Geokemijske i mineraloške značajke sedimentne jezgre iz deltne ravnice rijeke Mirne

Markov, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:753535

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

ANDREA MARKOV

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE SEDIMENTNE JEZGRE IZ DELTNE RAVNICE RIJEKE MIRNE

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

ANDREA MARKOV

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE SEDIMENTNE JEZGRE IZ DELTNE RAVNICE RIJEKE MIRNE

Diplomski rad

Predložen Geološkom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistra geologije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Geološko-paleontološkom zavodu Geološkog odsjeka, pod vodstvom prof.dr.sc. Mladena Juračića i neposrednim vodstvom dr.sc. Igora Felje, u sklopu diplomskog studija Geologije, na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE SEDIMENTNE JEZGRE IZ DELTNE RAVNICE RIJEKE MIRNE

ANDREA MARKOV

Rad je izrađen: Prirodoslovno-matematički fakultet, Mineraloško-petrografski zavod, Horvatovac 95; Geološko-paleontološki zavod, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Sažetak: U ovom diplomskom radu određene su geokemijske i mineraloške značajke sedimentne jezgre iz deltne ravnice rijeke Mirne. Cilj rada je određivanje koncentracija određenih elemenata u sedimentu delte. Na temelju prikupljenih podataka nakon mineraloških analiza zaključeno je da u ukupnom uzorku orijentiranih preparata prevladavaju karbonati, a daljnim detaljnijim analizama u uzorcima su pronađeni i minerali glina. Sediment delte rijeke Mirne taložen je u mirnom okolišu. Koncentracije elemenata unutar sedimenta ne ukazuju na značajan antropogeni utjecaj.

Ključne rječi: delta, rijeka Mirna, geokemijske karakteristike, mineraloške karakteristike

Rad sadrži: IV + 87 stranica, 65 slika, 8 tablica, 3 formule, 22 literaturna navoda i 2 internetska izvora

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj geološkoj knjižnici, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Mentor: Mladen Juračić, prof.dr.sc

Ocjenjivači: Mladen Juračić, prof. dr.sc.
Darko Tibljaš, prof.dr. sc.
Borna Lužar-Oberiter, v. pred. dr. sc.

Rad prihvaćen: 21.12.2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master Thesis

GEOCHEMICAL AND MINERAL CHARACTERISTICS OF SEDIMENT CORE FROM THE MIRNA RIVER DELTA

ANDREA MARKOV

Thesis completed in: Faculty of Science, Divison of Mineralogy and Petrology, Horvatovac 95; Division of Geology and Paleontology, Horvatovac 102a, Zagreb

Abstract: In this graduate thesis, the geochemical and mineralogical characteristics of the sedimentary core from the delta plain of the river Mirna have been determined. The aim of the research is to determine the concentration of certain elements in the delta sediment. Based on the data collected after the mineral analyzes it was concluded that carbonate is predominant in the total sample-oriented preparations, and further detailed analyzes in the samples have found the clay minerals. The sediments of the delta of the Mirna River have been deposited in a peaceful environment. Concentrations of elements within the sediment do not indicate significant anthropogenic influence.

Keywords: delta, Mirna river, geochemical characteristics, mineralogical characteristics

Thesis contains: IV + 87 pages, 65 figures, 8 tables, 3 formulas, 22references and 2 internet sources

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Supervisor: Mladen Juračić, prof. dr. sc.

Reviewers: Mladen Juračić, prof. dr. sc.
Darko Tibljaš, prof. dr. sc.
Borna Lužar-Oberiter, v. pred. dr. sc.

Thesis accepted: 21.12.2017.

SADRŽAJ

1.UVOD 1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2
2.1.GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 2
2.2.GEOLOŠKI PREGLED ISTRAŽIVANOG PODRUČJA 4
3.PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 9
3.1.TALOŽNI OKOLIŠ DELTNE RAVNICE RIJEKE MIRNE 9
3.2.RASPON KONCENTRACIJE KEMIJSKIH ELEMENATA U SEDIMENTIMA U SJEVERNOM JADRANU 11
4. METODE ISTRAŽIVANJA 13
4.1. MINERALOŠKE ANALIZE SEDIMENTNE JEZGRE 13
4.1.1.PRIPREMA UZORAKA 13
4.1.2.RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA 15
4.1.3.ODREĐIVANJE MINERALNOG SASTAVA FRAKCIJE MANJE OD 2 μM 16
4.2.GEOKEMIJSKE ANALIZE 18
5.REZULTATI 20
5.1.REZULTATI ODREĐIVANJA MINERALNOG SASTAVA 20
5.1.1.RENDGENSKA DIFRAKCIJA NEORIJENTIRANIH PREPARATA 24
5.1.3.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA NAKON BUBRENJA 43
5.1.4.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA SUŠENIH NA 400 STUPNJEVA 48
5.1.5.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA SUŠENIH NA 550 STUPNJEVA 53
5.2. REZULTATI GEOKEMIJSKE ANALIZE SEDIMENTNE JEZGRE 58
5.2.1.GRAFIČKI PRIKAZ KONCENTRACIJE ELEMENATA PROMJENOM DUBINE 62
6.RASPRAVA 74
7.ZAKLJUČAK 80
8.LITERATURA 81
POPIS SLIKA 83
POPIS TABLICA 86
POPIS FORMULA 87

1.UVOD

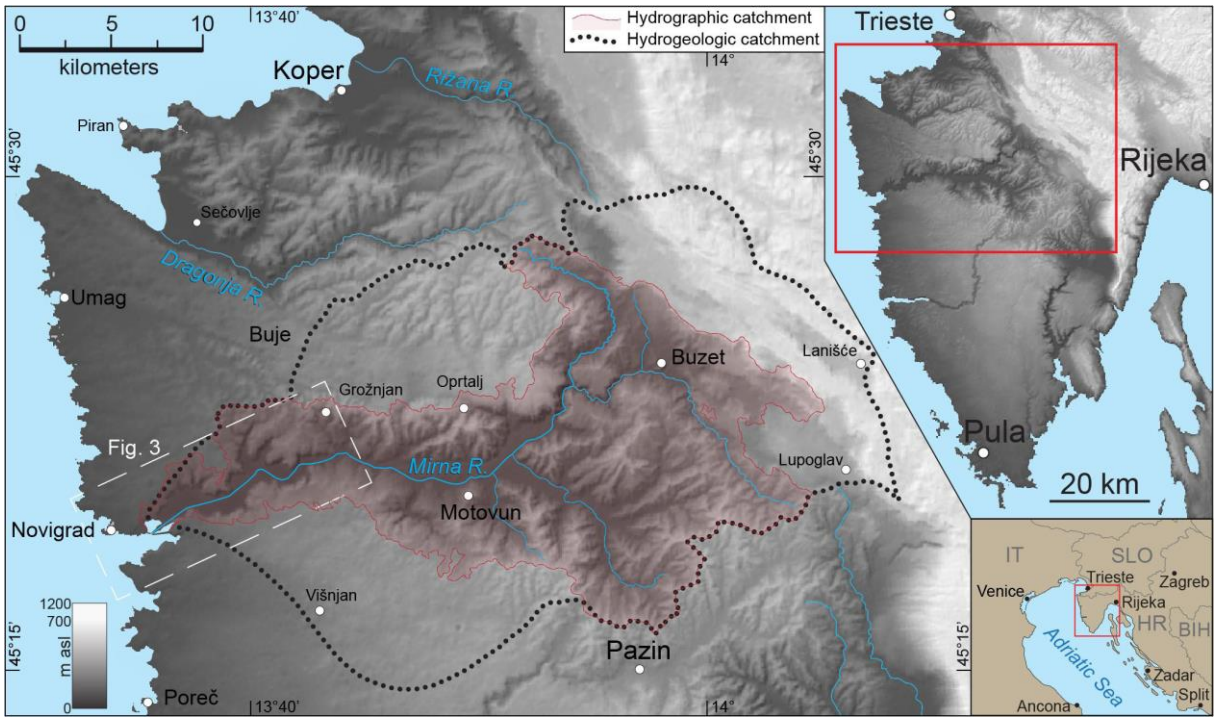
Rijeka Mirna nalazi se na Istarskom poluotoku, na istočno jadranskoj obali koja je obilježena značajnim morfološkim kontrastom krajolika u odnosu na sjeverozapadni dio obale Jadranskoga mora koju karakteriziraju pješčani grebeni i lagune. Duž istočne jadranske obale cjelokupna hidrografska mreža je siromašna, a ušća rijeka koji dopiru do mora uglavnom su oskudna količinom vode (FELJA i sur., 2015). Unatoč tome rijeke pridonose promjeni koncentracije kemijskih elemenata u sedimentima Jadranskog mora, tako je rijeka Mirna svojom glinovitom komponentom utjecala na koncentraciju glavnih elemenata u sedimentima, Al i K. Zbog slabe cirkulacije sjeverni Jadran je izloženiji zagađenju putem rijeka u odnosu na druge dijelove Jadranskog mora (DOLENEC i sur., 1998). Jedna od najvećih deltnih ravnica na tom prostoru je dolina rijeke Mirne koja je s posebnim ekološkim obilježjima od kraja 19. stoljeća pridonijela sve brojnim istraživanjima na tom području. Naslage koje su taložene u donjem dijelu deltne ravnice ne razlikuju se u velikoj mjeri od naslaga u drugim dijelovima, no zbog karakteristika aluvijalnog facijesa moguća je razlika u veličini zrna duž cijele deltne ravnice. Tako je cilj ovog istraživanja bio odrediti osnovne geokemijske i mineraloške značajke sedimentne jezgre iz deltne ravnice rijeke Mirne na 14 ispitanih uzoraka prikupljenih na različitim dubinama.

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1.GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Rijeka Mirna (Slika 1) nalazi se u sjeverozapadnom dijelu istarskog poluotoka. Izvor rijeke nalazi se u dolini i mjestu Kotli nedaleko od Huma. Duljina rijeke iznosi oko 53 km što je čini najdužom rijekom u Istri. Od Buzeta do ušća u Jadransko more u zaljevu kraj Novigrada tok rijeke ima vrlo blagi pad pa je za srednjeg vodostaja razmjerno miran. Od Kamenitih vrata, nizvodno od Buzeta dolina rijeke se širi u riječnu naplavnu ravnicu pa je kod Istarskih toplica široka približno 1km, a u Motovunskoj šumi i nešto šira od 1 km. Desni pritoci su bujični potoci Draga i Rečina, a lijevi pritoci su većinom manji bujični tokovi i razgranati slijev vodotoka Butonige. Krški izvori su vezani uz podzemna dotjecanja vode koja su uvjetovana tektonskim pukotinskim sustavima u vapnenačkim naslagama dok su krški procesi jako utjecali na karbonatnu podlogu Istre što je dovelo do složene, ali dobro razvijene cirkulacije podzemne vode. Topografsko porječje ima površinu od 402,9 km^2, pridodaje mu se i 180,6 km^2 podzemnog slijeva pa ukupno hidrogeološko porječje ima površinu od 583,5 km^2 (BOŽIČEVIĆ, 2005).

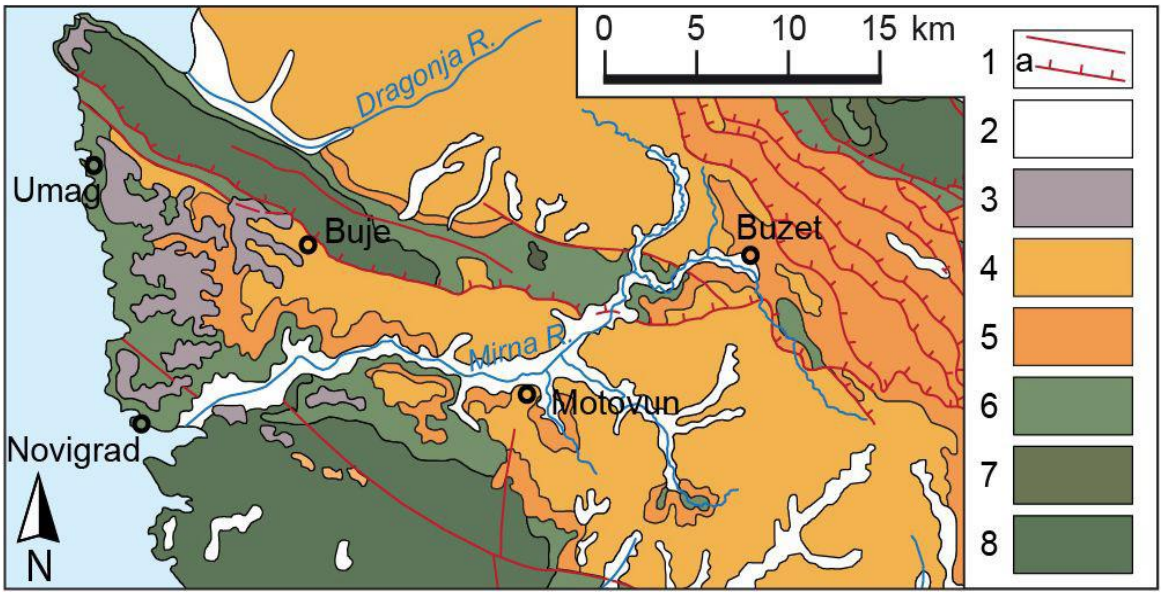
Deltna ravnica rijeke Mirne ima površinu ~ 15 km^2(FELJA, 2017). Cijelo drenažno područje ima relativno toplu i vlažnu klimu. Srednja temperatura u siječnju je 4 °C, a srednja temperatura u srpnju je između 22 i 24 °C (FILIPČIĆ, 1992). Donji dio doline rijeke Mirne je jedna od najvećih deltnih ravnica u istočnom dijelu sjevernog Jadrana, s posebnim ekološkim obilježjma (FELJA, 2017).



Slika 1. Rijeka Mirna i njeno topografsko i hidrogeološko drenažno područje (FELJA i sur., 2015)

2.2.GEOLOŠKI PREGLED ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Rijeka Mirna je alogena krška rijeka čiji su glavni pritoci Ričina i Butoniga. Većina toka rijeke prolazi kroz fliš i vapnence. Drenažni bazen rijeke Mirne sastoji se od karbonata, uglavnom krednih i eocenskih vapnenaca te klastičnih eocenskin naslaga (Slika 2).



Slika 2. Geološka karta SZ Istre; 1. Rasjed, 2. Naslage kvartara (uglavnom holocen), 3. Tterra rossa (holocen), 4. Fliš (eocen), 5. Liburnijske naslage, foraminiferski vapnenac i prijelazne naslage (paleocen?, eocen), 6. Rudistni vapnenac (kreda), 7. Dolomiti i breče (kreda), 8. Vapnenac i dolomit (jura) (FELJA i sur., 2015)

Početkom 20. stoljeća na topografskim kartama zabilježen je veliki broj krških izvora u donjem dijelu doline, ali se nakon uređenja zemljišta njihov broj smanjio. Izvor Gradole je najveći za kojeg se procjenjuje da ispušta minimalno od 500-600 l/s. Cijelo ovo područje je dio Vanjskih Dinarida gdje dominira vapnenačka podloga (MAGDALENIĆ, 1995).

