi u jesenskom uzorkovanju, a tada su dobivene neznatno veće prosječne vrijednosti (37,50 ± 19,02) u odnosu na proljetno uzorkovanje (34,42 ± 11,59) (Slika 24, Tablica 15).

Tablica 14. Udio Pb (mg kg^{-1}) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	47,25		32,09	48,14	50,50	32,09	50,50	44,49	8,38
A2	33,02		47,69	48,14	50,99	33,02	50,99	44,96	8,10
A3	67,99		64,18	32,39		32,39	67,99	54,86	19,55
A4	67,99		66,03	83,34	100,01	66,03	100,01	79,34	15,80
A5	66,67		50,99		66,67	50,99	66,67	61,45	9,05
A6	66,03	80,23	67,33	66,67	67,99	66,03	80,23	69,65	5,96
A7	144,41	67,99	115,56			67,99	144,41	109,32	38,59
A8	65,40	101,99	84,16	140,47		65,40	140,47	98,00	32,01
A9			31,22	33,66		31,22	33,66	32,44	1,73
min	33,02	67,99	31,22	32,39	50,50				
max	144,41	101,99	115,56	140,47	100,01				
pr.vr.	69,85	83,40	62,14	64,69	67,23				
st.dev.	32,68	17,22	26,40	37,97	20,12				

Tablica 15. Udio Pb (mg kg^{-1}) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	19,61	29,14	34,32
K2	9,62	47,65	43,68
K3	9,90	49,51	66,13
K4	9,27		
K5	19,61	29,71	23,79
K6	29,42	20,20	11,33
K7		30,30	45,77
K8	28,59		
min	9,27	20,20	11,33
max	29,42	49,51	66,13
pr.vr.	18,00	34,42	37,50
st.dev.	8,75	11,59	19,02



Slika 24. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Pb (mg kg^{-1}) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela olova u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u stijenama, slijedi tlo, a najveće su u sedimentu. U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti su određene u siječnju, a najmanje u svibnju 2008. Najširi raspon određen je u površinskom sedimentu, slijedi tlo, dok je najuži u stijenama.

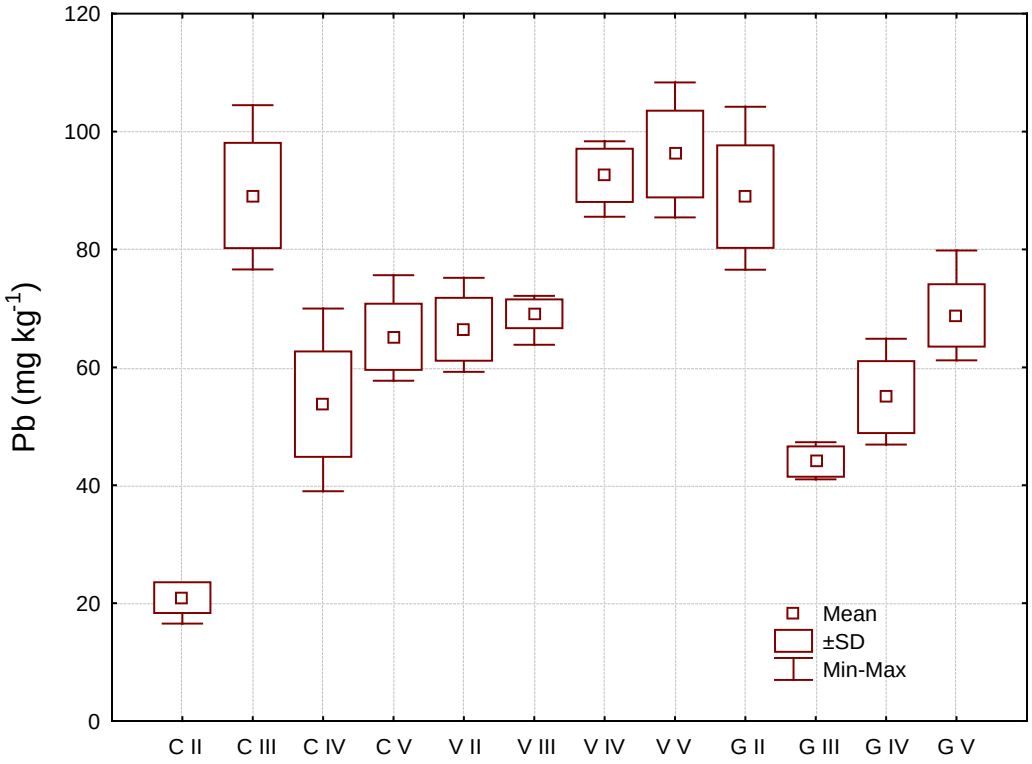
4.1.1.5.2. Jezgre sedimenta

Udio olova u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 9,18 (Centralna, IV uzorkovanje, jezgra C, dubina 6-7 cm) do 184,54 (Vranjic, IV uzorkovanje, jezgra C, dubina 6-7 cm), s prosječnom vrijednošću od 69,27 ± 27,39 mg kg^{-1}. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji Gomilica (32,44 - 181,61), dok je najuži raspon na Centralnoj postaji (11,02 – 34,89) (Slika 26). Najveća prosječna vrijednost određena je na postaji Vranjic (81,38 ± 21,58), dok su nešto manje određene na postajama Gomilica (64,93 ± 24,00) i Centralna (62,69 ± 31,23).

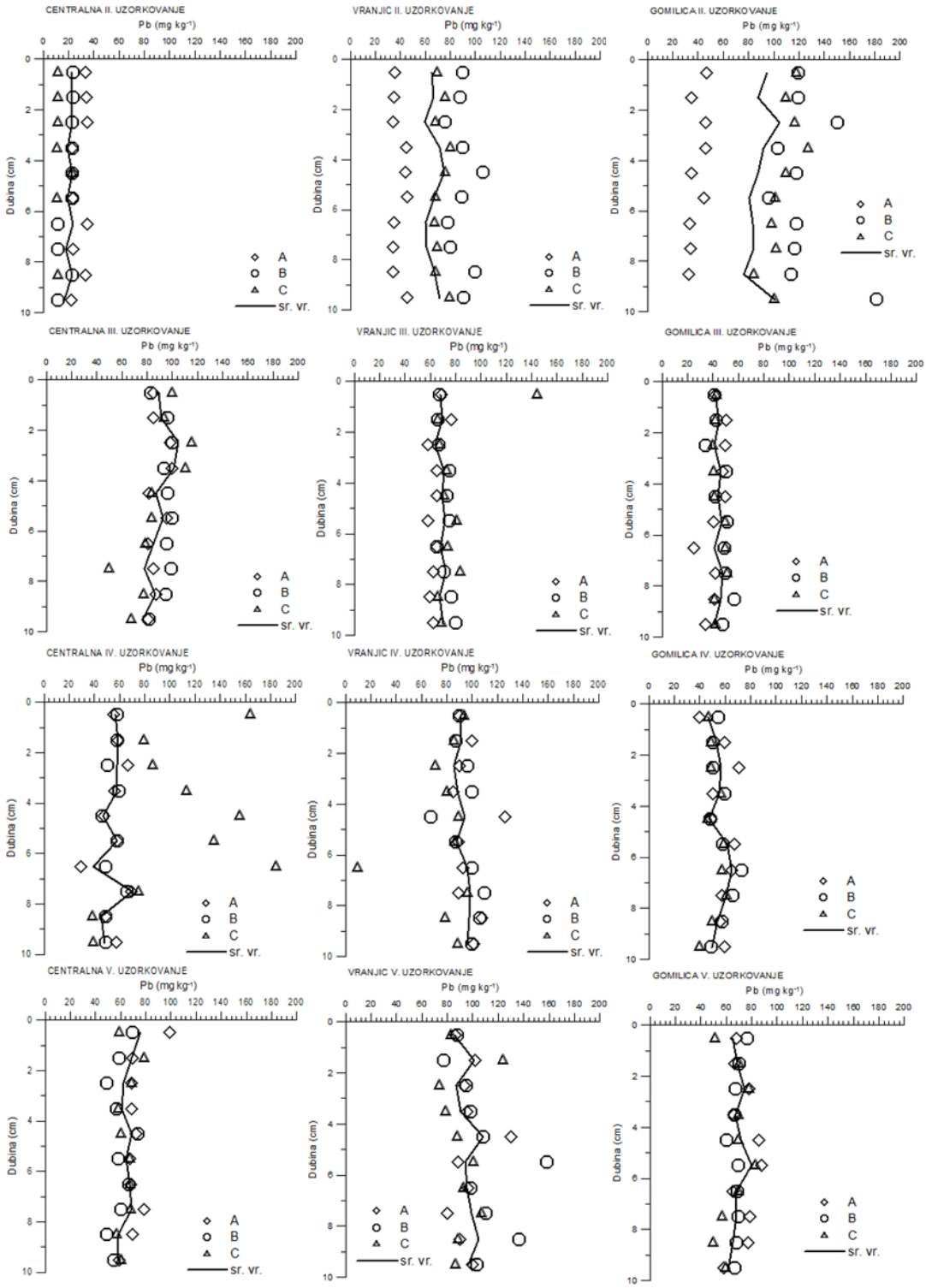
Ako se promatraju srednje vrijednosti udjela olova po postajama, vidimo da su rasponi uži na svim postajama, a vrijednosti standardne devijacije manje. Prosječne vrijednosti su neznatno veće na Centralnoj postaji, dok na postajama Vranjic i Gomilica nema razlike.

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela olova u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je porast prosječnih vrijednosti od drugog do petog uzorkovanja, dok je na postajama

Centralna odstupanje bilo u III uzorkovanju, a na postaji Gomilica u II uzorkovanju. (Slika 25).



Slika 25. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Pb (mg kg-1) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima

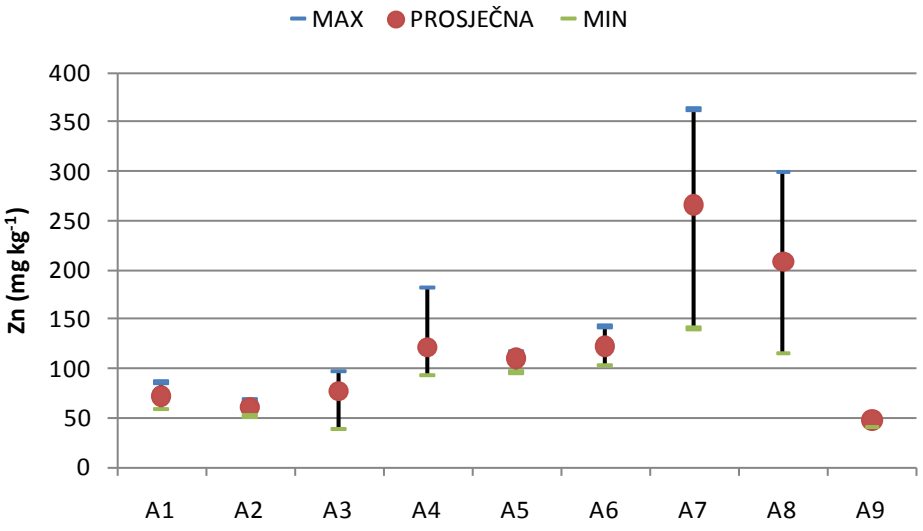


Slika 26. Koncentracije olova (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom četiri uzorkovanja (II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)

4.1.1.6. Cink

4.1.1.6.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio cinka (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 39,28 (A3, VII 08) do 140,85 (A7, I 08). Najveća prosječna vrijednost od 265,88 ± 113,73 mg kg^{-1} određena je na postaji A7 koja se nalazi u blizini Vranjica, dok je najmanja 47,72 ± 9,49 mg kg^{-1} određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A7, u blizini Vranjica, dok je najuži raspon na postaji A9, (Slika 27, Tablica 16).



Slika 27. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Zn (mg kg^{-1}) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

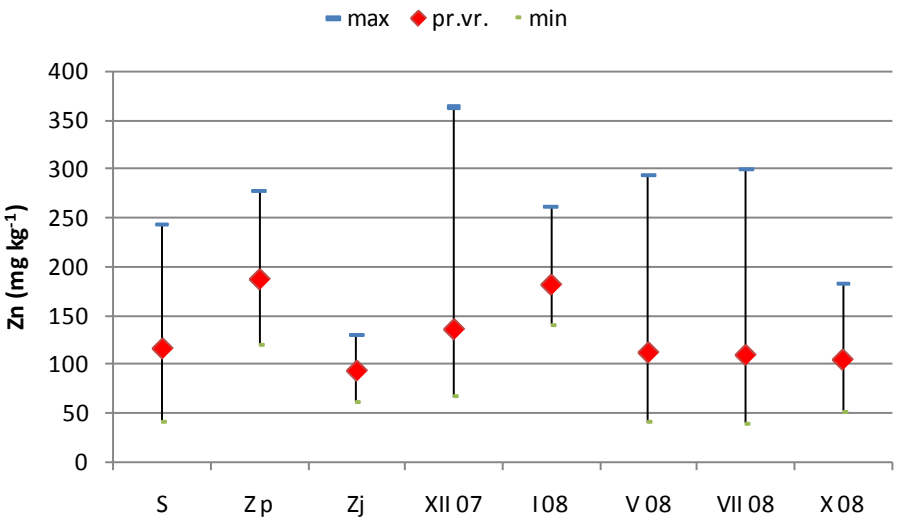
Tablica 16. Udio Zn (mg kg^{-1}) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	85,95		58,37	74,59	68,04	58,37	85,95	71,74	11,58
A2	66,73		57,83	68,10	51,53	51,53	68,10	61,05	7,81
A3	96,19		97,28	39,28		39,28	97,28	77,59	33,18
A4	109,94		93,42	101,06	181,91	93,42	181,91	121,58	40,78
A5	117,91		96,19		117,91	96,19	117,91	110,67	12,54
A6	130,12	142,68	108,86	128,01	103,06	103,06	142,68	122,55	16,28
A7	363,19	140,85	293,60			140,85	363,20	265,88	113,73
A8	115,66	261,09	159,88	299,67		115,66	299,67	209,08	85,75
A9			41,01	54,43		41,01	54,43	47,72	9,49
min	66,73	140,85	41,01	39,28	51,53				
max	363,20	261,09	293,60	299,67	181,91				
pr.vr.	2,72	2,80	2,56	2,52	2,67				
st.dev.	0,37	0,06	0,38	0,36	0,31				

Udio cinka u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 41,82 (K2) do 242,63 (K8), sa prosječnom vrijednošću od 115,98 ± 72,74 mg kg^{-1}. Veći udjeli su određeni u laporima (115,71 - 242,63 na postajama K1, K5, K6 i K8) u odnosu na karbonatne stijene (41,82 - 61,50 K2, K3 i K4). U tlu je dobiven raspon od 62,19 (K6, jesen) do 276,74 (K3, proljeće). Veće prosječne vrijednosti dobivene su u proljetnom uzorkovanju (187,15 ± 57,07) u odnosu na jesensko uzorkovanje (93,06 ± 21,59) (Slika 28, Tablica 17).

Tablica 17. Udio Zn (mg kg^{-1}) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	127,89	156,82	85,92
K2	41,82	147,94	129,33
K3	61,50	276,74	92,32
K4	51,79		
K5	115,71	215,24	92,76
K6	170,52	119,18	62,19
K7		207,00	95,83
K8	242,63		
min	41,82	119,18	62,19
max	242,63	276,74	129,33
pr.vr.	115,98	187,15	93,06
st.dev.	72,74	57,07	21,59



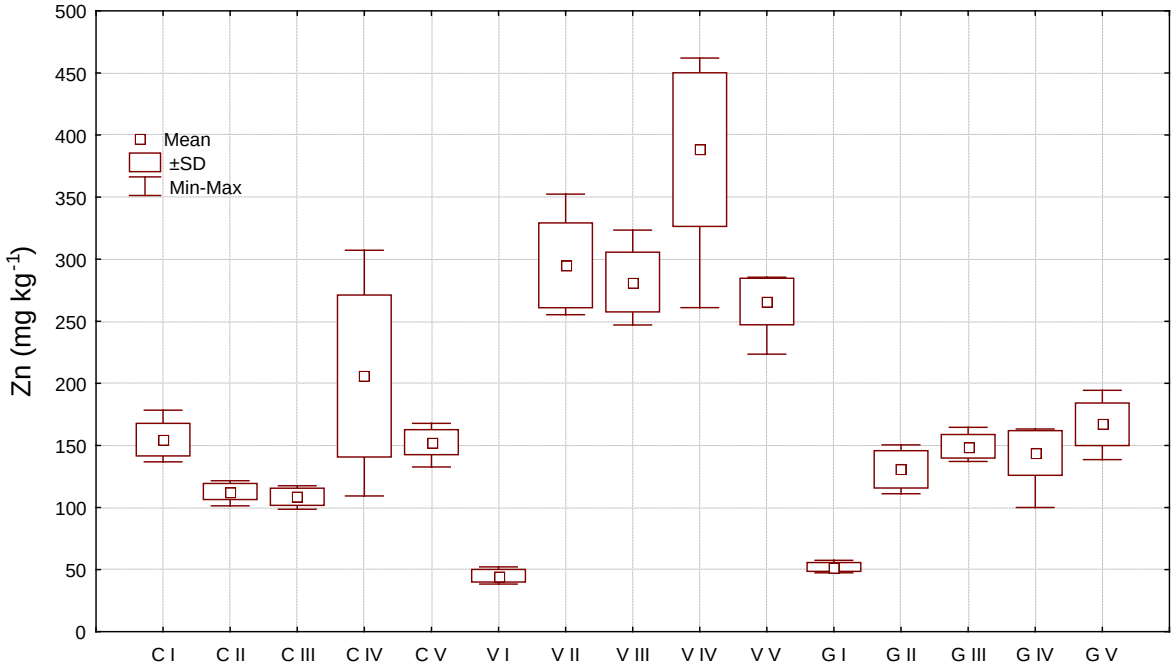
Slika 28. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Zn (mg kg^{-1}) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela cinka u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u jesenskom uzorkovanju tla, slijede površinski sedimenti uzeti u svibnju, srpnju i listopadu 2008., zatim stijene, pa površinski sedimenti u prosincu 2007. i siječnju 2008., a najveće su u proljetnom uzorkovanju tla. U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti su određene u siječnju, a najmanje u listopadu 2008. Najširi raspon određen je u površinskom sedimentu, slijedi raspon u stijenama, dok je najuži u tlu.

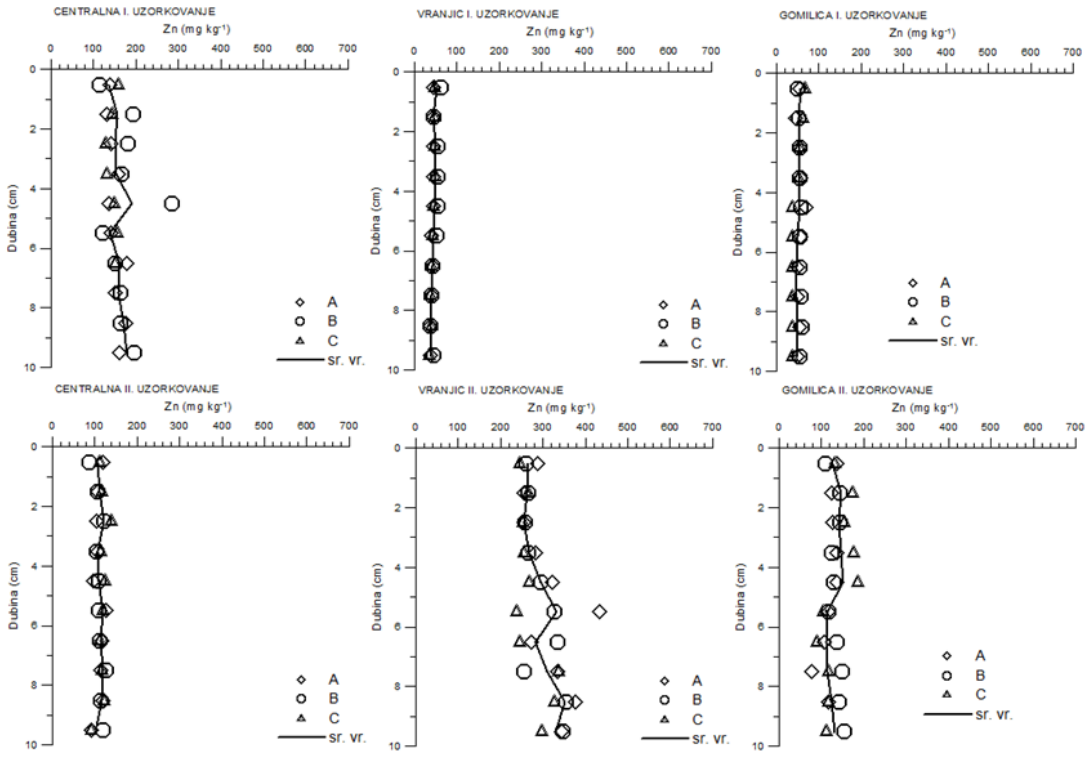
4.1.1.6.2. Jezgre sedimenta

Udio cinka u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 34,22 (Vranjic, IV uzorkovanje, jezgra C, dubina 6-7 cm) do 668,96 (Vranjic, V uzorkovanje, jezgra C, dubina 1-2 cm), s prosječnom vrijednošću od 183,85 ± 114,66 mg kg^{-1}. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji Vranjic (34,22 - 668,96), dok je najuži raspon na postaji Gomilica (36,58 – 242,38) (Slika 30). Najveća prosječna vrijednost određena je na postaji Vranjic (281,27 ± 153,21), dok su nešto manje određene na postajama Centralna (147,49 ± 62,70) i Gomilica (128,63 ± 46,18)

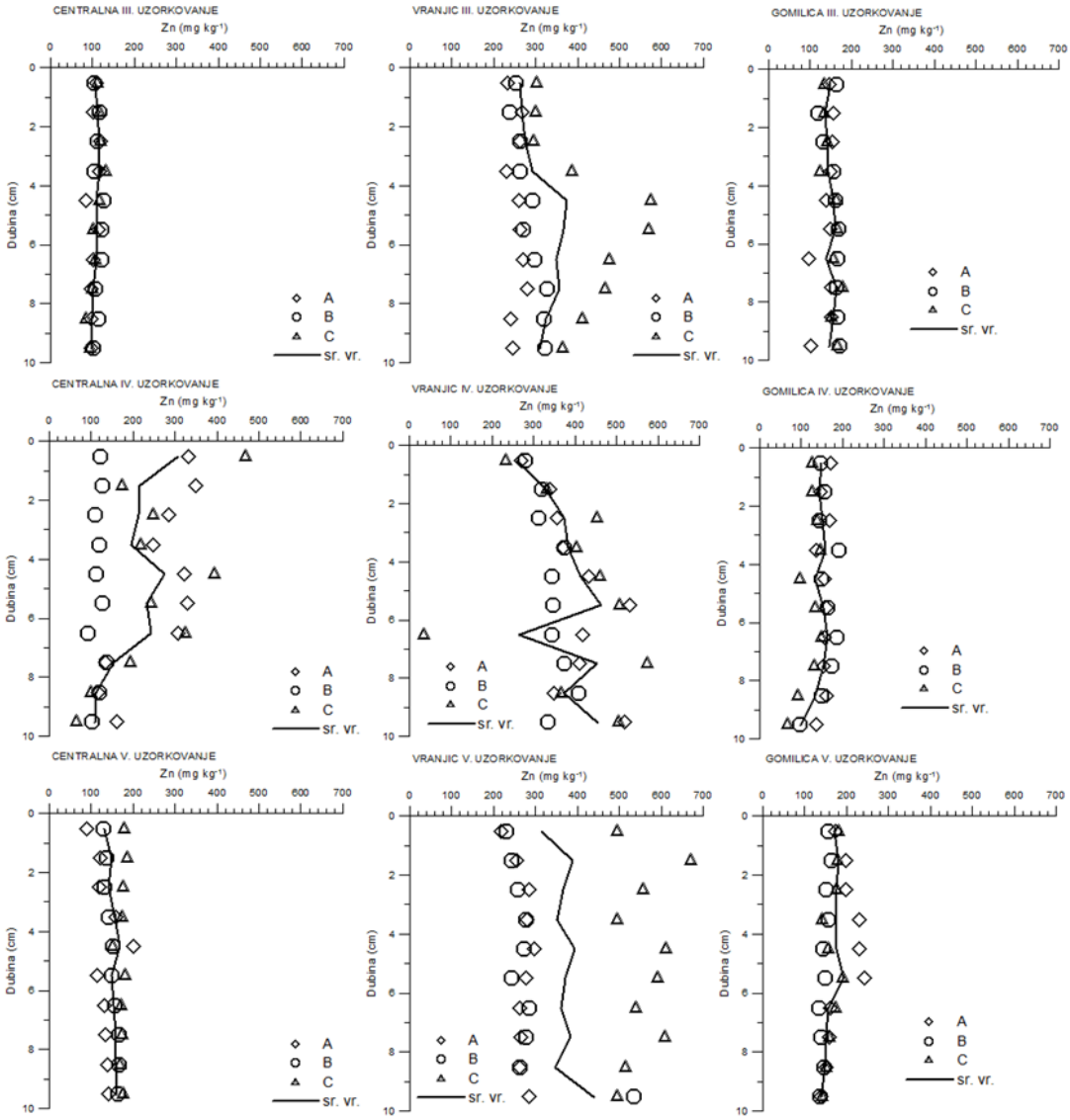
Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Zn u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend za postaje Centralna i Vranjic sa najvećim vrijednostima u IV uzorkovanju. Prvo uzorkovanje na Centralnoj postaji razlikuje se po većem udjelu. Na postaji Gomilica udio cinka je rastao od I do V uzorkovanja (Slika 29).



Slika 29. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela Zn (mg kg^{-1}) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima



Slika 30. Koncentracije cinka (mg kg^{-1}) u jezgrama istraživanih postaja tijekom pet uzorkovanja (I. Uzorkovanje -9.12.2007; II. Uzorkovanje-21.01.2008; III.uzorkovanje – 6.05.2008; IV. Uzorkovanje – 13.07.2008; V. Uzorkovanje – 20.10.2008)

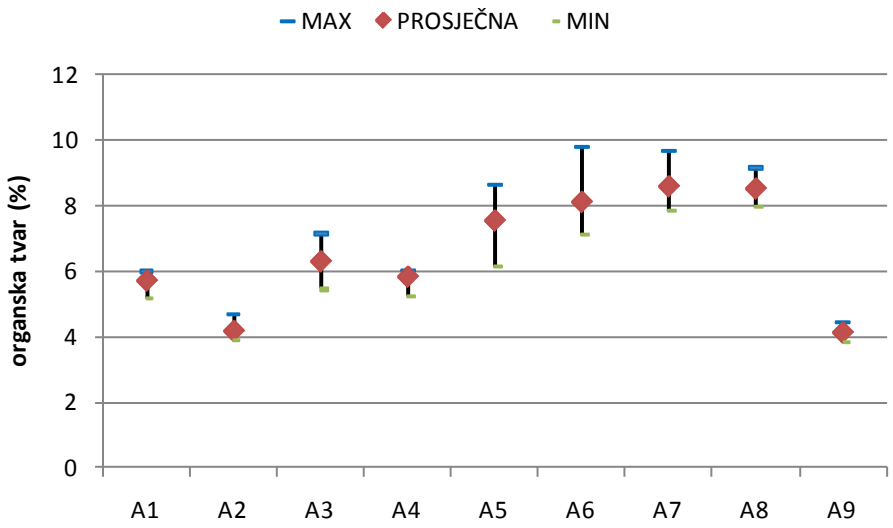


Slika 30. (nastavak)

4.1.2. Organska tvar

4.1.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio organske tvari (%) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 3,83 (A9, V 08) do 9,80 (A6, I 08). Najveća prosječna vrijednost od 8,58 ± 0,85% određena je na postaji A7 koja se nalazi u blizini Vranjica, dok je najmanja 4,13 ± 0,43% određena na postaji A9, sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na Centralnoj postaji (A6), dok je najuži raspon na postaji A9 (Slika 31, Tablica 18).



Slika 31. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela organske tvari (%) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

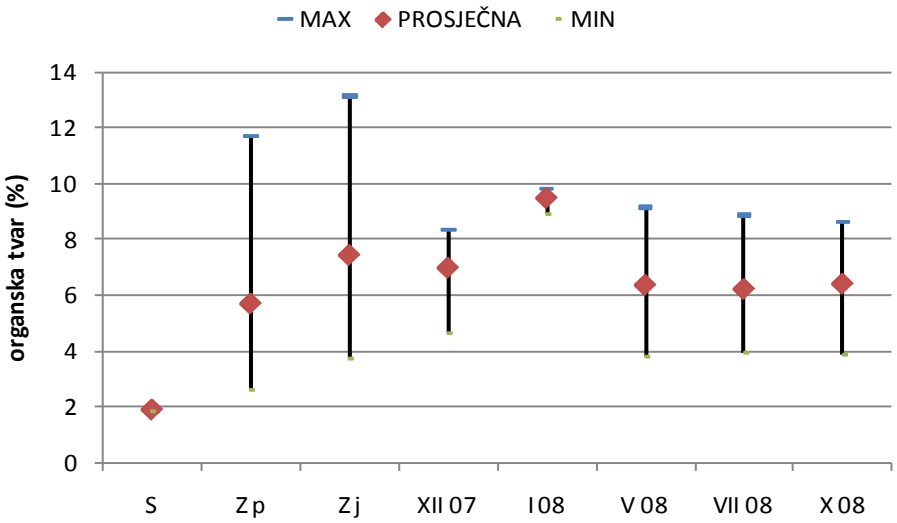
Tablica 18. Udio organske tvari (%) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	5,72		5,994	5,17	5,94	5,17	5,99	5,71	0,38
A2	4,67		4,188	3,97	3,87	3,87	4,67	4,17	0,35
A3	7,15		5,441			5,44	7,15	6,29	1,21
A4	6,03		6,032	5,23	6,02	5,23	6,03	5,83	0,40
A5	7,88		7,475	6,15	8,65	6,15	8,65	7,54	1,05
A6	8,36	9,8	7,130	7,77	7,47	7,13	9,80	8,11	1,05
A7	7,93	9,65	7,859	8,88		7,86	9,65	8,58	0,85
A8	7,96	8,92	9,160	8,01		7,96	9,16	8,51	0,62
A9			3,826	4,43		3,83	4,43	4,13	0,43
min	4,67	8,92	3,83	3,97	3,87				
max	8,36	9,80	9,16	8,88	8,65				
pr.vr.	6,96	9,46	6,35	6,20	6,39				
st.dev.	1,33	0,45	1,74	1,81	1,80				

Udio organske tvari u stijenama određen je samo u laporu na postaji K1 (1,89). U tlu dobiven je raspon od 2,61 (K6, proljeće) do 13,14 (K3, jesen). Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (7,42 ± 3,79) u odnosu na proljetno uzorkovanje (5,68 ± 3,44) (Slika 32, Tablica 19).

Tablica 19. Udio organske tvari (%) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	1,89	4,31	4,07
K2		7,83	10,70
K3		11,69	13,14
K4			
K5		4,12	5,54
K6		2,61	3,75
K7		3,54	7,30
K8			
min	1,89	2,61	3,75
max	1,89	11,69	13,14
pr.vr.	1,89	5,68	7,42
st.dev.		3,44	3,79



Slika 32. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela organske tvari (%) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

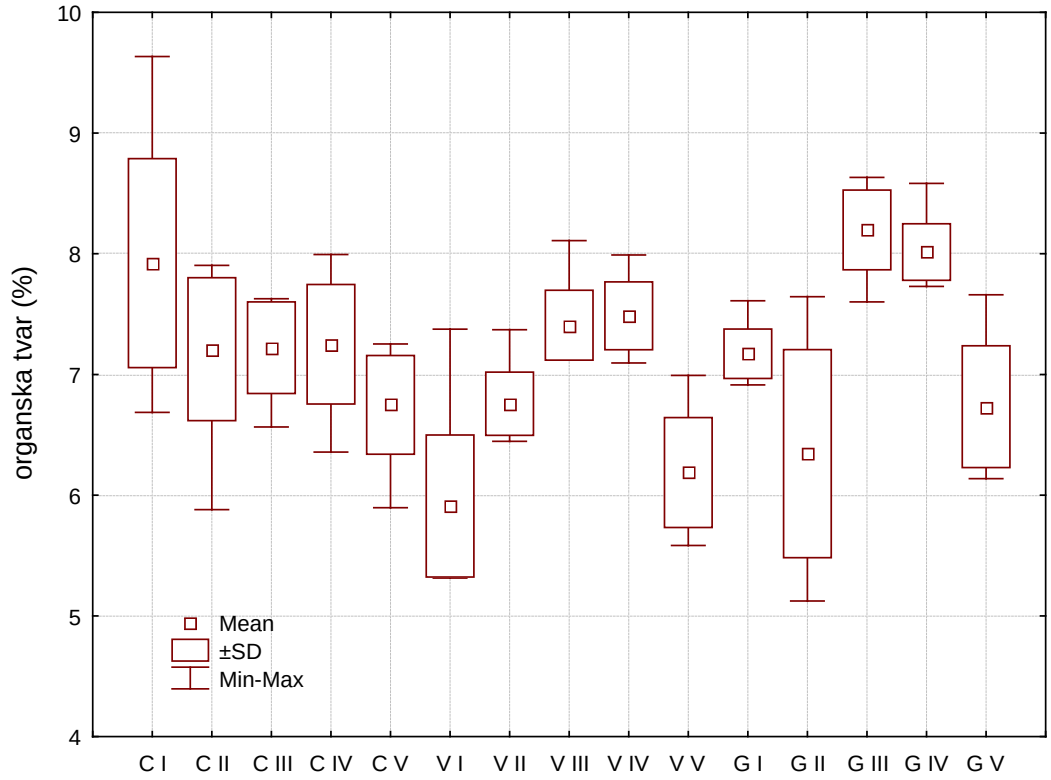
Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela organske tvari u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u laporu, slijedi tlo u proljetnom uzorkovanju, sedimenti, tlo u jesenskom uzorkovanju, a najveće su u sedimentu u siječnju 2008.

4.1.2.2. Jezgre sedimenta

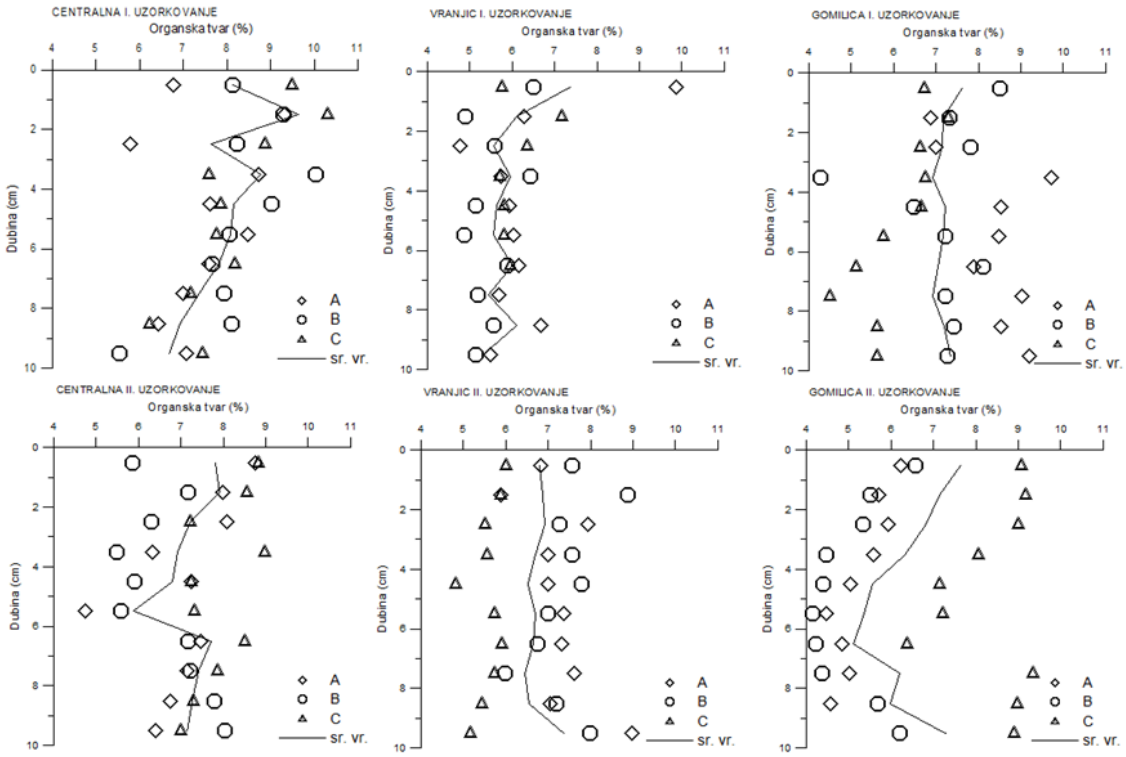
Udio organske tvari u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 4,10 (Vranjic, V uzorkovanje, jezgra B, dubina 9-10 cm) do 10,30 (Centralna, I uzorkovanje, jezgra C, dubina 1-2 cm), s prosječnom vrijednošću od 7,11 ± 1,10%. Na sve tri postaje ustanovljen je sličan raspon vrijednosti.

Najširi raspon vrijednosti dobiven je na Centralnoj postaji, dok je najuži raspon na postaji Vranjic (0,98 - 3,16) (Slika 34). Najveća prosječna vrijednost određena je na postaji Gomilica (7,28 ± 1,26), a neznatno niža određena je na Centralnoj postaji (7,27 ± 0,94). Najmanja prosječna vrijednost određena je na postaji Vranjic (6,76 ± 1,00).