Cijela Istra podjeljena je u tri pedološke cijeline: bijelu, sivu i crvenu Istru (Slika 3). Gornji tok rijeke Mirne pripada sivoj Istri. Sivu Istru karakteriziraju naslage fliša i zastupljenost glina što i dovodi do sive boje ovog dijela Istre. Zbog vodonepropusnih fliških naslaga prostor je dosta snižen erozijom. Selektivnom erozijom fliških naslaga zaostale su uzvišice od čvrstih slojeva u fliškoj seriji. Dolina rijeke Mirne je važan element koji oblikuje reljef. U sastavu sive Istre prevladavaju tvrđe (karbonatne) stijene, pa su rijeke usjekle duboke i strme kanjone zbog vodom nošenoga materijala. Donjii tok rijeke Mirne pripada crvenoj Istri koju karakterizira velika količina zemlje crvenice te vapnenačka podloga koja pretežno podlježe

kemijskom trošenju pri čemu nastaju škrape, ponikve, uvale i jame. U širem smislu taj se prostor podudara sa zapadnoistarskom antiklinalom, gdje su najbolje razvijene zaravni. Prevladavaju blagi nagibi koji onemogućuju ispiranje tla pa dolazi do nakupljanja zemlje crvenice (LONČAR, 2008).

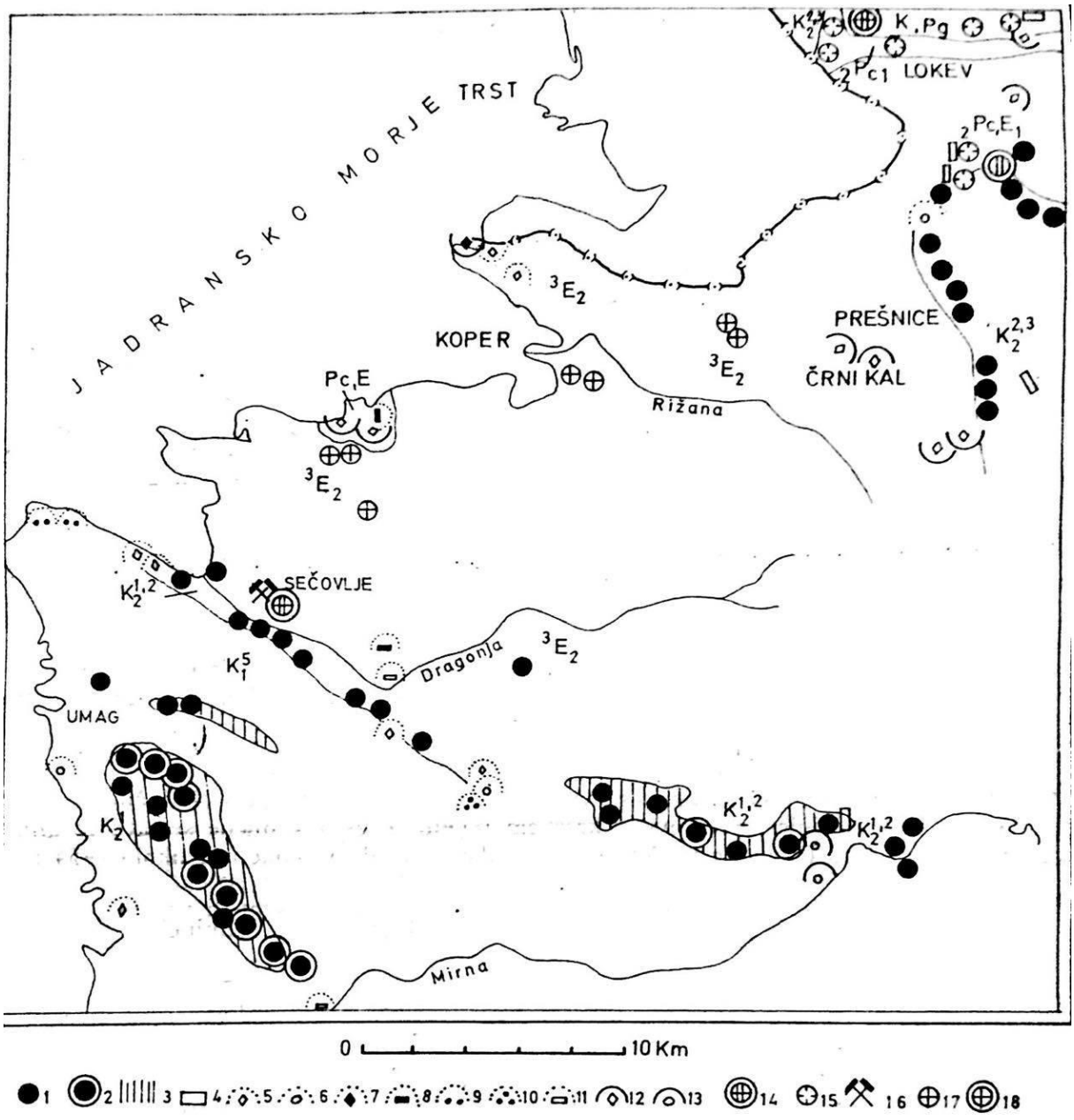


Slika 3. Osnovna pedološka podjela Istre (http://www.istra.Izmk.hr)

Područje rijeke Mirne i njene doline prikazano je na osnovnim geološkim kartama na listovima Trst (PLENIČAR i sur., 1965) i Rovinj (POLŠAK i ŠIKIĆ, 1963). Najstarije stijene na području lista Trst su donjokredni slojevito pločasti vapnenci koji se izmjenjuju sa kalciruditima. Albski slijed naslaga je vidljiv samo na određenim područjima, najbolje se uočava na potezu Savudrija – Buzet, a nešto manje u donjem toku rijeke Mirne. Sastavljen je od pločasto-slojevitog vapnenca. Debljina slojeva varira od 1 do 40 cm, no neki su debeli i do 100 cm. Vapnenac je pretežno svjetlosiv do smeđ, a u manjoj mjeri bijel do tamnosiv. Kemijski sastav je pretežno čisti vapnenac sa 95-99% $CaCO_3$. Unutar karbonatnih stijena mjestimice se javljaju i male količine kvarcnog sedimenta pa nailazimo i na kvarcni

pješčenjak. Izdanci stijena su obogaćeni limonitom, koji zbog prisutnosti željeza dovodi do pojave crvenkaste boje. U zapadnom dijelu doline rijeke Mirne pronalazimo paleocensko eocenske (Pc, E) alveolinske vapnence koji su na tom području okarakterizirani svjetlijom sivkastom bojom. Uz njih nailazimo i na alveolinsko numulitni vapnenac. Eocenske klastične sedimente primarno nalazimo u gornjem toku rijeke Mirne, gdje se ponajviše ističe lapor s globigerinama, a nešto manje su vidljivi u donjem dijelu toka rijeke prema ušću. Lapori i pješčenjaci gornjo eocenskih klastičnih sedimenata pronađeni na sjevernoj i na južnoj strani rijeke Mirne petrološki se ne razlikuju mnogo od lapora i pješčenjaka nastalih u donjem eocenu. Od foraminifera su najzastupljenije *Globigerina corpulenta*, *Discocyclina, Nummulites* ... Kvartarni sedimenti nalaze se u nižem toku rijeke. Glinoviti sedimenti koji su napunila veći dio doline rijeke Mirne su sivomodre boje i dosta su masni, s obzirom na količinu životinjskih ostataka (*Mactra, Loripes lacteus, Cardium (Cerastoderma) edule, Bittium spina...*) pronađenih u njima dalo se zaključiti da je estuarij Luka-Mirna nekoć bio znatno veći (PLENIČAR i sur., 1965)

Osim gline, čija su ležišta bila bitna za industriju cigle od mineralnih sirovina imamo i pojavu boksita (Slika 4). U prošlosti se iz doline Mirne eksploatirao donjopaleogenski boksit. Prema zapisanim podatcima smatra se da je rudnik Minjera prvi rudnik boksita na svijetu, čime je postao i povijesni lokalitet. Iz ovog rudnika udaljenog od Buzeta 5 km, niz rijeku Mirnu eksploatirao se piritni boksit iz kojeg se proizvodila sumporna kiselina. Kemijske analize piritiziranog boksita iz Minjere pokazale su povišeni sadržaj SiO_2 komponente koji iznosi 9,75 %, dok je sadržaj sumpora 5,40 %. Analize boksita provedene na lokalitetu istočno od Buzeta pokazale su udjel SiO_2 komponente samo 0,91 %. (PLENIČAR i sur., 1965)



Slika 4. Karta mineralnih sirovina na području lista Trst,
zaokruženo ležišta boksita u dolini rjeke Mirne (PLENIČAR i sur., 1965)

LEGENDA: 1. Boksit - manje od 10 naslaga na km^2, 2. Boksit – više od 10 naslaga na km^2, 3. Senonski boksit, 4. Nalazište crnog ugljena, 5. Nalazište građevinskog kamena, 6. Nalazište dekorativnog kamena, 7. Nalazište kamena za proizvodnju cementa, 8. Nalazište cementnog lapora, 9. Naslage kvarcnog pijeska, 10. Naslage pijeska, 11. Nalazište gline za proizvodnju opeke, 12. Važni kamenolomi, 13. Kamenolom ukrasnog kamena, 14. Odlagalište otpada, 15. Rudarske jame, 16. Rudnik, 17. Pojedinačne duboke bušotine, 18. Duboke bušotne – 20-50 bušotina

Pleničar i sur. (1965) unutar tumača za list Rovinj opisuju manji, sjeverniji dio deltne ravnice rijeke Mirne. Tako na ušću rijeke, na području Luka Mirna imamo pojavu uslojenih

vapnenaca sa sporadičnim pojavljivanjem vapnenačkih breča i lapora. Vapnenci su pretežno pločasti, sivi ili smeđi sa svijetlosivim do tamnosivim kristaličnim dolomitom. Te završne naslage alba (K_1) pokazuju značajne litofacijesne promjene. Duž cijelog svog protezanja debljina im jako varira, a negdje nisu uopće razvijene. U području Luke Mirne pružaju se u pojasu širine od 1 do 1,5 km.

Unutar same doline nailazimo i na cenomanske naslage (K_2). Vapnenac cenomanskih naslaga tanko je uslojen, a u području rijeke Mirne je slabo bituminozan.

Numulitni vapnenac koji se prostire u istim područjima kao i alveolinski vapnenac je pretežno smeđi, manje žućkasti i siv, a u gornjem dijelu često brečast, te je karakterističan za južni dio doline rijeke Mirne. Tu su stijene numulitnih vapnenaca većinom homogenije i kompaktnije od alveolinskih koje tvore krš. U uskim zonama prostiru se i slojevi sa rakovicama i njihova debljina nigdje ne prelazi 5m. Dolina rijeke Mirne kao i doline većih potoka unutar klastičnih naslaga Pazinskog paleogenskog bazena znatnim dijelom ispunjena je aluvijalnim nanosom. Sastoji se većinom od gline i ilovače, sive i sivoplave boje. Naslage mogu sezati i do 10 m debljine. Gline su nastale trošenjem eocenskih lapora i nanošenjem mulja u dolini.

Područje donjeg dijela deltne ravnice rijeke Mirne je dio Vanjskih Dinarida gdje prevladavaju vapnenačke naslage iz razdoblja donje jure do eocena. Dinaride odlikuje kompresijska tektonika, sa maksimalnim stresom u smjeru SI-JZ.

Dio toka rijeke Mirne pripada Pazinskom paleogenskom bazenu. Klastične paleogenske naslage Pazinskog bazena ne odgovaraju po svim obilježjima tipskim naslagama fliša u Alpama. Ove naslage imaju samo neka obilježja fliša kao što su izmjene psamitskih, psefitskih i pelitnih sedimenata, graduirana slojevitost i oštar kontakt vapnenih pješčenjaka s laporima u podlozi, ali s obzirom na isključivo vapneni karakter sedimentacije s obiljem fosila i lateralnim promjenama u debljini slojeva ne odgovaraju flišu u potpunosti. U istočnom dijelu bazena postoje kredne depresije. Podno toka rijeke Mirne, iznad Vižinade vidljivi su vertikalni rasjedi. Između flišolikih i starijih naslaga većinom je transgresivan i diskordantan odnos.

U obalnom području, uz Luku Mirnu postoji niz, većinom napuštenih kamenoloma iz kojih je vađen vapnenac za potrebe u građevinarstvu. Karakteristike ovog vapnenca su pločast oblik i tanka uslojenost. (PLENIČAR i sur., 1965)

3.PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1.TALOŽNI OKOLIŠ DELTNE RAVNICE RIJEKE MIRNE

Okoliš deltne ravnice rijeke Mirne se većinom sastoji od homogenih naslaga gline, bez znatno vidljivih struktura. Gline su nastale trošenjem eocenskih lapora i nanošenjem mulja u dolinu. Fosilni sadržaj sastoji se od fragmenata slatkovodnih puževa, no ne u prevelikoj mjeri. Naslage su oksidirane od površine tla do vrha podzemne vode na što je djelomično utjecala pedogeneza tla. Oksidacija je vidljiva zbog pojave crvene i žućkaste boje. Konkrecije kalcijevog karbonata nastale su ispiranje karbonata iz gornjih slojeva i ponovnog taloženja u nižim horizontima. Zbog podzemne vode na ovom području pedološki procesi su dosta razvijeni. Pronađene foraminifere vjerojatno su povezane sa obližnjim lagunarnim okruženjima, te su različitim transportnim procesima stigle u deltnu ravnicu. Karakteristika aluvijalnih facijesa je velika razlika u veličini zrna, no u donjem dijelu rijeke Mirne kasno holocenske naslage se sastoje samo od gline i mulja kako i na području uz sami kanal. Unutar taložnog okoliša bočatih voda pronalaze se i školjke koje ukazuju na brakični okoliš i prisutstvo marinskog utjecaja. Naslage nataložene u tom području karakterizira pojava sivo zelenkastog mulja s malom količinom biljnih ostataka i malim stupnjom bioturbacije. Školjaka nema u izobilju, čak i uopće u nekim dijelovima, što ukazuje na razlike u salinitetu unutar deltne ravnice. Veliki unos slatke vode i pojava nekih krških vrela u donjem dijelu doline pridonjela je smanjenju saliniteta. Velika količina finozrnatog fliša je sklona eroziji čime je bilo omogućeno brzo punjenje krške doline i progradacija delte (PLENIČAR i sur., 1965).

Nastanak doline rijeke Mirne vezan je uz značajna epirogenetska izdizanja. Nakon izdizanja uslijedilo je slijeganje koje traje još i danas. Uslijed slijeganja terena, rijeka u ušće donosi znatne količine nanosa. To zatrpavanje dovelo je do oplićavanja zaljeva pri čemu nastaju mala slatkovodna jezera i močvare u blizini riječnih rukavaca (FELJA i sur., 2015). U prijašnjim istraživanjima pokazano je kako su naslage interpretirane kao slatkovodni facijes uglavnom bile bez foraminifera. Mali broj uzoraka u kojima su nađene vjerojatno pokazuju da su transportnim procesima stigle iz brakičnih sredina ili starijih lagunarnih sedimenata. Osim putem transportnih proces iz drugih sredina kao pretpostavka pronalaska foraminifera uzima se u obzir i niski položaj doline rijeke zbog čega je moglo doći do poplava potaknutih visokim plimama (FELJA, 2017).

Dio deltne ravnice rijeke Mirne unutar Pazinskog paleogenskog bazena ponajviše je napunjeno kvartarnim aluvijalnim naslagama. Tektonska aktivnost uvjetovala je potiskivanje stijenske mase u u tom dijelu doline rijeke Mirne. Potiskivanje je prvobitno bilo u smjeru JZ-SI, a potom u smjeru SZ prema dolini rijeke, pri čemu je došlo do stvaranja složenih strukturnih odnosa koji su imali utjecaj na tok podzemnih voda. (MAGDALENIĆ i sur., 1995).

Istočni dio riječne doline koji se proteže do Kamenitih vrata formira jednu tektonsku jedinicu, čiji središnji dio čini antiklinala koju ispunjavaju albski pločasti vapnenci i dolomiti. Dio te antiklinale presijeca dolinu rijeke Mirne u smjeru istok-jugoistok. Na taložni okoliš deltne ravnice u donjem dijelu utjecao je niz slabih vertikalnih i subvertikalnih rasijeda čiji skokovi iznose i do par desetaka metara. Lokalni rasjedi ipak su malog intenziteta, a teško ih je utvrditi zbog prekrivenosti terena.