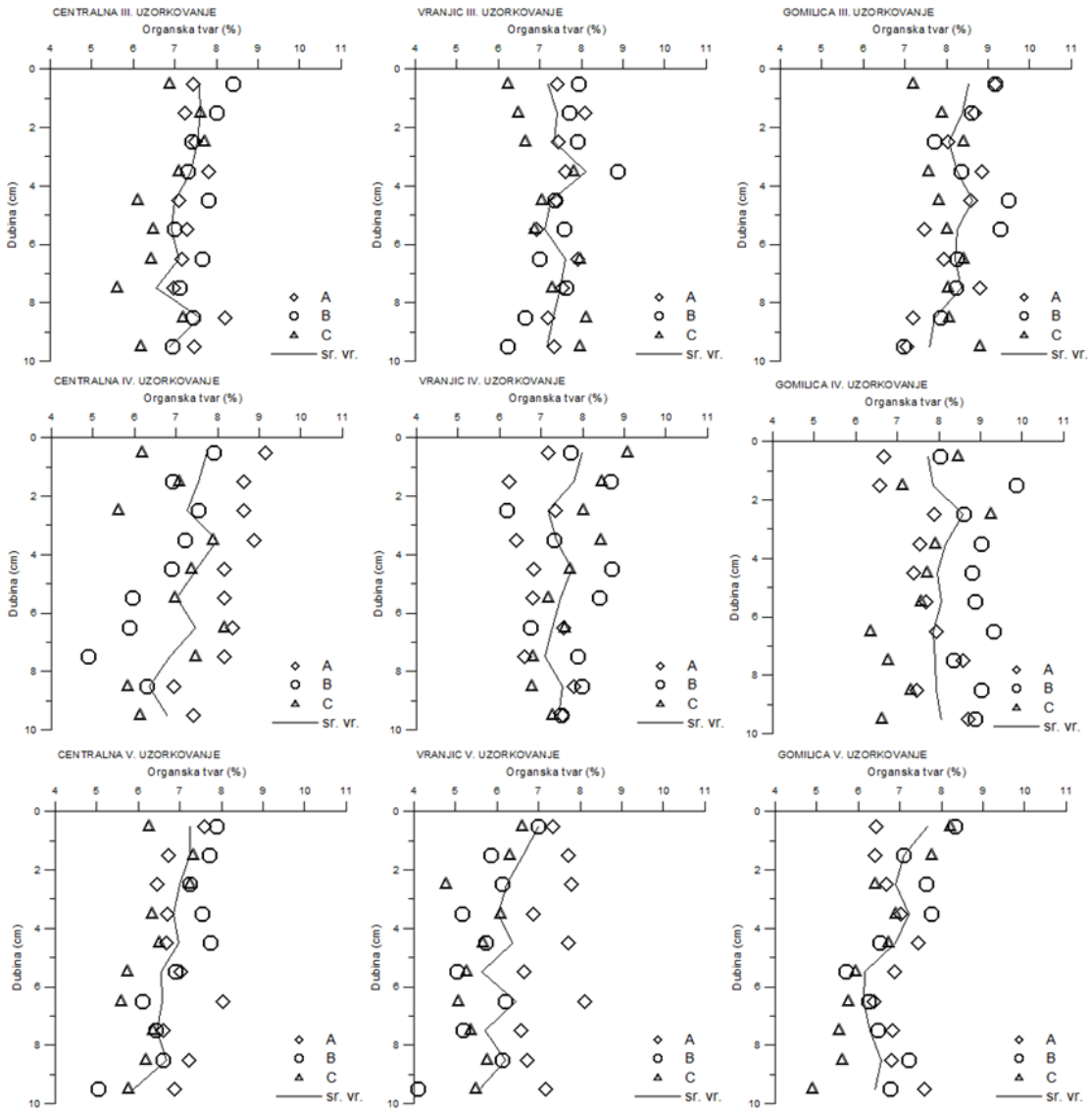
Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela organske tvari u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima ne uočava se pravilni trend po postajama, uz izuzetak IV uzorkovanja kad su vrijednosti veće u odnosu na V uzorkovanje na svim postajama (Slika 33).



Slika 33. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela organske tvari (%) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima



Slika 34. Udio organske tvari (%) u jezgrama istraživanih postaja tijekom pet uzorkovanja (I. uzorkovanje - 9.12.2007; II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)

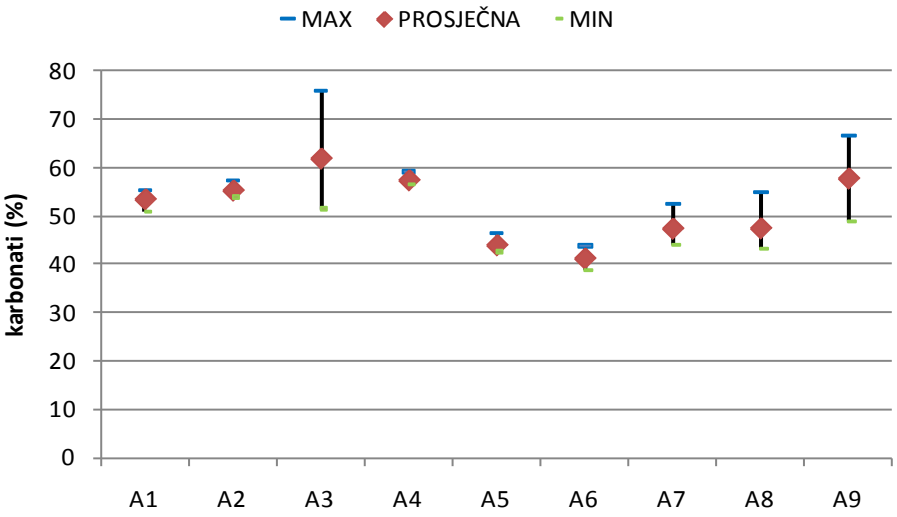


Slika 34. (nastavak)

4.1.3. Karbonati

4.1.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Udio karbonata (%) u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 38,72 (A6, XII 07) do 75,86 (A3, V 08). Najveća prosječna vrijednost od 61,85 ± 12,61% određena je na postaji A3 koja se nalazi, u području splitskih vrata, dok je najmanja 41,32 ± 1,94% određena na Centralnoj postaji A6. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji A3, dok je najuži raspon na postaji A4, ispred luke (Slika 35, Tablica 20).



Slika 35. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela karbonata (%) u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja

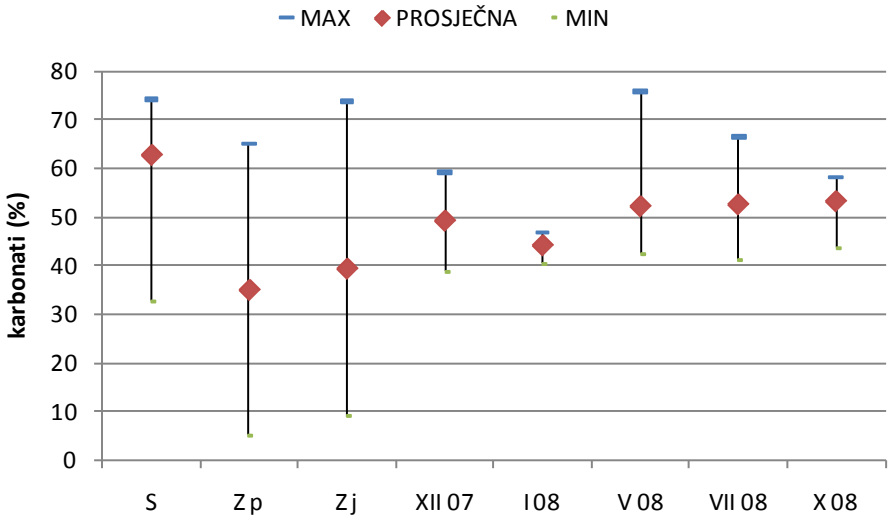
Tablica 20. Udio karbonata (%) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja s minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

Postaje	Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08	Min	max	pr.vr.	st.dev.
A1	54,61		50,81	55,24	53,25	50,81	55,24	53,48	1,96
A2	54,78		53,94	55,03	57,37	53,94	57,37	55,28	1,47
A3	51,43		75,86		58,25	51,43	75,86	61,85	12,61
A4	59,12		56,48	56,57		56,48	59,12	57,39	1,50
A5	43,03		42,68	46,44		42,68	46,44	44,05	2,08
A6	38,72	40,45	42,51	41,12	43,78	38,72	43,78	41,32	1,94
A7	48,15	44,95	52,59	44,12		44,12	52,59	47,45	3,84
A8	43,19	46,7	45,16	55,04		43,19	55,04	47,52	5,21
A9			49,00	66,51		49,00	66,51	57,75	12,38
min	38,72	40,45	42,51	41,12	43,78				
max	59,12	46,70	75,86	66,51	58,25				
pr.vr.	49,13	44,03	52,12	52,51	53,16				
st.dev.	7,06	3,22	10,17	8,19	6,63				

Udio karbonata u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 32,83 (K4) do 74,22 (K2), sa prosječnom vrijednošću od 62,73 ± 14,11%. Veći udjeli su određeni u karbonatnim stijenama (32,83 - 74,22 na postajama K2, K3 i K4) u odnosu na lapore (59,24 - 68,34 na postajama K1, K5, K6 i K8). U tlu je dobiven raspon od 5,27 (K3, proljeće) do 73,72 (K6, jesen). Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (39,20 ± 26,19) u odnosu na proljetno uzorkovanje (34,80 ± 26,36) (Slika 36, Tablica 21).

Tablica 21. Udio karbonata (%) u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Postaje	Stijene	Tlo proljeće	Tlo jesen
K1	68,34	43,73	41,48
K2	74,22	61,51	8,96
K3	73,07	5,27	64,79
K4	32,83		
K5	59,24	6,01	14,57
K6	64,86	65,14	73,72
K7		27,14	31,65
K8	66,53		
min	32,83	5,27	8,96
max	74,22	65,14	73,72
pr.vr.	62,73	34,80	39,20
st.dev.	14,11	26,36	26,19



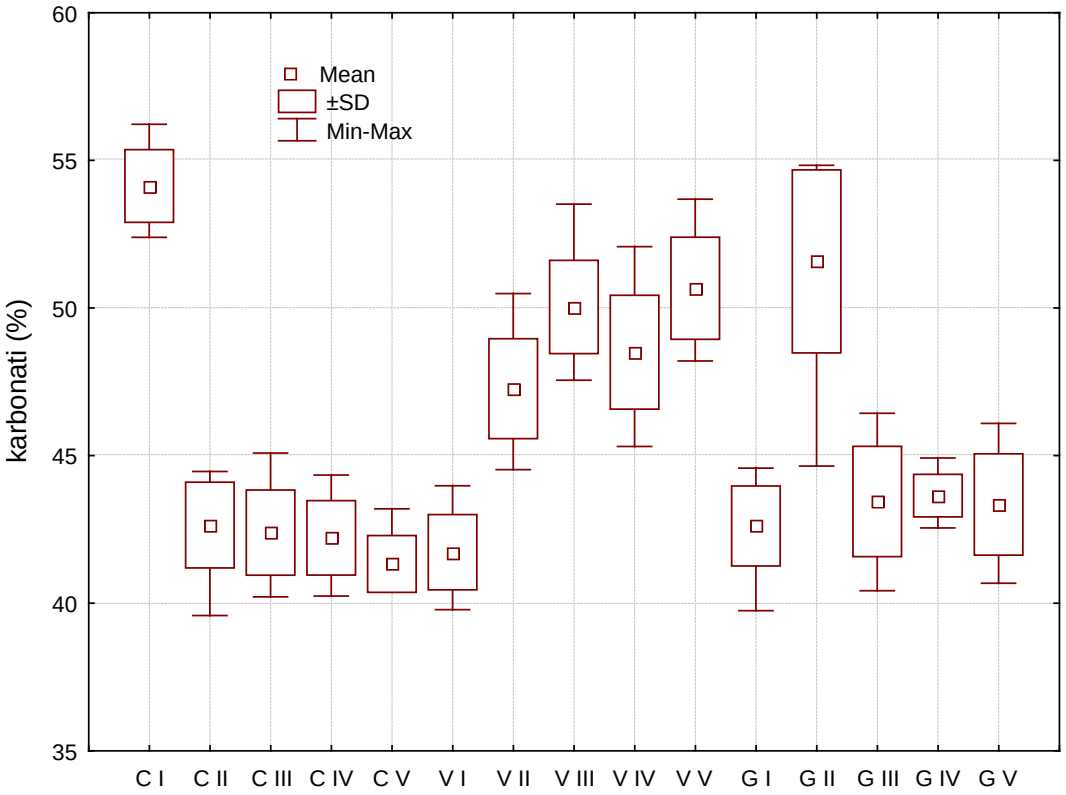
Slika 36. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela karbonata (%) u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela karbonata u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u tlu, slijede sedimenti, a najveće su u stijenama. U površinskom sedimentu manje prosječne vrijednosti su određene u zimskom periodu, dok su u ostala tri uzorkovanja vrijednosti bile slične. Najširi raspon određen je u tlu, slijede stijene, dok je najuži u površinskom sedimentu.

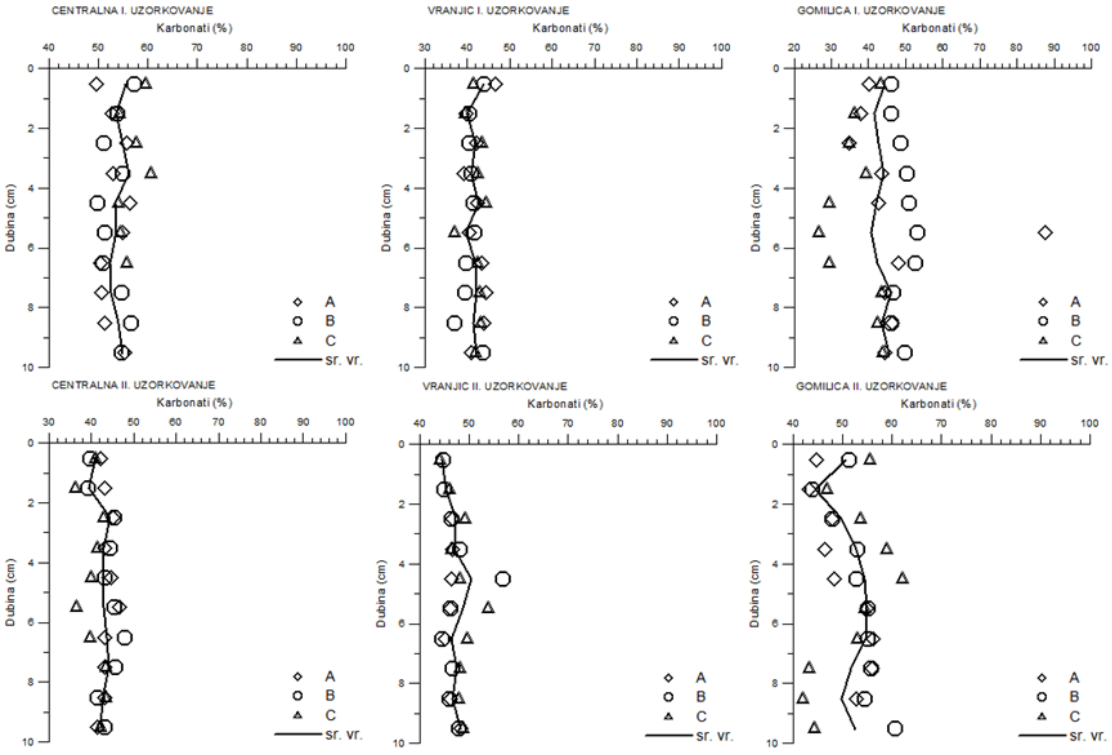
4.1.3.2. Jezgre sedimenta

Udio karbonata u jezgrama sedimenta istraživanih postaja kreće se od 26,53 (Gomilica, V uzorkovanje, jezgra C, dubina 5-6 cm) do 87,56 (Gomilica, I uzorkovanje, jezgra A, dubina 5-6 cm), s prosječnom vrijednošću od 45,76 ± 5,37%. Najširi raspon vrijednosti dobiven je na postaji Gomilica(26,53 - 87,56), dok je najuži raspon na postaji Vranjic (37,09 – 57,97) (Slika 38). Iako su dobivene prosječne vrijednosti slične, najveća je određena na postaji Vranjic (47,65 ± 3,97), dok su nešto manje određene na postajama Gomilica (45,16 ± 5,90) i Centralnoj postaji (44,60 ± 5,64).

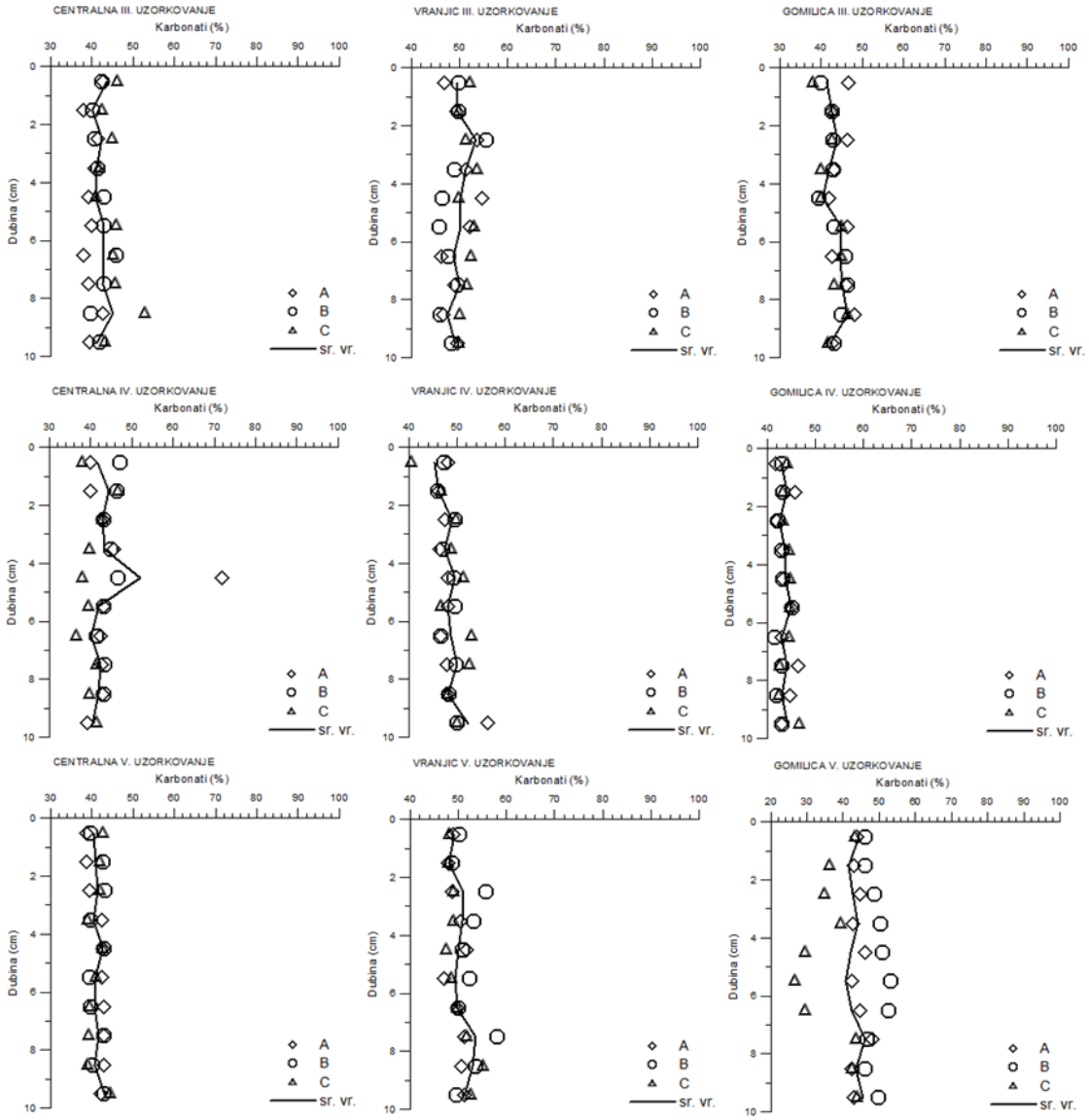
Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela karbonata u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima nije uočen sličan trend na svim postajama. Na postajama je uočeno da postoji povremeno povećanje vrijednosti iznad 50% (Slika 37).



Slika 37. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti udjela karbonata (%) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima



Slika 38. Udio karbonata (%) u jezgrama istraživanih postaja tijekom pet uzorkovanja (I. uzorkovanje - 9.12.2007; II. uzorkovanje-21.01.2008; III. uzorkovanje – 6.05.2008; IV. uzorkovanje – 13.07.2008; V. uzorkovanje – 20.10.2008)



Slika 38. (nastavak)

4.2. Rezultati granulometrijske analize

4.2.1. Površinski sedimenti i tlo

Udio čestica veličine šljunka u površinskom sedimentu kreće se u rasponu od 0,01% (na postaji A1; XII 07) do 9,66% (A9; X 08). Prosječni udio čestica veličine šljunka u površinskom sedimentu je 1,32% ± 2,08.

Najveća prosječna vrijednost od 47,47 % ± 11,05 određena je na postaji A9 sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu, dok je najmanja 0,02% ± 0,00 određena na postaji A5 koja se nalazi južno od otoka Čiovo (Slika 39, Tablica 22).

Raspon udjela čestica veličine pjeska u površinskom sedimentu je od 0,94% (A6; V 08) do 58,70% (A9; V 08). Prosječni udio čestica veličine pijeska u površinskom sedimentu je 12,81% ± 14,04. Najveća prosječna vrijednost od 5,67% ± 3,49 određena je na postaji A9 sjeveroistočno od otoka Čiovo u Kaštelanskom zaljevu, dok je najmanja 1,28% ± 0,28 određena na postaji A6 (centralna) (Slika 39, Tablica 22).

Udio čestica veličine silta (praha) je u rasponu od 11,37% (A9; V 08) do 94,90% (A6; XII 07). Prosječni udio čestica veličine silta u površinskom sedimentu je 58,49% ± 22,50. Najveća prosječna vrijednost od 73,72% ± 11,29 određena je na postaji A2 (Stobreć), dok je najmanja 14,80% ± 3,75 određena na postaji A9 (sjeveroistočno od otoka Čiovo) (Slika 39, Tablica 22).

Udio čestica veličine gline kreće se u rasponu od 2,80% (A4, XII 07) do 55,50% (A6; X 08). Prosječni udio čestica veličine glina u površinskom sedimentu je 27,38% ± 16,48. Najveća prosječna vrijednost od 37,43% ± 23,30 određena je na postaji A6 (Centralna), dok je najmanja 19,88% ± 11,95 određena na postaji A2 (Stobreć) (Slika 39, Tablica 22).

Srednja veličina zrna (median)-Md, u uzorcima površinskog sedimenta, kreće se u rasponu od 2,98 (siltozna glina) do 114,23 μm (glinoviti pijesak). Prosječna vrijednost srednje veličine zrna je 26,12 μm ± 26,87 (Slika 40).

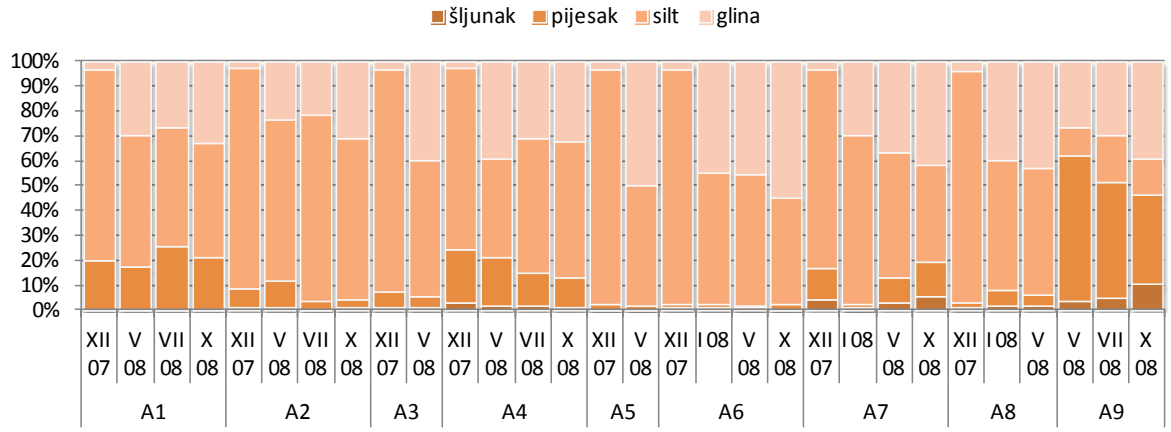
Prosječna veličina zrna (mean size)- Mz, kreće se u rasponu od 2,43 (siltozna glina) do 66,99 μm (pjeskoviti silt), s prosječnom vrijednošću od 21,83 μm ± 21,41 (Slika 40).

Za obe vrijednosti (Md i Mz) karakteristično je da su najveće vrijednosti određene u uzorcima uzorkovanim u XII mjesecu 2007. godine i to na svim postajama.

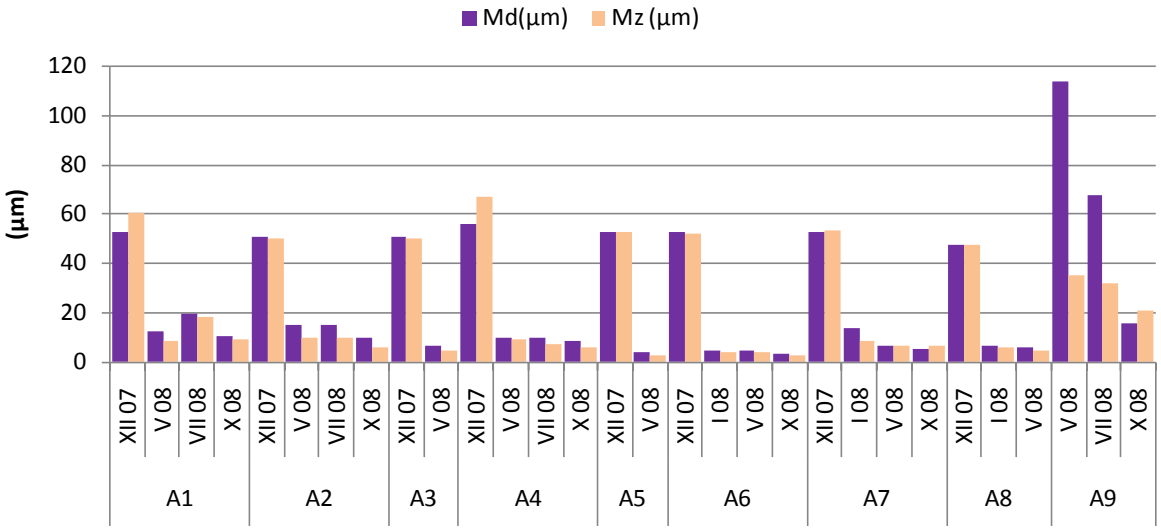
Raspon vrijednosti za sortiranost (So) kreće se od 0,45 (dobro sortirano) do 4,93 (izuzetno loše sortirano), s prosječnom vrijednošću od 2,57 μm ± 1,25 (vrlo loše sortirano) (Slika 41).

Tablica 22. Granulometrijski parametri (μm), te udjeli šljunka, pijeska, silta i gline (%), u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja sa minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

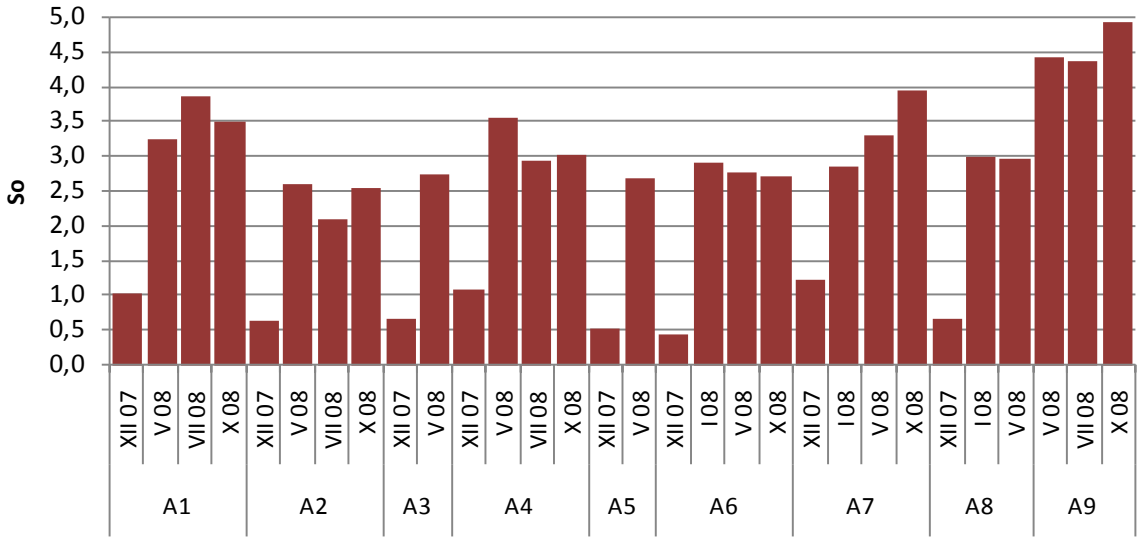
postaje	uzorkovanje	So	Mz (μm)	Md(μm)	šljunak(%)	pijesak(%)	silt(%)	glina(%)
A1	Prosinac 07	1,04	60,37	52,56	0,01	19,69	76,8	3,50
	Svibanj 08	3,25	8,37	12,09	0,09	16,58	53,33	30,00
	Srpanj 08	3,87	18,07	19,64	0,04	24,79	48,17	27,00
	Listopad 08	3,48	9,10	10,67	0,05	20,88	45,67	33,40
A2	Prosinac 07	0,65	50,18	50,77	0,67	7,34	88,99	3,00
	Svibanj 08	2,61	9,53	14,78	0,14	10,94	64,92	24,00
	Srpanj 08	2,08	9,80	15,09	0,02	2,95	75,53	21,50
	Listopad 08	2,56	6,03	9,62	0,24	3,32	65,44	31,00
A3	Prosinac 07	0,66	50,18	50,77	0,2	6,33	89,77	3,70
	Svibanj 08	2,73	4,73	6,57	0,36	4,83	54,81	40,00
A4	Prosinac 07	1,08	66,99	56,33	2,4	21,56	73,24	2,80
	Svibanj 08	3,56	9,29	9,82	1,39	18,98	40,33	39,30
	Srpanj 08	2,93	7,46	9,62	1,4	12,98	54,62	31,00
	Listopad 08	3,02	6,14	8,43	0,51	11,81	55,18	32,50
A5	Prosinac 07	0,54	52,56	52,56	0,02	1,56	94,72	3,70
	Svibanj 08	2,67	2,89	3,91	0,02	1,29	48,69	50,00
A6	Prosinac 07	0,45	51,95	52,56	0,54	1,36	94,9	3,20
	Svibanj 08	2,91	3,75	4,81	0,55	1,22	53,23	45,00
	Srpanj 08	2,75	4,03	4,74	0,3	0,94	52,76	46,00
	Listopad 08	2,71	2,43	2,98	0,09	1,61	42,8	55,50
A7	Prosinac 07	1,24	53,17	52,56	3,48	12,49	80,83	3,20
	Svibanj 08	2,85	8,37	13,60	0,19	1,28	68,58	29,95
	Srpanj 08	3,29	6,45	6,80	2,51	10,26	50,23	37,00
	Listopad 08	3,95	6,57	5,34	5,05	13,82	39,13	42,00
A8	Prosinac 07	0,67	47,37	47,37	0,43	1,79	93,78	4,00
	Siječanj 08	2,98	5,88	6,22	0,98	6,57	52,45	40,00
	Svibanj 08	2,97	4,70	5,72	0,87	4,65	51,48	43,00
A9	Svibanj 08	4,40	35,32	114,23	3,23	58,70	11,37	26,70
	Srpanj 08	4,37	32,28	67,92	4,11	47,09	18,8	30,00
	Listopad 08	4,93	20,95	15,62	9,66	36,61	14,23	39,50
	min	0,45	2,43	2,98	0,01	0,94	11,37	2,80
	max	4,93	66,99	114,23	9,66	58,70	94,90	55,50
	pr. vr.	2,57	21,83	26,12	1,32	12,81	58,49	27,38
	st.dev.	1,25	21,41	26,87	2,08	14,04	22,50	16,48



Slika 39. Udjeli šljunka, pijeska, silta i gline (%), u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja



Slika 40. Srednja (median - Md) i prosječna (mean size - Mz) veličina zrna u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja



Slika 41. Sortiranost (So) u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja

U uzorcima tla udio čestica veličine šljunka je u rasponu od 1,49% (K1, jesen) do 35,83% (K2, jesen), sa prosječnom vrijednošću od 10,64% ± 10,01. Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (12,74% ± 11,97) u odnosu na proljetno uzorkovanje (8,53% ± 8,16) (Slika 42, Tablica 23).

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela šljunka u tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, manje prosječne vrijednosti su određene u sedimentima, dok su veće u tlu. Širi raspon određen je u tlu (1,49 – 35,83%), dok je uži u površinskom sedimentu (0,01 – 9,66%).

Raspon udjela čestica veličine pijeska u tlu je od 1,66% (K6, proljeće) do 30,79% (K2, proljeće), sa prosječnom vrijednošću od 13, 42% ± 8,75. Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (14,45% ± 8,28) u odnosu na proljetno uzorkovanje (12,40% ± 9,87) (Slika 42, Tablica 23).

Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela pijeska u tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, manje prosječne vrijednosti su u površinskom sedimentu, a nešto veće su u tlu. Širi raspon određen je u površinskom sedimentu, dok je uži u tlu.

Raspon udjela čestica veličine silta u tlu je od 24,00% (K2, jesen) do 89,72% (K6, proljeće), sa prosječnom vrijednošću od 53,99% ± 20,67. Veće prosječne vrijednosti dobivene su u proljetnom uzorkovanju (68,60% ± 18,80) u odnosu na jesensko uzorkovanje (44,10% ± 14,90) (Slika 42, Tablica 23).

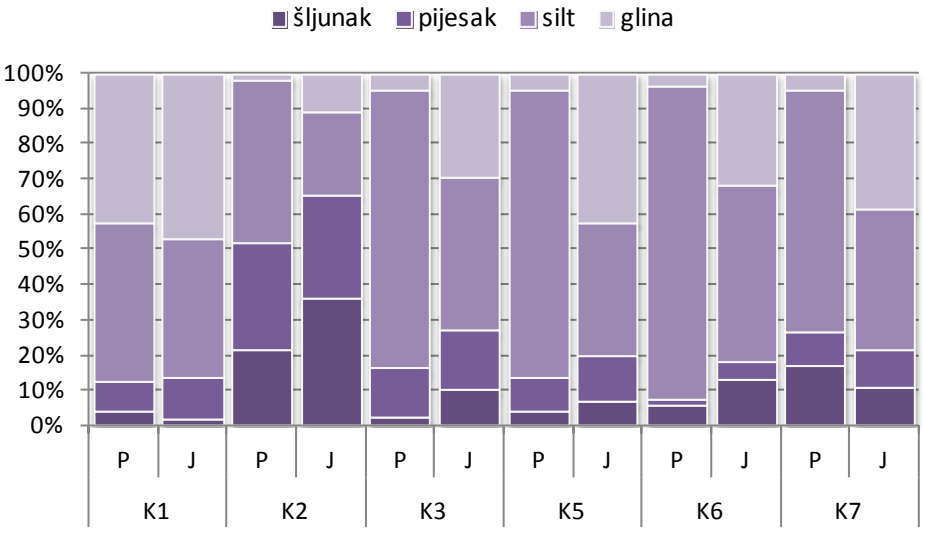
Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela silta u tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, manje prosječne vrijednosti su u tlu, dok su nešto veće u površinskom sedimentu. Širi raspon određen je u površinskom sedimentu, dok je uži u tlu.

Udio čestica veličine gline u tlu kreće se u rasponu od 2,00% (K2, proljeće) do 47,00% (K1, jesen), sa prosječnom vrijednošću od 21,96% ± 18,19. Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju (33,43% ± 12,82) u odnosu na proljetno uzorkovanje (10,48% ± 15,73) (Slika 42, Tablica 23).

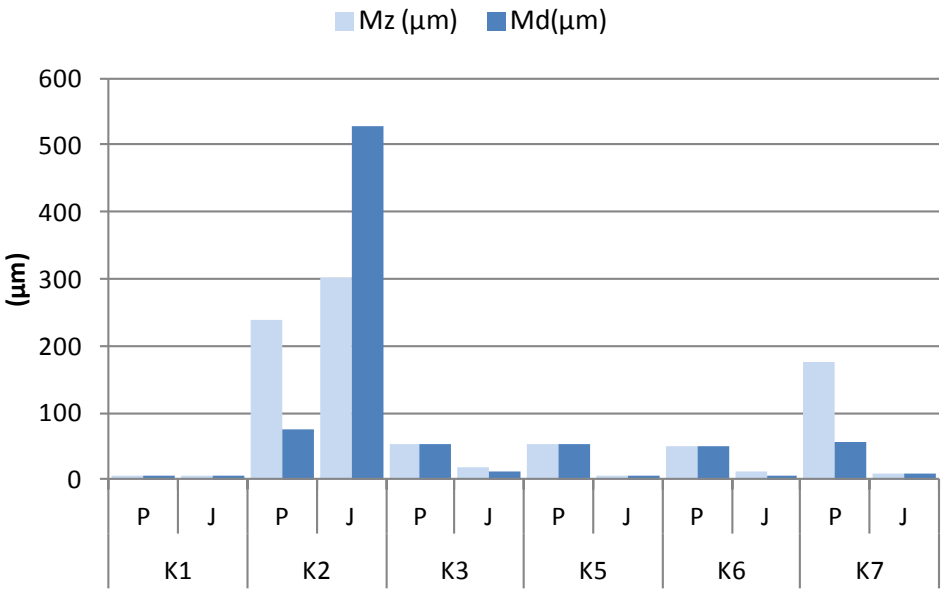
Ako se usporede prosječne vrijednosti udjela gline u tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, manje prosječne vrijednosti su u tlu, a nešto veće u površinskom sedimentu. Širi raspon određen je u površinskom sedimentu, dok je uži u tlu.

Tablica 23. Granulometrijski parametri (µm), te udjeli šljunka, pijeska, silta i gline (%), u tlu po postajama uzorkovanja sa minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

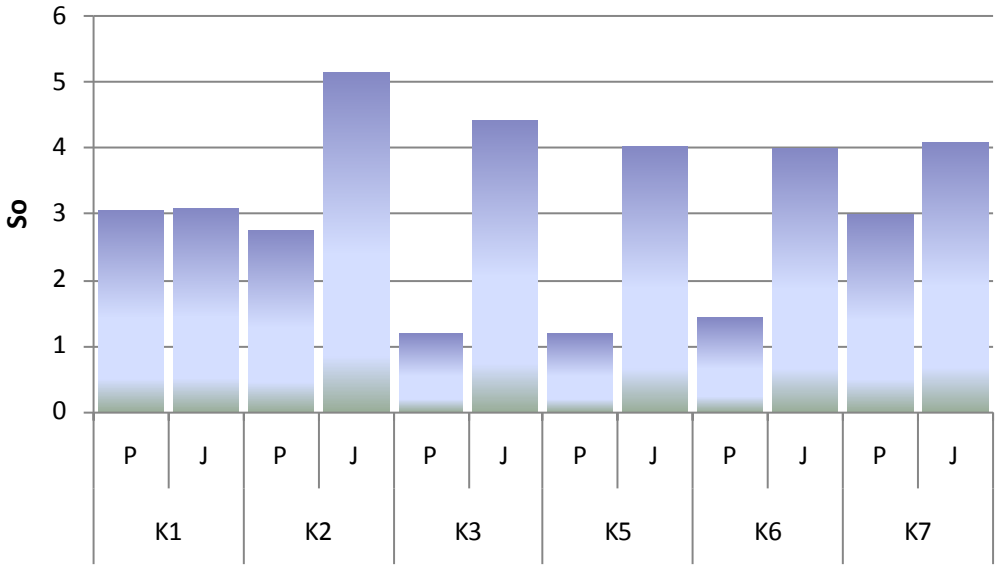
postaje		So	Mz (µm)	Md(µm)	šljunak(%)	pijesak(%)	silt(%)	glina(%)
K1	Proljeće	3,05	5,46	6,22	3,46	8,44	45,60	42,50
	Jesen	3,08	4,44	4,43	1,49	11,94	39,58	47,00
K2	Proljeće	2,75	238,71	74,32	21,02	30,79	46,19	2,00
	Jesen	5,15	302,85	528,51	35,83	29,37	24,00	10,80
K3	Proljeće	1,19	53,17	54,41	1,71	14,07	79,42	4,80
	Jesen	4,42	19,60	13,60	9,67	16,91	43,92	29,50
K5	Proljeće	1,17	51,95	52,56	3,34	9,92	81,74	5,00
	Jesen	4,01	7,21	6,13	6,37	12,95	38,19	42,50
K6	Proljeće	1,42	50,77	50,77	5,02	1,66	89,72	3,60
	Jesen	4,00	11,05	7,29	12,84	4,96	50,00	32,20
K7	Proljeće	3,00	176,78	56,33	16,62	9,50	68,90	4,98
	Jesen	4,07	9,18	7,55	10,26	10,56	40,58	38,60
	min	1,17	4,44	4,43	1,49	1,66	24,00	2,00
	max	5,15	302,85	528,51	35,83	30,79	89,72	47,00
	pr. vr.	3,11	77,60	71,84	10,64	13,42	53,99	21,96
	st.dev.	1,31	102,91	146,09	10,01	8,75	20,67	18,19



Slika 42. Udjeli šljunka, pijeska, silta i gline (%), u tlu po postajama uzorkovanja, u proljetnom i jesenskom uzorkovanju



Slika 43. Srednja (median - Md) i prosječna (mean size - Mz) veličina zrna u tlu po postajama uzorkovanja, u proljetnom i jesenskom uzorkovanju



Slika 44. Sortiranost (So) u tlu po postajama uzorkovanja, u proljetnom i jesenskom uzorkovanju

Srednja veličina zrna (median)-Md, u tlu, kreće se u rasponu od 4,43 (siltozna glina) (K1, jesen) do 528,51 μm (siltozni pijesak) (K2, jesen). Prosječna vrijednost srednje veličine zrna je 71,84 μm ± 146,09 (Slika 43).

Prosječna veličina zrna (mean size)- Mz, kreće se u rasponu od 4,44 (siltozna glina) (K1, jesen) do 302,85 μm (siltozni pijesak) (K2, jesen), s prosječnom vrijednosti od 77,60 μm ± 102,91 (Slika 43).

Za obe vrijednosti (Md i Mz) karakteristično je da su najveće vrijednosti određene na postaji K2 u jesenskom razdoblju, a najmanje na postaji K1 također u jesenskom razdoblju.

Raspon vrijednosti za sortiranost (So) kreće se od 1,17 (loše sortirano) (K5, proljeće) do 5,15 (izuzetno loše sortirano) (K2, jesen), s prosječnom vrijednosti od 3,11 μm ± 1,31 (vrlo loše sortirano) (Slika 44).

4.2.2. Jezgre sedimenta

Udio čestica veličine šljunka je u rasponu od 0,00 do 8,66% (Slika 45). Najuži raspon određen je na Centralnoj postaji (0,00 – 0,75%), dok je najširi na postaji Gomilica (0,00 – 8,66%). Prosječni udio čestica veličine šljunka najmanji je na Centralnoj postaji (0,18% ± 0,16), dok je najveći na postaji Gomilica (1,95% ± 1,93). Na postaji Vranjic prosječna vrijednost je nešto manja (1,81% ± 1,34) nego na postaji Gomilica.

Raspon udjela čestica veličine pijeska je od 0,83 do 22,89% (Slika 46). Najuži raspon određen je na Centralnoj postaji (0,83 – 2,87%), dok je najširi na postaji Gomilica (1,25 – 22,89%). Prosječni udio čestica veličine pijeska najmanji je na Centralnoj postaji (1,36% ± 0,56), dok je najveći na postaji Gomilica (9,81% ± 6,53). Na postaji Vranjic prosječna vrijednost je nešto manja (8,11% ± 4,62) nego na postaji Gomilica.

Udio čestica veličine silta je u rasponu od 12,95 do 57,72% (Slika 47). Najuži raspon određen je na postaji Vranjic (31,36 – 51,49%), dok je najširi na Centralnoj postaji (15,36 – 57,72%). Prosječni udio čestica veličine silta najmanji je na postaji Gomilica (33,75% ± 6,46), dok je najveći na Centralnoj postaji (43,40% ± 7,19). Na postaji Vranjic prosječna vrijednost je nešto manja (42,62% ± 5,67) nego na Centralnoj postaji.

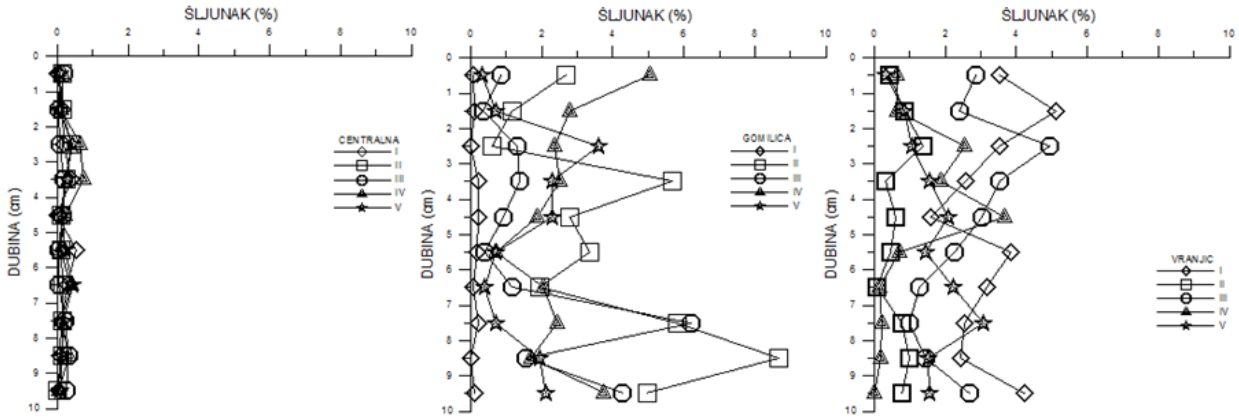
Raspon udjela čestica veličine gline je od 35,00 do 82,00% (Slika 48). Najuži raspon određen je na postaji Vranjic (35,00 – 64,00%), dok je najširi na Centralnoj postaji (41,00 – 82,00%). Prosječni udio čestica veličine gline najmanji je na postaji Vranjic (47,46% ± 6,05), dok je najveći na Centralnoj postaji (55,06% ± 6,94). Na postaji Gomilica prosječna vrijednost je nešto manja (54,49% ± 8,68) nego na Centralnoj postaji.

Srednja veličina zrna (median)-Md, kreće se u rasponu od 0,64 (sitna glina) do 9,42 μm (sitni silt) (Slika 49). Najuži raspon određen je na Centralnoj postaji od sitne gline do vrlo sitnog silta (0,64 – 5,84 μm), dok je najširi na postaji Gomilica od sitne gline do sitnog praha (0,81 – 8,67 μm). Prosječna vrijednost srednje veličine zrna najmanja je na Centralnoj postaji (3,41 μm ± 0,92; krupna glina), dok je najveća na postaji Vranjic (4,63 μm ± 1,38; vrlo sitni prah). Na postaji Gomilica prosječna vrijednost je nešto manja (3,68 μm ± 1,68; krupna glina) nego na postaji Vranjic.

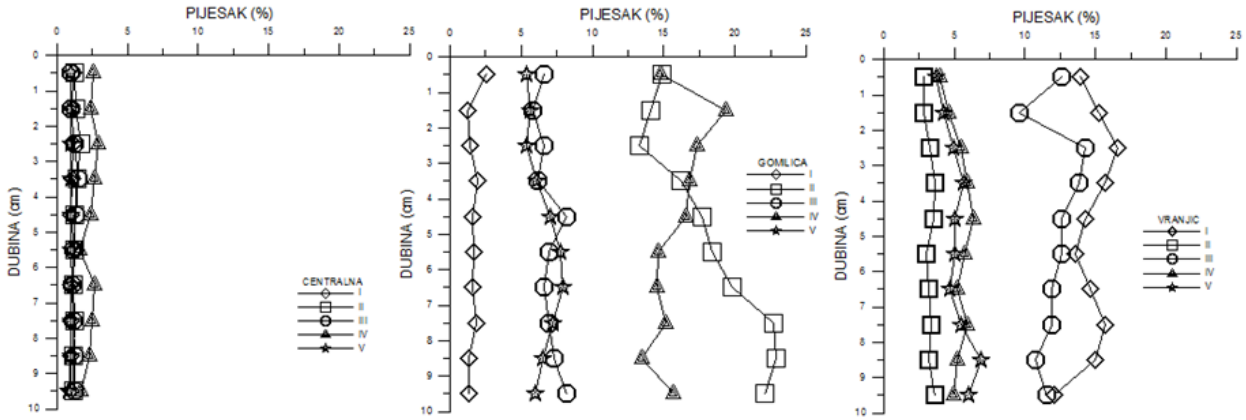
Prosječna veličina zrna (mean size)- Mz, kreće se u rasponu od 0,60 (sitna glina) do 13,45 μm (sitni silt) (Slika 50). Najuži raspon određen je na Centralnoj postaji od sitne gline do vrlo sitnog silta (0,71 – 4,81 μm), dok je najširi na postaji Gomilica od sitne gline do sitnog praha (0,60 – 13,45 μm). Prosječna vrijednost prosječne veličine zrna najmanja je na Centralnoj postaji (2,27 μm ± 0,66; krupna glina), dok je najveća na postaji Vranjic (3,70 μm ± 1,40; krupna glina). Na postaji Gomilica prosječna vrijednost je nešto manja (3,67 μm ± 2,92; krupna glina) nego na postaji Vranjic.

Raspon vrijednosti za sortiranost (So) kreće se od 2,27 (vrlo loše sortirano) do 6,85 (izuzetno loše sortirano) (Slika 51). Najuži raspon određen je na Centralnoj postaji i ukazuje na vrlo lošu sortiranost (2,27 – 3,27), dok je najširi na postaji Gomilica (2,36 – 6,85) i ukazuje na vrlo lošu do izuzetno lošu sortiranost na toj postaji. Prosječna vrijednost za sortiranost najmanja je

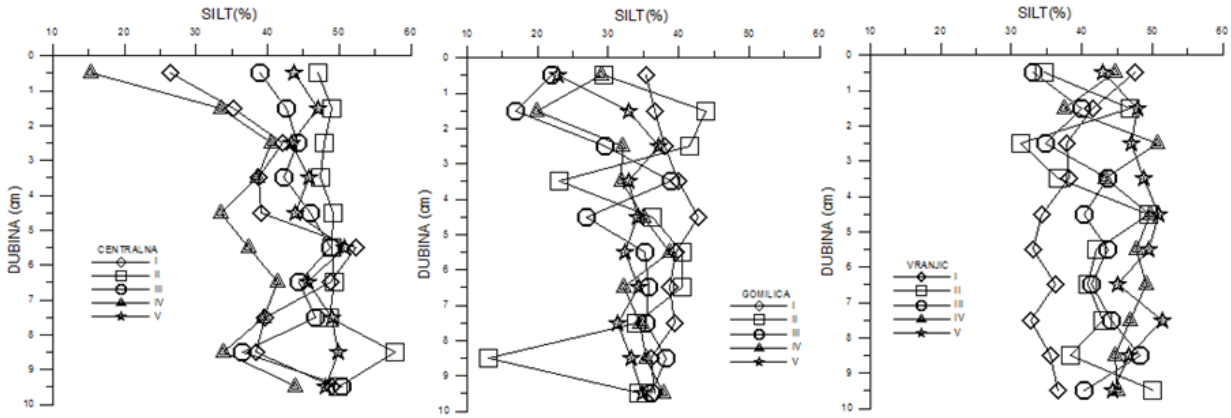
na Centralnoj postaji (2,56 ± 0,17; vrlo loše sortirano), dok je najviša na postaji Gomilica (3,41 ± 0,86; vrlo loše sortirano). Na postaji Vranjic prosječna vrijednost je nešto niža (3,17 ± 0,53; vrlo loše sortirano) nego na postaji Gomilica.



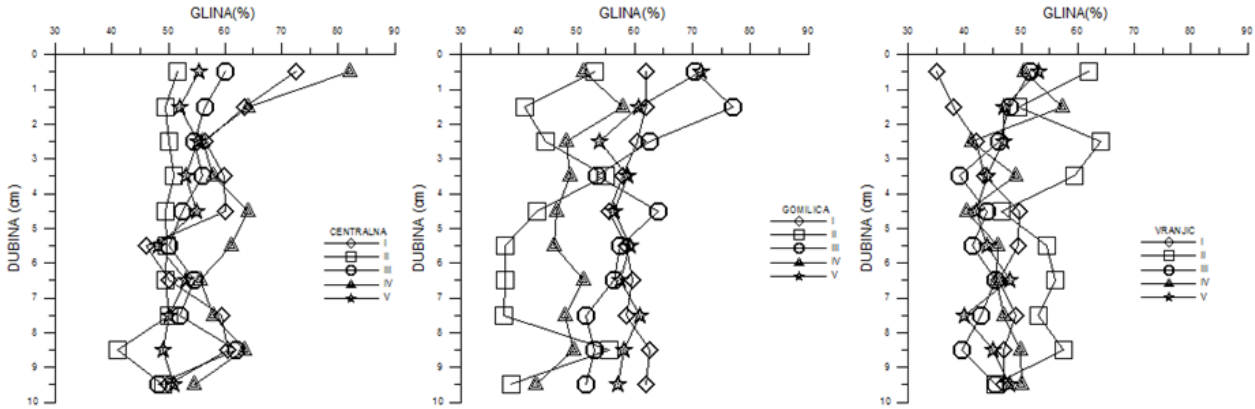
Slika 45. Udio čestica veličina šljunka (%) u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



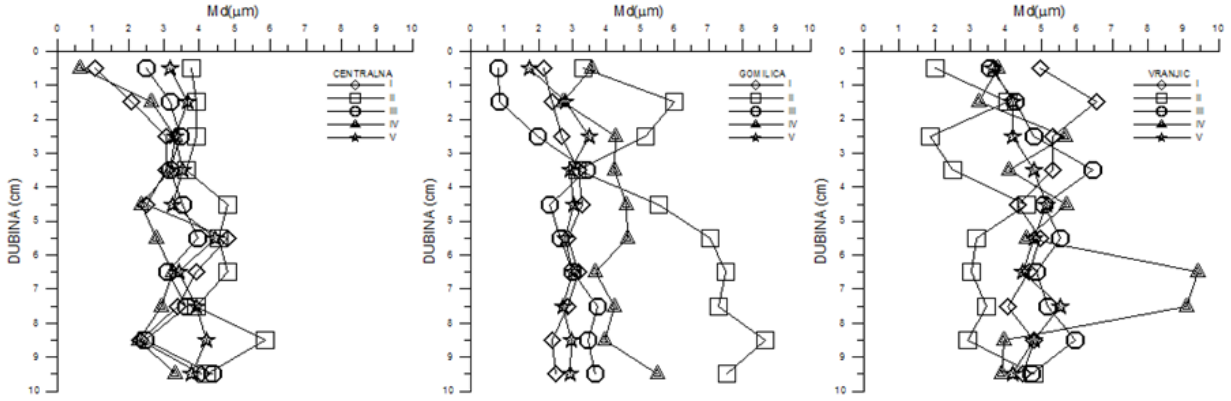
Slika 46. Udio čestica veličine pijeska (%) u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



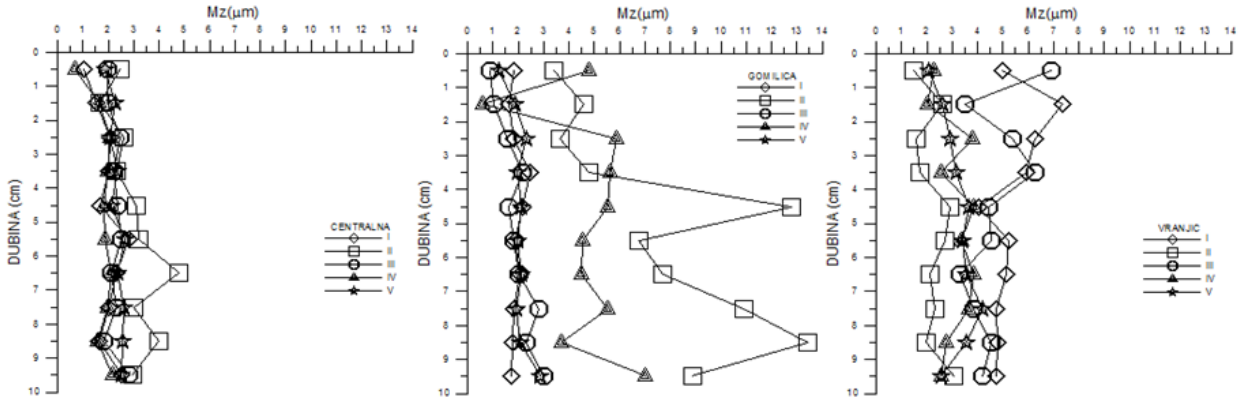
Slika 47. Udio čestica veličine silta ili praha (%) u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



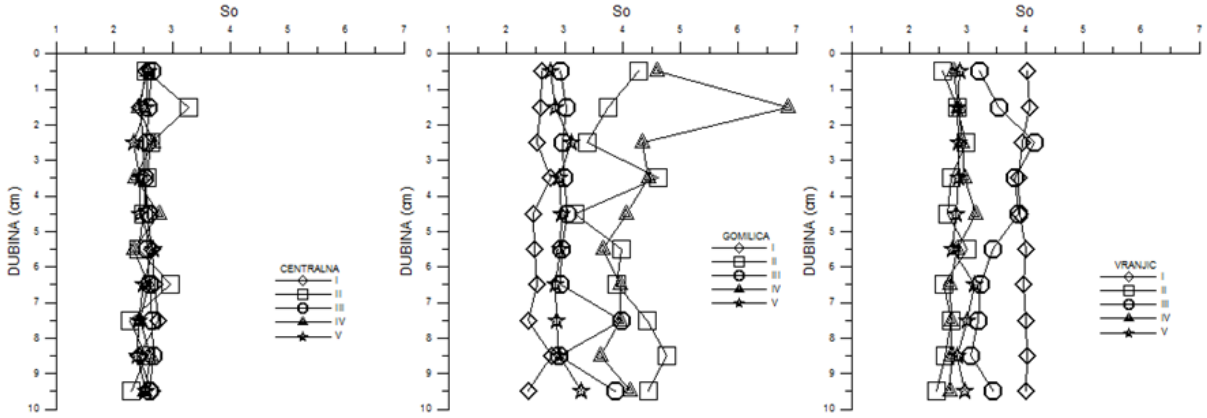
Slika 48. Udio čestica veličine gline (%) u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



Slika 49. Median (Md) određena u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



Slika 50. Prosječna veličina zrna (Mz) određena u pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja



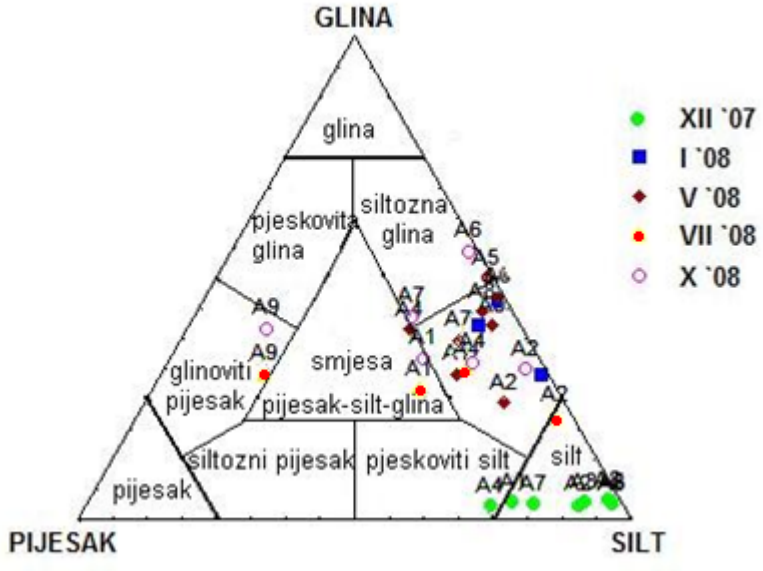
Slika 51. Granulometrijski parametar sortiranost (So) određenu pet uzorkovanja u jezgrama istraživanih postaja

4.3. TIP SEDIMENTA

4.3.1. Tip sedimenta prema Shepardovoj klasifikaciji

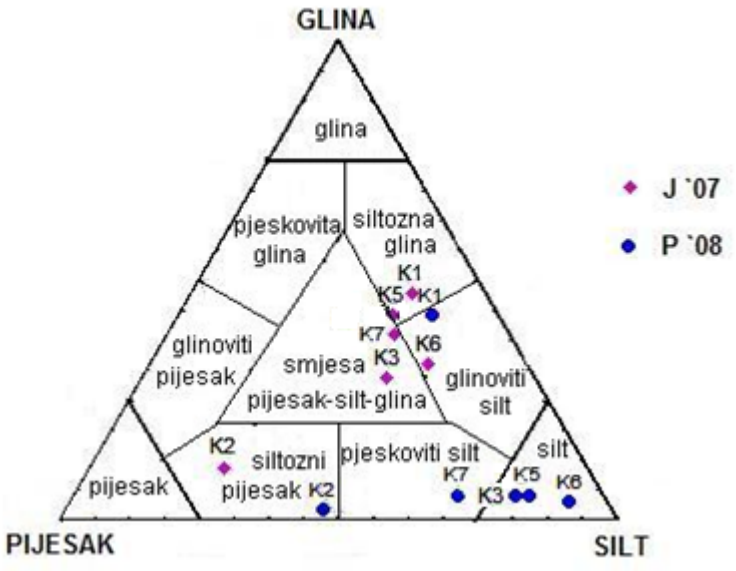
4.3.1.1. Površinski sediment i tlo

U površinskom sedimentu na istraživanom području prema Shepardovoj klasifikaciji određeni su slijedeći tipovi sedimenta: glinoviti silt, silt, siltozna glina, glinoviti pijesak, smjesa čestica pijeska, silta i gline i pjeskoviti silt (Slika 52). Najzastupljeniji tip sedimenta je glinoviti silt (13 uzoraka), a slijedi ga silt (8 uzoraka).



Slika 52. Tip sedimenta u površinskom sedimentu na istraživanim postajama prema Shepardovoj klasifikaciji[97]

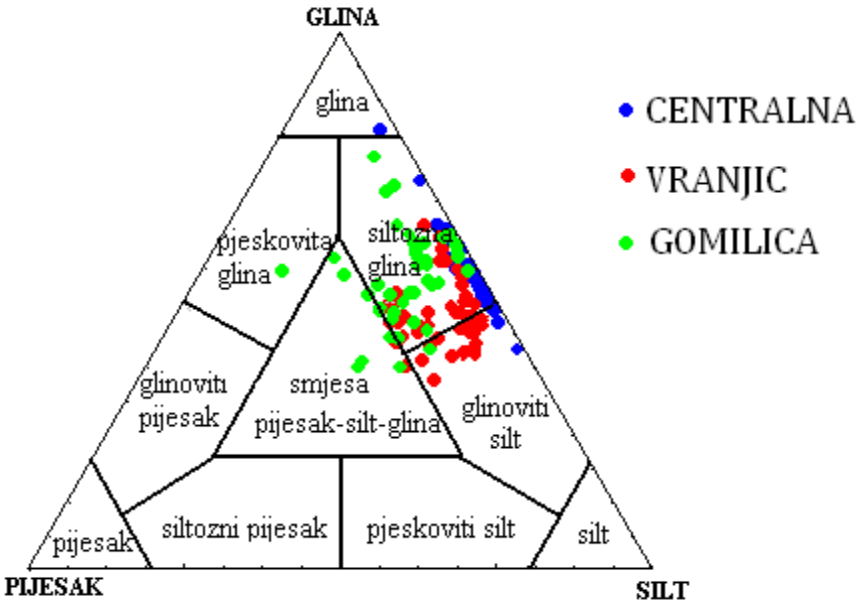
U tlu određeni tipovi sedimenta prema Shepardovoj klasifikaciji[97] su silt (3 uzorka), siltozna glina (2), siltozni pijesak (2), glinoviti silt (2), smjesa čestica pijeska, silta i gline (2) te pjeskoviti silt (1) (Slika 53).



Slika53. Tip sedimenta u tlu na istraživanim postajama prema Shepardovoj klasifikaciji

4.3.1.2. Jezgre sedimenta

U jezgrama sedimenta na istraživanom području prema Shepardovoj klasifikaciji određeni su slijedeći tipovi sedimenta: siltozna glina, glinoviti silt, pjeskovita glina, glina i smjesa čestica pijeska, silta i gline (Slika 54). Na svim postajama najzastupljenija je siltozna glina (113 uzoraka). Glinoviti silt određen je u 25 uzoraka, dok su glina (2 uzorka), pjeskovita glina (2 uzorka) i smjesa (8 uzoraka) slabo zastupljene. Tri tipa sedimenta određena su na postajama Centralna i Vranjic, dok je na postaji Gomilica određeno čak pet različitih tipova sedimenta (Slika 54).



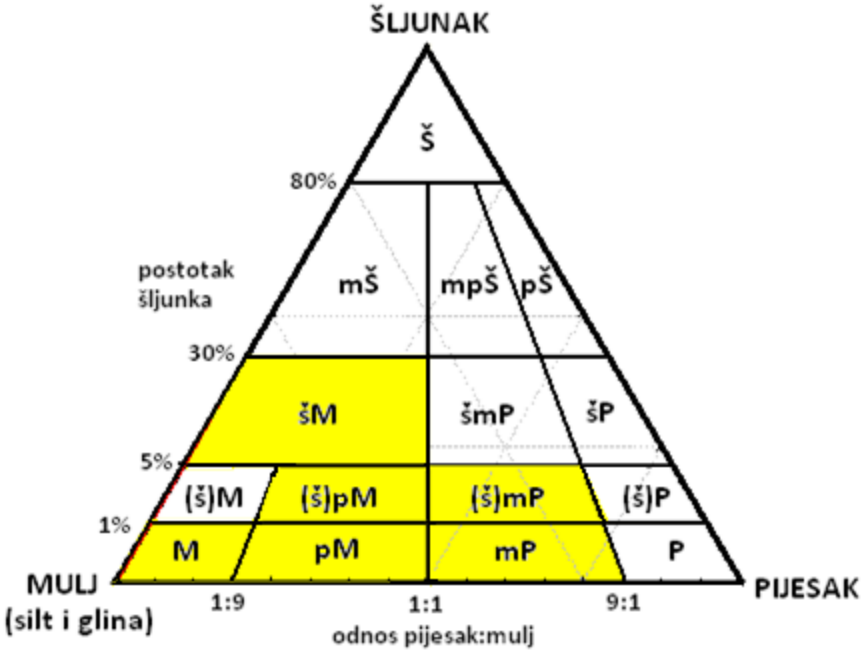
Slika 54. Tip sedimenta u jezgrama na istraživanim postajama prema Shepardovoj klasifikaciji

4.3.2. Tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji

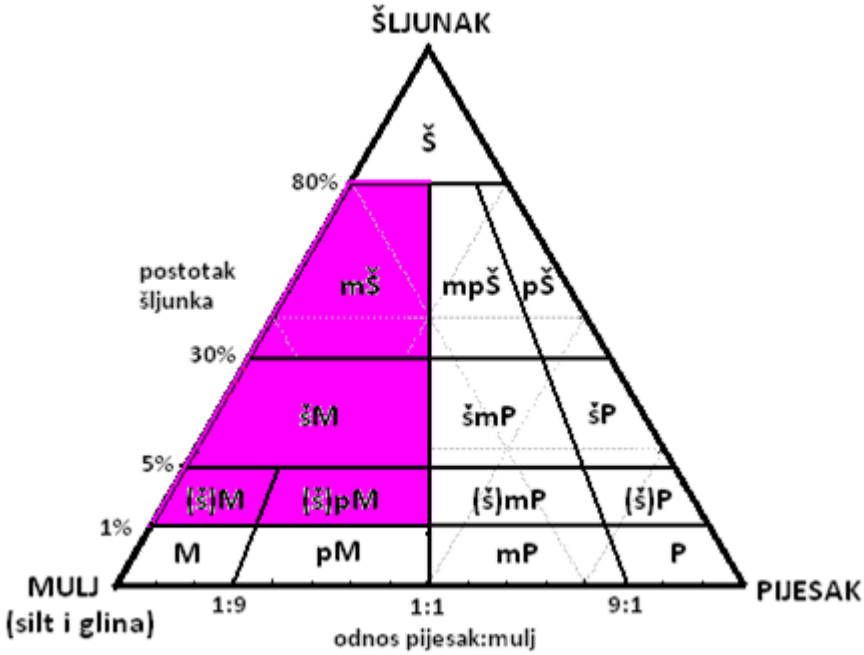
4.3.2.1. Površinski sediment i tlo

Prema Folkovoj klasifikaciji[98] u površinskom sedimentu na istraživanom području najzastupljeniji je mulj (u 15 uzoraka). Zatim slijede pjeskoviti mulj (6) i neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj (6). Šljunkoviti mulj i neznatno šljunkovito muljeviti pijesak su najmanje zastupljeni (2 i 1). (Slika 55)

U tlu je najzastupljeniji šljunkoviti mulj (6 uzoraka), neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj (3), neznatno šljunkoviti mulj (2) i muljeviti šljunak (1) (Slika 56).



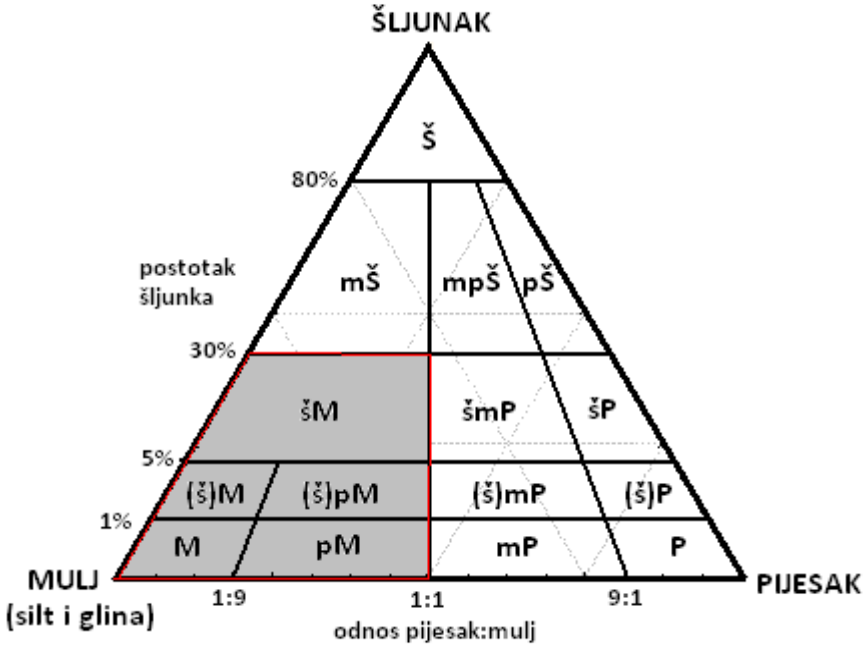
Slika 55. Tip sedimenta u površinskom sedimentu na istraživanim postajama prema Folkovoj klasifikaciji



Slika 56. Tip sedimenta u tlu na istraživanim postajama prema Folkovoj klasifikaciji

4.3.2.2.. Jezgre sedimenta

Prema Folkovoj klasifikaciji u jezgrama sedimenta na istraživanom području najzastupljeniji je mulj (u 88 uzoraka). Zatim slijedi neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj (31 uzorak), te neznatno šljunkoviti mulj (22 uzorka). Šljunkoviti mulj i pjeskoviti mulj su zastupljeni u malom broju uzoraka (6 i 3) (Slika 57). Na Centralnoj postaji u svim uzorkovanjima dobiveni tip sedimenta je mulj. I na ostale dvije postaje prevladava mulj, ali su prisutni i neznatno šljunkovito pjeskoviti mulj, neznatno šljunkoviti mulj, šljunkoviti mulj i pjeskoviti mulj (Slika 57).



Slika 57. Tip sedimenta u jezgrama na istraživanim postajama prema Folkovoj klasifikaciji

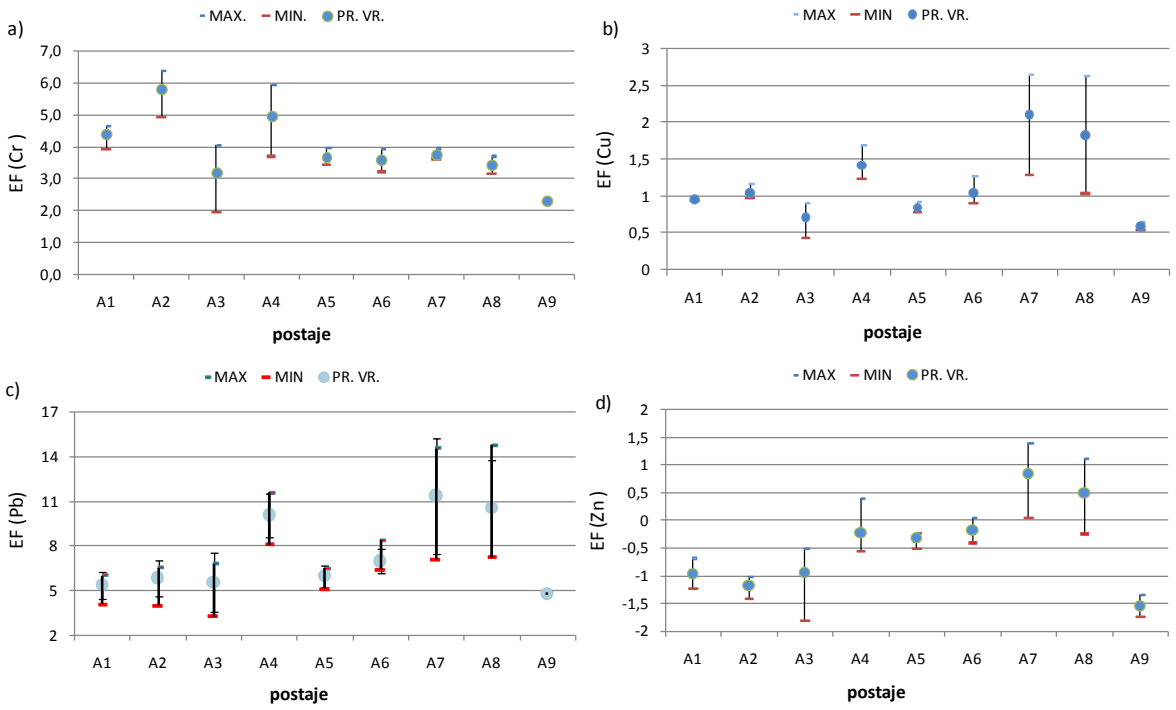
4.4. FAKTOR OBOGAĆIVANJA METALA (EF)

4.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Faktori obogaćivanja u površinskim sedimentima istraživanih postaja kreće se od 1,0 do 14,8 (Tablica 24).