Taložni okoliš u završnom dijelu rijeke Mirne uglavnom je aluvijalna ravnica. Unutar taložnog okoliša čestice sitnog i vrlo finog pijeska su rijetke kao i čestice šljunka. U ovom dijelu taložne deltne ravnice prevladavaju homogeni muljevi i glinoviti sedimenti, bez vidljive laminacije i taložnih tekstura. Kasno holocenske naslage doline rijeke Mirne sastoje se samo od glina i mulja, a pijesak u potpunosti nedostaje. To je karakteristično za aluvijalne facijese gdje je prisutno trošenje fliša u slivu. Zbog svog geomorfološkog položaja deltna ravnica rijeke Mirne je zaštićena od morskih oluja i valova (FELJA, 2017).

3.2.RASPON KONCENTRACIJE KEMIJSKIH ELEMENATA U SEDIMENTIMA U SJEVERNOM JADRANU

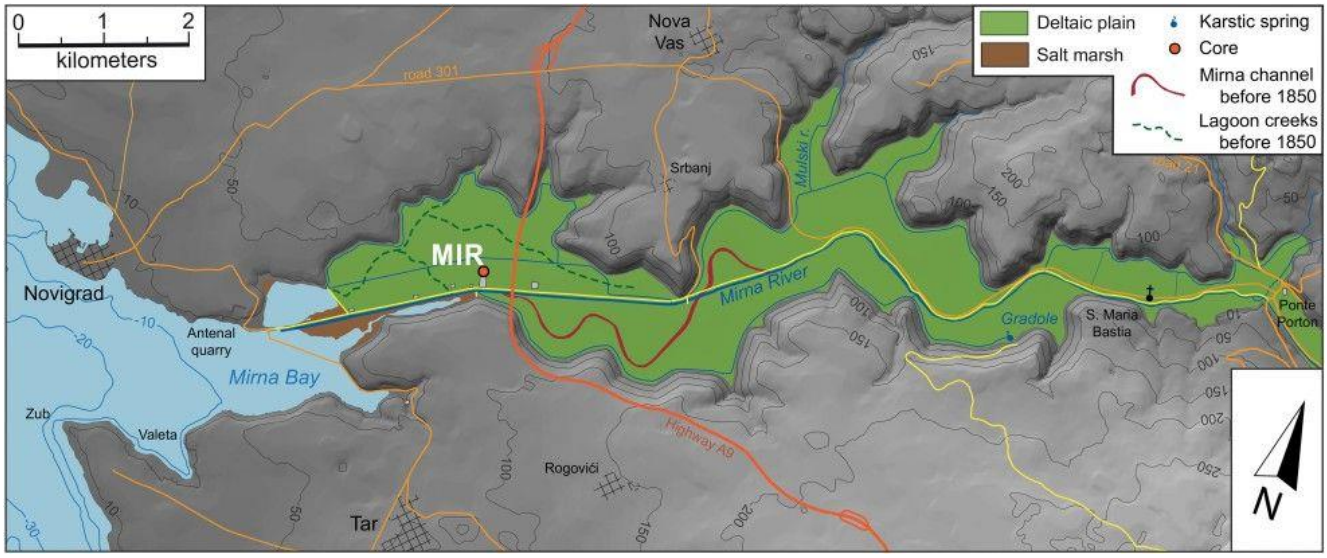
Sjeverni Jadran je relativno plitko područje, maksimalne dubine do 50 metara pa je raspodjela sedimenata posljedica općeg sustava strujanja te metereoloških i morskih uvjeta. Distribucija elementa u sedimentima karakterizirana je pojavljivanjem geokemijski skupina. Na distribuciju i prirodu ovih geokemijskih skupina utječu čimbenici poput kemijske i fizičke interakcije, transport, onečišćenja i sedimentacijsko stanje. Koncentracija kemijskih elemenata je posljedica različitih okruženja u kojima je došlo do taloženja sedimenata sa različitom koncentracijom elemenata, kao što su rijeke, deltne lagune, obalni pijesci i sedimenti u moru. (GUERZONI i sur., 1984)

Koncentracija elemenata u moru dijelom je uvjetovan utjecajem rijeka s kopna. Što se tiče koncentracije i distribucije glavnih (Al, Ca, Fe, K, Mg), sporednih (Mn, P, Ti) i elemenata u tragovima (Ag, As, Th, U, Zn, Hg, Ba, Be, La, Ni, Co, Cu, Cr...) unutar sedimenata sjevernog dijela Jadrana varijacije su većinom posljedica utjecaja s kopna, pomoću rijeka i antropogenog djelovanja. Određivanje koncentracije elemenata izvan sedimenata je jedan od prvih koraka u kvantifikaciji prirodnog i antropogenog doprinosa u morski ekosustav. Istraživanja o količinama elemenata u sedimentu istražuju se duži niz godina, ali većina ih je ograničena na istraživanje koncentracije tragova metala u sedimentima iz obalnog područja.
Prema Dolenecu i sur. najniža koncentracija glavnih elemenata, Al (2,27-4,11%) i K (0,74-1,47%) pronađena je duž obale Istre. Distribucija ovih elemenata unutar morskog sedimenta je ponajviše iz rijeke Po, ali manjim dijelom i iz rijeke Mirne s istarskog poluotoka. Regionalna raspodjela Fe povezana ja sa Al i K zbog dobre međusobne korelacije. Najviše koncentracije Ca (9,31-19,20%) i Mg (3,05-3,58%) pronađene su upravo u sedimentima sjevernog Jadrana (DOLENEC, 1998).
Na sjevernom Jadranu izmjerene su najviše koncentracije za Hg (1230 ppb), La (43,2 ppm), Pb (51 ppm), Zn (167 ppm), Th (12ppm), U (3,9 ppm), dok su koncentracije As (1-11 ppm), Ba (1-2,4 ppm), Co (4-12 ppm), Cr (40-129 ppm), Cu (4,1-33,4 ppm), Ni (19-86 ppm), Sc (5.1-11.8 ppm), V (39-123 ppm) i Zr (13.5 – 51.5 ppm) znatno niže nego u drugim djelovima Jadranskog mora. Sjeverni Jadran je izloženiji zagađenju zbog priljeva rijeka, a slaba cirkulacija mora u ovom dijelu zbog geografskog položaja ne pridonosi stvaranju boljih uvjeta. Elementi nošeni rijekama Mirnom i Rašom pridonose zagađenju zbog njihovog položaja u blizini poljoprivredne, industrijske i rudarske aktivnosti. Pojava koncentracije

elemenata teških metala u sedimentima odražavaju unošenje onečišćujućih tvari preko rijeka direktno u more. Najveća koncentracija ovih elemenata je u blizini talijanske obale, zbog utjecaja industrije i velikog onečišćenja. Duž istarske obale u sedimentima je jako mala koncentracija takvih elemenata. Koncentracije Pb i Zn su u sedimentima sjevernog dijela Jadranskog mora povećane zbog antropogenih djelovanja. Jedan od dodatnih mogućih izvora Pb je onečišćenje izazvano sagorijevanjem benzina (DOLENEC i sur., 1998.).

4. METODE ISTRAŽIVANJA

Kordinate istraživane jezgre su 45°19'53.23"S; 13°37'13.92"I (Slika 5). Jezgra je izbušena od strane Geoservizi Inc., s mehaničkom sondom Atlas Copco montiranom na Magirus kamion koji je opremljen potrebitom opremom za uzorkovanje sediment jezgre od 88 mm promijera i dužine između 1,5 i 3,0 m. Nakon što su izvađene, jezgre su zaštićene aluminijskom folijom i zapečaćene u plastičnim vrečicama kako bi sačuvale svoje karakteristike (FELJA, 2017).



Slika 5. Karta deltne ravnice rijeke Mirne s lokacijom izbušenih jezgri (modificirano prema Felja i sur., 2015)

4.1. MINERALOŠKE ANALIZE SEDIMENTNE JEZGRE

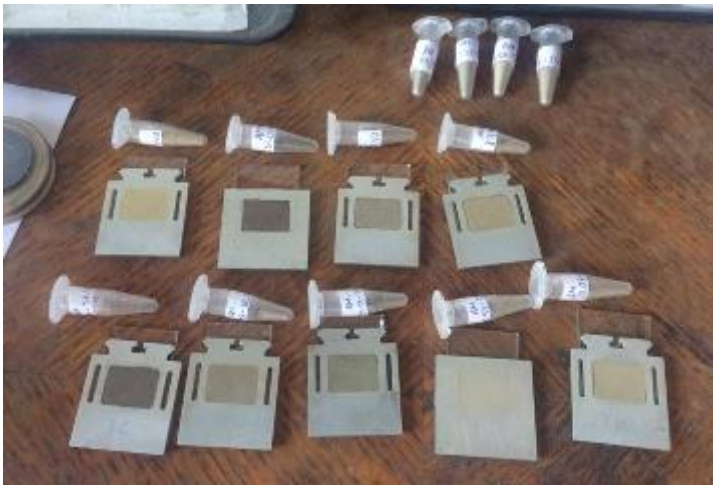
4.1.1.PRIPREMA UZORAKA

Uzorci za izradu ovog diplomskog rada uzeti su iz sedimentne jezgre izvađene u deltnoj ravnici rijeke Mirne pri različitim dubinama u rasponu od 2,07-34,00 m. Prije obrade analizom rendgenske difrakcije praha uzorci su prosijani i izdvojena je frakcija (<63μm). Uzorci su prvobitno korišteni u laboratoriju Geološko Paleontološkog Zavoda u svrhu drugih analiza. Analizirano je 14 uzoraka. Svi uzorci prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Analizirani uzorci

OZNAKA	DUBINA
MIR1	2,07-2,10 m
MIR2	5,97-6,00 m
MIR3	8,97-9,00 m
MIR4	11,77-11,80 m
MIR5	15,07-15,10 m
MIR6	20,07-20,10 m
MIR7	25,47-25,50 m
MIR8	30,77-30,80 m
MIR9	31,07-31,10 m
MIR10	31,27-31,30 m
MIR11	32,97-33,00 m
MIR12	33,17-33,20 m
MIR13	33,77-33,80 m
MIR14	34,37-34,00 m

Uzorci su zdrobljeni i homogenizirani u tarioniku i stavljeni u aluminijski nosač s otvorom (Slika 6) koji je s jedne strane prekriven predmetnim stakalcem. Zbog metode rendgenske difrakcije bitno je da je orijentacija nasumična zbog čega se mora paziti da se pri punjenju nosača ne koristi veliki pritisak, a opet da površina bude glatka i u razini nosača kako bi analiza bila uspješna.



Slika 6. Pripremljeni uzorci u Al-nosačima

4.1.2.RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Rendgenska difrakcijska analiza pogodna je za istraživanje minerala. U analiziranim uzorcima prisutnost glina je manja u odnosu na karbonate što će biti vidljivo iz rezultata.

Kod rendgenske difrakcijske analize praha tvari sa uređenom kristalnom strukturom funkcioniraju kao optička rešetka za elektromagnetsko zračenje čija je valna duljina bliska duljini njihovih međumrežnih razmaka. Rendgenskom difrakcijom zrake koje padaju na kristal se rasipaju u interakciji s elektronskim omotačem atoma i međusobno interferiraju. Uvjet za rendgensku difrakciju izražen je Braggovim zakonom :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

d_{hkl}- međumrežni razmak ravnina
θ- kut upada rendgenskih zraka na mrežnu ravninu
λ- valna duljina upadnog rendgenskog zračenja
n- red zračenja (cijeli broj)

Instrument bilježi kut pod kojim dolazi do difrakcije i intenzitet difraktiranog zračenja. Valna duljina upadnog rendgenskog zračenja je poznata pa je prema jednadžbi moguće izračunati međumrežne razmake na temelju kojih se odredi vrsta minerala. Inteziteti difrakcijskih maksimuma proporcionalni su količini pojedinih minerala u uzorku i dalje se koriste u kvantitativnoj analizi.

Primjenom metode praha najvažnija je kvalitativna analiza – određivanje faznog sastava, tako svaki kristalizirani materijal ima karakterističan rendgenogram praha na temelju kojeg se može prepoznati. Rendgenogram materijala uspoređuje se s rendgenogramima dobivenim snimanjem poznatih materijala pohranjenim u bazi podataka (TIBLJAŠ, 2006.).

Uzorci su snimani na rendgenskom difraktometru Philips PW3040/60 X´Pert PRO. Izvor zračenja je bakrena cijev pod naponom od 40 kV, jakost struje je 40mA. Korišteno je Cu Kα1,2 zračenje valne duljine 1,54178 Å. Rendgenska difrakcijska analiza napravljena je na Mineraloško-petrografskom zavodu.

4.1.3.ODREĐIVANJE MINERALNOG SASTAVA FRAKCIJE MANJE OD 2 μM

Uzorak čestica manjih od 2 μm dobije se metodom centrifugiranja. Za određivanje mineralnog sastava frakcije manje od 2 μm korišteno je 5 uzoraka koji su prijašnjim granulometrijskim analizama (FELJA, 2017) pokazali najveću prisutnu količinu glinovite komponente (Tablica 2.).

Tablica 2. – Uzorci korišteni za analizu mineralnog sastava frakcije < 2 μm

OZNAKA	DUBINA
MIR1	2,07-2,10 m
MIR8	30,77-30,80 m
MIR10	31,27-31,30 m
MIR12	33,17-33,20 m
MIR14	34,37-34,00 m

U laboratorijsku čašu od 600 mililitara stavi se oko 30 grama uzorka i doda destilirane vode do pola čaše. Uzorak mora biti homogeniziran pa ga prvo dobro promiješamo sa staklenim štapićem, a potom upotrebimo magnetić koji na magnetnoj miješalici uzorak u potpunosti rastrese. Na dvije plastične kivete za centrifugu označimo flomasterom visinu 6 odnosno 10 centimetara od dna. U rasponu stupca od 4 centimetra nakon centrifugiranja biti će frakcija koja je manja od 2 μm. Svaki „razmuljeni“ uzorak ulijemo u dvije kivete do prve oznake od 6 centimetara, a do gornje oznake od 10 centimetara dodamo destiliranu vodu te dobro promiješamo kako bi postao homogen. Separacija na temelju veličine zrna dobiva se prema principu Stokesovog zakona. Prema Stokesovom zakonu sedimentacije u vodenom stupcu čestice gustoće d_p i promjera D tonu pod utjecajem gravitacije g, a otpor im svojom viskoznošću η pruža tekućina gustoće d_t u kojoj dolazi do sedimentacije. Zbog sila u ravnoteži nema akceleracije pa čestice tonu stalnom brzinom V_T.

$$V_T = g(d_p - d_t)D^2/18\,\eta$$

Za određivanje vremena t potrebnog da čestice promjera D potonu kroz stupac h, koristimo slijedeću formulu:

$$t = 18\eta\, h/g(d_p - d_t)D^2$$

Uzorci u kivetama centrifugiraju se pri 1000 rpm (okretaji u minuti) 2 minute i 42 sekunde. Vrijeme koje je bilo potrebno za ovu analizu izračunato je pomoću programa Centrifuge (KRUMM, 1994).

Nakon centrifugiranja u uređaju proizvođača Tehtnica/Centric, špricom se što prije izvadi vodena suspenzija iz stupca od 4 centimetra i prenese u novu laboratorijsku čašu od 600 mililitara. U kivetu ponovno dodamo vode i ponovimo opisani postupak centrifugiranja tri puta. Ukoliko je potrebno može se napraviti i više puta da bi se odvojilo što više glinovite frakcije. Laboratorijsku čašu napunjenu vodenom suspenzijom nakon centrifuge poklopimo satnim stakalcem i ostavimo dok se glinovita frakcija ne istaloži. Nakon taloženja bistru tekućinu dekantiramo, a od ostatka napravimo orijentirane preparate.