Za udio olova dobiveni raspon za faktor obogaćivanja je najširi i kreće se od 3,3 (A3, VII 08) do 14,8 (A8, VII 08). Prosječne vrijednosti po postajama su u najširem rasponu od 7,0 do 8,8 (Slika 58). Najuži raspon dobivenih faktora obogaćivanja je za bakar i to od 0,4 (A3, VII 08) do 2,6 (A7, XII 07 i A8, VII 08), kao i za prosječne vrijednosti po postajama koje su u

rasponu od 1,1 do 1,6 (Slika 58). Vrijednosti EF za cink su u rasponu od 1,0 (A3, VII 08) do 8,7 (A7, XII 07), dok su prosječne vrijednosti od 2,8 do 4,6 (Slika 58). EF za krom kreće se od 2,0 (A3, VII 08) do 6,4 (A2, X 08), s prosječnim vrijednostima po postajama od 3,3 do 4,3 (Slika 58).



Slika 58. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti faktora obogaćivanja u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja za: a) Cr; b) Cu; c) Pb, d) Zn

Tablica 24. Faktor obogaćivanja metalima (EF), za Cr, Cu, Pb, i Zn u površinskom sedimentu po postajama uzorkovanja sa minimalnim, maksimalnim i prosječnim vrijednostima te standardnom devijacijom

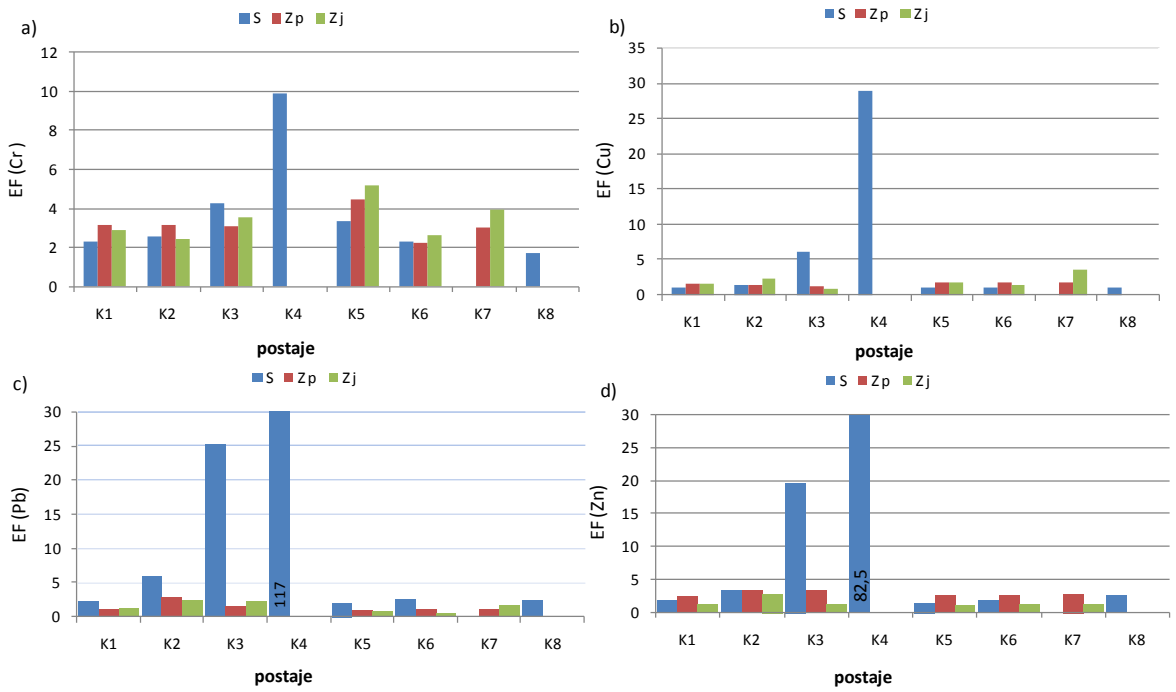
		Prosinac 07	Siječanj 08	Svibanj 08	Srpanj 08	Listopad 08
EF **(Cr)**	A1	4,5		4,5	4,7	3,9
	A2	4,9		5,6	6,2	6,4
	A3	4,0		3,5	2,0	
	A4	5,0		5,1	5,9	3,7
	A5	4,0		3,6		3,4
	A6	3,9	3,2	3,5	3,3	3,9
	A7	3,9	3,6	3,6		
	A8	3,2	3,2	3,7	3,6	
	A9			2,3	2,3	
	min	3,2	3,2	2,3	2,0	3,4
	max	5,0	3,6	5,6	6,2	6,4
	pr. vr.	4,2	3,3	3,9	4,0	4,3
	st.dev.	0,60	0,25	0,99	1,67	1,19
EF **(Cu)**	A1	1,0		0,9	1,0	1,0
	A2	1,0		1,0	1,1	1,2
	A3	0,9		0,8	0,4	
	A4	1,4		1,2	1,4	1,7
	A5	0,8		0,8		0,9
	A6	1,0	1,3	1,0	1,1	0,9
	A7	2,6	1,3	2,4		
	A8	1,0	2,2	1,4	2,6	
	A9			0,7	0,5	
	min	0,8	1,3	0,7	0,4	0,9
	max	2,6	2,2	2,4	2,6	1,7
	pr. vr.	1,2	1,6	1,1	1,2	1,1
	st.dev.	0,60	0,56	0,54	0,72	0,33
EF **(Pb)**	A1	5,4		4,1	6,0	5,9
	A2	4,0		6,4	6,4	6,6
	A3	6,8		6,7	3,3	
	A4	9,9		8,1	10,7	11,6
	A5	6,3		5,1		6,5
	A6	6,4	8,4	6,7	6,6	6,8
	A7	14,5	7,1	12,4		
	A8	7,2	11,0	9,0	14,8	
	A9			4,9	4,7	
	min	4,0	7,1	4,1	3,3	5,9
	max	14,5	11,0	12,4	14,8	11,6
	pr. vr.	7,6	8,8	7,0	7,5	7,5
	st.dev.	3,27	2,02	2,54	3,93	2,31
EF **(Zn)**	A1	2,4		1,8	2,2	1,9
	A2	1,9		1,9	2,2	1,6
	A3	2,3		2,4	1,0	
	A4	3,8		2,7	3,1	5,0
	A5	2,7		2,3		2,8
	A6	3,0	3,6	2,6	3,0	2,5
	A7	8,7	3,5	7,6		
	A8	3,1	6,8	4,1	7,5	
	A9			1,5	1,8	
	min	1,9	3,5	1,5	1,0	1,6
	max	8,7	6,8	7,6	7,5	5,0
	pr. vr.	3,5	4,6	3,0	3,0	2,8
	st.dev.	2,20	1,86	1,87	2,14	1,36

Faktor obogaćivanja (EF) u stijenama na istraživanim postajama kreće se od 1,0 do 117 (Tablica 25, Slika 59).

EF za bakar se kreće u rasponu od 1,0 (K5) do 28,9 (K4), sa prosječnom vrijednošću od 5,9 ± 10,35. Za krom raspon EF je od 1,7 (K8) do 9,9 (K4), sa prosječnom vrijednošću od 3,8 ± 2,83. Za olovo vrijednosti EF su od 2,1 (K5) do 117 (K4), prosječnom vrijednošću od 22,5 ± 42,54, dok su vrijednosti EF za cink u rasponu od 1,5 (K5) do 82,5 (K4), sa prosječnom vrijednošću od 16,2 ± 29,95.

Tablica 25. Faktori obogaćivanja metalima (EF) u stijenama istraživanog područja

postaje	EF (Cr)	EF (Cu)	EF (Pb)	EF (Zn)
K1	2,3	1,2	2,2	1,8
K2	2,6	1,5	6,1	3,3
K3	4,2	6,2	25,1	19,6
K4	9,9	28,9	117,1	82,5
K5	3,3	1,0	2,1	1,5
K6	2,3	1,1	2,6	1,9
K8	1,7	1,1	2,4	2,6
min	1,7	1,0	2,1	1,5
max	9,9	28,9	117,1	82,5
pr.vr.	3,8	5,9	22,5	16,2
st.dev.	2,83	10,35	42,54	29,95



Slika 59. Faktor obogaćivanja u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju za: a) Cr; b) Cu; c) Pb, d) Zn

U tlu je dobiven raspon od 0,6 (K6, jesen) do 5,2 (K5, jesen) (Tablica EF2).

Veće prosječne vrijednosti dobivene su u jesenskom uzorkovanju, izuzev vrijednosti za cink, koja je bila veća u proljetnom uzorkovanju (Slika 59, Tablica 26).

Tablica 26. Faktori obogaćivanja metalima (EF) u tlu istraživanog područja

tlo	postaja	EF (Cr)	EF (Cu)	EF (Pb)	EF (Zn)
PROLJEĆE	K1	3,2	1,6	1,2	2,4
	K2	3,2	1,5	2,8	3,3
	K3	3,1	1,3	1,6	3,4
	K5	4,4	1,8	1,0	2,7
	K6	2,2	1,8	1,2	2,7
	K7	3,0	1,8	1,1	2,8
	min	2,2	1,3	1,0	2,4
	max	4,4	1,8	2,8	3,4
	pr.vr.	3,2	1,6	1,4	2,9
	st.dev.	0,72	0,20	0,68	0,39
JESEN	K1	2,9	1,6	1,3	1,3
	K2	2,4	2,4	2,5	2,9
	K3	3,6	0,9	2,2	1,2
	K5	5,2	1,7	0,7	1,1
	K6	2,6	1,5	0,6	1,2
	K7	3,9	3,6	1,7	1,4
	min	2,4	0,9	0,6	1,1
	max	5,2	3,6	2,5	2,9
	pr.vr.	3,4	2,0	1,5	1,5
	st.dev.	1,02	0,93	0,78	0,68

4.4.2. Jezgre sedimenta

Vrijednosti faktora obogaćivanja za bakar kreće se u rasponu od 0,9 do3,2 sa najvećim prosječnim vrijednostima na postaji Vranjic (Tablica 27).

Tablica 27. Faktor obogaćivanja metalima (EF) u jezgrama sedimenta na istraživanom području

EF		uzorkovanje	Cr	Cu	Pb	Zn
min	CENTRALNA	II sv	2,4	1,0	1,7	2,5
		IIIsv	2,4	0,9	7,5	2,3
		IVsv	1,9	1,0	4,6	2,5
		Vsv	2,0	1,2	6,6	3,6
	VRANJIC	II sv	2,1	2,2	6,5	6,7
		IIIsv	2,2	2,1	6,8	6,7
		IVsv	1,8	2,1	8,9	7,2
		Vsv	2,0	2,4	10,7	9,7
	GOMILICA	II sv	2,1	1,1	8,7	3,1
		IIIsv	2,1	1,3	4,2	3,4
		IVsv	1,8	1,2	5,1	2,5
		Vsv	1,8	1,4	7,4	4,1
max	CENTRALNA	II sv	2,5	1,1	2,4	2,8
		IIIsv	2,6	1,4	10,5	2,8
		IVsv	2,4	1,5	9,8	7,8
		Vsv	2,2	1,3	8,5	4,4
	VRANJIC	II sv	2,7	2,8	8,2	8,9
		IIIsv	2,4	2,7	10,1	9,5
		IVsv	2,7	3,0	10,5	11,3
		Vsv	2,5	3,2	13,5	13,0
	GOMILICA	II sv	2,5	1,5	15,4	4,0
		IIIsv	2,4	1,4	4,8	3,9
		IVsv	2,4	1,7	7,5	5,1
		Vsv	2,0	1,6	9,5	5,5
pr.vr. ±st.dev	CENTRALNA	II sv	2,4	1,0	2,1	2,7
		IIIsv	2,5±0,07	1,0	8,9±0,97	2,6±0,19
		IVsv	2,1±0,14	1,3±0,19	7,5±1,81	5,1±1,72
		Vsv	2,1±0,06	1,3±0,04	7,5±0,57	4,2±0,27
	VRANJIC	II sv	2,5±0,16	2,4±0,19	7,3±0,58	7,7±0,81
		IIIsv	2,3±0,07	2,3±0,17	7,7±0,88	8,1±1,07
		IVsv	2,0±0,26	2,4±0,31	9,7±0,61	9,7±1,34
		Vsv	2,3±0,16	2,6±0,25	12,0±1,02	10,8±1,10
	GOMILICA	II sv	2,4±0,14	1,3±0,11	10,5±1,85	3,5±0,32
		IIIsv	2,2±0,08	1,3±0,04	4,5±0,22	3,6±0,16
		IVsv	2,0±0,18	1,4±0,14	6,0±0,77	3,8±0,63
		Vsv	1,9±0,07	1,5±0,08	8,2±0,63	4,8±0,50

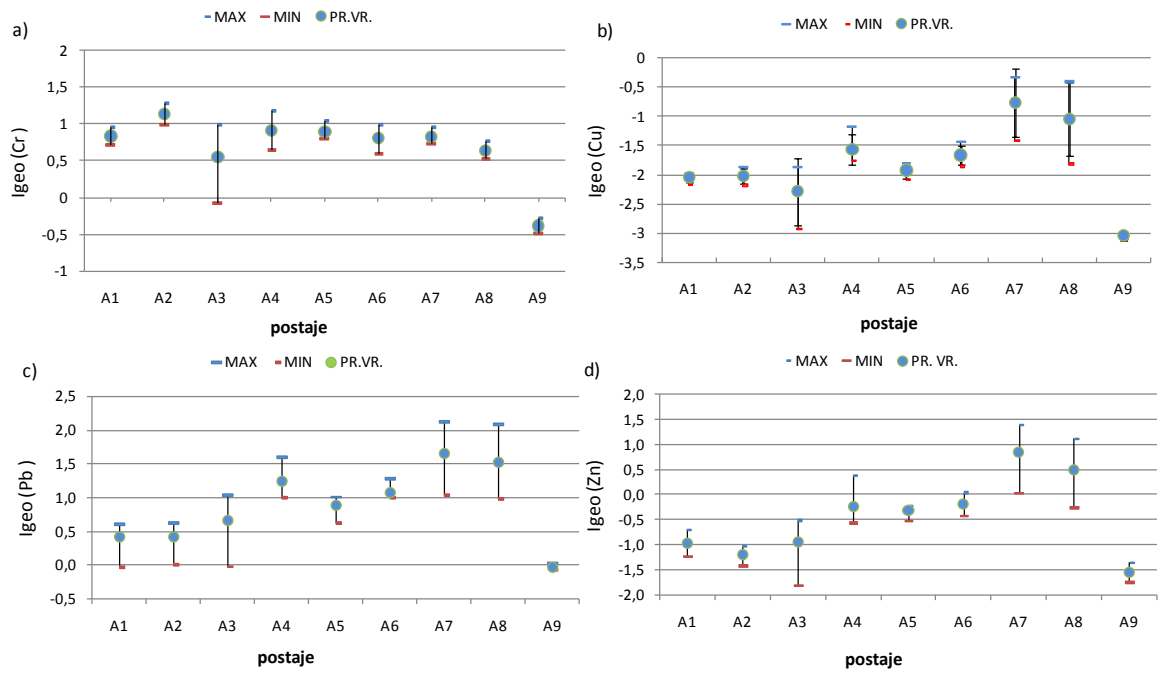
Dobiveni raspon za krom je od 1,8 do 2,7 sa sličnim vrijednostima na svim postajama. Za olovo vrijednosti faktora obogaćivanja su u rasponu od 1,7 do 15,4, dok prosječne vrijednosti variraju po postajama i uzorkovanjima. Dobiveni raspon za cink je od 2,3 do13,0, sa najvećim prosječnim vrijednostima na postaji Vranjic.

4.5. GEOAKUMULACIJSKI INDEKS (I_{geo})

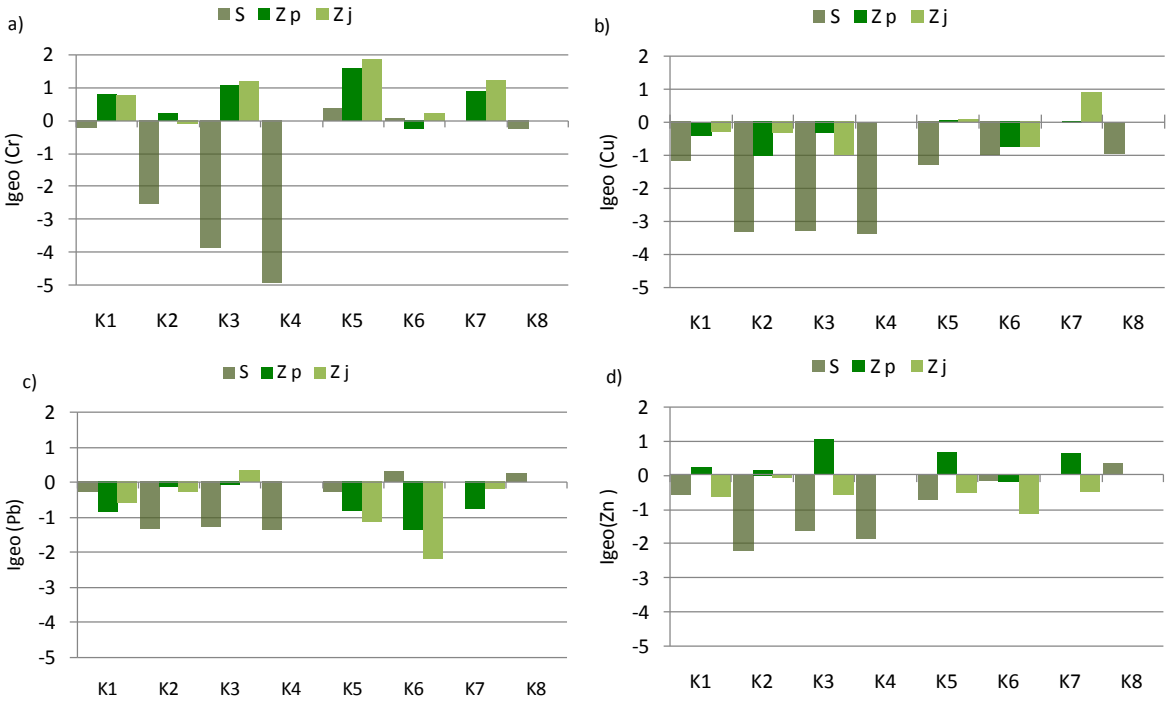
4.5.1. Površinski sediment, stijene i tlo

Geoakumulacijski indeks (I_{geo}) izračunat za površinski sediment istraživanog područja za bakar je u rasponu od -3,1 do -0,3, što ukazuje da je to područje nezagađeno bakrom. Raspon I_{geo} za krom je od -0,5 do 1,3, a prosječne vrijednosti po izlascima su u rasponu od 0,6 do 0,9. To ukazuje na slabo onečišćeno područje kromom. Vrijednosti I_{geo} za olovo su od -0,1 do 2,1, dok su prosječne vrijednosti po izlascima u rasponu od 0,8 do 1,3, što ukazuje na slabo onečišćeno područje olovom. Za cink vrijednosti I_{geo} su u rasponu od -1,8 do 1,4, sa prosječnim vrijednostima koje su najčešće manje od 0. To nam ukazuje da je ovo područje nezagađeno sa cinkom (Tablica 28, Slika 60).

Za stijene istraživanog područja I_{geo} je u rasponu od -4,9 (Cr, K4) do 0,4 (Cr, K5), dok su prosječne vrijednosti u rasponu od -2,1 do -0,6 (Tablica 29, Slika 61). Dobivene vrijednosti I_{geo} za tlo su u rasponu od -2,2 do 1,8, dok su prosječne vrijednosti u rasponu od -0,7 do 0,9 (Tablica 30, Slika 61).



Slika 60. Minimalne, maksimalne i prosječne vrijednosti geoakumulacijskog indeksa u površinskim sedimentima po postajama uzorkovanja za: a) Cr; b) Cu; c) Pb, d) Zn



Slika 61. Geoakumulacijski indeks u stijenama i tlu u proljetnom i jesenskom uzorkovanju za: a) Cr; b) Cu; c) Pb, d) Zn

Tablica 28. Geoakumulacijski indeks (I_{geo}) izračunat za površinski sediment istraživanog područja

I_{geo} (Cr)	postaja	prosinac 07	siječanj 08	svibanj 08	srpanj 08	listopad 08
	A1	1,0		0,8	0,9	0,7
	A2	1,0		1,0	1,2	1,3
	A3	1,0		0,7	-0,1	
	A4	0,8		1,0	1,2	0,7
	A5	1,0		0,8		0,8
	A6	1,0	0,6	0,8	0,7	1,0
	A7	0,9	0,8	0,7		
	A8	0,5	0,5	0,8	0,7	
	A9			-0,5	-0,3	
	min	0,5	0,5	-0,5	-0,3	0,7
	max	1,0	0,8	1,0	1,2	1,3
	pr. vr.	0,9	0,6	0,7	0,6	0,9
	st.dev.	0,17	0,13	0,46	0,58	0,25
I_{geo} (Cu)		prosinac 07	siječanj 08	svibanj 08	srpanj 08	listopad 08
	A1	-2,0		-2,2	-2,1	-2,0
	A2	-2,0		-2,2	-2,1	-1,9
	A3	-1,9		-2,1	-2,9	
	A4	-1,8		-1,7	-1,6	-1,2
	A5	-1,9		-2,1		-1,8
	A6	-1,6	-1,4	-1,8	-1,6	-1,9
	A7	-0,3	-1,4	-0,5		
	A8	-1,8	-0,7	-1,3	-0,4	
	A9			-3,0	-3,1	
	min	-2,0	-1,4	-3,0	-3,1	-2,0
	max	-0,3	-0,7	-0,5	-0,4	-1,2
	pr. vr.	-1,7	-1,2	-1,9	-2,0	-1,7
	st.dev.	0,55	0,44	0,67	0,91	0,32
		prosinac 07	siječanj 08	svibanj 08	srpanj 08	listopad 08
I_{geo} (Pb)	A1	0,5		0,0	0,5	0,6
	A2	0,0		0,5	0,5	0,6
	A3	1,0		1,0	0,0	
	A4	1,0		1,0	1,3	1,6
	A5	1,0		0,6		1,0
	A6	1,0	1,3	1,0	1,0	1,0
	A7	2,1	1,0	1,8		
	A8	1,0	1,6	1,4	2,1	
	A9			-0,1	0,0	
	min	0,0	1,0	-0,1	0,0	0,6
	max	2,1	1,6	1,8	2,1	1,6
	pr. vr.	1,0	1,3	0,8	0,8	1,0
	st.dev.	0,60	0,29	0,61	0,75	0,40
I_{geo} (Zn)		prosinac 07	siječanj 08	svibanj 08	srpanj 08	listopad 08
	A1	-0,7		-1,2	-0,9	-1,0
	A2	-1,0		-1,3	-1,0	-1,4
	A3	-0,5		-0,5	-1,8	
	A4	-0,3		-0,6	-0,4	0,4
	A5	-0,2		-0,5		-0,2
	A6	-0,1	0,0	-0,3	-0,1	-0,4
	A7	1,4	0,0	1,1		
	A8	-0,3	0,9	0,2	1,1	
	A9			-1,8	-1,3	
	min	-1,0	0,0	-1,8	-1,8	-1,4
	max	1,4	0,9	1,1	1,1	0,4
	pr. vr.	-0,2	0,3	-0,5	-0,6	-0,5
	st.dev.	0,72	0,51	0,85	0,96	0,71

Tablica 29. Geoakumulacijski indeks (I_{geo}) izračunat za stijene istraživanog područja

postaja	I_{geo} (Cr)	I_{geo} (Cu)	I_{geo} (Pb)	I_{geo} (Zn)
K1	-0,2	-1,2	-0,3	-0,6
K2	-2,6	-3,3	-1,3	-2,2
K3	-3,8	-3,3	-1,3	-1,6
K4	-4,9	-3,4	-1,4	-1,9
K5	0,4	-1,3	-0,3	-0,7
K6	0,1	-1,0	0,3	-0,2
K8	-0,3	-0,9	0,3	0,3
min	-4,9	-3,4	-1,4	-2,2
max	0,4	-0,9	0,3	0,3
pr.vr.	-1,6	-2,1	-0,6	-1,0
st.dev.	2,15	1,20	0,74	0,95

Tablica 30. Geoakumulacijski indeks (I_{geo}) izračunat za tlo istraživanog područja

	postaja	I_{geo} (Cr)	I_{geo} (Cu)	I_{geo} (Pb)	I_{geo} (Zn)
PROLJEĆE	K1	0,8	-0,4	-0,8	0,2
	K2	0,3	-1,0	-0,1	0,1
	K3	1,1	-0,3	-0,1	1,0
	K5	1,6	0,1	-0,8	0,7
	K6	-0,3	-0,8	-1,4	-0,2
	K7	0,9	0,0	-0,8	0,6
	min	-0,3	-1,0	-1,4	-0,2
	max	1,6	0,1	-0,1	1,0
	pr.vr.	0,7	-0,4	-0,7	0,4
	st.dev.	0,65	0,43	0,49	0,44
JESEN	K1	0,8	-0,3	-0,6	-0,7
	K2	-0,1	-0,3	-0,3	-0,1
	K3	1,2	-1,0	0,3	-0,5
	K5	1,8	0,1	-1,1	-0,5
	K6	0,2	-0,8	-2,2	-1,1
	K7	1,2	0,9	-0,2	-0,5
	min	-0,1	-1,0	-2,2	-1,1
	max	1,8	0,9	0,3	-0,1
	pr.vr.	0,9	-0,2	-0,7	-0,6
	st.dev.	0,72	0,67	0,89	0,34

4.5.2. Jezgre sedimenta

Vrijednosti geoakumulacijskog indeksa (I_{geo}) izračunate za jezgre sedimenta na istraživanom području su za bakar i olovo negativnog predznaka (Tablica 31). Za krom I_{geo} vrijednosti su u rasponu od -2,2 do 1,1, s time što su u prvom uzorkovanju dobivene vrijednosti negativne, a u

ostalim uzorkovanjima pozitivne. Dobivene vrijednosti I_{geo} za cink su u rasponu od -1,8 do 1,7. Najčešće su pozitivne vrijednosti, a najveće prosječne vrijednosti za cink su na postaji Vranjic (>1).

Tablica 31. Geoakumulacijski indeks (I_{geo}) izračunat za jezgre sedimenta na istraživanom području

	postaja		I_{geo} (Cr)	I_{geo} (Cu)	I_{geo} (Pb)	I_{geo} (Zn)
min	CENTRALNA	I sv	-1,6			0,0
		II sv	0,9	-1,7	-4,3	-0,4
		IIIsv	1,0	-1,8	-2,1	-0,5
		IVsv	0,6	-1,7	-2,9	-0,3
		Vsv	0,5	-1,7	-2,3	-0,1
	VRANJIC	I sv	-1,1			-1,8
		II sv	0,6	-0,7	-2,3	0,9
		IIIsv	0,7	-0,7	-2,3	0,9
		IVsv	0,5	-0,7	-1,9	0,9
		Vsv	0,4	-0,7	-1,6	1,2
	GOMILICA	I sv	-2,2			-1,5
		II sv	0,6	-1,7	-1,9	-0,3
		IIIsv	0,7	-1,5	-3,0	0,0
		IVsv	0,5	-1,5	-2,7	-0,5
		Vsv	0,3	-1,5	-2,2	0,0
max	CENTRALNA	I sv	-0,9			0,5
		II sv	1,0	-1,6	-3,8	-0,2
		IIIsv	1,1	-1,3	-1,7	-0,2
		IVsv	0,9	-1,2	-1,8	1,2
		Vsv	0,7	-1,5	-2,0	0,3
	VRANJIC	I sv	-0,7			-1,4
		II sv	1,0	-0,4	-2,0	1,4
		IIIsv	0,9	-0,4	-1,7	1,4
		IVsv	0,7	-0,4	-1,6	1,7
		Vsv	0,7	-0,4	-1,3	1,7
	GOMILICA	I sv	-1,0			-1,3
		II sv	0,9	-1,3	-1,1	0,1
		IIIsv	0,9	-1,2	-2,8	0,3
		IVsv	0,7	-1,3	-2,1	0,2
		Vsv	0,5	-1,3	-1,8	0,5
pr.vr. ±st.dev	CENTRALNA	I sv	-1,1±0,21			0,2±0,15
		II sv	1,0±0,03	1,7±0,03	-4,0±0,19	-0,3±0,08
		IIIsv	1,0±0,05	-1,7±0,16	-1,9±0,16	-0,3±0,09
		IVsv	0,7±0,09	-1,4±0,20	-2,2±0,39	0,5±0,51
		Vsv	0,6±0,06	-1,6±0,06	-2,1±0,11	0,1±0,10
	VRANJIC	I sv	-0,9±0,11			-1,6±0,16
		II sv	0,9±0,10	-0,6±0,10	-2,2±0,11	1,1±0,16
		IIIsv	0,8±0,04	-0,6±0,10	-2,1±0,15	1,2±0,20
		IVsv	0,6±0,06	-0,6±0,10	-1,8±0,09	1,4±0,30
		Vsv	0,6±0,11	-0,6±0,10	-1,5±0,12	1,4±0,13
	GOMILICA	I sv	-1,4±0,36			-1,4±0,10
		II sv	0,8±0,10	-1,5±0,13	-1,7±0,22	-0,1±0,17
		IIIsv	0,8±0,07	-1,3±0,07	-2,9±0,07	0,1±0,09
		IVsv	0,6±0,06	-1,4±0,08	-2,5±0,18	0,0±0,20
		Vsv	0,4±0,06	-1,4±0,08	-2,0±0,11	0,3±0,15

4.6. REZULTATI STATISTIČKE ANALIZE

4.6.1. Korelacija

4.6.1.1. Površinski sediment, stijene i tlo

- *Površinski sediment*

Iz Tablice 32 vidljivo je da je koeficijent korelacije između organske tvari i karbonata negativan, što ukazuje da se sa povećanjem udjela organske tvari udio karbonata smanjuje. Udio karbonata veći je u česticama veličine pijeska, dok obrnuto vrijedi za organsku tvar. Dobivena statistički pozitivna korelacija između udjela organske tvari, Pb, Fe, Cu i Zn ukazuje da se navedeni elementi akumuliraju sa organskom tvari.

Tablica 32. Koeficijenti Spearmanove korelacije dobiveni za parametre površinskog sedimenta po istraživanim postajama (n=30) p<0,01 označeno je podebljanim slovima; p<0,05 označeno je ukošenim slovima

	So	Mz	Md	sljunak	pijesak	silt	glina	or.tv.	karbonati	Pb	Fe	Cr	Cu
Mz	*-0,37*												
Md	-0,23	**0,96**											
sljunak	0,29	0,17	0,24										
pijesak	*0,43*	**0,50**	**0,55**	0,35									
silt	**-0,82**	**0,57**	*0,43*	-0,11	-0,24								
glina	**0,49**	**-0,96**	**-0,92**	-0,13	*-0,39*	**-0,71**							
or.tv.	-0,07	*-0,38*	*-0,45*	-0,01	**-0,58**	0,00	*0,42*						
karbonati	0,20	0,29	0,32	0,23	**0,66**	0,00	-0,28	**-0,74**					
Pb	-0,02	-0,27	*-0,39*	0,34	*-0,32*	0,10	0,26	**0,62**	-0,17				
Fe	-0,38	-0,32	*-0,42*	-0,31	**-0,74**	0,17	0,33	**0,72**	**-0,63**	*0,44*			
Cr	*-0,51*	0,23	0,11	-0,34	-0,12	*0,43*	-0,30	-0,29	0,17	-0,11	0,03		
Cu	-0,03	-0,19	-0,32	*0,38*	-0,29	0,14	0,18	**0,67**	-0,27	**0,90**	*0,39*	-0,14	
Zn	-0,12	-0,21	-0,34	0,22	*-0,44*	0,18	0,20	**0,82**	*-0,44*	**0,88**	**0,61**	-0,28	**0,88**

- *Stijene*

Dobiveni koeficijenti Spearmanove korelacije prikazani u Tablici 33 ukazuju nam da su postaje između sebe slične, ali da se mogu izdvojiti dvije grupe. U prvoj grupi nalaze se postaje K1, K5, K6 i K8 koje se nalaze u fliškim naslagama. U drugoj grupi nalaze se postaje K2, K3 i K4 koje su vapnenačke.

Tablica 33. Koeficijenti Spearmanove korelacije dobiveni za 7 površinskih stijena po parametrima (karbonati i udio Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd). (n=7) p<0,01 označeno je podebljanim slovima; p<0,05 označeno je ukošenim slovima

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
K2	*0,82*					
K3	0,71	**0,96**				
K4	0,71	*0,86*	**0,93**			
K5	**0,93**	*0,82*	0,71	0,61		
K6	**0,96**	*0,86*	*0,79*	0,75	**0,96**	
K8	**0,96**	*0,86*	*0,79*	0,75	**0,96**	**1,00**

- *Tlo*

Iz dobivenih rezultata Spearmanove korelacije (Tablica 34) vidljivo je da su sve postaje u korelaciji (sa značajnošću od 0,05). Izdvojiti se može postaja K2 koja u odnosu na ostale postaje uzorkovane u jesenskom periodu ima koeficijente korelacije sa značajnošću od 0,01.

Tablica 34. Koeficijenti Spearmanove korelacije dobiveni za 12 uzoraka površinskog tla po parametrima (udio čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline, granulometrijski parametri: So-sortiranost, Mz-prosječna veličina zrna, Md-medijan, i udio organske tvari, karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd) p<0,01 označeno je podebljanim slovima; p<0,05 označeno je ukošenim slovima

	K1 P	K1 J	K2 P	K2 J	K3 P	K3 J	K5 P	K5 J	K6 P	K6 J	K7 P
K1 J	**0,97**										
K2 P	*0,63*	*0,58*									
K2 J	*0,56*	*0,51*	**0,94**								
K3 P	**0,76**	**0,70**	**0,84**	**0,75**							
K3 J	**0,84**	**0,82**	*0,63*	*0,56*	**0,84**						
K5 P	**0,81**	**0,76**	**0,84**	**0,77**	**0,98**	**0,84**					
K5 J	**0,94**	**0,93**	*0,56*	*0,54*	**0,70**	**0,90**	**0,76**				
K6 P	**0,81**	**0,73**	**0,82**	**0,77**	**0,84**	**0,69**	**0,86**	**0,73**			
K6 J	**0,91**	**0,87**	*0,60*	*0,59*	*0,59*	**0,70**	**0,67**	**0,89**	**0,83**		
K7 P	**0,76**	**0,68**	**0,91**	**0,86**	**0,93**	**0,79**	**0,94**	**0,75**	**0,93**	**0,73**	
K7 J	**0,92**	**0,88**	*0,58*	*0,55*	**0,71**	**0,90**	**0,75**	**0,98**	**0,73**	**0,88**	**0,75**

4.6.1.2. Jezgre sedimenata

Iz Tablice 35 vidljivo je da ovdje postoji statistički negativna korelacija između organske tvari i karbonata (sa značajnošću od 0,05). Metali su se grupirali u dvije skupine: Zn, Cd, Cu i Pb su međusobno pozitivno korelirani, a to vrijedi i za Cr i Fe koji se ne akumuliraju u krupnim česticama, tj. u česticama veličine šljunka i pijeska. Cr se akumulira u česticama veličine silta, dok se Cu akumulira u česticama veličine šljunka i pijeska. S povećanjem udjela čestica veličine pijeska, povećava se i udio šljunka.

Tablica 35. Koeficijenti Spearmanove korelacije dobiveni za parametre jezgara sedimenata uzorkovanih u 2008. godini (udio OTV-organske tvari, K-karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd, granulometrijski parametri: So-sortiranost, Mz-prosječna veličina zrna, Md-medijan te udio čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline) $p<0,01$ označeno je podebljanim slovima; $p<0,05$ označeno je ukošenim slovima (n=120)

	OTV	K	Zn	Cr	Cd	Pb	Fe	Cu	So	Mz	Md	šljunak	pijesak	silt
K	*-0,23*													
Zn	-0,06	**0,46**												
Cr	0,13	-0,07	**-0,33**											
Cd	-0,01	0,14	**0,45**	**-0,41**										
Pb	**-0,35**	**0,51**	**0,31**	-0,13	0,09									
Fe	**0,50**	**-0,31**	**-0,32**	**0,64**	-0,20	**-0,37**								
Cu	0,14	**0,52**	**0,87**	-0,19	**0,41**	**0,27**	*-0,22*							
So	*0,22*	**0,48**	0,06	*-0,23*	0,05	0,10	-0,21	*0,23*						
Mz	-0,11	**0,54**	0,05	-0,05	-0,02	**0,25**	-0,12	0,10	**0,51**					
Md	-0,17	**0,50**	0,12	0,01	-0,01	**0,31**	-0,09	0,14	**0,30**	**0,87**				
šljunak	0,04	**0,54**	0,21	**-0,30**	0,16	0,14	**-0,36**	**0,33**	**0,82**	**0,51**	**0,32**			
pijesak	0,17	**0,55**	0,17	**-0,31**	0,18	0,12	*-0,23*	**0,31**	**0,89**	**0,51**	**0,31**	**0,82**		
silt	**-0,30**	0,04	0,08	**0,24**	-0,15	0,21	0,07	0,00	**-0,48**	**0,25**	**0,54**	**-0,39**	**-0,54**	
glina	0,16	**-0,52**	-0,15	0,00	0,01	**-0,33**	0,12	-0,18	**-0,32**	**-0,85**	**-0,96**	**-0,34**	**-0,32**	**-0,56**

Uvidom u Tablicu 36 zapažamo da su koeficijenti korelacije između sve tri postaje statistički značajni i pozitivni samo za Cr i Fe, što ukazuje na njihovo prirodno porijeklo. Udio Cr ovisi o udjelu čestica veličine pijeska, međutim na postaji Vranjic s povećanjem udjela Cr udio pijeska se smanjuje što je suprotno od onoga što vrijedi za postaje Centralna i Gomilica.

Tablica 36. Koeficijenti Spearmanove korelacije dobiveni po postajama, za parametre jezgara sedimenata (udio OTV-organske tvari, K-karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd, granulometrijski parametri: So-sortiranost, Mz-prosječna veličina zrna, Md-medijan te udio čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline) po postajama (V-Vranjic, G- Gomilica, C-Centralna)uzorkovanih u 2008. godini p<0,01 označeno je podebljanim slovima; p<0,05 označeno je ukošenim slovima (n=40)

	C ORG	V ORG	G ORG	C K	V K	G K	C Zn	V Zn	G Zn	C Cr	V Cr	G Cr	C Cd	V Cd	G Cd	C Pb	V Pb	G Pb	C Fe	V Fe	G Fe	C Cu	V Cu
V ORG	0,08																						
G ORG	0,18	**0,69**																					
C K	*0,35*	*-0,33*	-0,16																				
V K	**-0,61**	0,25	0,18	**-0,63**																			
G K	-0,20	0,09	*-0,29*	-0,01	0,04																		
C Zn	0,06	-0,23	-0,10	0,16	-0,17	-0,26																	
V Zn	*-0,32*	**0,54**	0,22	*-0,35*	**0,46**	*0,35*	-0,07																
G Zn	*-0,35*	0,26	0,16	**-0,60**	**0,61**	-0,09	0,00	**0,37**															
C Cr	-0,12	**0,58**	0,25	*-0,34*	**0,37**	**0,41**	**-0,61**	**0,43**	0,26														
V Cr	-0,13	**0,40**	0,03	**-0,39**	**0,39**	**0,43**	**-0,59**	**0,41**	*0,32*	**0,80**													
G Cr	-0,10	**0,59**	*0,33*	**-0,37**	*0,35*	**0,41**	**-0,65**	**0,44**	*0,31*	**0,89**	**0,84**												
C Cd	-0,14	0,06	0,05	-0,12	0,12	-0,21	**0,72**	**0,39**	0,14	**-0,66**	**-0,71**	**-0,67**											
V Cd	0,15	-0,01	-0,03	-0,22	-0,10	0,15	0,08	0,18	-0,14	-0,05	0,01	-0,03	0,24										
G Cd	0,04	0,25	0,12	0,04	-0,19	-0,15	**0,38**	0,21	0,28	**-0,52**	**-0,39**	*-0,32*	**0,45**	-0,12									
C Pb	-0,02	0,22	**0,56**	-0,12	**0,52**	**-0,58**	-0,09	-0,28	**0,46**	0,13	-0,17	0,06	-0,13	*-0,29*	-0,17								
V Pb	**-0,47**	-0,13	-0,02	*-0,31*	**0,39**	**-0,41**	**0,57**	0,18	**0,44**	**-0,79**	**-0,60**	**-0,75**	**0,69**	0,10	**0,40**	0,08							
G Pb	-0,10	**-0,61**	**-0,76**	0,00	*-0,34*	**0,50**	0,07	-0,12	-0,07	-0,20	0,18	-0,19	-0,02	0,22	0,05	**-0,76**	-0,05						
C Fe	0,08	*0,36*	0,09	**0,43**	-0,21	**0,47**	**-0,52**	*0,31*	**-0,57**	**0,77**	**0,43**	**0,65**	**-0,41**	0,07	*-0,33*	-0,13	**-0,57**	-0,12					
V Fe	0,25	**0,65**	**0,64**	0,10	-0,08	0,00	-0,18	**0,62**	*-0,30*	*0,36*	0,16	**0,44**	0,05	0,12	0,02	0,06	-0,20	**-0,44**	**0,46**				
G Fe	0,28	**0,70**	**0,82**	0,15	0,01	-0,22	*-0,33*	0,21	0,01	**0,50**	0,22	**0,65**	-0,20	-0,04	0,06	**0,44**	-0,26	**-0,65**	**0,39**	**0,72**			
C Cu	0,15	-0,07	-0,02	0,03	-0,05	*-0,32*	**0,82**	0,11	**0,38**	**-0,53**	**-0,49**	**-0,56**	**0,62**	0,06	*0,32*	-0,02	**0,45**	0,06	**-0,50**	-0,07	-0,20		
V Cu	*0,34*	**0,39**	0,14	0,03	**-0,53**	0,04	0,12	0,28	-0,13	0,16	0,23	0,22	0,17	*0,31*	0,18	**-0,38**	0,00	0,11	0,23	*0,34*	0,25	0,14	
G Cu	0,21	**0,50**	**0,70**	-0,10	0,18	**-0,45**	-0,10	0,05	**0,47**	0,13	-0,13	*0,29*	-0,03	-0,05	0,05	**0,64**	0,07	**-0,60**	0,02	**0,36**	**0,69**	0,08	0,08

Tablica 36. (nastavak)

	C ORG	V ORG	G ORG	C K	V K	G K	C Zn	V Zn	G Zn	C Cr	V Cr	G Cr	C Cd	V Cd	G Cd	C Pb	V Pb	G Pb	C Fe	V Fe	G Fe	C Cu	V Cu	G Cu
C So	0,19	0,08	0,21	0,05	-0,19	-0,08	-0,22	-0,20	-0,10	0,10	-0,02	0,21	*-0,33*	-0,21	0,05	0,20	*-0,31*	-0,26	0,16	0,19	0,27	-0,22	0,10	0,12
V So	0,26	-0,20	0,23	**0,48**	-0,22	**-0,44**	0,11	**-0,58**	**-0,38**	-0,27	**-0,42**	*-0,33*	-0,20	*-0,35*	-0,17	**0,75**	-0,18	**-0,69**	0,04	0,08	**0,41**	-0,10	-0,24	**0,36**
G So	-0,11	**0,59**	0,15	*-0,31*	0,21	**0,45**	-0,14	**0,75**	0,22	**0,60**	**0,56**	**0,60**	0,08	*0,29*	0,13	**-0,62**	-0,19	0,18	**0,42**	**0,46**	0,18	0,08	**0,56**	-0,16
C Mz	**-0,40**	*-0,34*	**-0,49**	-0,12	0,28	**0,39**	*-0,31*	0,09	0,01	0,28	**0,40**	0,25	**-0,39**	-0,18	**-0,42**	-0,25	*-0,29*	**0,42**	0,23	-0,20	*-0,34*	-0,27	*-0,33*	**-0,52**
V Mz	0,20	-0,20	0,27	**0,36**	-0,08	**-0,54**	0,09	**-0,42**	-0,22	*-0,35*	**-0,36**	*-0,33*	-0,15	*-0,31*	-0,03	**0,73**	0,11	**-0,62**	-0,08	0,24	**0,49**	-0,03	*-0,32*	**0,51**
G Mz	-0,13	0,18	-0,24	-0,14	0,06	**0,50**	-0,10	**0,61**	0,02	*0,30*	**0,38**	*0,29*	0,07	0,22	0,04	**-0,77**	-0,12	**0,46**	**0,40**	*0,30*	-0,14	-0,04	**0,38**	**-0,41**
C Md	*-0,34*	**-0,39**	**-0,51**	-0,18	0,17	**0,42**	*-0,29*	0,01	0,02	0,24	**0,36**	0,24	**-0,44**	-0,03	**-0,38**	**-0,36**	-0,27	**0,56**	0,18	-0,27	**-0,37**	*-0,29*	-0,20	**-0,54**
V Md	0,01	0,01	*0,32*	0,05	0,20	**-0,38**	0,21	0,00	0,17	-0,23	-0,19	-0,20	0,13	-0,14	0,10	**0,54**	**0,36**	**-0,45**	-0,17	0,24	*0,32*	0,07	-0,18	**0,43**
G Md	-0,08	0,22	-0,21	-0,13	0,00	**0,51**	-0,12	**0,60**	-0,01	*0,32*	**0,37**	*0,33*	-0,01	0,15	0,10	**-0,73**	-0,20	**0,46**	**0,48**	*0,30*	-0,10	-0,13	**0,37**	*-0,35*
C SL	0,04	-0,11	-0,11	-0,03	-0,02	-0,15	0,11	0,11	0,25	-0,07	-0,02	0,00	0,15	-0,02	*0,33*	-0,08	0,07	0,09	-0,26	-0,07	-0,02	0,17	0,00	0,01
V SL	0,26	-0,28	0,14	**0,38**	-0,09	**-0,52**	0,20	**-0,49**	-0,28	*-0,30*	*-0,31*	*-0,34*	-0,16	-0,25	-0,11	**0,59**	-0,04	**-0,47**	-0,20	0,01	0,23	0,06	**-0,36**	0,15
G SL	*-0,29*	**0,38**	-0,02	*-0,35*	**0,38**	**0,43**	-0,24	**0,71**	*0,33*	**0,51**	**0,58**	**0,50**	-0,01	0,15	0,03	**-0,51**	-0,02	0,19	*0,30*	0,15	-0,05	-0,12	0,26	-0,21
C P	0,14	**0,60**	**0,36**	-0,09	-0,08	0,15	-0,01	**0,54**	0,08	**0,37**	0,22	**0,42**	**0,36**	0,26	*0,29*	*-0,30*	-0,07	-0,09	*0,35*	**0,56**	**0,45**	0,18	**0,66**	0,21
V P	0,24	-0,17	**0,37**	**0,46**	-0,15	**-0,53**	0,16	**-0,44**	*-0,33*	**-0,40**	**-0,51**	**-0,38**	-0,02	-0,28	-0,05	**0,81**	0,13	**-0,86**	-0,04	*0,35*	**0,59**	-0,07	*-0,34*	**0,61**
G P	-0,17	**0,47**	-0,04	*-0,29*	0,21	**0,51**	-0,17	**0,78**	0,23	**0,57**	**0,59**	**0,56**	0,10	0,22	0,10	**-0,72**	-0,20	**0,37**	**0,45**	**0,40**	0,01	0,10	**0,47**	**-0,39**
C S	**-0,36**	**-0,41**	**-0,50**	-0,21	0,18	**0,36**	**-0,36**	-0,06	0,01	0,24	**0,37**	0,22	**-0,50**	-0,08	**-0,40**	*-0,29*	-0,25	**0,51**	0,17	*-0,30*	**-0,39**	**-0,38**	*-0,29*	**-0,55**
V S	*-0,35*	0,20	-0,01	**-0,47**	**0,49**	0,01	0,19	**0,49**	**0,60**	-0,06	0,13	-0,02	**0,36**	0,02	**0,40**	-0,06	**0,63**	0,18	**-0,45**	-0,15	-0,25	0,25	-0,04	-0,02
G S	0,11	-0,27	-0,24	**0,38**	*-0,32*	0,07	-0,05	-0,25	**-0,43**	-0,18	-0,27	-0,19	-0,11	-0,19	-0,06	-0,13	-0,13	0,14	**0,39**	0,02	-0,01	**-0,37**	-0,02	0,00
C G	*0,35*	**0,38**	**0,49**	0,22	-0,17	**-0,38**	*0,35*	0,02	-0,03	-0,26	**-0,38**	-0,25	**0,48**	0,07	**0,37**	*0,33*	0,26	**-0,53**	-0,18	0,28	**0,38**	**0,38**	0,26	**0,55**
V G	0,03	-0,02	-0,25	-0,03	-0,25	**0,37**	-0,14	0,04	-0,21	0,21	0,14	0,18	-0,01	0,23	-0,08	**-0,53**	*-0,32*	**0,41**	0,23	-0,11	-0,25	0,02	*0,30*	**-0,36**
G G	0,10	*-0,31*	0,12	0,12	-0,05	**-0,51**	0,13	**-0,63**	-0,04	**-0,39**	**-0,38**	**-0,38**	-0,05	-0,11	-0,13	**0,68**	0,20	**-0,39**	**-0,51**	*-0,31*	0,00	0,13	**-0,42**	0,26

Tablica 36. (nastavak)

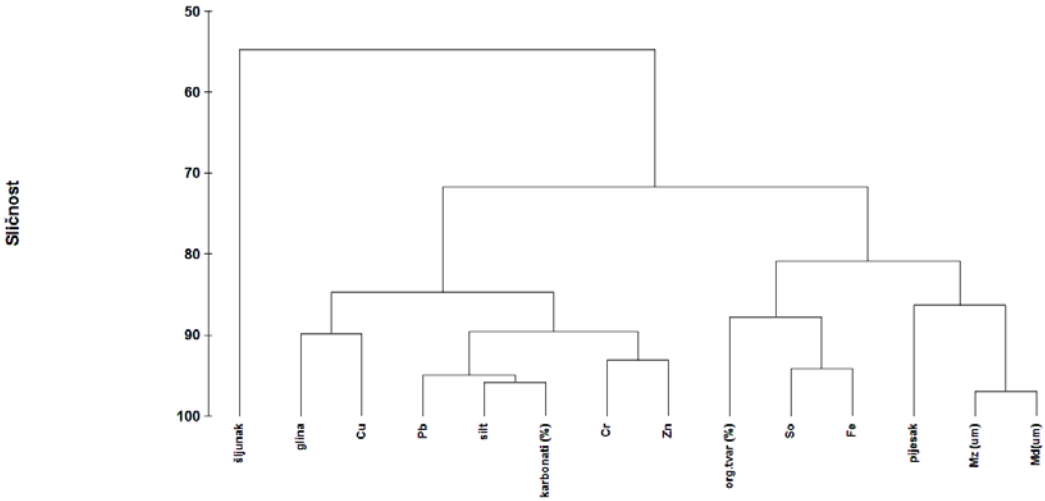
	C So	V So	G So	C Mz	V Mz	G Mz	C Md	V Md	G Md	C SL	V SL	G SL	C P	V P	G P	C S	V S	G S	C G	V G
C So																				
V So	0,20																			
G So	-0,13	**-0,67**																		
C Mz	-0,06	-0,25	0,12																	
V Mz	0,16	**0,78**	**-0,67**	-0,20																
G Mz	-0,11	**-0,68**	**0,68**	0,27	**-0,55**															
C Md	0,07	-0,27	0,11	**0,92**	-0,27	0,28														
V Md	0,00	**0,39**	*-0,34*	-0,17	**0,72**	-0,22	-0,25													
G Md	-0,07	**-0,62**	**0,65**	0,25	**-0,51**	**0,95**	0,28	-0,22												
C SL	0,18	-0,05	0,09	0,06	0,06	0,20	0,06	0,13	0,22											
V SL	0,14	**0,83**	**-0,58**	-0,06	**0,78**	**-0,56**	-0,11	**0,49**	**-0,54**	0,11										
G SL	-0,24	**-0,69**	**0,86**	*0,29*	**-0,61**	**0,67**	0,25	-0,28	**0,62**	0,13	**-0,58**									
C P	0,06	*-0,30*	**0,65**	-0,17	-0,27	**0,51**	-0,17	0,01	**0,53**	0,27	*-0,32*	**0,41**								
V P	0,14	**0,84**	**-0,64**	*-0,33*	**0,88**	**-0,59**	**-0,40**	**0,60**	**-0,57**	-0,04	**0,75**	**-0,62**	-0,28							
G P	-0,11	**-0,75**	**0,89**	0,28	**-0,66**	**0,74**	0,25	*-0,32*	**0,72**	0,09	**-0,61**	**0,76**	**0,62**	**-0,73**						
C S	0,08	-0,24	0,03	**0,89**	-0,23	0,20	**0,97**	-0,21	0,20	-0,01	-0,08	0,19	-0,27	*-0,35*	0,16					
V S	-0,22	**-0,45**	0,20	-0,04	-0,13	*0,33*	-0,02	**0,42**	0,28	0,08	-0,22	*0,30*	0,12	*-0,31*	*0,31*	-0,03				
G S	0,14	*0,29*	**-0,36**	0,00	0,25	0,17	0,06	0,12	*0,31*	0,04	0,11	*-0,34*	0,00	0,24	-0,28	0,05	-0,13			
C G	-0,07	0,27	-0,09	**-0,89**	0,26	-0,26	**-0,97**	0,21	-0,25	-0,05	0,11	-0,23	0,20	**0,38**	-0,21	**-0,99**	0,01	-0,06		
V G	0,03	**-0,39**	*0,35*	0,15	**-0,67**	0,25	0,21	**-0,90**	0,25	-0,08	**-0,55**	0,27	0,11	**-0,56**	*0,34*	0,17	**-0,51**	-0,11	-0,18	
G G	0,08	**0,62**	**-0,68**	-0,18	**0,53**	**-0,91**	-0,19	0,20	**-0,95**	-0,16	**0,59**	**-0,63**	**-0,61**	**0,57**	**-0,74**	-0,11	*-0,30*	*-0,32*	0,17	-0,24

4.6.2. Klaster analiza

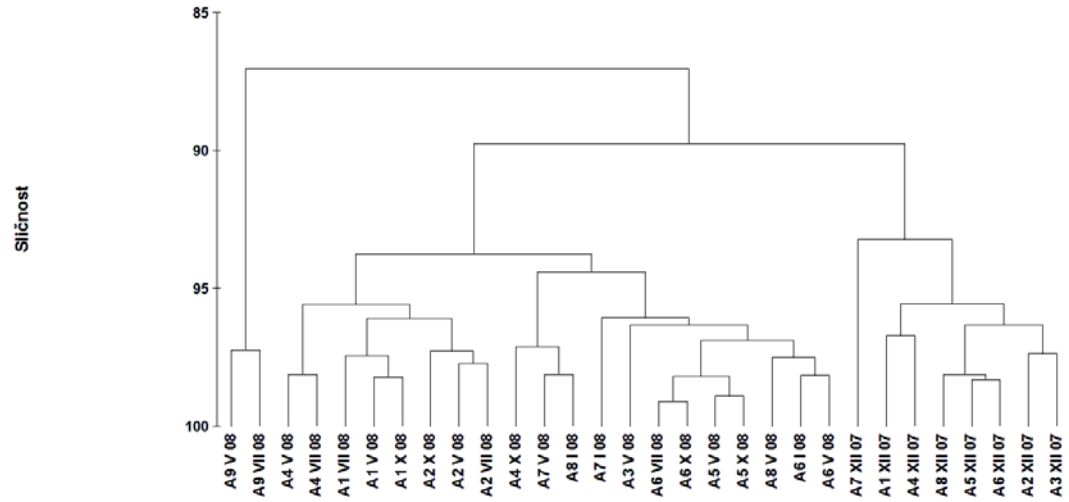
Na osnovu udjela dobivenih parametara i ispitivanih postaja, napravljene su klaster (R mod i Q mod) analize.

4.6.2.1. Površinski sediment, stijene i tlo

- *Površinski sediment*



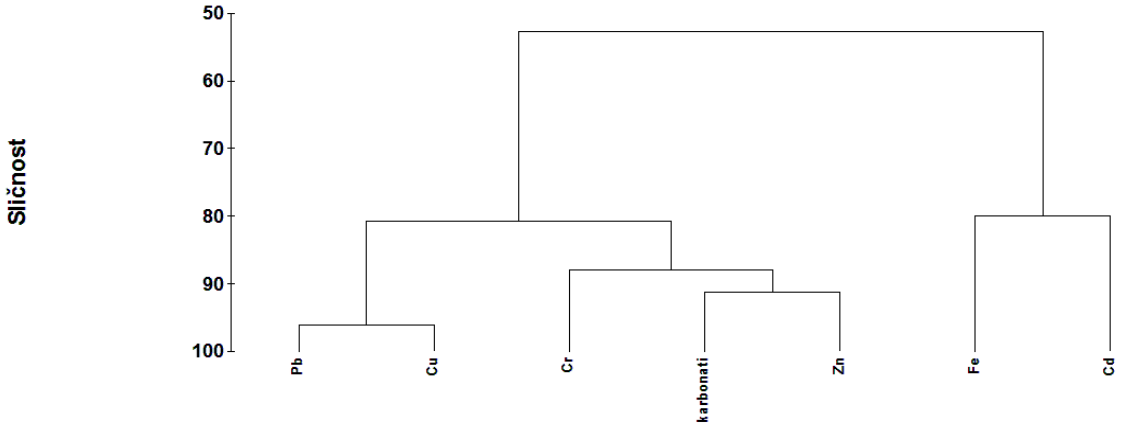
Slika 62. Rezultati Klaster analize dobivene za određivane parametre (R mod) iz podataka površinskih sedimenata



Slika 63. Rezultati Klaster analize dobivene za površinske sedimente po postajama (Q mod)

- *Stijene*

Klaster analiza uzoraka stijena, R mod, prikazana je na Slici 64, dok je Q mod na Slici 65. Na slici 65 dobivena su dva klastera, u jedan pripadaju vapnenci i konglomerat (K2, K3 i K4), dok u drugi pripadaju lapori iz fliških naslaga.

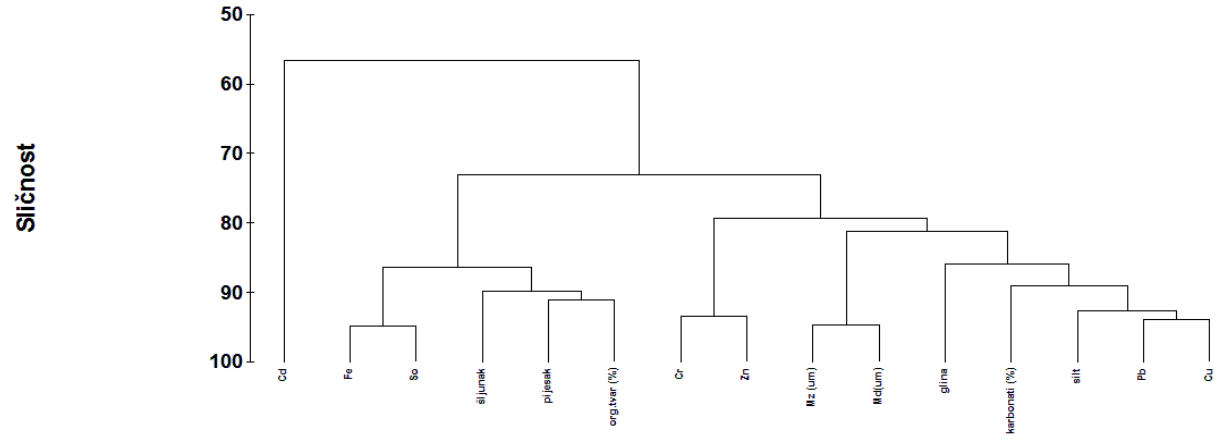


Slika 64. Rezultati Klaster analize dobivene za određivane parametre (R mod) iz podataka dobivenih za stijene

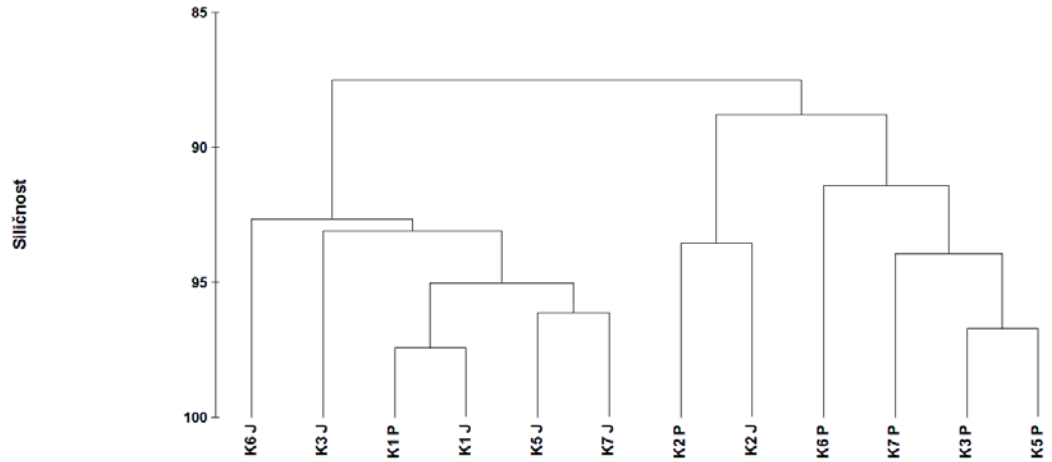


Slika 65. Rezultati Klaster analize dobivene iz podataka za stijene (Q mod)

- *Tlo*



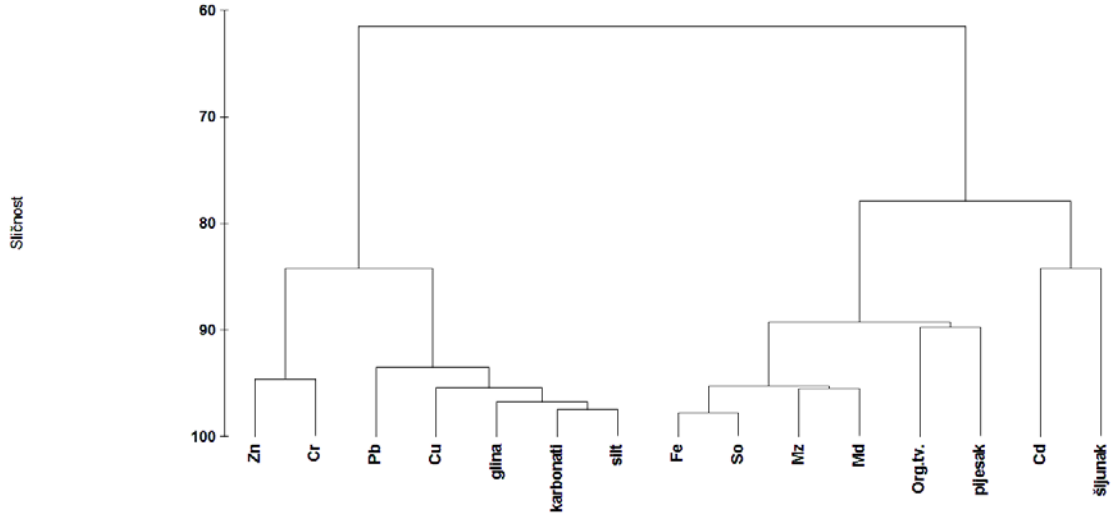
Slika 66. Rezultati Klaster analize dobivene za određivane parametre (R mod) iz podataka dobivenih za tlo



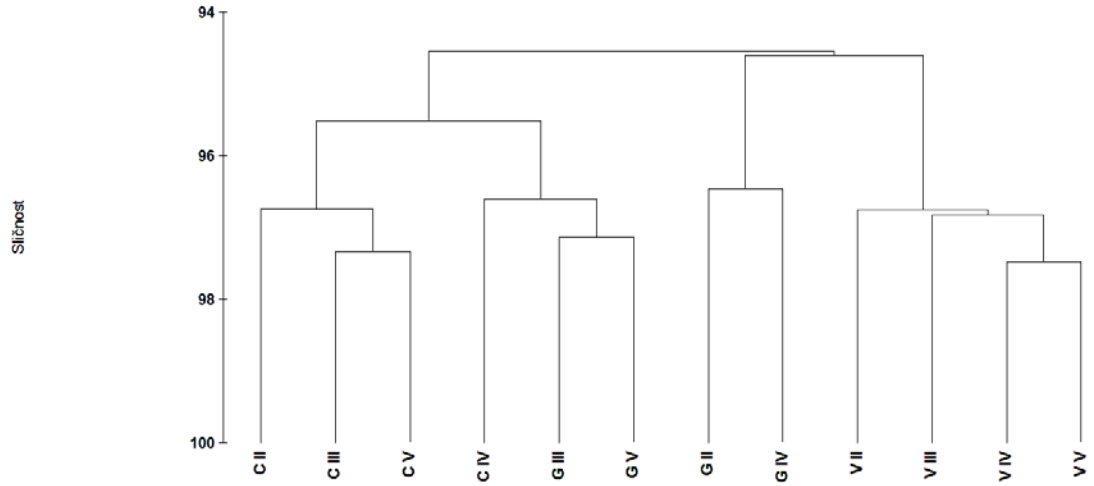
Slika 67. Rezultati Klaster analize dobivene iz podataka za tlo (Q mod)

Na Slici 67. izdvojila su se dva klastera i to po periodu uzorkovanja izuzev postaja K1 i K2.

4.6.2.2. Jezgre sedimenata

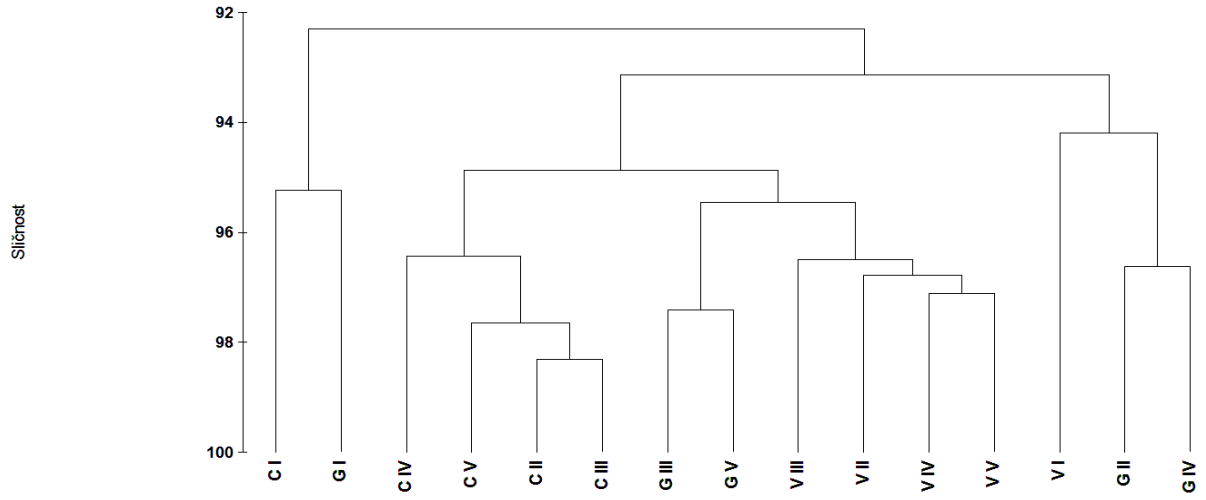


Slika 68. Rezultati Klaster analize dobivene za određivane parametre (R mod) iz podataka jezgara sedimenata



Slika 69. Rezultati Klaster analize dobivene za jezgre sedimenata od II do V uzorkovanja po postajama (Q mod)

Na Slici 69. postaja Vranjic (V II-V V) izdvaja se između svih uzorkovanja po sličnosti, dok su najveće razlike po uzorkovanjima na postaji Gomilica.

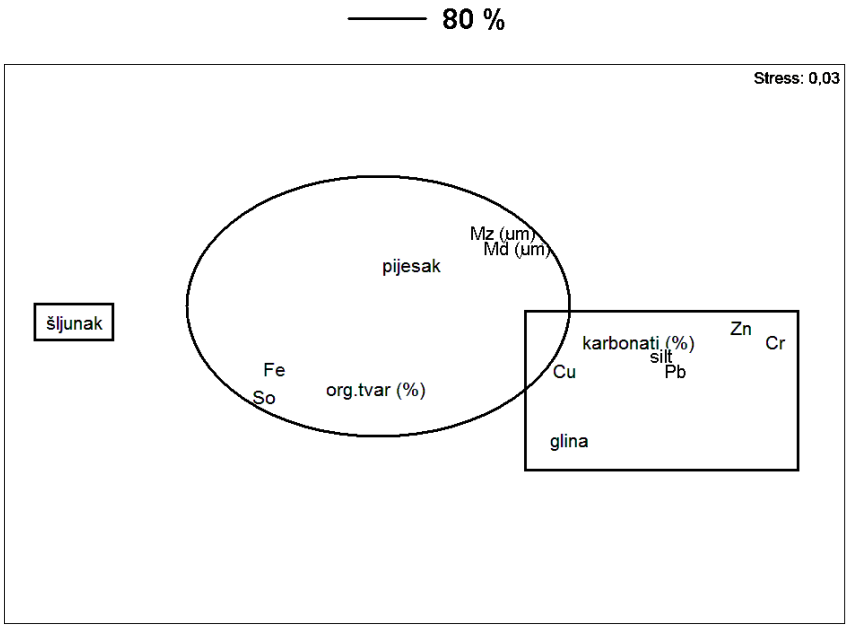


Slika 70. Rezultati Klaster analize dobivene za jezgre sedimenata od I do V uzorkovanja po postajama (Q mod)

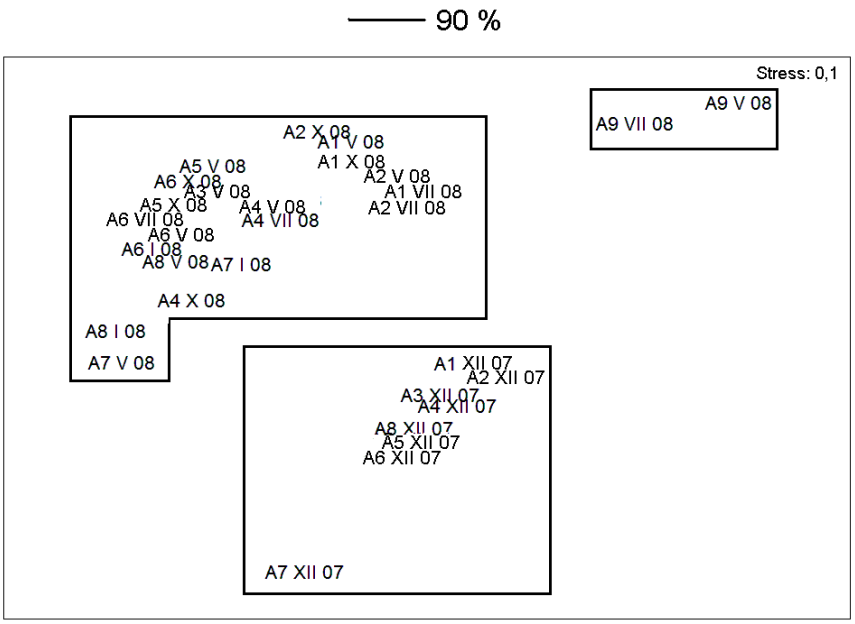
4.6.3. Multidimenzionalno skaliranje (MDS)

4.6.3.1. Površinski sediment, stijene i tlo

- *Površinski sediment*

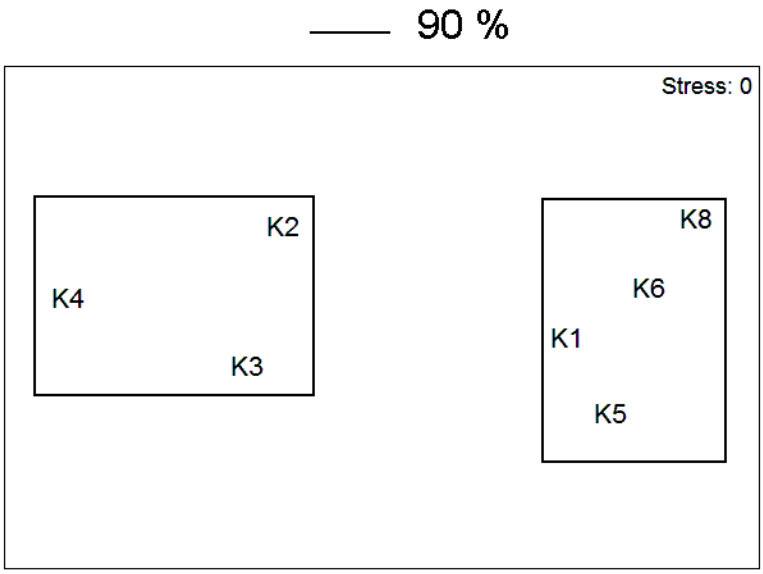


Slika 71. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima parametara dobivenih za površinske sedimente. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 80%