Prije izrade orijentiranih preparata napravimo rendgensku analizu neorijentiranih preparata. Neorijentirane preparate snimamo u rasponu od 4 do 63°2θ.

Orijentirani preparati sadrže čestice koji su preferirane orijentacije, odnosno čestice su poslagane na isti način. Ostatak glinovite frakcije manje od 2 μm dobro se promiješa u vodi, a volumen ne bi trebao biti veći od 50 mililitara kako bi bila što veća gustoća. Za svaki od uzoraka napravimo 2 preparata na predmetnom stakalcu prerezanom po pola. Pomoću praha finoće 500 matiramo ih s jedne strane radi boljeg prijanjanja čestica glina. Vaganje stakalaca je važno prije nakapavanja jer količina gline na stakalcu mora iznositi oko 3,5 mg/cm^2. Na zagrijana predmetna stakalca pod infra crvenom lampom pomoću kapaljke nakapavamo vodenu suspenziju te ih potom sušimo. Orijentirani preparati snimani su u rasponu od 4 do 65°2θ. Nakon snimanja preparati su ostavljeni 24 sata u eksikatoru s etilen-glikolom nakon čega su ponovno snimljeni. Stakalca s orijentiranim preparatima su zatim žarena 1h na 400 stupnjva (u peći proizvođača Inko/LP 08), snimljena, zatim žarena 1h na 550 stupnjeva te ponovno snimljena. Žareni uzorci snimani su u rasponu od 2 do 20°2θ.

4.2.GEOKEMIJSKE ANALIZE

Određivanje koncentracije kemijskih elemenata (Al, Ca, Fe, Mg, S, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, P, Ba, Ti, V, Mo, La, Li, Sr, Hg) u uzorcima MIR 1, MIR 2, MIR 5, MIR 6, MIR 7, MIR 8, MIR 9, MIR 10, MIR 11, MIR 12 i MIR 14 izvedeno je metodom optičke emisijske spektroskopije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) na instrument Vista MPX AX (Varian), dok su koncentracije natrija i kalija određene pomoću plamene atomske spektroskopije na instrument AAS PerkinElmer 3110. Prije analiza, uzorci sedimenata otopljeni su u zlatotopki, smjesi koncentrirane dušične i klorovodične kiseline. Nakon otapanja, uzorci su stavljeni u mikrovalni sustav CEM MARS Xpress sa zatvorenim teflonskim posudama (FELJA i sur., 2016). Koncentracije žive određene su atomskom apsorpcijskom spektroskopijom, uz SrCl2 kao redukcijsko sredstvo, na živinom analizatoru PerkinElmer FIMS 400 s AS-91 autosamplerom. Za pripravu kalibracijskih otopina korišten je certificirani živin standard koncentracije 10 ppm, PerkinElmer Pure Plus. Navedene analize izvedene su u Analitičkom laboratoriju Zavoda za melioracije Agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Za osiguranje kontrole kvalitete korišteni su referentni materijal sličnog matriksa iz WEPAL-ISE programa međunarodne interkalibracije za analize tla i sedimenta, te certificirani referentni materijal STSD-3 iz programa CCRMP (Canadian Certified Reference Material Project).

Optička emisijska spektroskopija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) je metoda pomoću koje se određuju koncentracije metala u različitim uzorcima sedimenta. Temelji se na promjeni energetskog stanja atoma prilikom čega dolazi do atomske emisije u obliku UV i vidljivog zračenja. Uzorak se stavlja u instrument u tekućem stanju, te se unutar instrumenta pretvara u maglicu putem procesa raspršenja, koja se zatim dovodi do plazme gdje isparava, biva atomiziran i ioniziran te pobuđen od strane plazme. Pobuđeni atomi prelaze u više energetsko stanje, odnosno dolazi do prijelaza njihovih vanjskih elektrona u orbitale više energije. U takvom stanju atom je nestabilan te kako bi postigao ponovnu stabilnost on se vraća u svoje prvobitno energetsko stanje pri čemu emitira višak energije u obliku karakterističnog zračenja koje se u instrumentu bilježi i razvrstava prema valnim duljinama zračenja. Otkrivena radijacija pretvara se u elektronske signale koji se pretvaraju u informacije o koncentraciji (GHOSH i sur., 2013).

Plamena atomska emisijska spektroskopija temelji se na istim principima kao i optička emisijska spektroskopija, a sredstvo pobude je plamen. Nadalje, atomska apsorpcijska

spektroskopija temelji se na količini svjetla koju atom apsorbira. U ovoj metodi sredstvo pobude je svijetlo koje uzorak djelomično apsorbira, a djelomično propušta. Atom, koji je u nižem energetskom stanju, apsorpcijom fotona svjetlosti prelazi u više energetsko stanje. Intezitet svjetla koje napušta uzorak u odnosu na količinu ulaznog svjetla je smanjen za onoliko koliko je uzorak apsorbirao (ROUESSAC i ROUESSAC, 2007).

5.REZULTATI

5.1.REZULTATI ODREĐIVANJA MINERALNOG SASTAVA

Rezultati određivanja mineralnog sastava prikazani su na rendgenogramima, koji su dobiveni snimanjem neorijentiranih preparata, orijentiranih preparata, preparata nakon bubrenja, preparata sušenih na 400 stupnjeva i preparata sušenih na 550 stupnjeva.

Minerali se identificiraju usporedbom difrakcija rendgenskih zraka u usporedbi sa standardima. Standard je određen difrakcijom praha iz JCPDS datoteke (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Također, uzorci koji sadrže minerale glina zbog kvantitativne procijene minerala u uzorku podložni su pogreškama (STARKEY i sur., 1984).

Iz priloženih rendgenograma (Slika 7 – Slika 20) i tablica (Tablica 4 – Tablica 6) sa rendgenografskim podacima vidljivo je da kod analiziranih neorijentiranih preparata 13 od 14 uzoraka sadrže kvarc i kalcit. Iznimka je uzorak MIR 10 koji jedini od navedenih uzoraka ne sadrži kalcit. Osim kvarca i kalcita unutar uzoraka pojavljuju se albit, muskovit, illit i dolomit. Daljnje analize orijentiranih preparata osim pojave kvarca, koji je dosta zastupljen u nekim uzorcima, pokazuju veće količine minerala glina kao što su illit i kaolinit. Rendgenogrami svih uzoraka snimljenih nakon bubrenja te nakon pečenja na temperaturi od 400 i 550 stupnjeva su međusobno slični. U svim uzorcima se pojavljuju illit, kaolinit ili kvarc.

Tablica 3. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar neorijentiranih preparata nakon analize

Legenda: (++++) – dominantan mineral (otprilike) > 50%; (+++) – glavni mineral 35-50% ; (++) - bitan minerala 20-35%;(+) – sporedan mineral 10-20%; (tr) – u tragovima < 10% (-) – nije prepoznat minera l

UZORAK	Kvarc	Kalcit	Plagioklasi	Muskovit/ Illit	Dolomit	Pirit	Kaolinit	Klorit
MIR 1	+++	+++	tr	+	-	-	-	-
MIR 2	+++	+++	+	+	-	+	-	tr
MIR 3	++++	++	+	tr	-	+	-	-
MIR 4	+++	++	+	tr	-	+	+	-
MIR 5	+++	++	+	tr	-	+	-	-
MIR 6	+++	+++	+	tr	tr	-	+	-
MIR 7	+++	++	+	tr	+	-	+	-
MIR 8	++	++	tr	tr	++	+	-	-
MIR 9	++	tr	-	tr	+	+	-	-
MIR 10	+++	-	-	tr	tr	-	+	+
MIR 11	++	++	tr	+	+++	tr	-	+
MIR 12	+++	tr	+	tr	-	-	-	+
MIR 13	++++	+	+	+	-	-	-	+
MIR 14	+++	+++	+	+	tr	-	-	tr

Neorijentirani preparati snimljeni su da se ustanovi što se nalazi u uzorcima. Uz karbonate nađeni su kvarc, muskovit, illit i tragovi plagioklasa u uzorku MIR 1. Dolomit je određen u uzorku MIR 7, MIR 8, MIR 9 i MIR 11, te kao mineral u tragovima se pojavljuje unutar uzoraka MIR 6, MIR 10 i MIR 14 u ostalim uzorcima ga nema ili ga nije bilo moguće odrediti. Uzorak MIR 1 nakon analize pokazao je veliku prisutnost kvarca i kalcita, te manju količinu muskovita i gotovo u tragovima zabilježena je prisutnost plagiokasa. Uzorak MIR 2 uz kvarc i kalcit sadrži manje od 10% plagioklasa, muskovita i pirita te tragove klorita. Kao dominantan mineral, kvarc se pojavljuje u uzorku MIR 3 i MIR 13, koji sadrže i kalcit, plagioklase, muskovit i klorit kao sporedan mineral ili mineral u tragovima. Uzorci MIR 4 i MIR 5 imaju podjednak udio kvarca, kalcita, plagioklasa, muskovita i pirita. Uz kvarc i kalcit kao glavni mineral uzorci MIR 6, MIR 7 i MIR 14 sadrže manje od 10 posto plagioklasa i illita. Klorit se nalazi kao mineral u tragovima unutar uzorka MIR 14. Uzorak MIR 8 sadrži sve minerale iz tablice barem u tragovima osim kaolinita i klorita, kao i uzorak MIR 9 kojem

uz kaolinit i klorit nedostaju i plagioklasi. Unutar uzorka MIR 10 kao glavni mineral imamo kvarc, a kaolinit i klorit se pojavljuju kao sporedni minerali. Uzorci MIR 11 i MIR 12 ne sadrže kaolinit, a kao mineral u tragovima unutar uzorka MIR 11 imamo plagioklase i pirit, a kod uzorka MIR 12 kalcit i muskovit. Klorit je prisutan u oba uzorka kao sporedni mineral (Tablica 3).

Rendgenskom difrakcijom orijentiranih preparata (Tablica 4) uzorak MIR 1 pokazao je prisutnost kvarca, illita i kaolinita, a uzorak MIR 8 samo kvarca i kaolinita. Uzorci MIR 10 i MIR 12 sadrže illit i kaolinit, a u uzorku MIR 14 pronašli smo kvarc, illit te tragove klorita, vermikulita i montmorilonita. Svi rezultati vidljivi su u priloženim rendgenogramima (Slika 21 – Slika 25). Uzorci pokazuju slične rezultate i pokazuju male razlike u intezitetima difrakcijskih maksimuma. U analizama orijentiranih preparata određena je veća prisutnost minerala glina nego u analizama neorijentiranih minerala.

Tablica 4. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar orijentiranih preparata nakon analize
Legenda: (+++) – glavni mineral 35-50% ; (++) – bitan mineral 20-35%; (+) – sporedan mineral 0-20; (-) – nije prepoznat mineral

UZORAK	KVARC	ILLIT	KAOLINIT
MIR 1	+++	+	+
MIR 8	+++	-	+
MIR 10	-	+	+
MIR 12	-	+	+
MIR 14	+++	+	+

Analiza uzoraka nakon bubrenja (Slika 26 – Slika 30) dala je slične rezultate između pet analiziranih uzoraka (MIR 1, MIR 8, MIR 10, MIR 12 i MIR 14). Uzorak MIR 1 pokazuje prisutnost minerala kvarca, illita i kaolinita, dok uzorci MIR 8, MIR 10 i MIR 12 sadrže illit i kaolinit. Uzorak MIR 14 uz illit ima i kvarc. (Tablica 5). Uzorci MIR 1, MIR 8, MIR10 i MIR 14 svoj difrakcijski maksimum dosežu na istoj poziciji (Sl. 25, Sl. 26, Sl. 27, Sl. 29)

Tablica 5. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar preparata nakon bubrenja
Legenda: (+++) – glavni mineral 35-50% ; (++) – bitan mineral 20-35%; (+) – sporedan mineral 0-20; (-) – nije prepoznat mineral

UZORAK	KVARC	ILLIT	KAOLINIT
MIR 1	+++	++	+
MIR 8	-	+	+
MIR 10	-	++	+
MIR 12	-	++	+
MIR 14	+++	++	-

Analizirani uzorci nakon sušenja pri 400 i 550 stupnjeva (Slika 31 – Slika 40) pokazuju prisutnost istih minerala u istim uzorcima samo u različitoj zastupljenosti. Tako uzorci MIR 1, MIR 10 i MIR 12 sadrže illit i kaolinit, dok uzorak MIR 8 nakon oba pećenja pokazuje prisutnost kaolinita, a MIR 14 samo illita (Tablica 6).

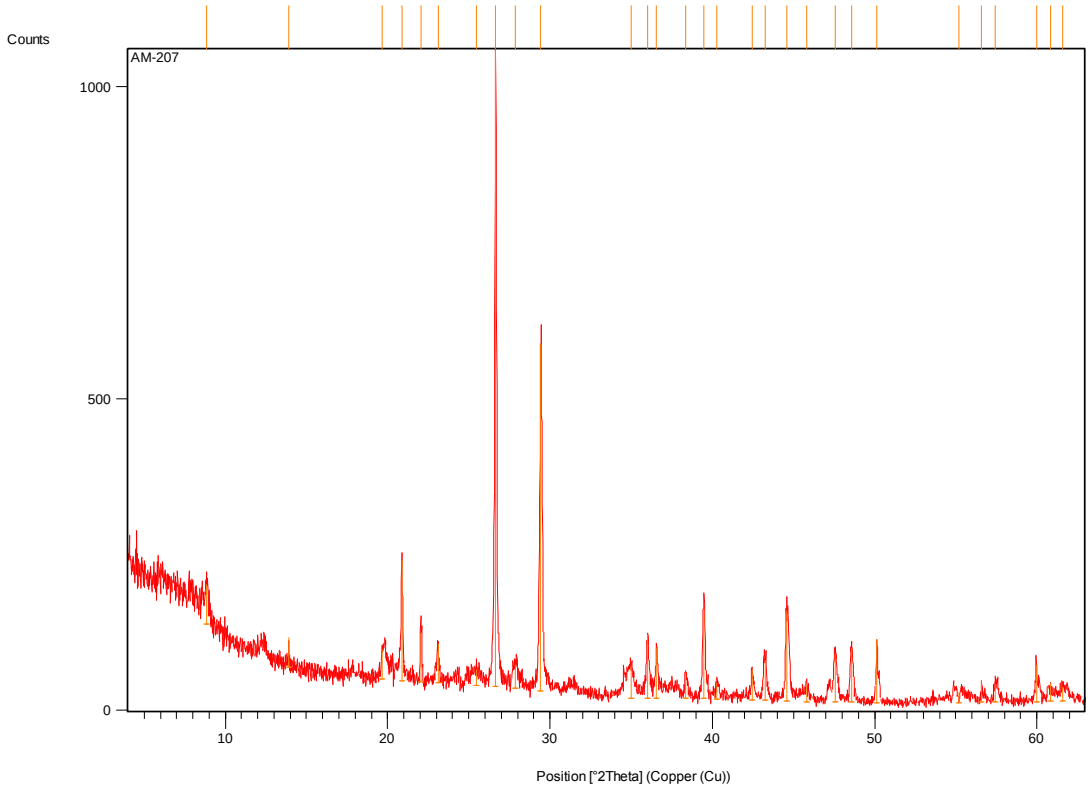
Dobro kristalizirani kaoliniti ima dva puta snažnije pikove od illita. Međutim, uz kaolinit često zna biti prisutan i klorit. Pik klorita i kaolinita pojavljuju se oko iste pozicije na rendgenskom difrakcijskom uzorku no pri pečenju na temperaturi od 550 stupnjeva dolazi do nestanka pika klorita koji se nalazi oko iste pozicije gdje i kaolinit (=7,15 A) (STARKEY i sur., 1984).