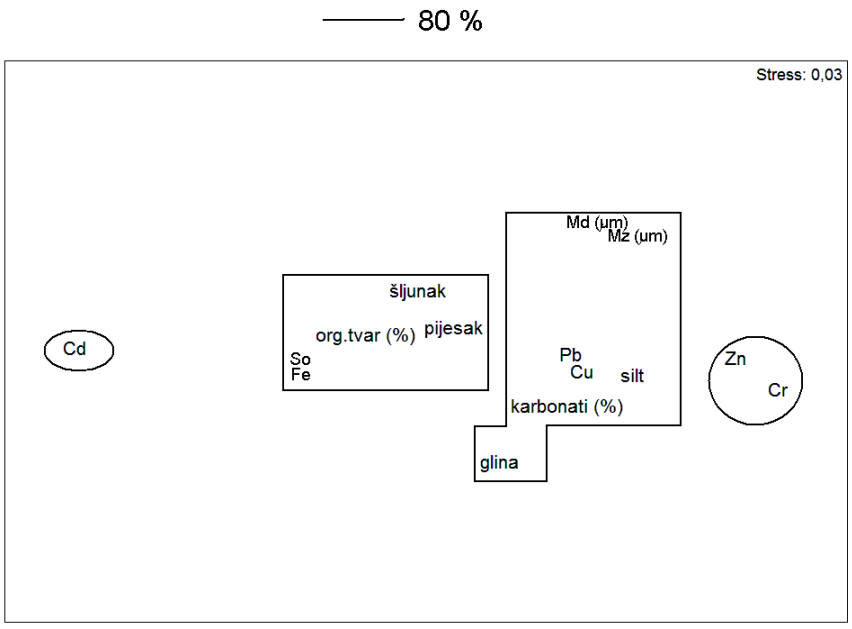
Slika 72. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima površinskih sedimenata, po postajama. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 90%

- *Stijene*

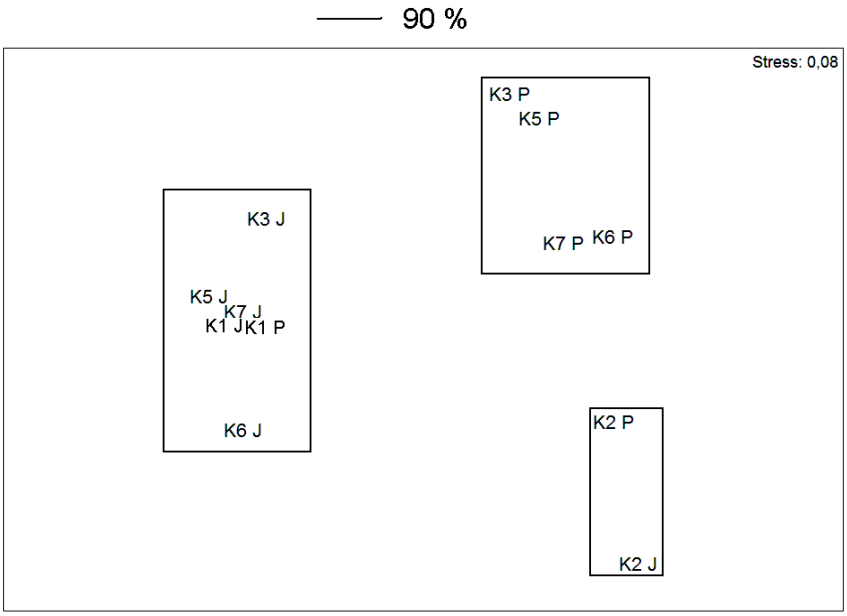


Slika 73. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima za stijene. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 90%

- *Tlo*

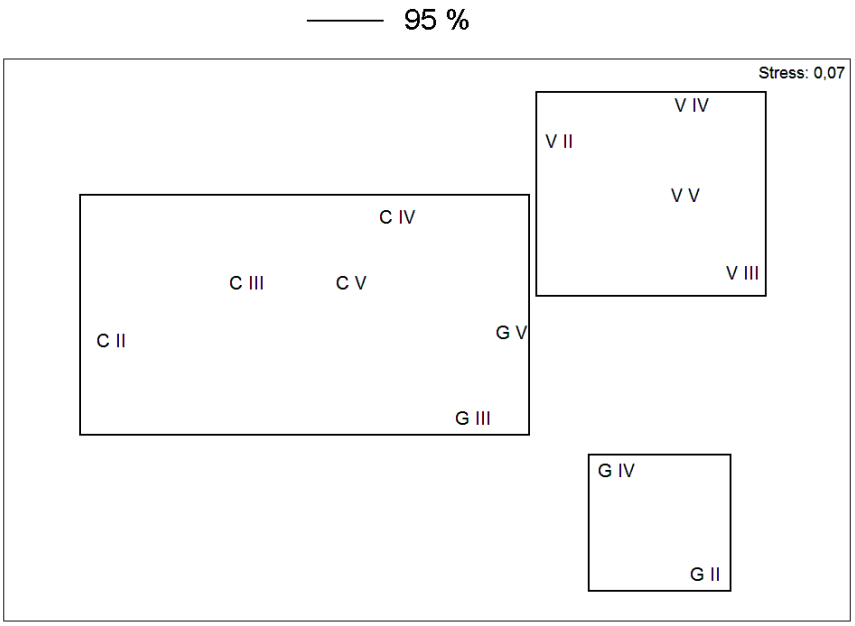


Slika 74. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima parametara dobivenih za tlo. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 80%

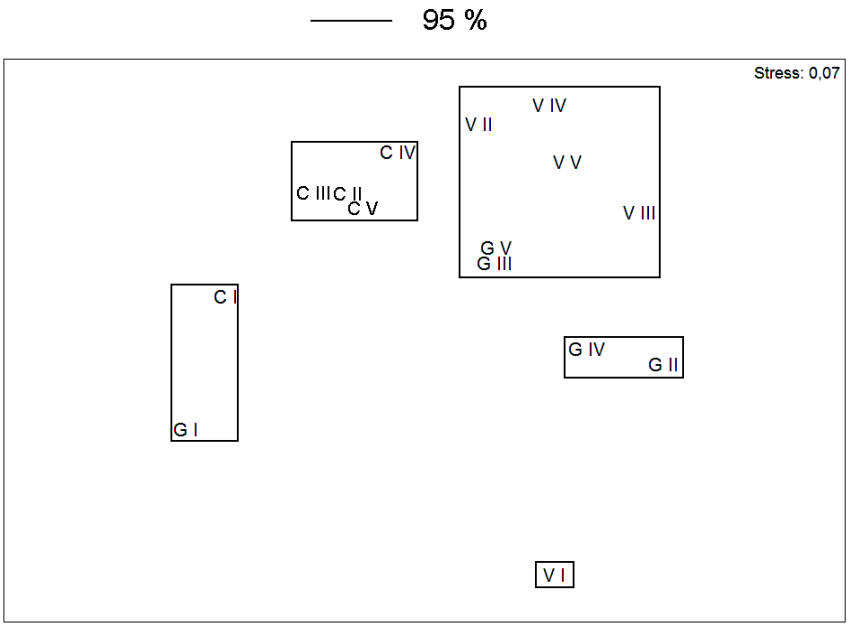


Slika 75. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima dobivenih za tlo, po postajama i uzorkovanjima. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 90%

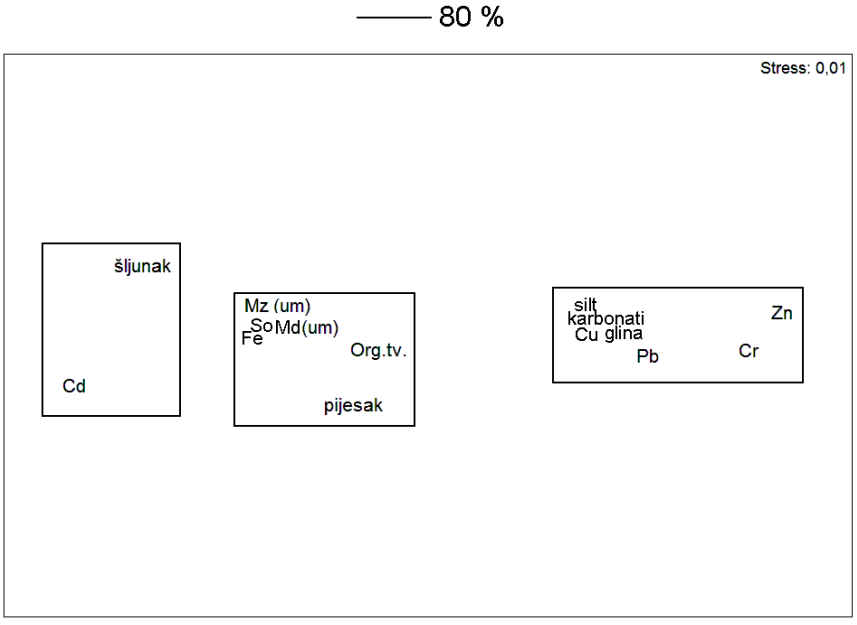
4.6.3.2. Jezgre sedimenata



Slika 76. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima jezgara sedimenata od II do V uzorkovanja. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 95%



Slika 77. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima jezgara sedimenata od I do V uzorkovanja. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 95%



Slika 78. Rezultati MDS analize primijenjene na podacima parametara dobivenih za jezgre sedimenata. Parametri su grupirani na razini značajnosti od 80%

4.6.4. Metoda glavnih komponenti (PCA)

4.6.4.1. Površinski sediment, stijene i tlo

- *Površinski sediment*

PCA analizom podaci su se grupirali u dvije skupine (dva faktora) koje ovise o različitim uvjetima pojavljivanja (tablica 37) (Slika79).

- **Faktor 1**

  Ovaj faktor objašnjava 37,26% dobivenih podataka. U toj grupi se nalaze organska tvar, Pb, Fe, Cu, Zn, pijesak i medijan. Mogu se izdvojiti dvije podgrupe:

  a. U ovu podgrupu spadaju: organska tvar, Pb, Fe, Cu, Zn. Između njih je ustanovljena statistički pozitivna korelacija koja ukazuje na akumulaciju ovih elemenata sa organskom tvari
  b. U ovoj podgrupi se nalaze pijesak i medijan, između kojih postoji statistički pozitivna korelacija. Korelacije između parametara podgrupe a i b su međusobno negativne, što ukazuje da s povećanjem vrijednosti parametara podgrupe a, smanjuju se vrijednosti parametara podgrupe b.

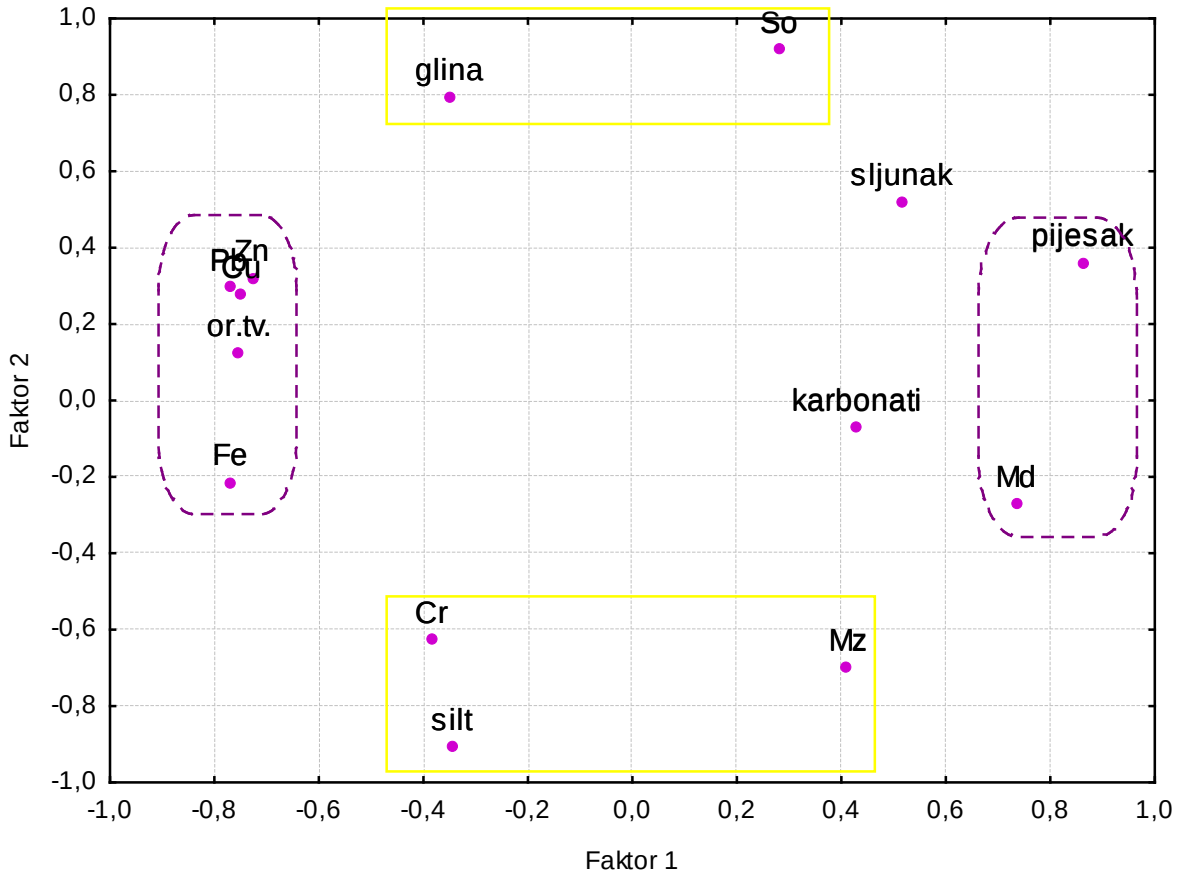
- **Faktor 2**

  Ovim faktorom je objašnjeno 28,48% dobivenih podataka. U toj grupi se nalaze silt, glina, te sortiranost i prosječna veličina zrna (Mz). I kod ovog faktora se mogu izdvojiti dvije podgrupe:

  a. Glina i sortiranost, koji su u statistički pozitivnoj korelaciji što nam ukazuje da što je više gline sortiranost je lošija
  b. Silt i Mz, između kojih je ustanovljena statistički pozitivna korelacija. Ovoj podgrupi pridružen je i Cr jer su njegove vrijednosti bliže vrijednosti faktora 2 nego faktora 1.

Tablica 37. Rezultati dobiveni PCA analizom primjenjeni na podacima za 30 površinskih sedimenata. Zastupljenost pokazuje na postotak objašnjem tim faktorom

	Faktor 1	**Faktor 2**
So	0,28	**0,92**
Mz	0,41	**-0,70**
Md	**0,74**	-0,27
sljunak	0,52	0,52
pijesak	**0,86**	0,36
silt	-0,35	**-0,91**
glina	-0,35	**0,79**
or.tv.	**-0,75**	0,12
karbonati	0,43	-0,07
Pb	**-0,77**	0,30
Fe	**-0,77**	-0,21
Cr	-0,38	-0,63
Cu	**-0,75**	0,28
Zn	**-0,73**	0,32
zastupljenost	37,26	28,48



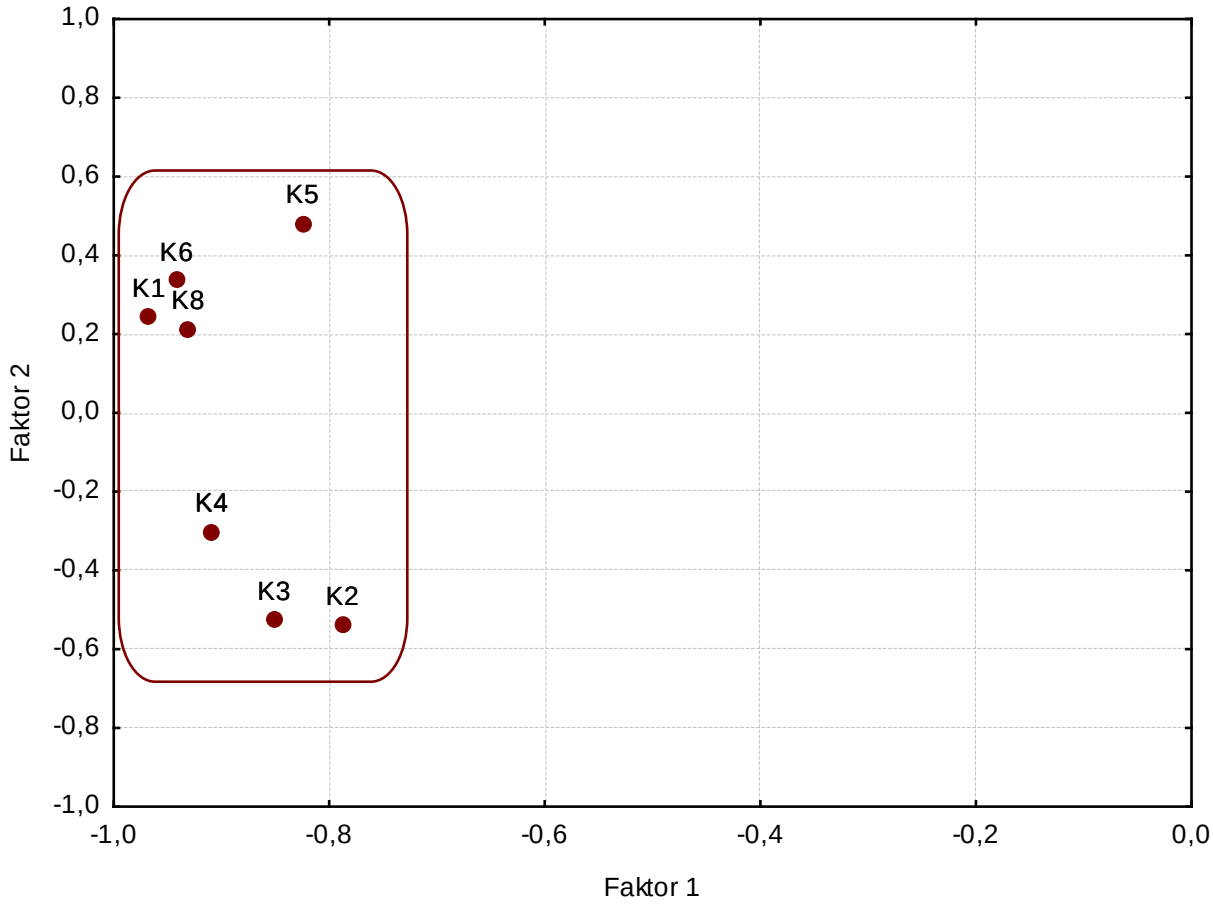
Slika 79. Rezultati PCA analize primjenjene na podacima za 30 površinskih sedimenata

- *Stijene*

PCA analizom podaci su se grupirali u dvije skupine (dva faktora) pri čemu su sve postaje izdvojene u Faktoru 1 (tablica 38) (Slika80).

Tablica 38. Rezultati dobiveni PCA analizom primjenjeni na podacima za 7 parametara (udjeli karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd) površinskih stijena. Zastupljenost pokazuje na postotak objašnjem tim faktorom

	Faktor 1	**Faktor 2**
K1	**-0,97**	0,24
K2	**-0,79**	-0,54
K3	**-0,85**	-0,53
K4	**-0,91**	-0,30
K5	**-0,82**	0,48
K6	**-0,94**	0,34
K8	**-0,93**	0,21
zastupljenost	79,07	15,78



Slika 80. Rezultati PCA analize primjenjene na podacima za 7 parametara (karbonati i udio Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd) površinskih stijena

- *Tlo*

I kod uzoraka tla PCA analizom su se izdvojila dva faktora (Tablica 39, Slika 81):

- **Faktor 1**

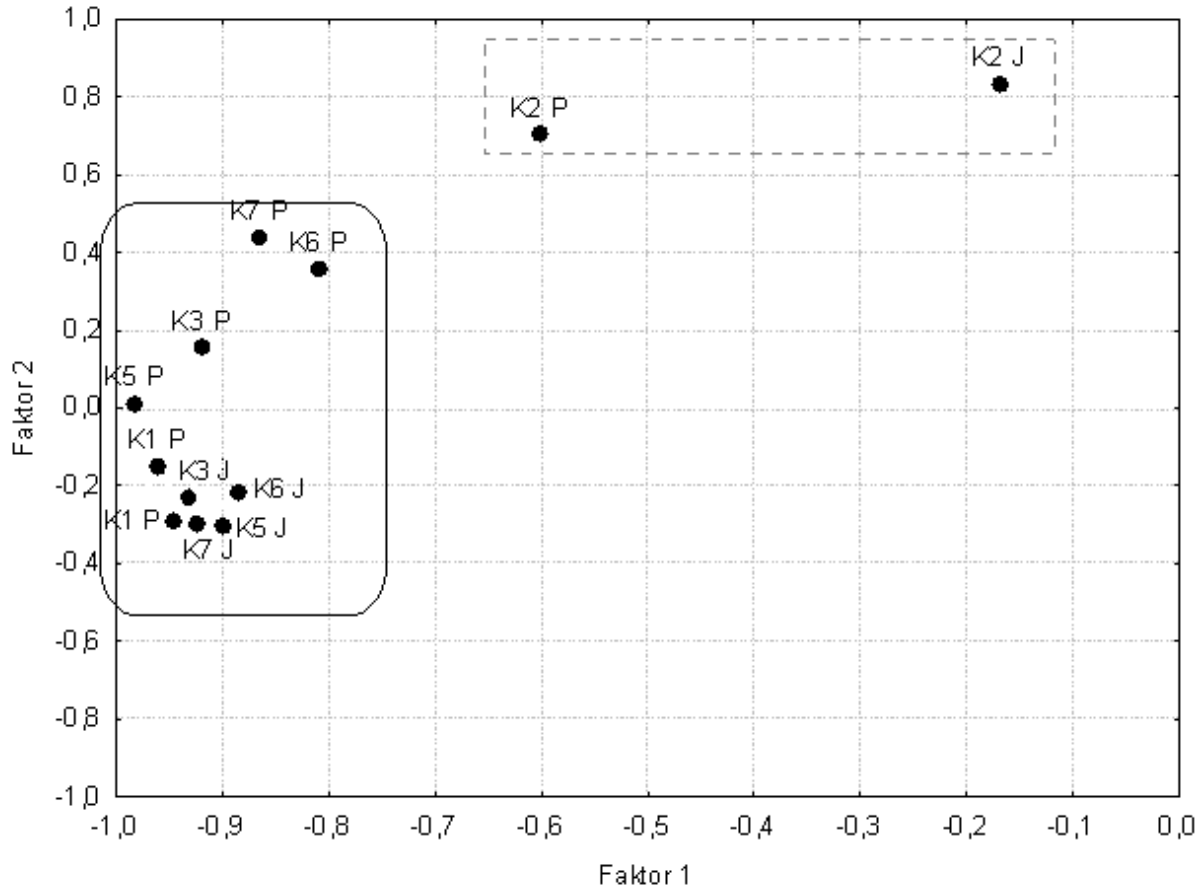
  U ovu grupu spada većina postaja (K1, K3, K5, K6 i K7), a faktor je objašnjen sa 72,83%.

- **Faktor 2**

  Ovim faktorom je objašnjeno samo 16,05% dobivenih podataka. U ovu grupu spada postaja K2 na kojoj je matična stijena konglomerat.

Tablica 39. Rezultati dobiveni PCA analizom primjenjeni na podacima za 15 parametara (udio čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline, granulometrijski parametri: So-sortiranost, Mz-prosječna veličina zrna, Md-medijan, i udio organske tvari, karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd) površinskog tla po izlascima. Zastupljenost pokazuje na postotak objašnjem tim faktorom

	Faktor 1	**Faktor 2**
K1 P	**-0,96**	-0,15
K1 J	**-0,95**	-0,29
K2 P	-0,60	**0,70**
K2 J	-0,17	**0,83**
K3 P	**-0,92**	0,16
K3 J	**-0,93**	-0,23
K5 P	**-0,98**	0,01
K5 J	**-0,90**	-0,31
K6 P	**-0,81**	0,36
K6 J	**-0,89**	-0,22
K7 P	**-0,86**	0,44
K7 J	**-0,93**	-0,30
zastupljenost	72,83	16,05



Slika 81. Rezultati PCA analize primjenjene na podacima za 15 parametara površinskog tla po uzorkovanjima

4.6.4.2. Jezgre sedimenata

PARAMETRI II-V UZORKOVANJE (2008)

PCA analizom dobivenih parametara za jezgre sedimenata u 2008. objašnjeno je 52,35% podataka koji su se grupirali u dva faktora (tablica 40) (Slika 82).

- **Faktor 1**

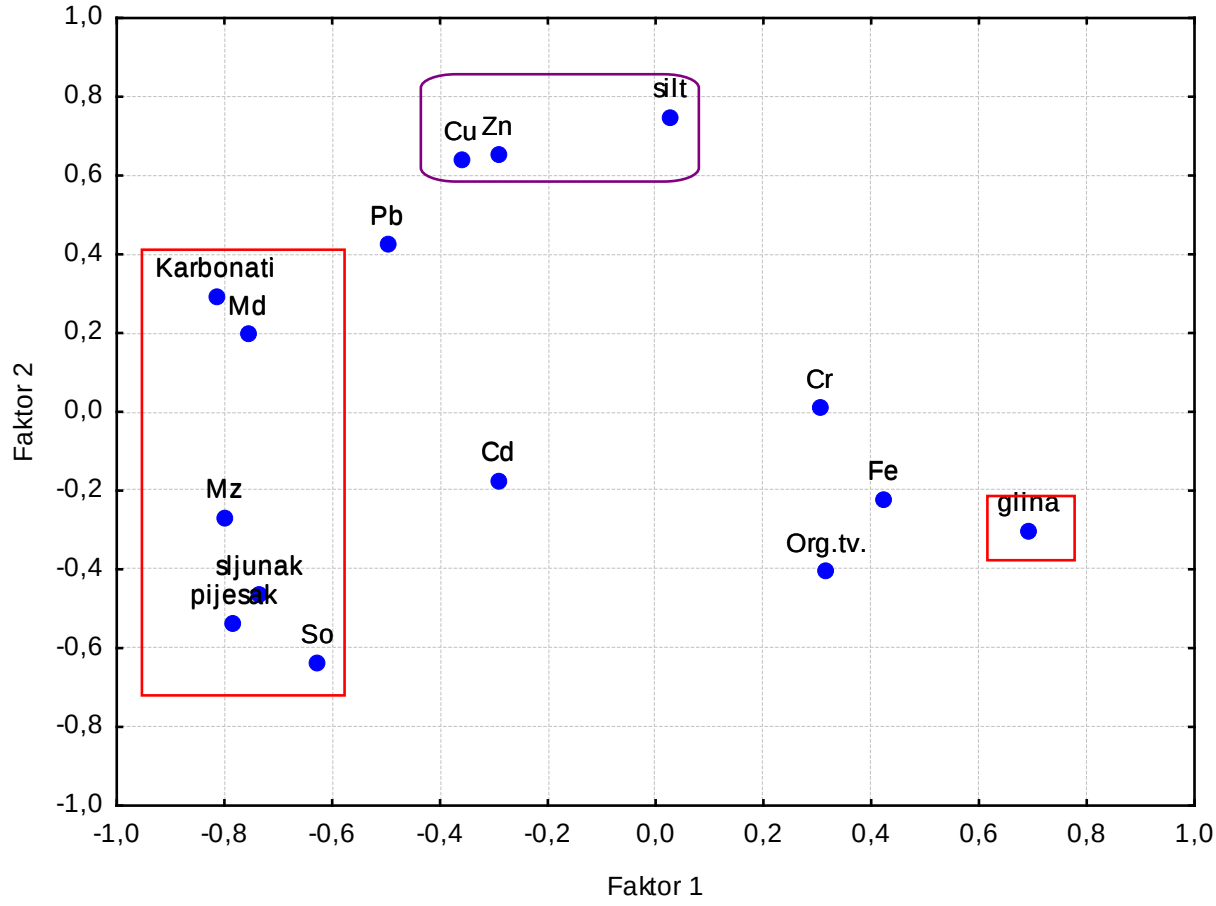
  Ovim faktorom objašnjeno je 32,23% dobivenih podataka. U ovu grupu spadaju karbonati, šljunak, pijesak, glina te granulometrijski parametri Mz i Md. Mogu se izdvojiti dvije podgrupe, pri čemu glina sama za sebe čini jednu podgrupu, dok su ostali parametri u drugoj podgrupi.

- **Faktor 2**

  U ovu grupu spadaju Cu, Zn i silt, a njime je objašnjeno 20,12% dobivenih podataka.

Tablica 40. Rezultati dobiveni PCA analizom primjenjeni za jezgre sedimenta, na podacima za 15 parametara u 2008. godini (udio čestica veličine šljunka, pijeska, silta i gline, granulometrijski parametri: So-sortiranost, Mz-prosječna veličina zrna, Md-medijan, i udio organske tvari, karbonata, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn i Cd). Zastupljenost pokazuje na postotak objašnjem tim faktorom

	Faktor 1	**Faktor 2**
Org.tv.	0,32	-0,41
Karbonati	**-0,82**	0,29
Zn	-0,29	**0,65**
Cr	0,30	0,01
Cd	-0,29	-0,17
Pb	-0,50	0,42
Fe	0,42	-0,22
Cu	-0,36	**0,64**
So	-0,63	-0,64
Mz	**-0,80**	-0,27
Md	**-0,76**	0,20
sljunak	**-0,74**	-0,46
pijesak	**-0,78**	-0,54
silt	0,03	**0,75**
glina	**0,69**	-0,30
Zastupljenost	32,23	20,12



Slika 82. Rezultati PC analize primjenjene na podacima za jezgre sedimenata od II do V uzorkovanja po postajama

5. RASPRAVA

5.1. ELEMENTI U ISTRAŽIVANOM PODRUČJU

Dobiveni rezultati u ovom istraživanju su uspoređeni sa prije dobivenim podacima za kontinentalnu koru, stijene, kontinentalno tlo, priobalni mulj, dubokomorsku glinu, te površinski sediment u zaljevima, plažama, naseljima, lukama, lučice-gatovima i marinama (servisna zona), u Jadranu (Slike 83 i 84). [3, 8, 39, 45, 77, 119, 120, 123, 124, 166]

- ***Kadmij***

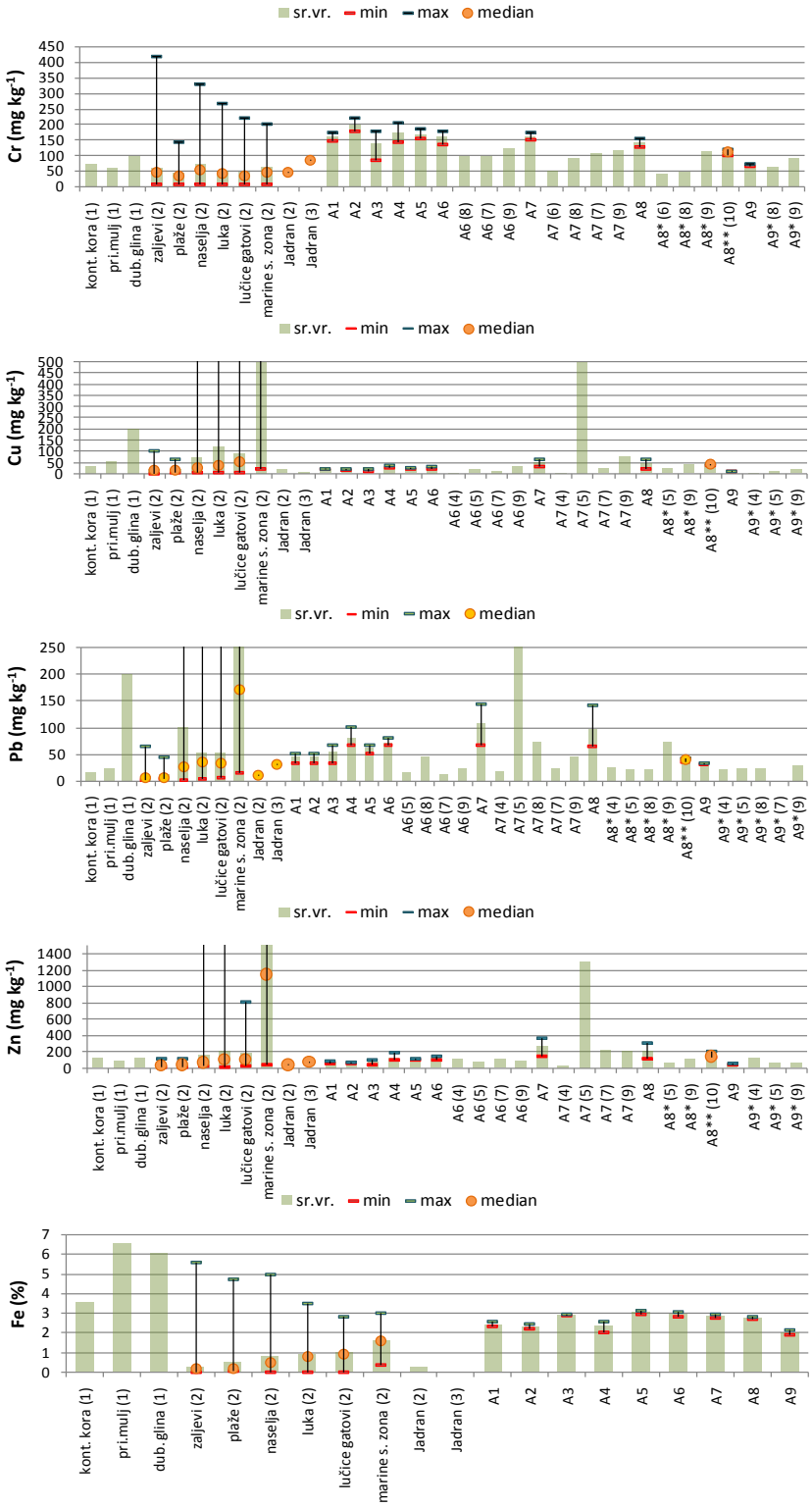
U usporedbi sa vrijednostima dobivenih za sedimentne stijene[44] , udio Cd u stijenama u ovom istraživanju je dijelom manji. Međutim, dobivene vrijednosti su veće od vrijednosti dobivenih za kontinentalnu koru.[45] Usporedbom dobivenih vrijednosti sa prijašnjim istraživanjima[125] uočeno je da su dobivene vrijednosti manje, te da su u laporima vrijednosti veće u odnosu na vapnence.

U tlu, dobiveni rezultati su slični vrijednostima za tla Hrvatske, međutim veći od medijana dobivenog za Europu, te manji od medijana dobivenog za tlo Primorske Hrvatske.[42] Dobivene vrijednosti Cd u tlu su u širem rasponu od onih dobivenih za udio Cd u stijenama što može upućivati na djelomični antropogeni utjecaj.

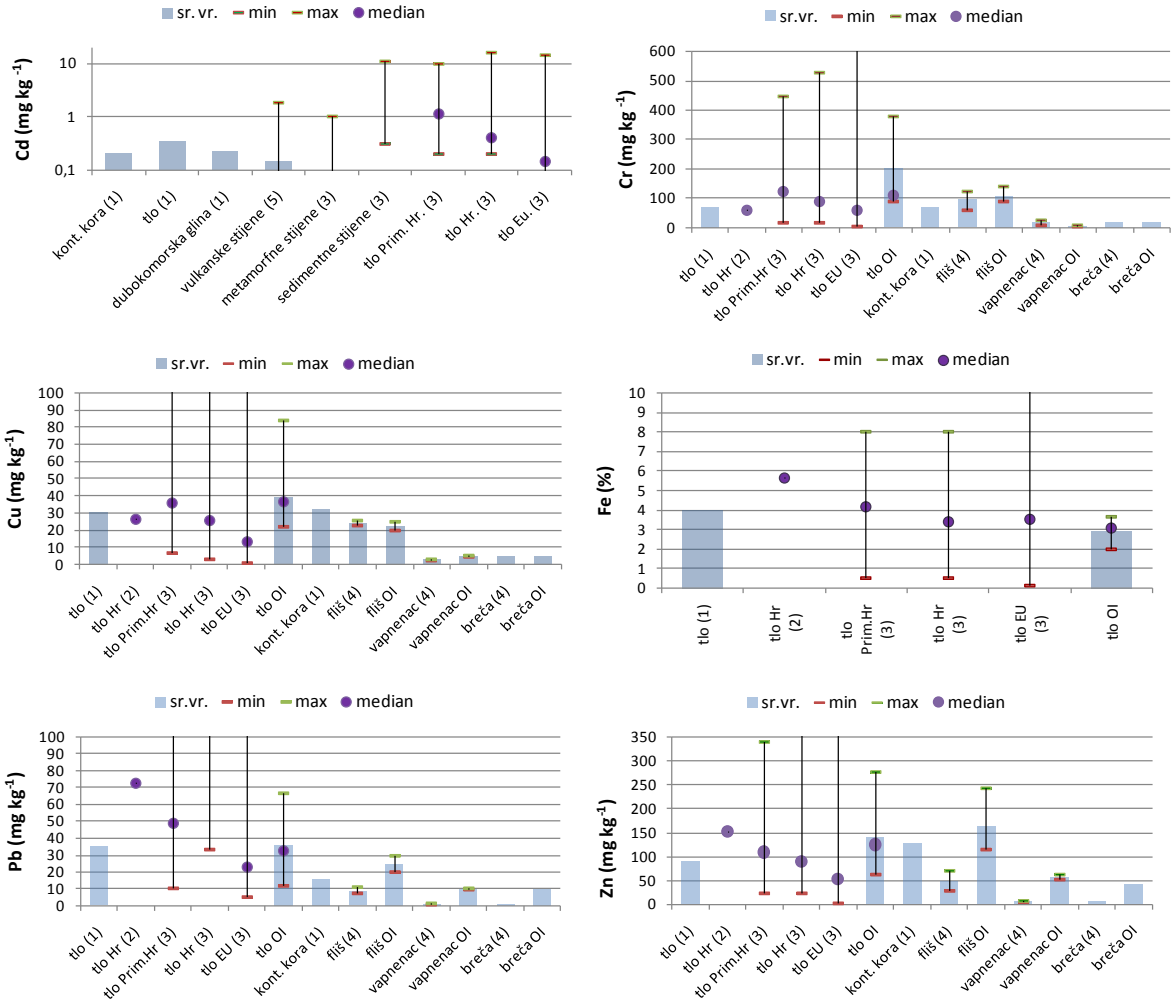
Obzirom da su kod II i III uzorkovanja jezgri sedimenta dobivene vrijednosti bile ispod donje granice linearnosti metode, promatrat će se samo IV i V uzorkovanje.