Tablica 6. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala nakon pečenja pri temperaturi od 400 i 550 stupnjeva
Legenda: (+++) – glavni mineral 35-50% ; (++) – bitan mineral 20-35%; (+) – sporedan mineral 0-20; (-) – nije prepoznat mineral

UZORAK 400℃/550℃	ILLIT	KAOLINIT
MIR 1	++/+	+/+
MIR 8	-/-	+/+
MIR 10	++/++	+/+
MIR 12	++/++	+/+
MIR 14	++/+	-/-

5.1.1.RENDGENSKA DIFRAKCIJA NEORIJENTIRANIH PREPARATA

MIR 1 – 2,07-2,10

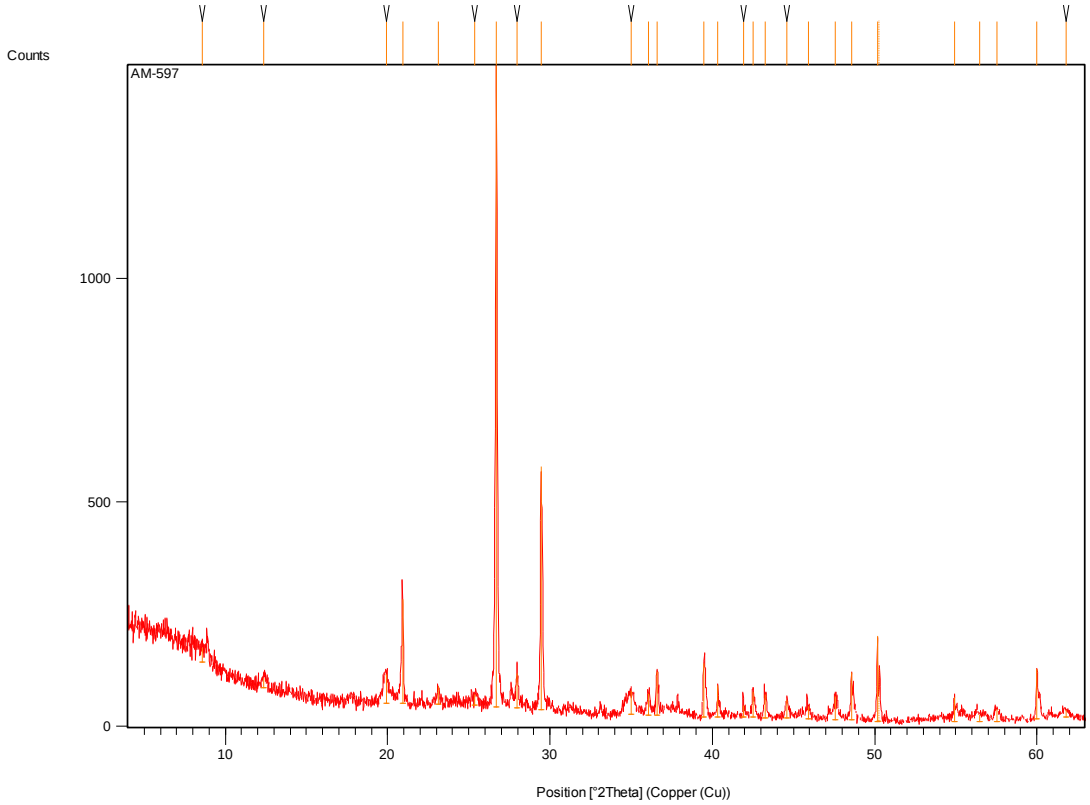


Slika 7. Rendgenogram MIR 1 uzorka- neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0796	56	Kvarc	-0.015	0.797	SiO_2	Heksagonski
01-083-1762	55	Kalcit	0.026	0.526	$CaCO_3$	Rompski
00-009-0466	5	Albit	-0.094	0.041	$NaAlSi_3O_8$	Triklinski
01-087-0691	18	Muskovit	-0.038	0.128	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 2 – 5,97-6,00

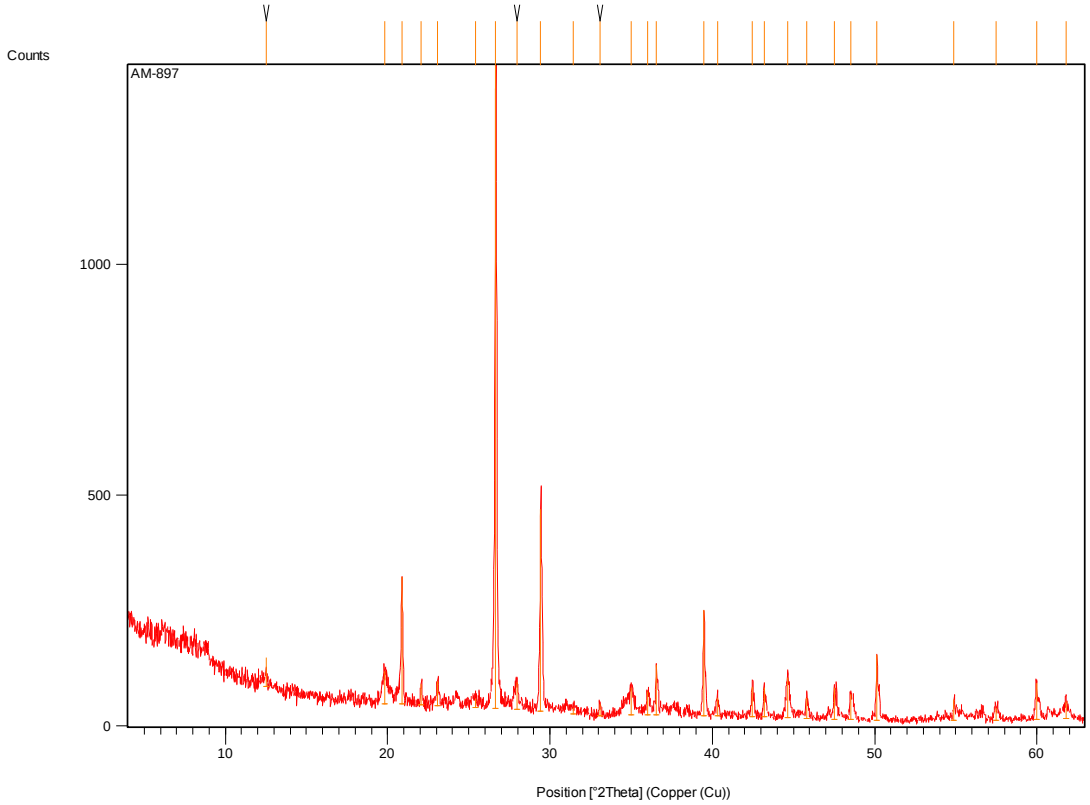


Slika 8. Rendgenogram MIR 2 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-086-2334	46	Kalcit	0.040	0.291	$CaCO_3$	Rompski
01-078-2315	58	Kvarc	0.025	0.828	SiO_2	Heksagonski

MIR 3 – 8,97-9,00

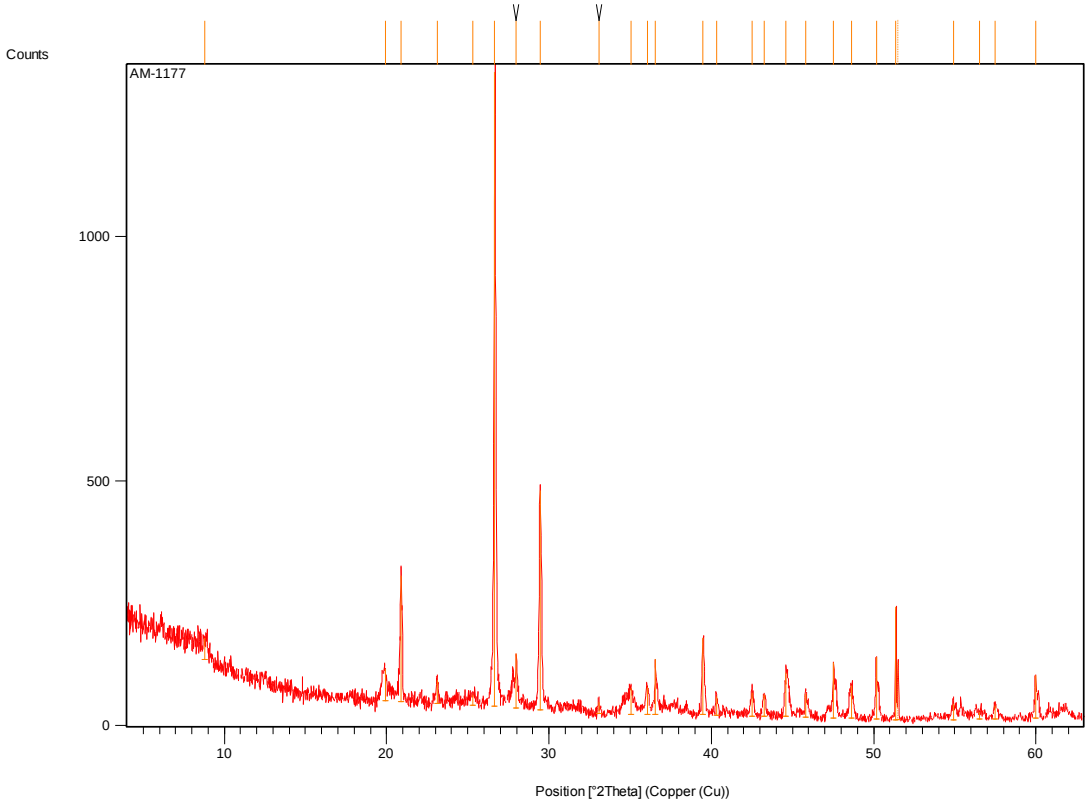


Slika9. Rendgenogram MIR 3 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-070-3755	57	Kvarc	0.016	0.712	SiO_2	Heksagonski
01-072-1937	45	Kalcit	0.067	0.299	$CaCO_3$	Rompskil
01-074-0345	11	Muskovit	-0.070	0.279	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 4 – 11,77-11,80

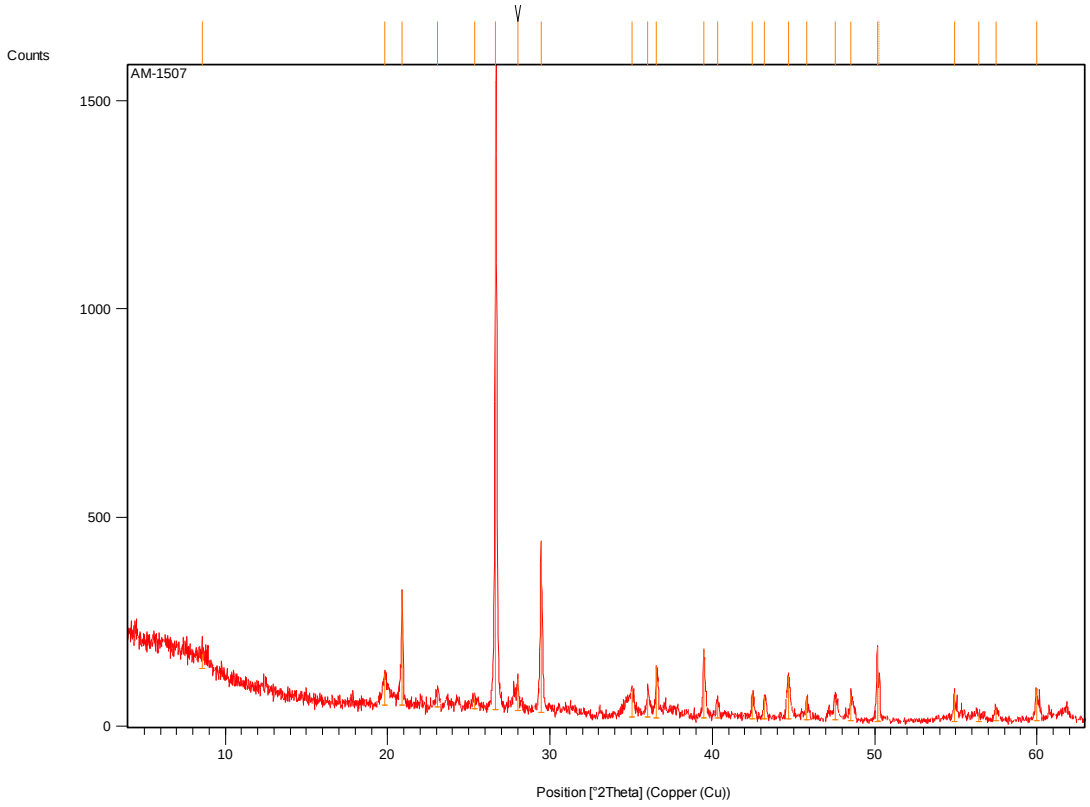


Slika 10. Rendgenogram MIR 4 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-086-1560	60	Kvarc	0.016	0.785	SiO_2	Heksagonski
01-083-1762	45	Kalcit	0.032	0.315	$CaCO_3$	Rompski
01-070-3754	10	Ilit	0.002	0.253	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 5 – 15,07-15,10

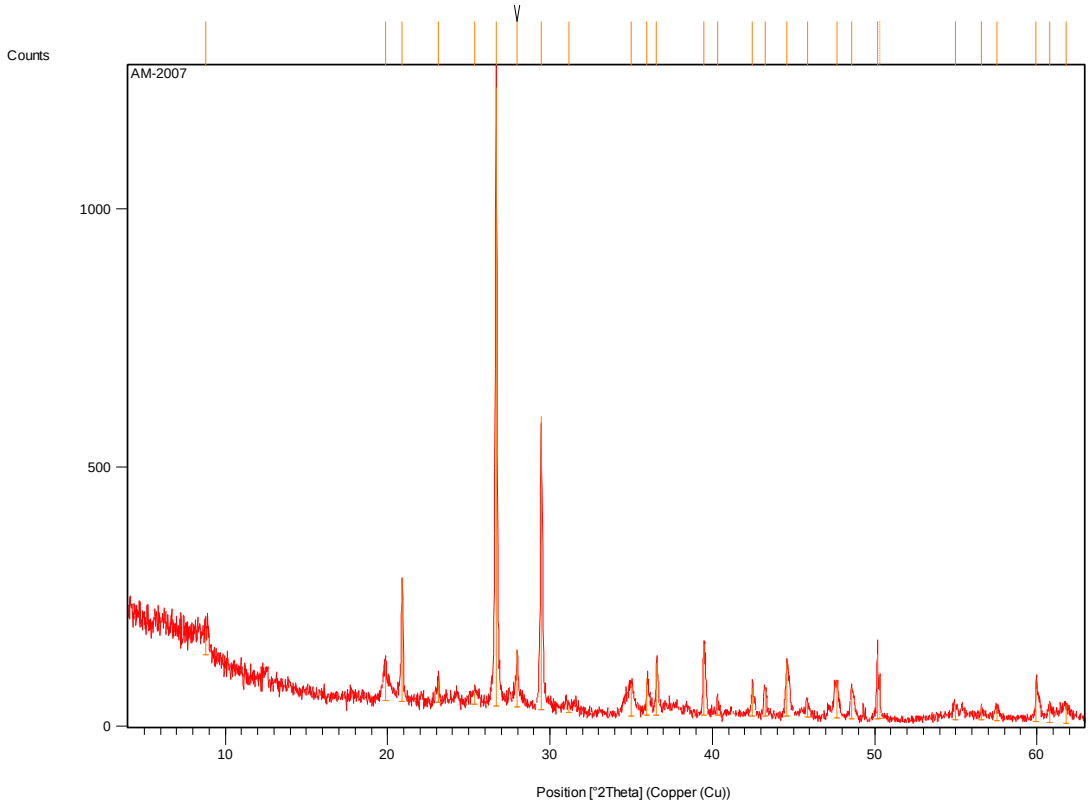


Slika 11. Rendgenogram MIR 5 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-086-1560	63	Kvarc	0.017	0.843	SiO_2	Heksagonski
01-083-0578	46	Kalcit	0.012	0.172	$CaCO_3$	Rompski
01-074-0345	12	Muskovit	-0.072	0.252	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 6 – 20,07–20,10