Najveće dobivene prosječne vrijednosti su u IV uzorkovanju, slijedi V s najužim rasponom dobivenih vrijednosti (Slika 10). Iako su veće vrijednosti u IV u odnosu na V uzorkovanje dobivene za Fe i Cu, samo s Cu je ustanovljena statistički pozitivna korelacija. Statistički pozitivna korelacija je dobivena i sa Zn, dok je sa Cr bila negativna što upućuje i slaže se s prije dobivenom činjenicom da je Cd dijelom antropogenog porijekla u Kaštelanskom zaljevu.[77]

Kada se područje istraživanja (IV i V uzorkovanje) usporedi sa nezagađenim područjem Nacionalnog parka Mljet[151] može se vidjeti da su u neznatno veće prosječne vrijednosti na oba područja u površinskih 5 cm u odnosu na dubinu od 5 do 10 cm. U oba područja razlike između te dvije dubine nisu velike, ali su u Kaštelanskom zaljevu vrijednosti Cd oko pet puta veće (0,832 - 0,855 mg kg^{-1}) u odnosu na one dobivene za Mljet (0,16-0,17 mg kg^{-1}). Veće vrijednosti u dubljem sloju u odnosu na površinski su dobivene za industrijsko područje grada Rijeke.[30] Prosječne vrijednosti jezgara sedimenta u ovom istraživanju (0,433-2,585 mg kg^{-1}) su u rasponu dobivenog za Rijeku (0,14-4,66 mg kg^{-1}).To upućuje na manji antropogeni utjecaj u istraživanom području u odnosu na Rijeku.



Slika 83. Usporedba udjela elemenata u kontinentalnoj kori, priobaljnom mulju, dubokomorskoj glini, te površinskog sedimenta u zaljevima, plažama, naseljima, lukama, lučice-gatovima i marinama (servisna zona) na Jadranu, na istraživanim postajama i pomaknutim postajama (A8*-dubina 12m, A8**-dubina 9m i A9*-dubina 14m). U zagradi je označena literatura iz koje su uzeti podaci za usporedbu: (1)[45]; (2) [8];(3) [166]; (4) [119]; (5) [120]; (6) [123]; (7) [39]; (8) [77]; [124]Bogner; (10)[3]



Slika 84. Usporedba udjela elemenata u tlu, kontinentalnoj kori, te stijenama:flišu, vapnencu i breči, na istraživanim postajama. U zagradi je označena literatura iz koje su uzeti podaci za usporedbu: (1) [45]; (2) [8];(3) [42] (4) [124] ; (5) [44]

Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su u rasponu dobivenim za lučka područja diljem svijeta (Guam, Meksiko, Tajvan, Hong Kong, Kina, Kalifornija, Španjolska i Italija),[144,152-161] što upućuje da u istraživanom području postoji antropogeni utjecaj na raspodjelu kadmija u sedimentu.

- ***Krom***

Niski udio Cr u karbonatnim stijenama, te u odnosu na njih visoki udio u laporu iz fliša (Slika 84) ukazuju na prirodno porijeklo Cr iz minerala kromita. Naime, Magdalenić[162] navodi da se u fliškim naslagama područja Kaštela – Solin pojavljuju i značajne količine minerala piroksena i kromita porijeklom iz vulkanogeno-sedimentnog kompleksa s peridotitima. I u prijašnjim istraživanjima stijena okolice Kaštelanskog zaljeva najveći maseni udjeli Cr su zabilježeni u uzorcima lapora.[124] Širi dobiveni rasponi za tlo od onih za fliš ukazuju na obogaćivanje Cr u tlu. Dobiveni rasponi u tlu za ovo istraživanje su unutar dobivenih za tlo Hrvatske i Europe,[42] te veći od srednje vrijednosti za kontinentalno tlo.[45] Veće dobivene prosječne vrijednosti udjela Cr u tlu u jesenskom u odnosu na proljetno uzorkovanje ukazuju na njegovu akumulaciju u jesenskom periodu i najvjerojatnije djelomično porijeklo iz atmosfere.

Određene vrijednosti udjela Cr u površinskom sedimentu su u rasponu dobivenom za zaljeve, naselja, luke i lučice u Hrvatskoj[8] (Slika 83). Međutim, ako se promatraju srednje vrijednosti onda proizlazi da su u ovom istraživanju dobivene vrijednosti veće od onih za kontinentalnu koru, priobalne muljeve, dubokomorsku glinu, te površinski sediment duž Hrvatske obale.[42]

Za Kaštelanski zaljev, dobivene vrijednosti površinskog sedimenta su veće od onih dobivenih u prijašnjim istraživanjima.[3,39,77,123,124] Izuzetak je postaja A9 na kojoj su dobivene vrijednosti u rasponu do sada dobivenih, ali su najmanje u odnosu na ostale postaje. Razlog tome najvjerojatnije leži u najvećem udjelu krupnozrnatih čestica (pijeska) na ovoj postaji, koje su najčešće karbonatne. Naime, u karbonatnim stijenama (vapnenci i breča) udio Cr je manji u odnosu na lapore u flišu (Tablica 9). Juretić[77] i Bogner[124] navode da udio Cr u Kaštelanskom zaljevu ovisi ne samo o industriji, već i o udjelu organske tvari i sitnih čestica. U ovom istraživanju ovisnost Cr i organske tvari nije ustanovljena, ali se Cr akumulira u česticama veličine silta (Tablice 32 i 35).

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Cr u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Prosječne vrijednosti se povećavaju od I do III uzorkovanja, te smanjuju od III do V uzorkovanja. Iako je odstupanje uočeno na postaji Vranjic za drugo uzorkovanje sa najvećom prosječnom vrijednošću na toj postaji i za V uzorkovanje gdje je prosječna vrijednost neznatno veća u odnosu na IV uzorkovanje (Slika 13) to je najvjerojatnije posljedica položaja te postaje sa izraženim antropogenim utjecajem.

Dobivene manje prosječne vrijednosti udjela Cr u površinskim sedimentima i jezgrama u odnosu na tlo ukazuju da dio čestica dospijeva u morski okoliš i tu se taloži. Kao u

dosadašnjim istraživanjima, možemo pretpostaviti da je Cr dijelom terigenog, a dijelom antropogenog porijekla u sedimentu.

Kada se istraživano područje usporedi sa rezultatima dobivenim za neka druga područja kao što su: akvatorij grada Rijeke,[30] Šibenska luka, Tršćanski zaljev i luka Marghera u Veneciji,[159,163,164] može se opaziti da su prosječne vrijednosti u ovom istraživanju (19,03-192,09 mg kg^{-1}) u širem rasponu, dok su u užem rasponu u odnosu na područja: Tajvan, Španjolska, Napulj (Italija).[144, 157,161]

To upućuje da je krom u istraživanom području dijelom antropogenog, a dijelom prirodnog porijekla.

- ***Bakar***

Udio Cu u laporu iz fliša je veći u odnosu na udjele u karbonatnim stijenama što je ustanovljeno i u prijašnjem istraživanju[124] (Slika 84). Međutim, udio u tlu je veći nego u stijenama. Iako je raspon udjela Cu u tlu uži u odnosu na tlo Primorske Hrvatske, Hrvatske, EU [42] dobiven medijan je sličan vrijednosti za tlo Hrvatske, a od ostalih vrijednosti je nešto veći. Veće dobivene prosječne vrijednosti udjela Cu u tlu u jesenskom u odnosu na proljetno uzorkovanje ukazuju na njegovu akumulaciju u jesenskom periodu i najvjerojatnije djelomično porijeklo iz atmosfere.

Određene vrijednosti udjela Cu u površinskom sedimentu urbanih područja (naselja, luke, lučice, marine) kod prijašnjih istraživanja su izrazito visoke[8], dok su u ovom istraživanju najveće vrijednosti zabilježene na postajama Vranjic i Inavinil (Slike 15 i 83), što je i za očekivati obzirom na izrazito antropogeno porijeklo Cu (korozija legura bakra, protuobraštajne boje, gradski otpad, poljoprivredna djelatnost-posebice vinogradarstvo).

Za Kaštelanski zaljev, dobivene vrijednosti površinskog sedimenta su veće od onih dobivenih prijašnjim istraživanjima.[3,39,77,123] Izuzetak je postaja A7 na kojoj je maksimalna vrijednost izmjerena 1979. godine[120] i uzorkovanje u 1993. godini, kada su vrijednosti bile veće od dobivenih u ovom istraživanju.[124] Razlog tome je smanjenje unosa zagađivala, kao posljedica puštanja u pogon kanalizacijskog sustava Eko Kaštelanski zaljev, u studenom 2004. godine.[165]

Na postaji Vranjic (A7) zabilježene su najveće vrijednosti masenih udjela Cu u odnosu na ostale postaje u ovom istraživanju, kako u površinskom sedimentu, tako i u jezgrama sedimenta. To je bilo i za očekivati obzirom na položaj te postaje u urbanom, industrijskom istočnom dijelu Kaštelanskog zaljeva s relativno malom dubinom i velikim utjecajem donosa s kopna.

U ovom istraživanju ustanovljeno je da se u površinskom sedimentu Cu akumulira u krupnozrnatim česticama veličine šljunka (>2 mm), dok se u jezgrama sedimenta akumulira i u česticama veličine pijeska (0,063-2 mm) (Tablice 32 i 35). Za površinski sediment ustanovljena je korelacija sa udjelom organske tvari što se slaže s dosada dobivenim rezultatima.[3,124]

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Cu u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama s najvećim prosječnim vrijednostima u IV uzorkovanju, slijedi V, II i III. Odstupanje je uočeno na postaji Gomilica u III uzorkovanju gdje su određene najveće prosječne vrijednosti (Slika 17). Najveće apsolutne vrijednosti zabilježene su na postaji Vranjic, što je i u ranijim istraživanjima bilo ustanovljeno.[124]

Ako se istraživano područje usporedi sa nezagađenim područjem Nacionalnog parka Mljet[151] može se primijetiti da su u oba područja neznatno veće prosječne vrijednosti ustanovljene u površinskih 5 cm u odnosu na dubinu od 5 do 10 cm. Međutim, općenito vrijednosti za Cu u Kaštelanskom zaljevu su veće (37,99 - 39,79 mg kg^{-1}) od dobivenih za Mljet (18,7 - 18,9 mg kg^{-1}). Danas su vrijednosti u Kaštelanskom zaljevu veće i u odnosu na industrijsko područje grada Rijeke gdje je udio Cu danas manji nego što je bio u prošlosti.[30] Zanimljivo je da su prosječne vrijednosti jezgara sedimenta u ovom istraživanju (23,49 - 65,48 mg kg^{-1}) dijelom i manje od donje granice raspona dobivenog za Rijeku (30,6 - 429 mg kg^{-1}).

Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su u rasponu dobivenom za lučka područja diljem svijeta (Guam, Meksiko, Tajvan, Hong Kong, Kina, Kalifornija, Španjolska i Italija).[144,152-161]

Dosadašnja istraživanja u Kaštelanskom zaljevu ukazuju na antropogeno porijeklo bakra u sedimentu, što se slaže s dobivenim vrijednostima u ovom istraživanju.

- ***Željezo***

Kao i kod prethodnih elemenata, tako i za Fe vrijedi da su manji udjeli određeni u karbonatnim stijenama (vapnenac i breča) u odnosu na lapor iz fliša (Tablica 13).

Za tlo dobiveni raspon je širi od onoga dobivenog za lapore. Međutim, dobiveni rasponi su uži, dok su srednje vrijednosti i medijani manji od onih dobivenih za kontinentalno tlo,[45] te tla u Primorskoj Hrvatskoj, Hrvatskoj i Europi[42] (Slika 84).

Određene vrijednosti udjela Fe u površinskom sedimentu su u rasponu dobivenim za zaljeve, naselja, luke, lučice i marine u Hrvatskoj[8] (Slika 83). Međutim, ako se promatraju srednje vrijednosti onda proizlazi da su u ovom istraživanju dobivene vrijednosti veće od onih za

površinski sediment duž Hrvatske obale, a manje od dobivenih vrijednosti za kontinentalnu koru, priobalne muljeve i dubokomorsku glinu (Slika 83).[42]

Za Kaštelanski zaljev nisu nam poznate dosadašnje vrijednosti, međutim u površinskom sedimentu u ovom istraživanju udio Fe na svim postajama je sličan i unutar raspona dobivenog za sedimentne stijene i tlo, što upućuje na djelomično prirodno porijeklo Fe iz fliških naslaga. Na djelomično antropogeni utjecaj upućuju dobivene pozitivne statistički značajne korelacije sa Pb, Cu i Zn u površinskim sedimentima (Tablica 32). Na moguću akumulaciju Fe, kao i Pb, Cu i Zn, upućuje prisustvo organske tvari te dobivene korelacije s njom kako za površinski sediment, tako i za jezgre sedimenta. Međutim, za jezgre sedimenta dobivene statistički značajne pozitivne korelacije između Fe, organske tvari i Cr, te negativne obzirom na Zn, karbonate i čestice veličine šljunka ukazuju na njegovo djelomično prirodno porijeklo (Tablica 35).

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Fe u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima uočen je isti trend na svim postajama. Prosječne vrijednosti rastu od II na III uzorkovanje, a onda slijedi pad od III do V uzorkovanja. Izuzetak je Centralna postaja, gdje su u III uzorkovanju vrijednosti bile nešto manje od II uzorkovanja (Slika 21). Sličan trend uočen je i za Cr, a što se slaže sa dobivenim pozitivnim korelacijama između Fe i Cr.

Dobiveni rezultati nam ukazuju da je željezo dijelom antropogenog, a dijelom prirodnog porijekla u istraživanom području.

- ***Olovo***

Kao i kod Cr i Cu, i za Pb je ustanovljeno da su udjeli veći u laporu iz fliša nego u karbonatnim stijenama (Slika 84). U ovom istraživanju, dobivene vrijednosti u stijenama su oko tri puta veće za lapore, odnosno 10-12 puta veće za karbonatne stijene u odnosu na prijašnja istraživanja.[124] Dobiveni rasponi u tlu su unutar raspona dobivenih za tlo Primorske Hrvatske, tla Europe i općenito za tla Hrvatske[42] (Slika 84), dok je prosječna vrijednost veća od one za tlo Hrvatske i tlo Europe.[42] Dobivene vrijednosti manje od 100 mg kg^{-1} upućuju da istraživano tlo nije značajnije onečišćeno olovom.

Najveće prosječne vrijednosti udjela olova u ovom istraživanju određene su u površinskim sedimentima na postajama u Kaštelanskom zaljevu, ispred Vranjica i Gomilice. Te vrijednosti su u rasponima dobivenim u prethodnim istraživanjima za naselja, luke, lučice i marine[8] (Slika 83). Za Kaštelanski zaljev, dobivene vrijednosti udjela Pb u površinskom sedimentu su veće od onih dobivenih u prijašnjim istraživanjima, izuzev podataka dobivenih za postaju

Vranjic iz 1979. godine.[120] Dobivene korelacije između udjela organske tvari i Pb upućuju da se Pb veže na organsku tvar. Također, ustanovljena je korelacija između udjela Pb i Cu što se slaže s dobivenim najvećim vrijednostima zabilježenim na postajama Vranjic i Inavinil (Slike 23 i 83), te značajnim antropogenim porijeklom ovih elemenata.

Sve veća upotreba bezolovnih benzina u mnogim zemljama odražava se i na smanjenje udjela Pb u sedimentu. Međutim, ovo istraživanje ukazuje na veće koncentracije Pb u površinskim sedimentima od onih dobivenih za prijašnja istraživanja, što nam daje za zaključiti da osim olovnih dodataka u gorivu, danas je značajniji izvor Pb upotreba olovnih cijevi u vodovodnim instalacijama kućanstva, upotreba stabilizatora u plastici, a moguće je i raspršenje preko umjetnih gnojiva (fosfati).

Uočen porast prosječnih vrijednosti od II do V uzorkovanja, tj. od siječnja do listopada 2008. godine sa povećanim vrijednostima na Centralnoj postaji u III i Gomilici u I uzorkovanju (Slika 25) upućuju da na istraživanim postajama tijekom zime pod utjecajem valova i struja dolazi do resuspenzije sedimenta, te njegovog djelomičnog prenošenja u dublji vodni okoliš.

Ako se područje istraživanja usporedi sa nezagađenim područjem Nacionalnog parka Mljet[151] može se vidjeti da su u oba područja veće prosječne vrijednosti ustanovljene u površinskih 5 cm u odnosu na dubinu od 5 do 10 cm. Međutim, vrijednosti u Kaštelanskom zaljevu se manje razlikuju po dubini (68,78 - 70,42 mg kg^{-1}) od dobivenih za Mljet (50,0 - 82,6 mg kg^{-1}). Slične prosječne vrijednosti po dubini su dobivene i za industrijsko područje grada Rijeke.[30] Zanimljivo je da su prosječne vrijednosti jezgara sedimenta u ovom istraživanju (16,64 - 140,81 mg kg^{-1}) dijelom i manje od donje granice raspona dobivenog za Rijeku (23,6 - 637 mg kg^{-1}).

Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su u rasponu sa poznatim literaturnim podatcima za lučka područja diljem svijeta,[144,152-161] što upućuje da i u istraživanom području postoji antropogeni utjecaj na raspodjelu Pb u sedimentu.

- ***Cink***

Dobivene vrijednosti udjela Zn u stijenama raspoređene su slično kao i vrijednosti udjela Cu i Pb. Manji udjeli određeni su u karbonatnim stijenama, dok su veći u flišu (Slika 84). U odnosu na prijašnje istraživanje[124] dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su od 3,5 (fliš) do 9 (vapnenac) puta veće.

Širi dobiveni rasponi za tlo od onih za fliš ukazuju na obogaćivanje tla cinkom. Dobiveni rasponi u tlu za ovo istraživanje su unutar dobivenih za tlo Hrvatske i Europe,[42] te veći od srednje vrijednosti za kontinentalno tlo.[45]

Veće dobivene prosječne vrijednosti udjela Zn u tlu zabilježene su u proljetnom u odnosu na jesensko uzorkovanje. Za razliku od ostalih ispitivanih elemenata, udio Zn u laporu iz fliša je veći od udjela Zn u tlu, međutim raspon je uži od raspona za tlo što upućuje na njegovo djelomično prirodno porijeklo.

Određene vrijednosti udjela Zn u površinskom sedimentu su u rasponu dobivenom za zaljeve, naselja, luke, lučice i marine u Hrvatskoj[8] (Slika 83).

U Kaštelanskom zaljevu, dobivene vrijednosti udjela Zn u površinskom sedimentu su veće od onih dobivenih u prijašnjim istraživanjima, izuzev podataka dobivenih za postaju Vranjic iz 1979. godine.[120] Postaja A9 se također razlikuje, te su na njoj vrijednosti u ovom istraživanju manje od onih dobivenih na pomaknutoj postaji u prethodnim istraživanjima (Slika 83). Također su dobivene statistički značajne i pozitivne korelacije između udjela Zn i organske tvari, Pb i Cu u površinskom sedimentu, što upućuje na antropogeno porijeklo ovih elemenata.

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela Zn u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima (Slika 29) uočen je porast vrijednosti na postaji Gomilica od I do V uzorkovanja Za postaje Centralna i Vranjic uočen je isti trend sa najvećim vrijednostima u IV uzorkovanju. Prvo uzorkovanje na postaji Vranjic razlikuje se po manjem udjelu Zn. Također je na postaji Gomilica zabilježen nizak udio u prvom uzorkovanju, što najvjerojatnije ukazuje na pretaloženje površinskog sedimenta i njegovo odnošenje u dublje slojeve. Na to upućuje i uski raspon dobivenih vrijednosti u ovom uzorkovanju.

Također, najveće vrijednosti koncentracija Zn zabilježene su na postaji Vranjic što je bilo i za očekivati obzirom na položaj te postaje.

Kada se područje istraživanja usporedi sa nezagađenim područjem Nacionalnog parka Mljet[151] može se vidjeti da su veće prosječne vrijednosti u površinskih 5 cm odnosu na dubinu od 5 do 10 cm ustanovljene na području Mljeta, dok je u istraživanom području bilo obrnuto. U oba područja razlike između te dvije dubine nisu velike, ali su u Kaštelanskom zaljevu vrijednosti više od tri puta veće (184,46 - 187,43 mg kg^{-1}) u odnosu na one dobivene za Mljet (53,2 - 50,8 mg kg^{-1}). Veće vrijednosti u dubljem sloju u odnosu na površinski su dobivene i za industrijsko područje grada Rijeke.[30] Prosječne vrijednosti jezgara sedimenta u ovom

istraživanju (38,38 - 461,99 mg kg^{-1}) dijelom su manje od donje granice raspona dobivenog za Rijeku (69,8 - 1260 mg kg^{-1}).

Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su u rasponu dobivenom za lučka područja diljem svijeta,[144,152-161] što upućuje da u istraživanom području postoji antropogeni utjecaj na raspodjelu Zn u sedimentu.

5.2. FAKTOR OBOGAĆIVANJA METALA I GEOAKUMULACIJSKI INDEKS

Ako se usporede prosječne vrijednosti faktora obogaćivanja za olovo u stijenama, tlu i površinskim sedimentima po uzorkovanjima, najmanje prosječne vrijednosti su u tlu (slične vrijednosti u oba uzorkovanja), slijede površinski sedimenti (7,0-8,8) (Tablica 24), a najveće su u stijenama i to vapnencima. Istu raspodjelu vrijednosti faktora obogaćivanja pokazuje i cink. Vrijednosti faktora obogaćivanja za bakar su najveće u stijenama slijedi tlo, dok su najmanje u površinskim sedimentima (Tablice 24, 25 i 26). Za krom vrijednosti faktora obogaćivanja su u uskom rasponu od 3,2 do 4,3, s time da su najmanje vrijednosti u tlu (Tablice 24, 25 i 26).

Iz dobivenih podataka može se zaključiti da se faktor obogaćivanja metala za površinske sedimente kreće u rasponu od nedostatka (za Cu), umjerenog (Zn i Cr) do značajnog obogaćivanja (Pb). Za tlo raspon je uži, od nedostatka (Pb, Cu) do umjerenog obogaćivanja (Cr, Zn). Međutim, u stijenama EF se kreće od umjerenog (Cr), značajnog (Cu, Zn) do vrlo visokog obogaćivanja (Pb).

Iz dobivenih podataka proizlazi da je u jezgrama sedimenta na ispitivanom području obzirom na faktor obogaćivanja metala za bakar i krom uočen nedostatak obogaćivanja do umjereno obogaćivanje, dok je za olovo i cink raspon vrijednosti od nedostatka do značajnog obogaćivanja.

Geoakumulacijski indeks (Igeo) izračunat za površinski sediment istraživanog područja (Tablica 28) ukazuje da je to područje nezagađeno bakrom i cinkom, a slabo onečišćeno područje kromom i olovom. Vrijednosti Igeo za stijene (Tablica 29) ukazuju da stijene ne predstavljaju izvor zagađenja. Pozitivne prosječne vrijednosti Igeo za tlo (Tablica 30) ustanovljene su samo za krom što upućuje na slabo onečišćenje, dok su ostale vrijednosti uglavnom negativne što ukazuje da je tlo nezagađeno olovom, bakrom i cinkom.

Vrijednosti geoakumulacijskog indeksa (Igeo) izračunate za jezgre sedimenta na istraživanom području (Tablica 31) su za bakar i olovo negativnog predznaka što ukazuje na nezagađenost

ovim elementima. Za krom i cink, Igeo vrijednosti upućuju na slabo zagađenje tim elementima u istraživanom području.

5.3. ORGANSKA TVAR I KARBONATI

5.3.1. Organska tvar

Najšire dobiveni raspon udjela organske tvari u ovom istraživanju određen je za tlo (Slika 32). Razlog tome je prisustvo, odnosno odsustvo biljaka u ispitivanom području.

Za površinski sediment prosječne vrijednosti po uzorkovanju su bile veće u prosincu 2007. i siječnju 2008., što je najvjerojatnije posljedica perioda sa smanjenim razvojem vegetacije te raspadanjem dijela biljaka. Za razliku od toga za period od svibnja do listopada 2008. prosječne vrijednosti su bile slične (6,20 - 6,39 %), kao i rasponi (3,83 - 9,16%). U površinskom sedimentu najveće prosječne vrijednosti određene su u Kaštelanskom zaljevu, izuzev postaje A9 gdje prevladavaju krupnozrnate čestice. Razlog tome je značajniji urbani i poljoprivredni utjecaj na tom području. Dio organske tvari najvjerojatnije dospijeva sa kopna, a dio nastaje u morskom okolišu. Povećana proizvodnja organske tvari u morskom okolišu posljedica je donosa nutrijenata s kopna, koji je bio značajniji krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća.[167-169] Također su, tada, kao i u ovom istraživanju, veći udjeli organske tvari određeni u zatvorenijim priobalnim dijelovima Jadrana.[170-172]

Promatranjem prosječnih vrijednosti udjela organske tvari (%) u jezgrama sedimenta po uzorkovanjima ne uočava se sličan trend sa vrijednostima dobivenim za površinski sediment (Slika 32 i 33). Usporedba dobivenih prosječnih vrijednosti u jezgrama sedimenta (5,12 - 9,63%) sa vrijednostima dobivenim za jezgre u akvatoriju Poreča (1,52 - 6,44%)[173] ukazuje na veće vrijednosti u istraživanom području. Razlog tome je i veća površina Kaštelanskog zaljeva u kojem je duže vremena bio izraženiji antropogeni utjecaj.

Dobivene su statistički značajne i pozitivne korelacije između udjela organske tvari i Zn, Pb, Fe i Cu u površinskom sedimentu, što upućuje na vezivanje ovih elemenata na organsku tvar. Također su dobivene statistički značajne negativne korelacije između udjela organske tvari i udjela pijeska i karbonata što upućuje da se organska tvar akumulira sa sitnozrnatim nekarbonatnim česticama (Tablica 32). I u većem broju radova ustanovljeno je da se organska tvar akumulira sa sitnozrnatim česticama.[3,100,174,175,176]

Međutim, za jezgre sedimenta ustanovljena je statistički značajna pozitivna korelacija sa Fe i siltom, a negativna sa Pb. To se slaže s dobivenim podacima za površinski sediment, da se

organska tvar akumulira u sitnozrnatim česticama, ali i upućuje da Pb ne dospijeva u sediment samo vežući se na organsku tvar.

Dobiveni raspon vrijednosti udjela organske tvari za površinski sediment (3,83 - 9,80%) je u rasponu prije dobivenih vrijednosti za Jadransko more.[171,174,175] Ako se dobivene vrijednosti usporede sa vrijednostima dobivenim za područja luka, te vrijednosti su u širem rasponu nego u turističkim lukama Poreč[174] i Viareggio[177] te industrijskoj luci Portovesme,[178] dok se vrijednosti udjela preklapaju ili su u rasponu ili manje od raspona luka Barcelone[144] i Rotterdama.[179]

5.3.2. Karbonati

Najveća prosječna vrijednost udjela karbonata određena je u stijenama (Slika 36). Na istraživanom području na dvije postaje (K3 i K4) nalaze se vapnenci, na jednoj (K2) je konglomerat, dok je na ostalim postajama lapor. Lapor sadrži od 20-80% karbonata,[94] a na istraživanom području udio karbonata u laporima je bio od 59,24 do 68,34%.

Široki rasponi udjela karbonata dobivenih za tlo posljedica su prisutnosti čestica stijene u tom tlu, kao posljedica raspadanja samih stijena.

U površinskom sedimentu veći udjeli karbonata određeni su u Splitskom kanalu i na postaji A9 u Kaštelanskom zaljevu, na kojoj prevladavaju čestice veličine pijeska (Slike 35 i 39). Prema Kušpilić i suradnicima[165] duž dalmatinske obale (otvoreno more) udio karbonata iznosi 25-60%, a dobivene vrijednosti u ovom istraživanju, za površinski sediment su u rasponu od 38,72 - 75,86%. Udio karbonata ovisi o donosu terigenih čestica sa kopna, veličini zrna čestica, te o količini biogenih ostataka. U ovom istraživanju potvrđeno je da se karbonati javljaju u krupnozrnatim česticama, čemu govori u prilog dobivena statistički pozitivna korelacija između karbonata i čestica veličine pijeska (Tablice 32 i 35). Slično je ustanovljeno i u prijašnjim istraživanjima.[124, 176]

Rezultati dobiveni za udjele karbonata u jezgrama sedimenata (Slika 37), u Kaštelanskom zaljevu pokazuju da su dobivene prosječne vrijednosti slične. Najveća je određena na postaji Vranjic (47,65 ± 3,967%), dok su nešto manje određene na postajama Gomilica (45,16 ± 5,900%) i Centralna (44,60 ± 5,640%). Slično je ustanovljeno i u prijašnjem istraživanju.[124]

5.4. ISTRAŽIVANI MATERIJAL

Raspodjela istraživanih parametara (elementi, organska tvar i karbonati) ovisi o raspodjeli postaja (pod jačim ili slabijim antropogenim utjecajem) i istraživanog materijala (vrste stijena odnosno sedimenta i njegovog porijekla) na njima.

5.4.1. Stijene

Statističke metode su potvrdile podjelu ishodišnih stijena u dvije grupe: u prvu grupu spadaju postaje K1, K5, K6 i K8 koje su lapori uzeti u fliškim naslagama. U drugu grupu spadaju postaje: K2, K3 i K4 koje se nalaze u vapnenačkim stijenama. Na ovim postajama određeni su najmanji udjeli svih određivanih elemenata (Tablice 33, 34). Iako se prema PCA analizi sve postaje mogu objasniti jednim faktorom, na slici 80 je vidljivo da su postaje K2, K3 i K4 također izdvojene. Razlog izdvajanja samo jednog faktora u PCA analizi je udio karbonata u laporima. Naime, lapor u svom sastavu sadrži uz karbonatne i siliciklastične čestice, što utječe na veći udio nekarbonatnih elemenata.

5.4.2. Tlo

Svim statističkim metodama u ovom istraživanju dobiveni su slični rezultati. Među uzorcima tla izdvojila se postaja K2 (Tablica 32, Slike 67, 75 i 81). Za tu postaju karakteristično je da se nalazi na vapnenačkoj stijeni konglomeratu, a samo tlo je mjestimično prekriva u tankom sloju. Konglomerat je stijena koja se sastoji od čestica većih od 2 mm koje su litificirane.[94] Trošenjem te stijene u tlu je povećan udio krupnozrnatih čestica što se vidi i iz slike 43. Međutim, povećani udio karbonata na postaji K6 u tlu u odnosu na lapor iznad kojeg se nalazi uzrokovao je i smanjenje udjela većine određivanih elemenata na toj postaji (Cd, Cr, Fe, Pb, Zn) (Tablice 33, 34).

U tlu, površinskim sedimentima i jezgrama sedimenta najzastupljenije su čestice veličine silta, slijedi glina, pijesak i čestice veličine šljunka.

5.4.3. Površinski sediment

Promatranjem uzorkovanja površinskog sedimenta (Slika 72) po uzorkovanjima, uočeno je da se izdvojila postaja A9 u zapadnom dijelu Kaštelanskog zaljeva (uzorkovano V i VII mjesec 2008. godine), gdje prevladavaju čestice veličine pijeska. Također su se i izdvojile sve postaje koje su uzorkovane u XII mjesecu 2007. godine. U tom uzorkovanju vrijednosti prosječne

veličine zrna i medijana bile su najveće. Međutim, vrijednosti za sortiranost su bile najmanje, što upućuje da čestice imaju isto porijeklo. To znači da je najvjerojatnije došlo do pretaloživanja u morskom okolišu cijelog istraživanog akvatorija, te da je u dublji dio prenesen dio čestica iz priobalnog područja. Na to upućuju i dobiveni koeficijenti Spearmanove korelacije (Tablica 32) između sortiranosti i čestica veličine silta, što ukazuje da se sa povećanjem udjela čestica veličine silta sortiranost poboljšava. U kopnenom dijelu istraživanog područja najzastupljenije su fliške stijene.[135] Njihovim trošenjem značajnije količine sitnozrnatih siliciklastičnih čestica dospijevaju u more.[171] Rezultati koeficijenata korelacije i PCA analize upućuju da je povećani udio antropogenih elemenata (Pb, Cu, Zn) povezan sa povećanim udjelom organske tvari i Fe. To se slaže sa poznatom činjenicom da su antropogeni elementi često adsorbirani na organsku tvar.[180,181]

5.4.4. Jezgre sedimenata

Rezultati Klaster i MDS analize upućuju da po uzorkovanjima najveće sličnosti u podacima dobivenim za jezgre sedimenata postoje na postaji Vranjic (Slike 69, 70, 76, 77). Slijedi Centralna postaja, dok uzorkovanja na postaji Gomilica pokazuju sličnosti dijelom sa postajom Vranjic, a dijelom sa Centralnom postajom. Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanjima jer se postaja Vranjic nalazi u istočnom, najizoliranijem dijelu zaljeva, dok je Centralna postaja u središnjem dijelu zaljeva sa najmanjim antropogenim utjecajem. Postaja Gomilica je pod utjecajem kopna, međutim za pretpostaviti je da se u tom području dio sedimenta povremeno pretaložuje, tj. transportira iz plićeg dijela ali i odnosi u dublje područje.

6. ZAKLJUČCI

Zaključci ovoga rada mogu se sumirati u slijedećim točkama:

- U stijenama vrijednosti masenih udjela određivanih elemenata ovise o vrsti stijene te su veći za sve elemente u laporima u odnosu na karbonate.
- Vrijednosti masenih udjela određivanih elemenata u tlu ovise o granulometrijskom sastavu te prisutnosti čestica ishodišnih stijena na kojima se tlo nalazi. Manje vrijednosti za sve elemente izuzev bakra određene su na postaji koja ima najveći udio krupnozrnatih čestica.
- Prevladavanje krupnozrnatih čestica u površinskom sedimentu jedne postaje (A9) utječe da je udio istraživanih elemenata na njoj manji. U prvom uzorkovanju (prosinac, 2007.) dobivene manje vrijednosti koncentracija za većinu elemenata i sortiranost te najveće vrijednosti prosječne veličine zrna i medijana upućuju na pretaloživanja u morskom okolišu cijelog istraživanog akvatorija, tj. prijenos dijela čestica iz plitkomorskog u dublji okoliš.
- U jezgrama sedimenta veće vrijednosti masenih udjela bakra, cinka i olova određene su na postaji Vranjic što je posljedica položaja te postaje u izoliranom istočnom dijelu zaljeva. Općenito gledajući, veće vrijednosti masenih udjela većine ispitivanih elemenata određene su u srpnju 2008. (IV uzorkovanje), dok su manje u siječnju 2008. (II uzorkovanje).
- U tlu, površinskim i jezgrama sedimenta najzastupljenije su čestice veličine silta, slijedi glina, pijesak i čestice veličine šljunka.
- Organska tvar se akumulira u sitnozrnatim nekarbonatnim česticama, na što upućuju dobivene statističke korelacije.
- Udio organske tvari i karbonata ovisi o granulometrijskom sastavu sedimenta, intezitetu morskog strujanja, kao i izloženosti područja morskim strujama. Udio organske tvari i karbonata je obrnuto proporcionalan. Manje vrijednosti organske tvari i veće vrijednosti karbonata određene su u krupnozrnatim česticama. U površinskim sedimentima veći udio organske tvari određen je u Kaštelanskom zaljevu, a karbonata u Bračkom kanalu. Veće vrijednosti udjela karbonata su određene u toplijem dijelu godine. U Kaštelanskom zaljevu najčešće prevladava taloženje nekarbonatnih čestica.
- Dobivene su statistički značajne i pozitivne korelacije između udjela organske tvari i Zn, Pb, Fe i Cu u površinskom sedimentu, što upućuje na vezivanje ovih elemenata na organsku tvar. Ista korelacija, samo statistički negativna je dobivena u odnosu

karbonata i Zn, Pb, Fe i Cu, što nam potvrđuje i negativnu korelaciju između organske tvari i karbonata.

- Navedene korelacije ukazuju na manju promjenjivost geokemijskih svojstava sedimenta, prvenstveno udjela organske tvari, naročito u dubljim slojevima sedimenta u kojima trenutni doprinos iz okoline ima znatno manji značaj.
- Maseni udjeli Cd, Cu, Pb i Zn u sedimentu pokazuju istu prostornu raspodjelu u Kaštelanskom zaljevu. Područje postaje Vranjic je izvor Cd, Cu, Pb i Zn, iz kojeg se nošeni suspendiranom tvari i morskim strujama elementi prenose prema postajama Gomilica i Centralna.
- Raspodjela Cr i Fe u sedimentu pokazuje nešto drugačiji trend. Na Centralnoj postaji određeni su najveći udjeli Cr i Fe u sedimentu. Za krom, najveći maseni udjeli nakon Centralne postaje određeni su na postaji Vranjic, pa na postaji Gomilica, dok je za željezo obrnuta prostorna raspodjela.
- Međusobne statistički pozitivne korelacije, kao i PCA analiza grupirale su Cu, Pb i Zn, što ukazuje na njihovo zajedničko porijeklo u istraživanom području.
- Iz dobivenih podataka istraživanja može se zaključiti da su kadmij, krom i željezo dijelom antropogenog, a dijelom prirodnog porijekla, dok su bakar, olovo i cink antropogenog porijekla. To se slaže i sa podacima dobivenim u dosadašnjim istraživanjima Kaštelanskog zaljeva od strane drugih autora.