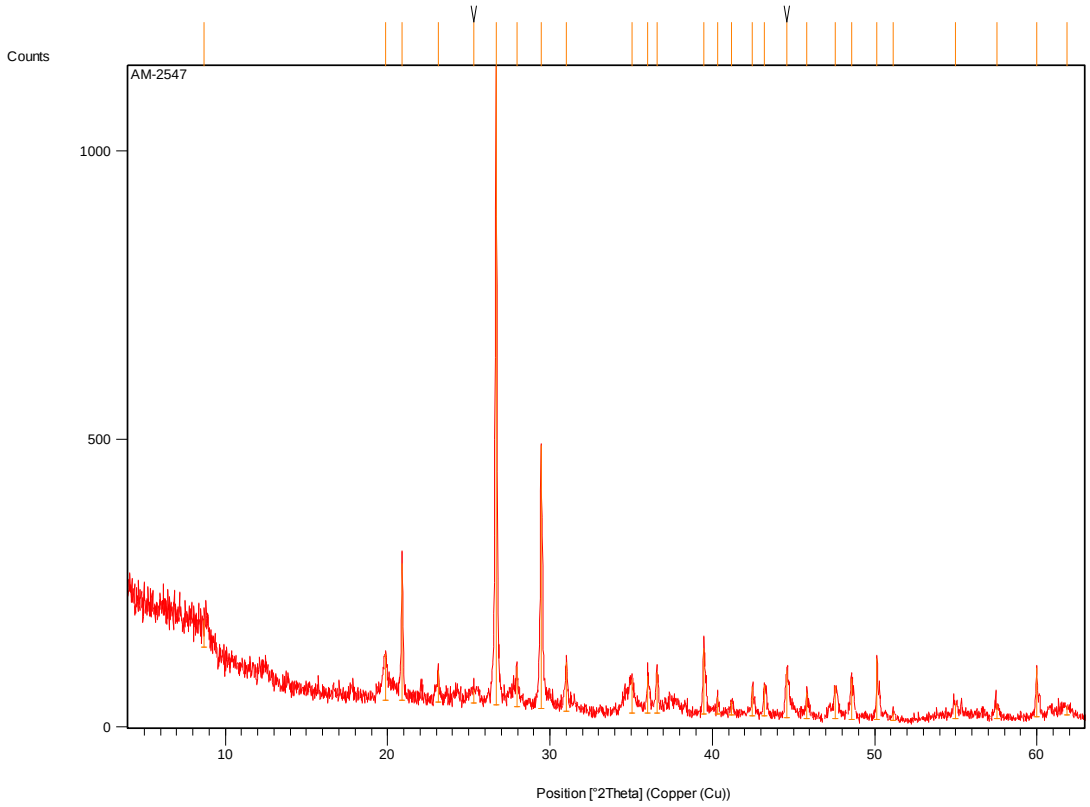


Slika 12. Rendgenogram MIR 6 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-070-3755	60	Kvarc	0.036	0.776	SiO_2	Heksagonski
01-083-0578	49	Kalcit	0.050	0.426	$CaCO_3$	Rompski
01-070-3754	16	Ilit	-0.023	0.166	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 7 – 25,47-25,50

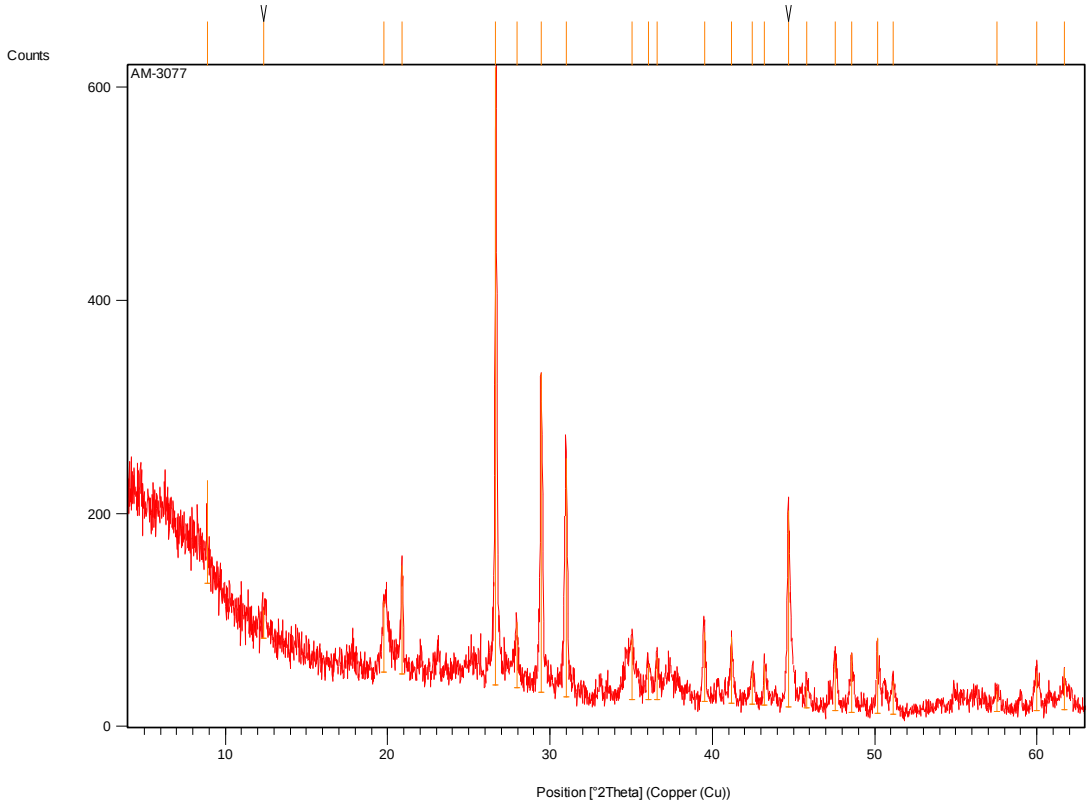


Slika 13. Rendgenogram MIR 7 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-002-0050	5	Illit	-0.074	0.180	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-079-1343	13	Dolomit	-0.137	0.083	$CaMg(CO_3)_2$	Rompski
01-086-2334	45	Kalcit	0.035	0.340	$CaCO_3$	Rompski
01-085-0930	59	Kvarc	0.005	0.778	SiO_2	Heksagonski

MIR 8 – 30,77-30,80

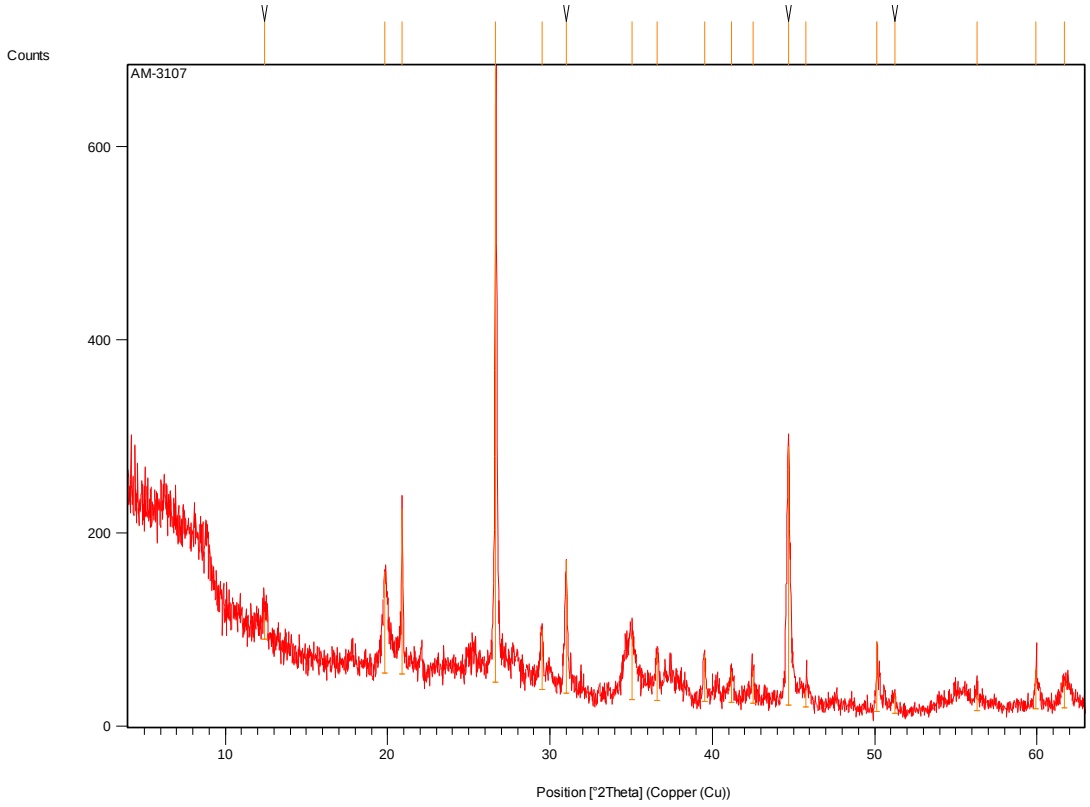


Slika 14. Rendgenogram MIR 8 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-083-0539	49	Kvarc	0.046	0.635	SiO_2	Heksagonski
01-086-2334	40	Kalcit	0.040	0.495	$CaCO_3$	Rompski
01-079-1343	26	Dolomit	-0.175	0.381	$CaMg(CO_3)_2$	Rompski
00-001-1098	13	Muskovit	-0.039	0.196	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 9 – 31,07-31,10

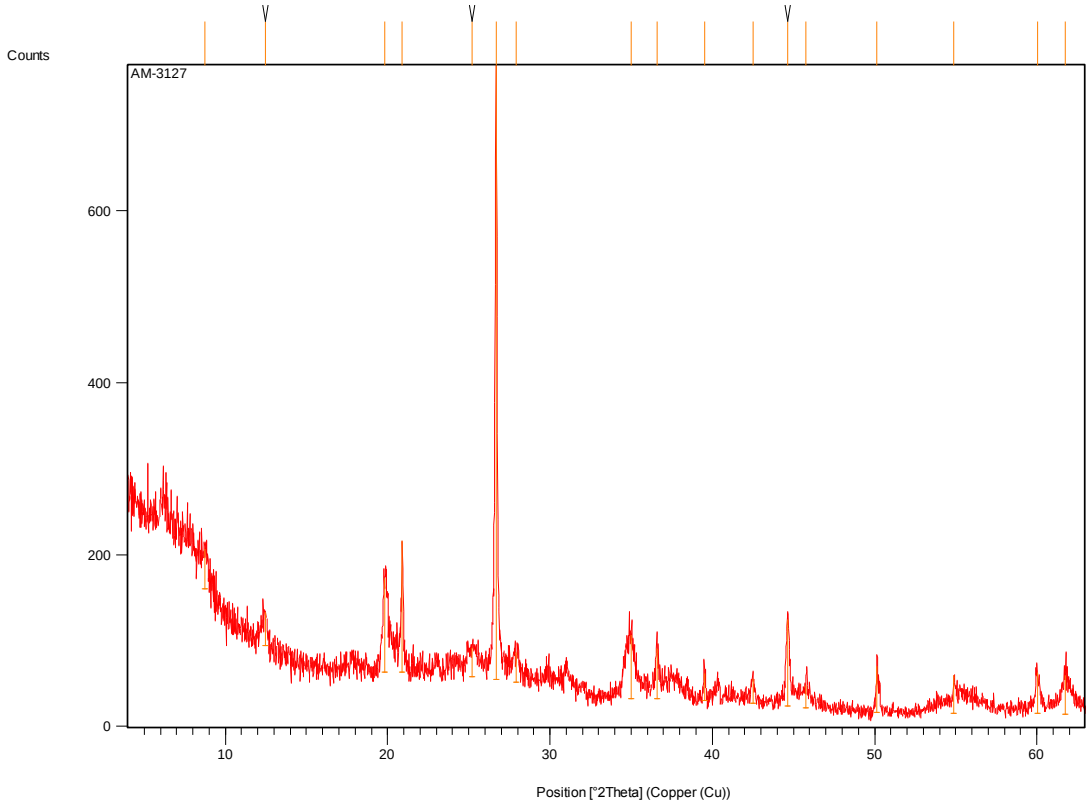


Slika 15. Rendgenogram MIR 9 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-070-3755	59	Kvarc	0.010	0.699	SiO_2	Heksagonski
01-072-1650	10	Kalcit	-0.065	0.077	$CaCO_3$	Rompski

MIR 10 – 31,27-31,30

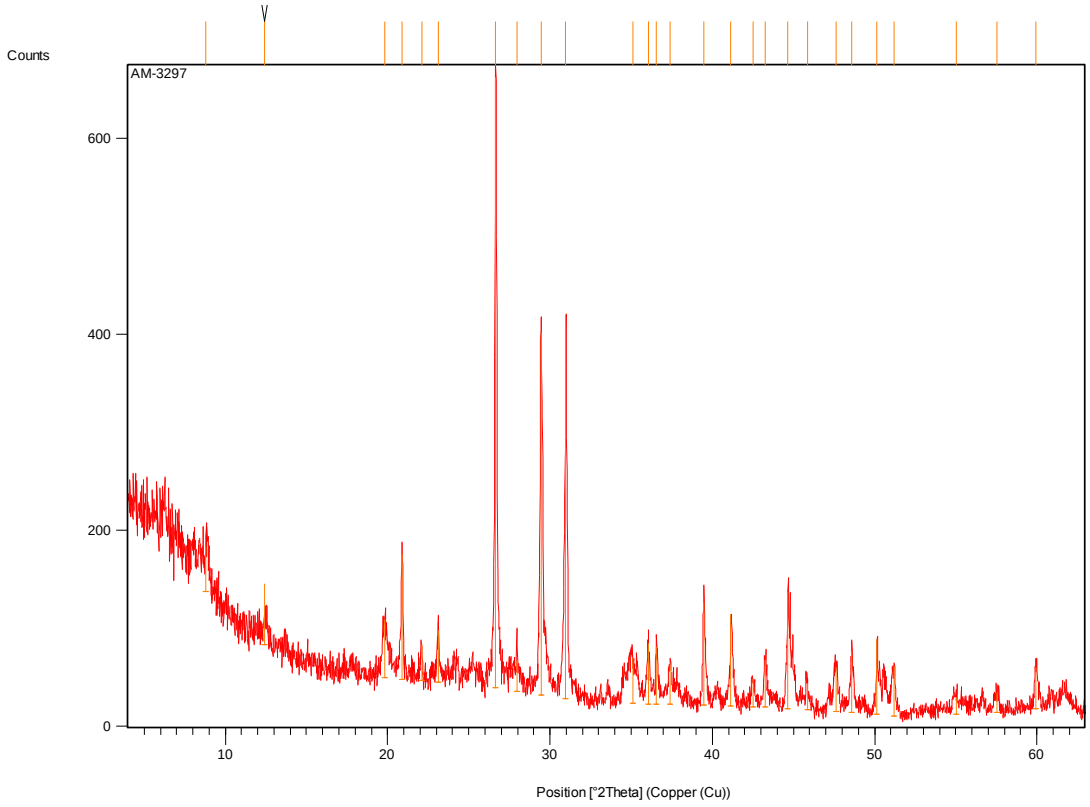


Slika 16. Rendgenogram MIR 10 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-089-1961	62	Silicijski oksid – HT	0.059	0.842	SiO_2	Heksagonski
00-002-0050	19	Illit	-0.124	0.154	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 11 – 32,97-33,00