7. LITERATURA

1. J. F. Caddy, K. L.Cochrane: *Ocean, Coast. Management* **44** (2001) 653-682

2. D. E. Ludwig, R. Hilborn, C. Walters: *Science* **260** (1993) 17-36

3. I. Ujević: *Utjecaj suspendirane tvari u moru na akumulaciju kovina u tragovima u sedimentu Kaštelanskog zaljeva*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 2002, str. 135

4. V. Orescanin, D. Barišić, I. Lovrenčić, L. Mikelić, M. Rozmarić-Macefat, G. Pavlović, S. Lulić: *Environ. Geol.* **49** (2005) 53-64

5. P. Wright, C. F. Mason: *Sci. Tot. Environ.* **226** (1999) 139–156

6. Z. Dmitrović: *Djelovanje kroma otpadnih voda kožarske industrije na morski sediment*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2006, str. 101

7. A. Barić: *Zbornik radova: 6. stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda* 2000

8. J. Obhođaš, V. Valković, A. Kutle: *Atlas sedimenata obalnog područja i otoka Hrvatskog dijela Jadranskog mora*, Udruga Lijepa naša, Zagreb, 2010

9. J. Valde´s, G. Vargas, A. Sideddine, L. Ortlieb, M. Guiñez: *Mar. Pollut. Bull.* **50** (2005) 1558-1568

10. G. Mihelčić, S. Lojen, T. Dolenec, G. Kniewald: *Croat. Chem. Acta* **79** (1) (2006) 161-167

11. C. Christophoridis, K. Fytianos: *J. Environ. Qual.* **35** (4) (2006) 1181–1192

12. N. L. Bonnevie, S. L. Huntley, B. W. Found, R. J. Wenning: *Sci. Total. Environ.* **144** (1994) 1-16

13. M. Giani, M. Gabellini, D. Pellegrini, S. Constantini, E. Beccaloni, R. Giordano: *Sci. Total. Environ.* **158** (1994) 97-112

14. A. Turner: *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **48** (1999) 177-191

15. G. E. Millward, G. A. Glegg: *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **44** (1997) 97-105

16. G. E. Millward, J. I. Allen, A. W. Morris, A. Turner: *Cont. Shelf Res.* **16** (1996) 967-993

17. T. D. Jickells, W. G. Deuser, A. H. Knap: *Deep-Sea Res.* **31** (1984) 1178-1948

18. M. Juračić, L. M. Vitturi, S. Rabitti, G. Rampazzo: *Sci. Total Environ.* **55** (1986) 243-249

19. C. Gagnon, N. S. Fisher: *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54** (1997) 147-156

20. S. M. Libes: *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1992, pp 168 - 189

21. I. Saulnier, A. Mucci: *Applied Geochem.* **45** (2000) 191-210

22. I. W. Morse: *Mar. Chem.* **46** (1994) 1-6

23. R. E. Laslett, P. W. Balls: *Mar. Chem.* **48** (1995) 311-238

24. L. Ćurković: *Prirodni zeoliti kao ionski izmjenjivač*, magistarski rad, FKIT, Zagreb, 1995, str. 98

25. H. W. Nürnberg, *Potentialities and applications of advanced polarography and voltammetric in aquatic and marine trace metal chemistry, In: Structure and dynamics in chemistry*, Proceedings from Symposium held at Uppsala, Sweden, 1977 pp. 22-27

26. E. Prohić, M. Juračić: *Environ. Geol. Water Sci.* **13** (1989) 145-151

27. B. S. Krumgalz, G. Fainshtein, A. Cohen: *Sci. Total Environ.* **116** (1992) 15-30

28. F. Voutsinou – Taliadouri, S. P. Varnavas: *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **40** (1995) 295-320

29. J. J. G. Zwolsman, G. W. Berger, G. T. M. Van Eck: *Mar. Chem.* **44** (1993) 73-94

30. N. Cukrov, S. Frančišković-Bilinski, B. Hlača, D. Barišić: *Mar. Poll.Bull.* **62** (2011) 154-167

31. R. Chester, F. G. Voutsinou: *Mar. Pollut. Bull.* **12** (1981) 84-91

32. P. Dossis, L. J. Warren: *Distribution of heavy metals in a contaminated marine sediment*. In R.A.Baker (ed.): Contaminants and sediments Vol. **1**(1980) 119-143

33. M. Dassenakis, A. Degaita, M. Scoullos: *Sci. Total.Environ.* **168** (1995) 19-31

34. L. M Mayer, P. M. Rossi: *Mar. Geol.* **45** (1982) 241-252

35. S. Frančišković-Bilinski, D. Tibljaš, D. Hanžel: *Croat. Chem. Acta* **76** (2003) 167-176

36. L. M. Mayer, L. K. Fink, Jr.: *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **11** (1980) 491-503

37. N. Vdović i M. Juračić,: *Geol. Croat.* **46/1** (1993) 157-163

38. J. M. Deely, J. E. Fergusson: *Sci. Total. Environ.* **153** (1994) 97-111

39. I. Vukadin, N. Odžak, J. Radačić: *Chemistry and Ecology* **8** (1994) 265-274

40. R. Zonta, L. Zaggia, E. Argese: *Sci. Total Environ.* **151** (1994)19-28

41. G. F. Birch, S. Davey: *Sci. Total Environ.* **170** (1995) 81-93

42. J. Halamić, S Miko: *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*, Hrvatski geološki institut, Zagreb, 2009

43. I. Filipović, S. Lipanović: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1985

44. GESAMP: Cadmium, lead and tin in the marine environment. UNEP Regional Seas Reports and Studies, No. 56 UNEP: (1985) 6-62

45. R. Chester: *Marine Geochemistry*, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2003

46. A. Page, F. T. Bringham, A. C. Chang: Cadmium. In: Effect of heavy metal pollution on plants, London. Applied Science **1** (1981) 77 pp

47. W. R. Simpson: *Prog. Oceanogr.* **10** (1981) 1-23

48. S. A. Nicholson and P. J. Moore: *The distribution of heavy metals in the superficial sediments of the North Sea.* Rapp. P.-v. Reun. Const. int. Explor. Mer **181**(1981) 35-43

49. D. Martinčić, Ž. Kwokal, M. Stoeppler, M. Branica: *Sci. Tot. Environ.* **84** (1989) 135-147

50. D. Martinčić, Ž. Kwokal, M. Branica: *Sci. Tot. Environ.* **95** (1990 a) 201-216

51. D. Martinčić, Ž. Kwokal, M. Branica: *Sci. Tot. Environ.* **95** (1990 b) 217-225

52. M. Fleischer, A. F. Sarofim, D. W. Fassett, P. Hammond, H. T. Shacklette, I. C. T. Nisbet, S. Epstein: *Environ. Health Perspect* **7** (1974) 253-264

53. J. Kotas´, Z. Stasicka: *Environ. Pollution*. **107** (2000) 263-283

54. M. Velez: Ceramic Engineering. Dept., University of Missouri-Rolla, USA, 2000

55. ESM 282 – Industrial Ecology, Winter 2003, Material Flow and Waste Streams: Chromium

56. UNEP: Cadmium, lead and tin in the marine environment. UNEP GESAMP Regional Seas Reports and Studies, No.**56** (1985) 6-62

57. T. Dolenec, J. Faganeli, S. Pirc: *Geol. Croat*. **51** (1998) 59-73

58. T. Zvonarić, N. Odžak: *Distribution of Hg,Cu, Zn, Cd and Pb in surface sediments from the coastal region of the central Adriatic.* Repp. Com. int. mer Medit. **35** (1998) 312-313

59. I. Ujević, D. Bogner, T. Zvonarić, A. Barić: *Fresen. Environ. Bull.* **7** (1998) 701-708

60. C. Gobeil, N. Silverberg: *Geochem. Cosmochim. Ac.* **53** (1989) 1889-1895

61. T. J. Shaw, J. M. Gieske, R. A. Jahnke: *Geochim. Cosmochim. Ac.* **54** (1990) 1233-1246

62. J. G. Farmer: *Environ. Geochem. Helth* **13** (1991) 76-83

63. M.-S. Choi, H.-I. Yi, S. Ye Yang, C.-B. Lee, H.-J. Cha: *Mar. Chem.* **107** (2007) 255-274

64. F. Fernex, C. Migon: *Mar. Poll. Bull.* **28** (1994) 727-734

65. E. Smith, J. Weber, R. Naidu, R. G. McLaren, A. L. Juhasz: *J. Hazard. Mater.* **186** (2011) 300-305

66. A. Annibaldi, C. Truzzi, S. Illuminati, G. Scarponi: *Mar. Chem.* **113** (2009) 238-249

67. www. zinc.org.

68. www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm

69. M. Madej: *Sediment Budgets 2* (Proceedings of symposium S 1 held during the Seventh IAHS Scientific Assembly at Foz do Iguacu, Brazil, April 2005). IAHS Publ. **292** (2005)

70. T. F. Pedersen, & S. E. Calvert: *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **74** (1990) 454-466

71. S. E. Calvert, & T. F. Pedersen,: *Organic carbon acumulation and preservation in marine sediments: how important is anoxia.* In: (Eds: Whelan, J.K. and Farringhton J.W.) Productivity, Accumulation and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments. Columbia University Press, New York, N.Y. 1992, 231-263

72. L. M. Mayer: *Geochim. Cosmochim. Ac.* **58** (1994)1271-1284

73. R. G. Keil, D. B. Montlucon, F. G. Prahl, J. I. Hedges: *Nature* **370** (1994a) 549-370

74. R. G. Keil, E. Tsamakis, C. Bor Fuh, J. Calvin Giddings, J. I. Hedges: *Geochem. Cosmochim. Ac.* **58** (1994b) 879-893

75. E. T. Premuzic, C. M. Benkovitz, J. S. Gaffney, J. J. Walsh: *Org. Geochem.* **4** (1982) 63-77

76. N. Vdović: *Ovisnost specifične površine o granulometrijskom i mineraloškom sastavu sedimenata i suspendiranog materijala*. Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1990, str. 73

77. I. Juretić: *Raspodjela mangana, kroma, olova i kadmija u sedimentu Kaštelanskog zaljeva*. Magistarski rad. PMF, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1992, str. 129

78. A. Y. Huc: *Sedimentology of organic matter.* In F.H. Frimmel and R.F. Christman (eds.): Humic substances and their role in the environment. (1988) pp. 215-243

79. D. Canfield: *Deep-Sea Res.* **36** (1989) 121-138

80. D. Canfield: *Chemical Geol.* **114** (1994) 315-329

81. H. E. Hartnett, R. Keil, J. Hedges, A. Devol: *Nature* **391** (1998) 572-574

82. S. Emerson: *Organic carbon preservation in marine sediments.* In: (Eds: Sundquist, E.T. & Broecker, W.S.) The Carbon Cycle and Atmospheric CO_2. Natural Variations Archean to Present. Am. Geophys. Union, Washington, D.C. (1985) pp. 78-87

83. J. T. Westrich, R. A. Berner: *Limnol. Oceanogr.* **29** (1984) 236-249

84. E. Kristensen, T. H. Blackburn: *J. Mar. Res.* **45** (1987) 231-257

85. A. Pusceddu, C. Fiordelmondo, P. Polymenakou, T. Polychronaki, A. Tselepides, R. Danovaro: *Cont. Shelf Res.* **25** (2005) 2491-2505

86. U. Forstner, W. Ahlf, W. Calamo: *Mar.Chem.* **28** (1989) 145-158

87. M. Dai, J.-M. Martin, G. Cauwet: *Mar. Chem.* **51** (1995) 159-175

88. I. M. Ridgway, N. B. Price: *Mar. Chem.* **21** (1987) 229-248

89. D. M. Alongi, S. G. Boyle, F. Tirendi, C. Payn: *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **42** (1996) 197-211

90. D. Dyrssen, K. Kremling: *Mar. Chem.* **30** (1990) 193-204

91. K. D. Daskalakis, T. P. O'Connor: *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 470-477

92. D. L. Sedlak, J. T. Phinney, W. W. Bedsworth: *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 3010-3016

93. P. B. Kozleka, S. Sanudo-Wilhelmy, A. R. Flegal, K. W. Bruland: *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **44** (1997) 649-658

94. J. Tišljar: *Sedimentne stijene*, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 422

95. C. C. Plummer, D. McGeary: Physical Geology, Chapter 6: *Sediment and sedimentary rocks*, Chapter 18: The sea floor, 398-415, WCB, Dubuque (1993) 110-123

96. A. Boldrin, M. Juračić, L. Menegazzo Vitturi, S. Rabiti, G. Rampazzo: *Applied Geochem.* **4** (1989) 409-421

97. F. P. Shepard: *J. Sediment. Petrol.* **24** (1954) 151-158

98. R. L. Folk: *J. Geol.* **62** (1954) 344-356

99. I. Ujević, N. Odžak, A. Barić: *Fresen. Environ. Bull.* **7** (1998) 183-189

100. I. Ujević, N. Odžak, A. Barić: *Wat. Res.* **34** (2000) 3055-3061

101. R. A. Wheatcroft, C. A. Butman: *Cont. Shelf Res.***17** (1997) 367-390

102. X. Li, Z. Shen, O.W. H. Wai, Y.-S. Li: *Mar. Pollut. Bull.* **42** (2001) 215-223

103. A. K. Miles, M. W. Tome: *Environ. Poll.* **95** (1997) 75-84

104. P. Szefer, A. Kusak, K. Szefer, H. Jankowska, M. Wolowicz, A. A. Ali: *Mar. Pollut. Bull.* **30** (1995) 615-618

105. S. M. Rowlatt, D. R. Lovell: *Mar. Pollut. Bull.* **28** (1994) 324-329

106. R. B. Williamson, T. M. Hume, J. Mol-Krijnen: *Environ. Geol.* **24** (1994) 254-266

107. P. J. Hanson, D. W. Evans, D. R. Colby: *Mar. Environ. Res.* **36** (1993) 237-266

108. V. F. Camacho-Ibar, J. J. Wrench, P. C. Head: *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **34** (1992) 23-36

109. B. Herut, H. Hornung, M. D. Krom, N. Kress, Y. Cohen: *Mar. Pollut. Bull.* **26** (1993) 675-682

110. C. Bastidas, D. Bone, E. M. Garcia: *Mar. Pollut. Bull.* **38** (1999) 16-24

111. S. P. C. Tankéré, N. B. Price, P. J. Statham: *J. Mar. Systems* **25** (2000) 269-286

112. P. Santschi, P. Höhener, G. Benoit, M. Buchholtz: *Mar. Chem.* **30** (1990) 269-315

113. K. A. Keteles, J. W. Fleeger: *Mar. Pollut. Bull.* **42** (2001) 1397-1402

114. A. Nicolaidou, J. A. Nott: *Mar. Pollut. Bull.* **36** (1998) 360-365

115. D. Fichet, G. Radenac, P. Miramand: *Mar. Pollut. Bull.* **36** (1998) 509-518

116. A. H. Al-Hashimi, H. H. Salman: *Mar. Pollut. Bull.* **16** (1985) 118-120

117. Y. Cohen, N. Kress, H. Hornung: *Wat. Sci. Tech.* **27** (1993) 439-447

118. G. E. Millward, J. I. Allen, A. W. Morris, A. Turner: *Cont. Shelf Res.* **16** (1996) 967-993

119. I. Vukadin: *Acta Adriat.* **21** (1980) 151-156

120. I. Vukadin, P. Stegnar, B. Smodiš: *Acta Adriat.* **23** (1982) 307-312

121. M. Tudor: *Razdioba i vrijeme zadržavanja žive u moru i sedimentu Kaštelanskog zaljeva,* Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1993 str. 130

122. T. Zvonarić: *The cycling of mercury through the marine environment of Kaštela Bay*, Consultation meeting on the accumulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment, La Spezia, 24-28 Sept. 1990

123. I. Vukadin, N. Odžak: *Fate and distribution of chromium in waters, sediments and mussels of the Kaštela Bay*, Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA consulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment, La Spezia, Italy, 24-28 September 1990

124. D. Bogner: *Površinski sedimenti i utjecaj njihovih fizičko-kemijskih svojstava na raspodjelu teških kovina u Kaštelanskom zaljevu*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 1996, str. 131

125. D. Bogner, N. Odžak, M. Juračić, A. Barić, D. Tibljaš: *Heavy metals in sediment of the Kaštela Bay*. In: R.Rajar and C.A. Brebbia (Editors). Water Pollution IV - Modelling, Measuring and Prediction. Computational Mechanics Publications, Southampton, U.K., 1997, 87-94

126. D. Bogner, M. Juračić, N. Odžak, A. Barić: *Wather sci. technol.* **38** (1998) 169-175

127. I. Ujević, Z. Kljaković-Gašpić, D. Bogner: *Acta Adriat.* **51**(1) (2010) 79-88

128. M. Buljac, D. Bogner, Š. Cerjan-Stefanović, T. Bolanča, K. Margeta: *Fresen. Environ. Bull.* **20**(4) (2011) 853-860

129. J. Miličić, I. Šimunović, A. Barić, N. Mladineo and I. Trumbić: Projekt «Gospodarenje prostorom Kaštelanskog zaljeva». Sinteza prvog ciklusa rada 1988-1993. Sveučilište u Splitu, Split. (1993) str. 180

130. N. Štambuk-Giljanović: *Vode Cetine i njezina poriječja,* Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske, Hrvatske vode, Zagreb (2002) str. 814

131. S. Alfirević: *Acta Adriat.* **21** (1980) 43-53

132. G. Beg Paklar, M. Zore-Armanda, V. Dadić: *Acta Adriat*. **43**(1) (2002) 33-64

133. G. Beg, M. Bone, A. Smirčić, M. Uvodić: *Modelska studija drifta za područje Bračkog i Splitskog kanala i Kaštelanskog zaljeva*, Institut za oceanografiju i ribarstvo u Splitu i Republički hidrografski zavod, 1992, str. 38-206

134. G. I. V. Klobučar, A. Štambuk, K. Hylland, M. Pavlica: *Sci. Tot. Envir.* **405** (2008) 330-337

135. S. Marinčić, B. Korolija, Ž. Majcen: *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000*, List Omiš K 33-22, Inst za geol.istraž. Zagreb, Savezni geol. zavod, Beograd, (1976)

136. M. Juračić, R. Crmarić: *Holocenski sedimenti i sedimentacija na ušćima rijeka istočne obale Jadrana //3. Hrvatska konferencija o vodama - Hrvatske vode u 21. stoljeću* / Gereš, Dragutin(ur.), Zagreb, Vodno gospodarstvo (2003) 227-233

137. Y. Kuang-Chung, T. Li-Jyur, C. Shih-Hsiung, H. Shien-Tsong: *Wat. Res.* **35** (2001) 2417-2428

138. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler: *Osnove analitičke kemije*, VI izd., Školska knjiga, Zagreb, 1999

139. D. Bogner: *Površinski sedimenti i sedimentacija na dijelu sjeverojadranskog Hrvatskog šelfa*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 2001, str. 202

140. D. H. Loring, R. T. T. Rantala: *Earth-Sci. Rev*. **32** (1992) 235-283

141. A. Strmac: *Građevinar* **IV** (5-6) (1952) 23-38

142. C. K. Wenthworth: *J. Geol.* **30** (1922) 377-392

143. R. L. Folk, W. C. Ward: *J. Sediment. Petrol.* **27** (1957) 3-26

144. J. M. Guerra-Garcia, J. C. Garcia-Gomez: *J. Environ. Manage*. **77** (2005) 1-11

145. R. A. Sutherland: *Environ. Geol.* **39** (2000) 611-627

146. G. Muller: *Schwermetalle in den sediments des Rheins – Veranderungen Seitte*, Umschan, **78** (1979) 778-783

147. F. R. Burden, I. McKelvie, U. Förstner. A. Guenther: *Environmental Monitoring Handbook*, McGraw-Hill, New York, 2002

148. http://www.statsoft.com

149. K.R. Clark, R.N. Gorley: *PRIMER v5*: User Manual/Tutorial, (2001) pp. 91

150. M. Pecina: *Metode multivarijatne analize*-osnove, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2006.

151. V. Cuculić, N. Cukrov, Z. Kwokal, M. Mlakar: *Estuar Coast Shelf Sci.* **81** (2009) 311-320

152. G. R. W. Denton, L. P. Concepcion, H. R. Wood, R. J. Morrison: *Mar. Poll.Bull.* **50** (2005) 1133-1141

153. M. A. Huerta-Diaz, F. Delgadillo-Hinjosa, M. Hernandez-Ayon, J. A. Segovia-Zavala, Z. Garcia-Esquivel, H. Lopez-Zarate, A. Siqueiros-Valencia, S. Galindo-Bect: *Mar. Environ. Res.* **66** (2008) 345-358

154. S. C. Choi, O. W. H. Wai, T. W. H. Lo, X. D. Li, C. W. Tsang: *Environ. Geol.* **51** (2006) 455-461

155. Y. Ruilian, Y. Xing, Z. Yuanhui, H. Gongren, T. Xianglin: *J. Environ. Sci.* **20** (2008) 664-669

156. M. E. Jara-Marini, M. F. Soto-Jimenez, F. Paez-Osuna: *B. Environ. Contam. Tox.* **80** (2008) 150-153

157. C. W. Chen, C. M. Kao, C. F. Chen, C. D. Dong: *Chemosphere* **66** (2007) 1431-1440

158. A. Guevara-Riba, A. Sahuquillo, R. Rubio, G. Rauret: *Sci. Total Environ.* **321** (2004) 241-255

159. R. Zonta, M. Botter, D. Cassin, R. Pini, M. Scattolin, L. Zaggia: *Mar. Poll.Bull.* **55** (2007) 529-542

160. E. Romano, A. Ausili, N. Zharova, M. C. Magno, B. Pavoni, M. Gabellini: *Mar. Poll.Bull.* **49** (2004) 487-495

161. M. Sprovieri, M. L. Feo, L. Pravedello, D. S. Manta, S. Sammartino, S. Tamburrino, E. Marselle: *Chemosphere* **67** (2007) 998-1009

162. Z. Magdalenić: *Acta Geologica*, **39** (1972) 71-100

163. N. Cukrov, P. Cmuk, M. Mlakar, D. Omanović: *Chemosphere*. **72/10** (2008) 1559-1566

164. S. Covelli; R. Piani, J. Kotnik, M. Horvat, J. Faganeli, A. Brambati: *Sci. Total Environ.* **368** (2006) 210-223

165. G. Kušpilić, I. Marasović, N. Krstulović, M. Šolić, Ž. Ninčević-Gladan, N. Bojanić, O. Vidjak, S. Matijević: *Restoration potential of eutrophic waters adjacent to large coastal cities: Lessons from the coastal zone of Croatia*, in: M. Angelidis, F. Briand, J. F. Cadiou, S. Kholeif, J. Oh, A. Rodriguez y Baena, M. Scoullos (Eds), Proceedings of the international workshop on the Impact of Large Coastal Mediterraneas Cities on Marine Ecocystems (Alexandria, Egypt), Imprimerie MARIM, Toulon, (2010) pp. 117-120.

166. R. Lazzari, I. Simonsen, J. Jupille: *EuroPhys Lett*. **61** (2003) 541

167. J. Faganeli, J. Pezdic, B. Ogorelec, M. Mišič, M. Najdek: *Cont. Shelf Res.* **14** (1994) 365-384

168. I. Marasović, Ž. Ninčević: *Primary production-a basis factor in the sea water quality assessment in the middle Adriatic.* In: R. Rajer, C.A. Brebbia, (Eds): Water Pollution IV, Computational Mechanics Publications, Southampton, Boston, (1997) pp. 649-658

169. M. A. Mišeta: *Primarna produkcija i biomasa fitoplanktona u priobalnim i otvorenim vodama srednjeg Jadrana,* Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 1999, str. 85

170. S. Bikić: *Sadržaj i raspodjela kadmija, olova, bakra i cinka u priobalnom području srednjeg Jadrana* , Diplomski rad, Tehnološki fakultet Split, Sveučilište u Splitu, Split, 1995, str. 100

171. D. Bogner, I. Ujević, A. Barić: *Fresen. Environ. Bull.* **14**(1) (2005) 50-58

172. I. Cvitković, M. Despalatović, I. Grubelić, D. Bogner, V. Nikolić, A. Žuljević, B. Antolić, A. Travizi: *Fresen. Environ. Bull.* **20**(3) (2011) 645-655

173. K. Škaro: *Holocenska sedimentacija u akvatoriju luke Poreč* Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, PMF, Zagreb, 2009, str. 137

174. D. Bogner, I. Ujević, T. Zvonarić, A. Barić: *Fresen. Environ. Bull.* **13**(11b) (2004) 1281-1287

175. S. Matijević, D. Bogner, M. Morović, V. Tičina, B. Grbec: *Fresen. Environ. Bull.* **17**(10b) (2008) 1763-1772

176. Z. Kljaković-Gašpić, D. Bogner, I. Ujević: *Environ. Geol.* **58** (2009) 751-760

177. D Pellegrini, A Ausili, F Onorati, G Ciuffa, M Gabellini, N Bigongiari, S De Ranieri: *Aquat. Ecosyst. Health* **2** (1999) 455-464

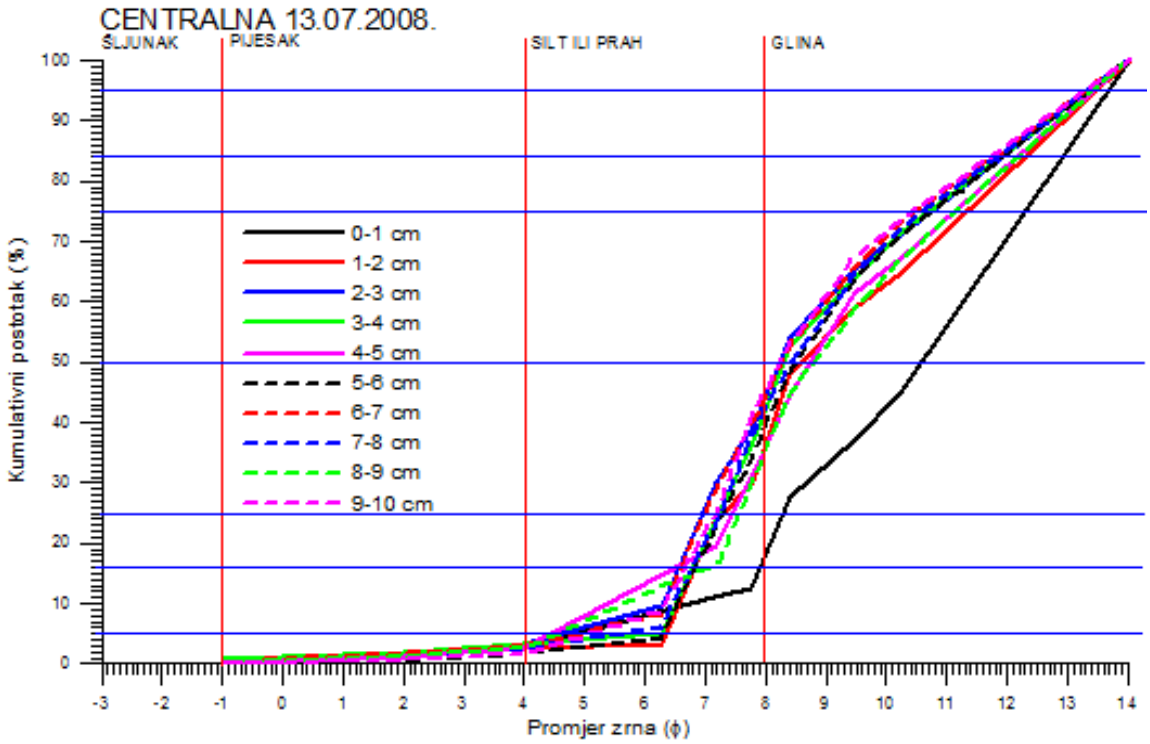
178. M. Schintu, S. Degetto: *Sci. Total Environ.* **241 (**1999) 129-141

179. K. Van den Hurk**,** P. Van Dommelen, S. Van Buuren, P. H. Verkerk, R. A. HiraSing: *Arch. Dis. Child* **92** (2007) 992-995

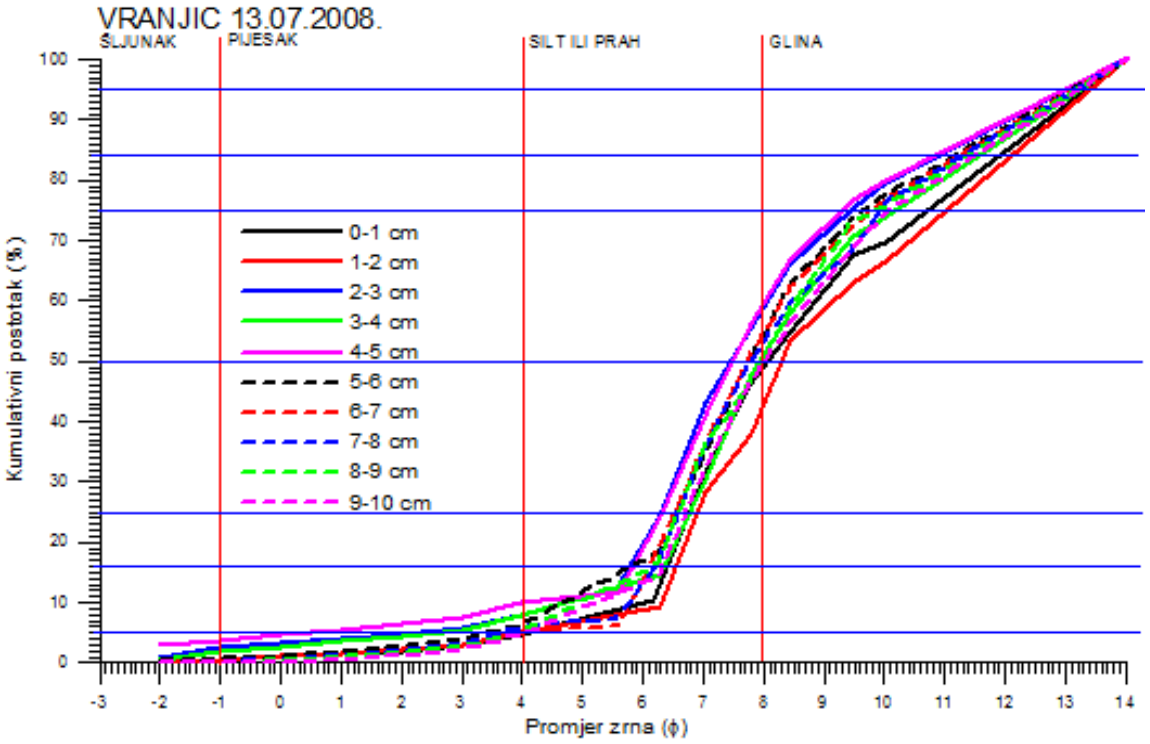
180. R. Di Leonardo, S. Vizzini, A. Bellanca, A. Mazzola: *J. Marine Syst.* **78** (2009) 136-145

181. J. Obhođaš, A. Kutle, V. Valković: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270** (2006) 75-85

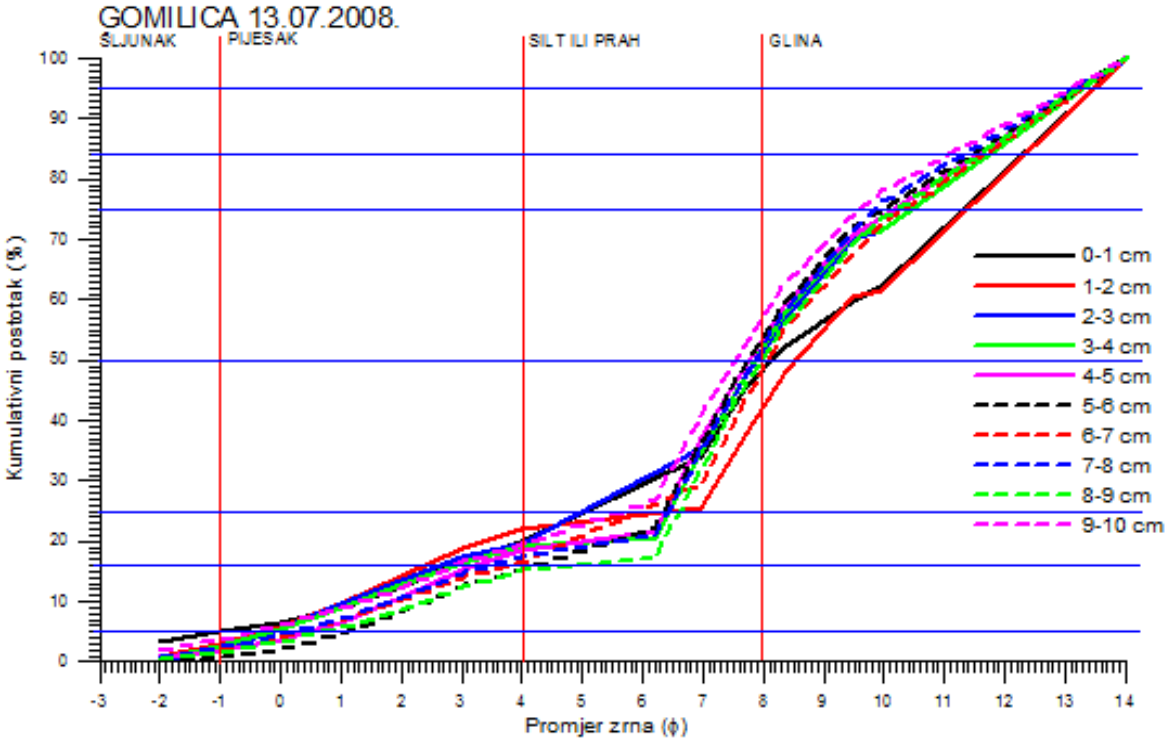
8. PRILOZI



Prilog 1. Kumulativne granulometrijske krivulje na Centralnoj postaji u Kaštelanskom zaljevu. Promjer zrna prikazan je u ϕ vrijednostima (ϕ=-log$_2$"veličina zrna u mm").



Prilog 2. Kumulativne granulometrijske krivulje na postaji Vranjic. Promjer zrna prikazan je u ϕ vrijednostima (ϕ=-log$_2$"veličina zrna u mm").



Prilog 3. Kumulativne granulometrijske krivulje na postaji Gomilica. Promjer zrna prikazan je u ϕ vrijednostima (ϕ=-$\log_2$"veličina zrna u mm").

Elementi	Radno područje (mg/L)	Linearnost	Koeficijent korelacije (R^2)	Certificirane vrijednosti (MESS-1) ± sd	Točnost (%)
Cd	0,05-0,2	y=0,1987x	0,9843	0,59 ± 0,10	98,31
Cu	1-5	y=0,060x	0,995	25,10 ± 3,80	97,05
Cr	0,1-0,3	y=0,264x	0,998	71 ± 11	101
Fe	10-30	y=0,015x	0,972	4,36 ±0,25	71,10
Pb	0,3-1,5	y=0,009x	0,993	34,0 ± 6,1	77,3
Zn	0,1-1,5	y=0,288x	0,997	191 ± 17	103

Prilog 4. Izvedbene značajke atomske apsorpcijske analize

ŽIVOTOPIS

Maša Buljac, dipl. ing. rođena je u Splitu 28. siječnja 1974. godine gdje je završila osnovnu i srednju kemijsku školu. Studirala je na Kemijsko tehnološkom fakultetu u Splitu i stekla zvanje diplomiranog inženjera kemijske tehnologije.

Od 2001. do 2009. godine radila je na Odsjeku za kemiju Veleučilišta u Splitu, a od 01. lipnja 2009. zaposlena je na Kemijsko tehnološkom fakultetu u Splitu, na radnom mjestu asistenta na Zavodu za kemiju okoliša.

Godine 2006. upisuje poslijediplomski studij Inženjerska kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

U nastavi radi kao voditelj vježbi iz kolegija Opća i anorganska kemija i Analitička kemija okoliša, te sudjeluje u izvođenju seminara i vježbi iz kolegija Kemija tla, Kemija voda i Kemijska ekologija.

Objavila je tri znanstvena rada, dok je još jedan u postupku objavljivanja, u časopisima registriranim u *Current Contents*-u, te je u posterskim priopćenjima sudjelovala na dva nacionalna i jednom međunarodnom znanstvenom skupu:

- M. Buljac, D. Bogner, Š. Cerjan-Stefanović, T. Bolanča, K. Margeta: *Fresen. Environ. Bull.* **20**(4) (2011) 853-860
- M. Bralić, M. Buljac, M. Buzuk, S. Brinić: *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 2928-2937
- S. Brinić, M. Buzuk, M. Bralić, M. Buljac, D. Jozić: *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) (5217-5230)

Radovi u postupku objavljivanja:

- M. Bralić, M. Buljac, N. Periš, M. Buzuk, P. Dabić, S. Brinić: *Croat. Chem. Acta* (2012), (prihvaćen za objavljivanje)