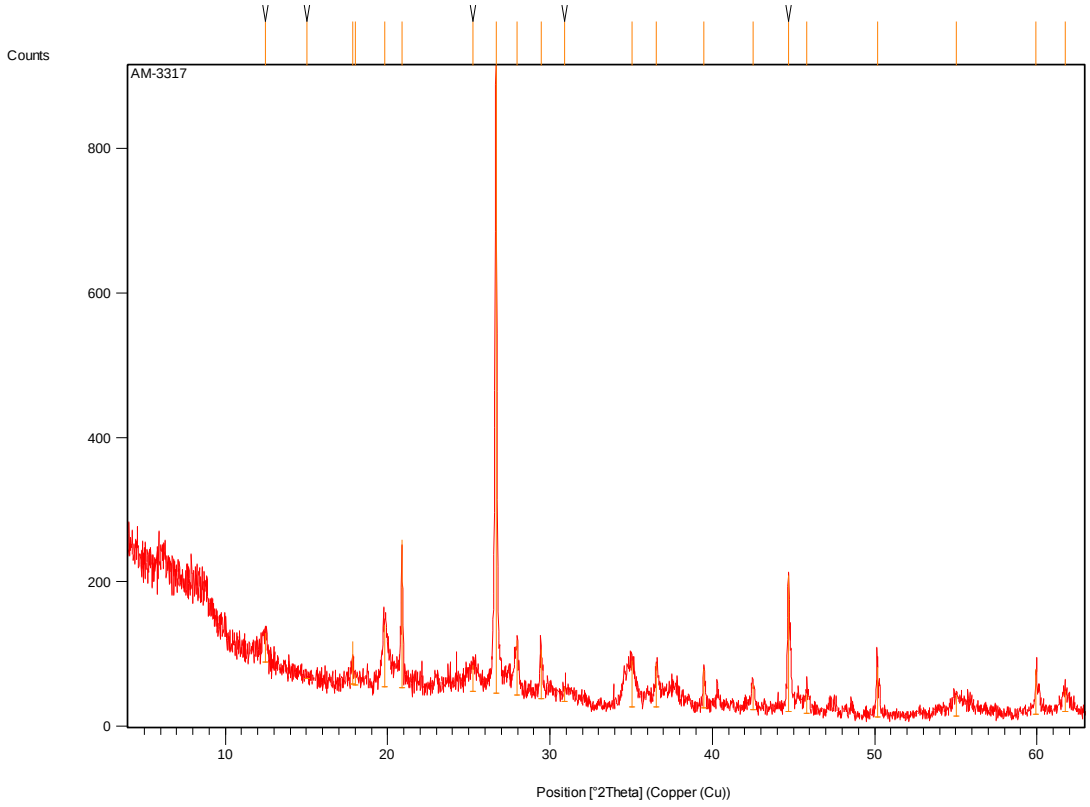


Slika 17. Rendgenogram MIR 11 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0504	52	Kvarc	0.013	1.003	SiO_2	Heksagonski
01-083-1762	42	Kalcit	0.042	0.559	$CaCO_3$	Rompski
01-071-1662	38	Dolomit	-0.008	0.589	$CaMg(CO_3)_2$	Rompski
01-085-2147	12	Muskovit	-0.112	0.144	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 12 – 33,17-33,20

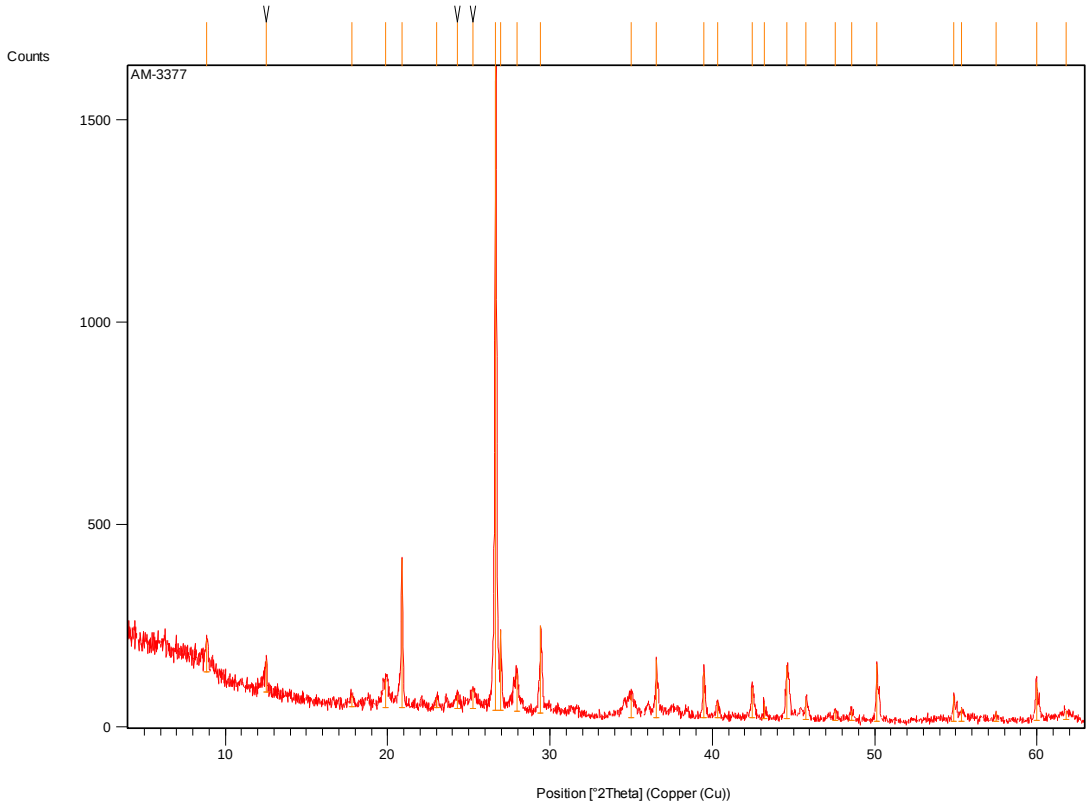


Slika 18. Rendgenogram MIR 12 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-070-3755	62	Kvarc	0.008	0.730	SiO_2	Heksagonski
01-072-1650	8	Kalcit	-0.092	0.037	$CaCO_3$	Rompski

MIR 13 – 33,77-33,80

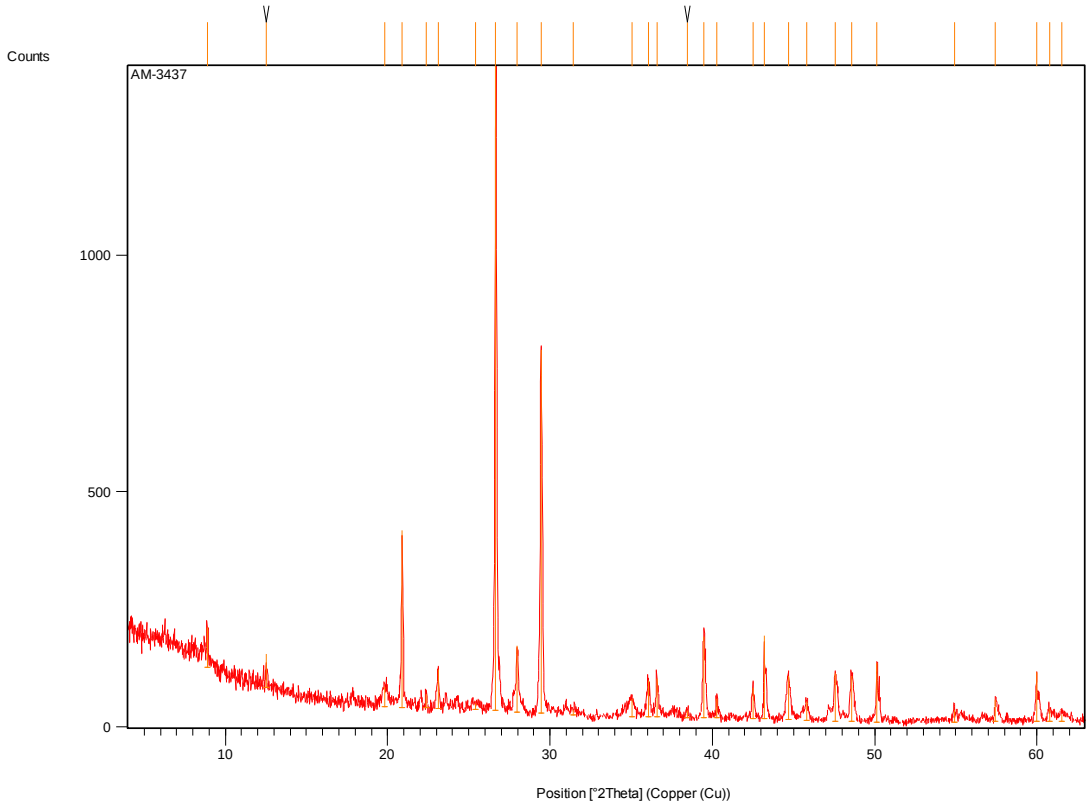


Slika 19. Rendgenogram MIR 13 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-070-3755	61	Kvarc	0.012	0.790	SiO_2	Heksagonski
00-005-0586	32	Kalcit	0.046	0.129	$CaCO_3$	Rompski
01-085-2147	21	Muskovit	-0.134	0.118	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski

MIR 14 – 34,37-34,40



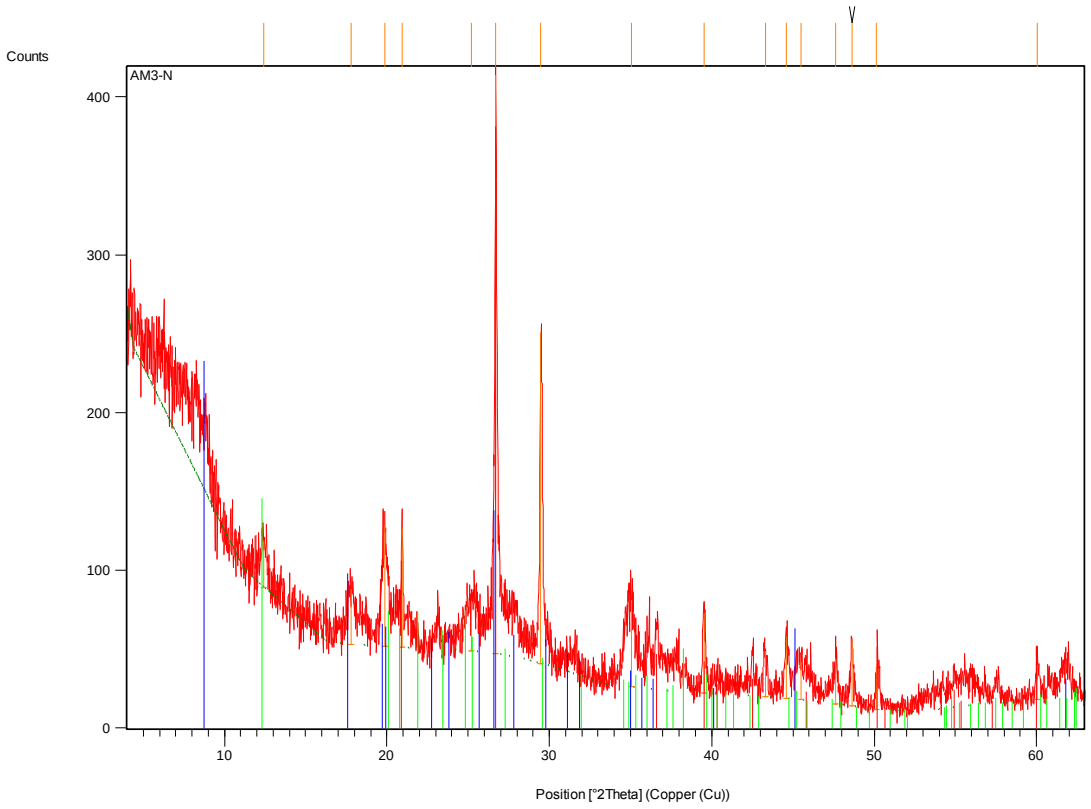
Slika 20. Rendgenogram MIR 14 uzorka - neorijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0930	57	Kvarc	-0.004	0.738	SiO_2	Heksagonski
01-087-0691	11	Muskovit	-0.032	0.115	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$	Monoklinski
01-086-2334	56	Kalcit	0.037	0.513	$CaCO_3$	Rompski

5.1.2.RENDGENSKA DIFRAKCIJA ORIJENTIRANIH PREPARATA

MIR 1- 2,07-2,10

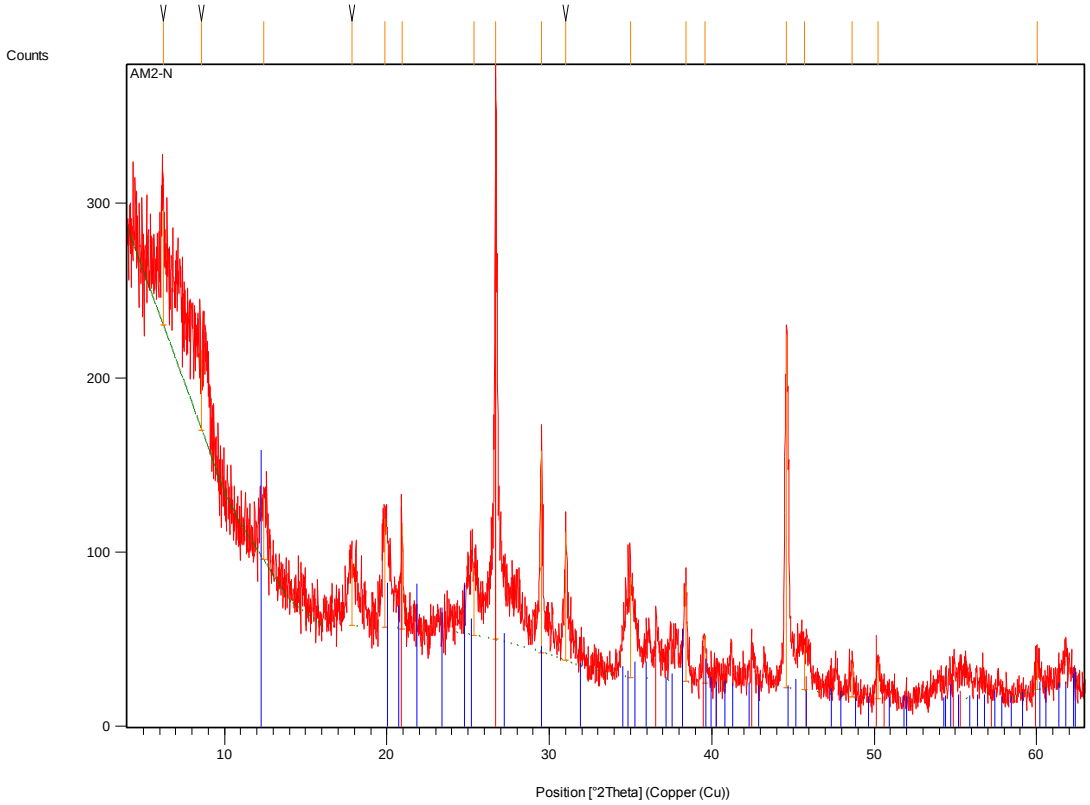


Slika 21. Rendgenogram MIR 1 uzorka – orijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0796	41	Kvarc	0.031	0.797	SiO_2	Heksagonski
00-026-0911	6	Ilit	-0.071	0.217	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	7	Kaolinit	-0.068	0.132	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 8- 30,77-30,8

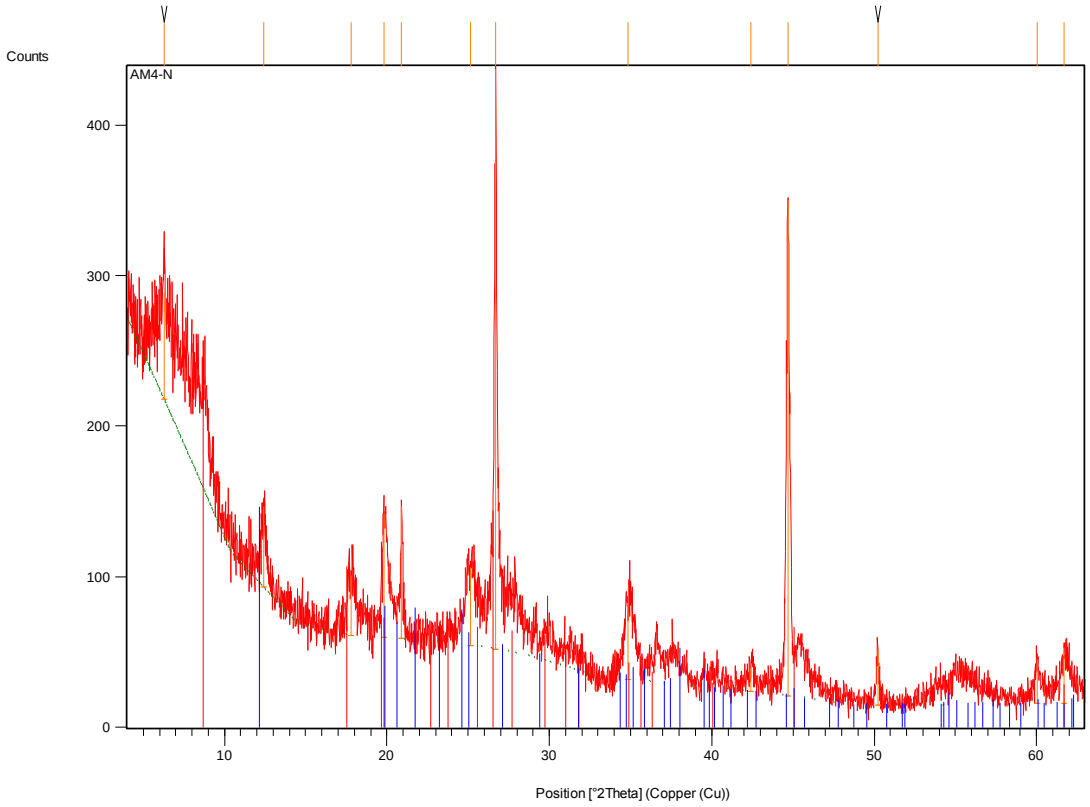


Slika 22. Rendgenogram MIR 8 uzorka – orijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-083-0539	42	Kvarc	0.080	0.849	SiO_2	Heksagonski
01-075-0938	9	Kaolinit	-0.120	0.160	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 10- 31,27-31,3

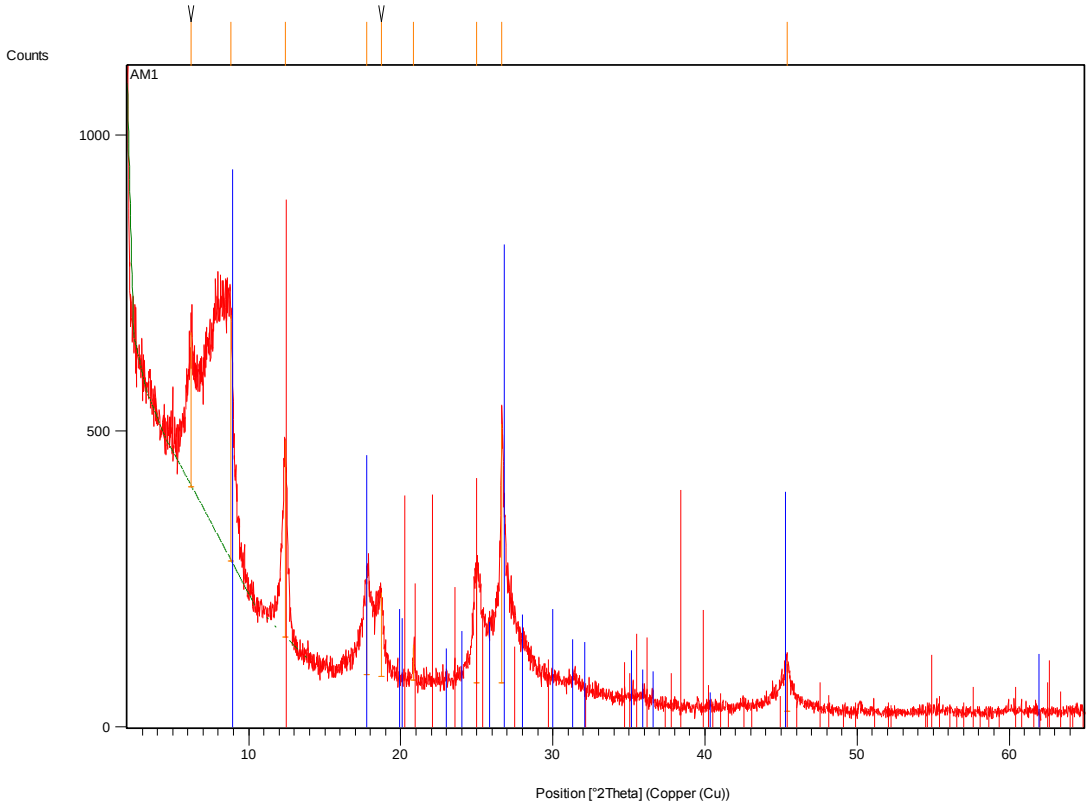


Slika 23. Rendgenogram MIR 10 uzorka – orijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	6	Illit	-0.136	0.209	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	3	Kaolinit	-0.238	0.115	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 12 – 33,17-33,20

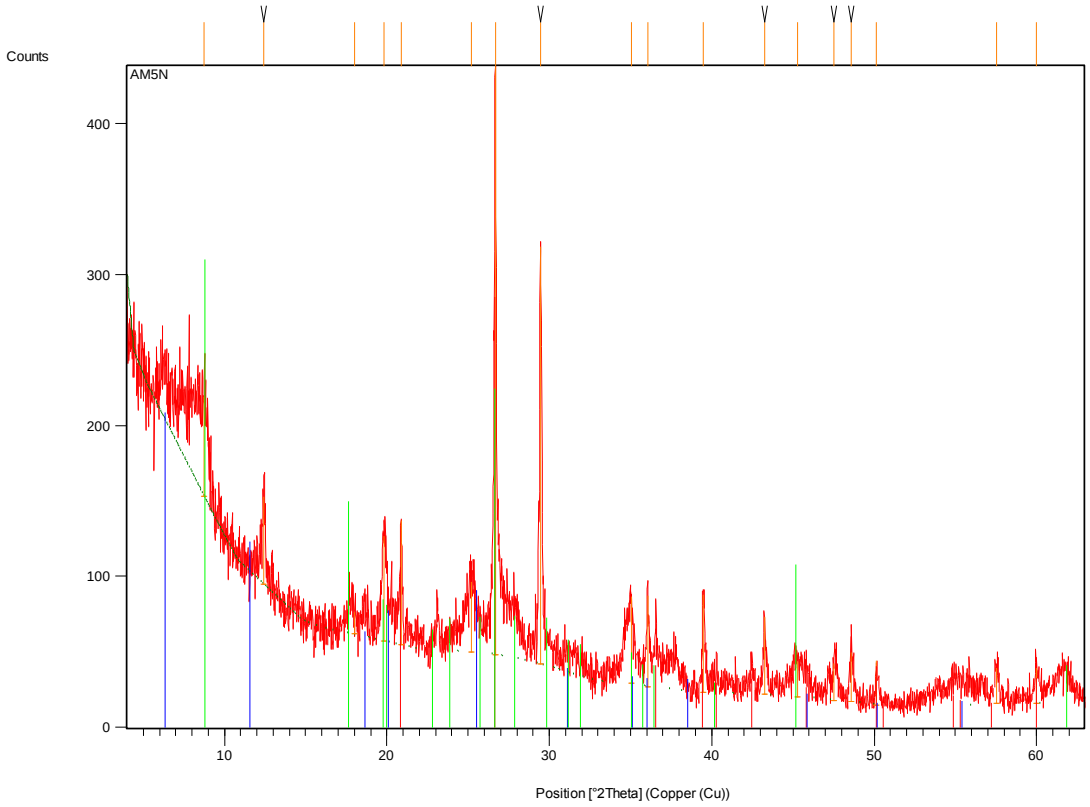


Slika 24. Rendgenogram MIR 12 uzorka – orijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-075-0938	7	Kaolinit	0.098	0.662	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski
00-026-0911	16	Ilit	0.124	0.663	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 14 – 34,37-34,40



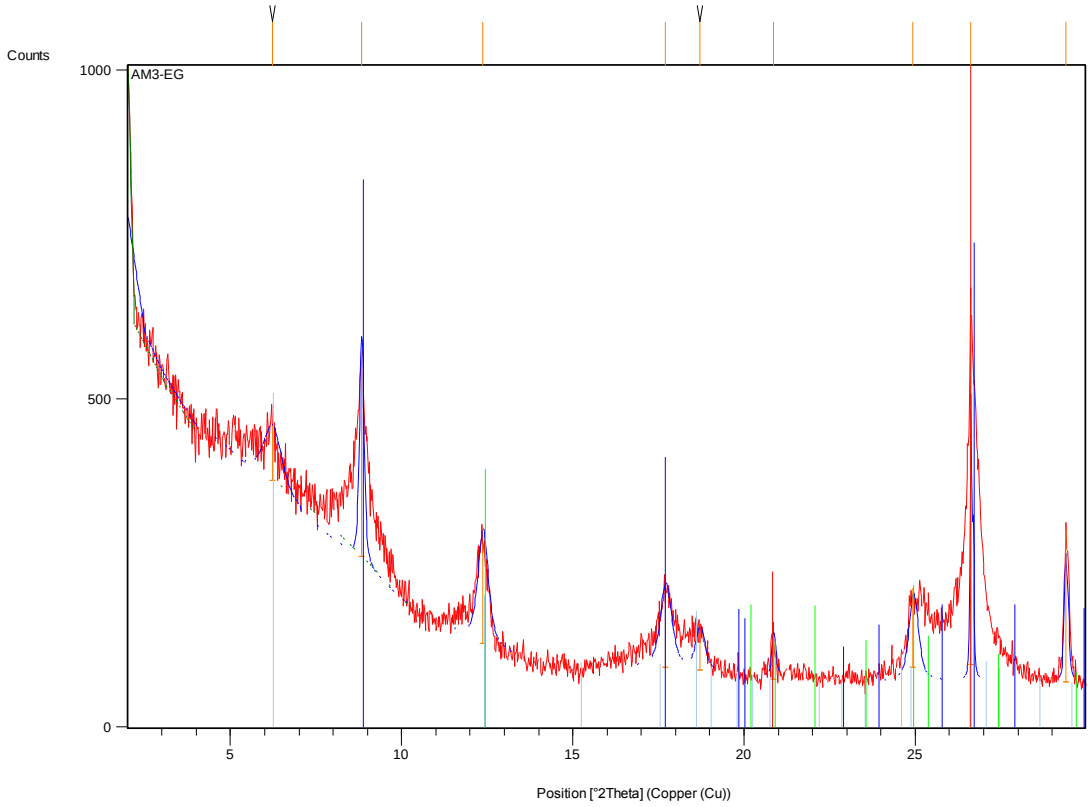
Slika 25. Rendgenogram MIR 14 uzorka – orijentirani preparat

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0930	37	Kvarc	-0.022	0.540	SiO_2	Heksagonski
00-039-0381	5	Klorit-vermikulit - montmorilonit	0.100	0.094	$Na_{0.5}Al_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{10}$	
00-026-0911	15	Illit	-0.018	0.402	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

5.1.3.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA NAKON BUBRENJA

MIR 1 – 2,07-2,10

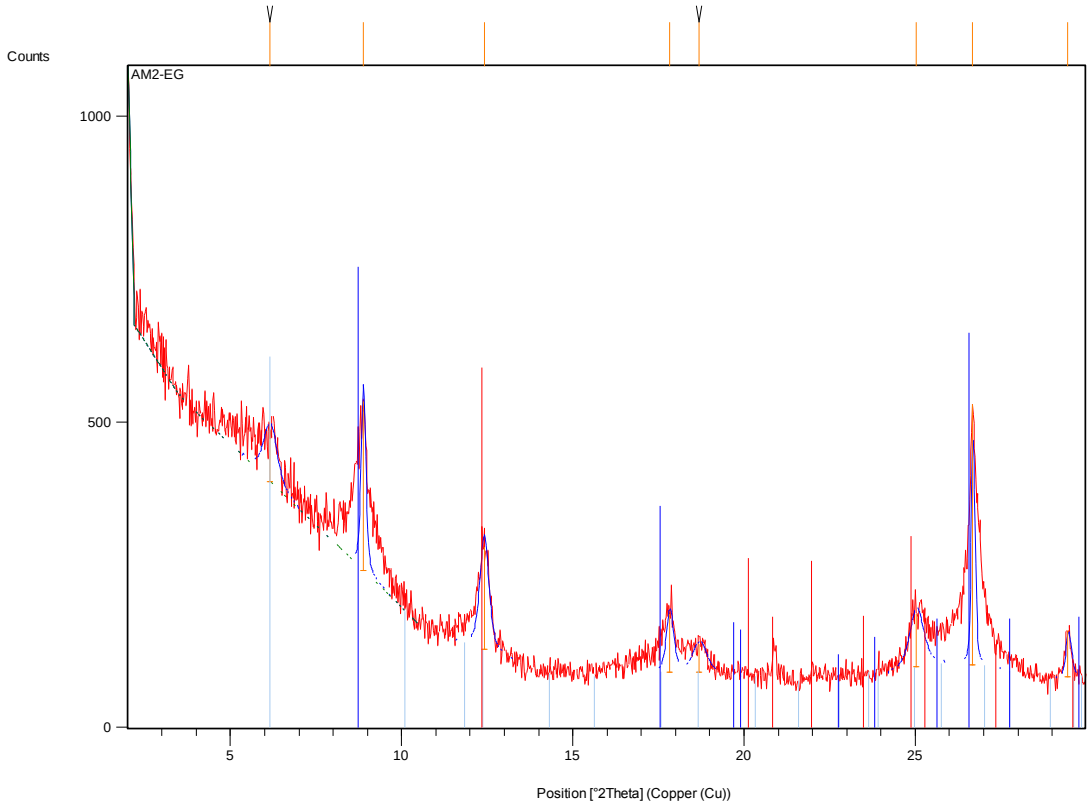


Slika 26. Rendgenogram MIR 1 uzorka – preparat nakon bubrenja

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-085-0796	46	Kvarc	-0.034	0.992	SiO_2	Heksagonski
00-026-0911	24	Illit	0.052	0.637	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	19	Kaolinit	0.070	0.266	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 8 – 30,77-30,80

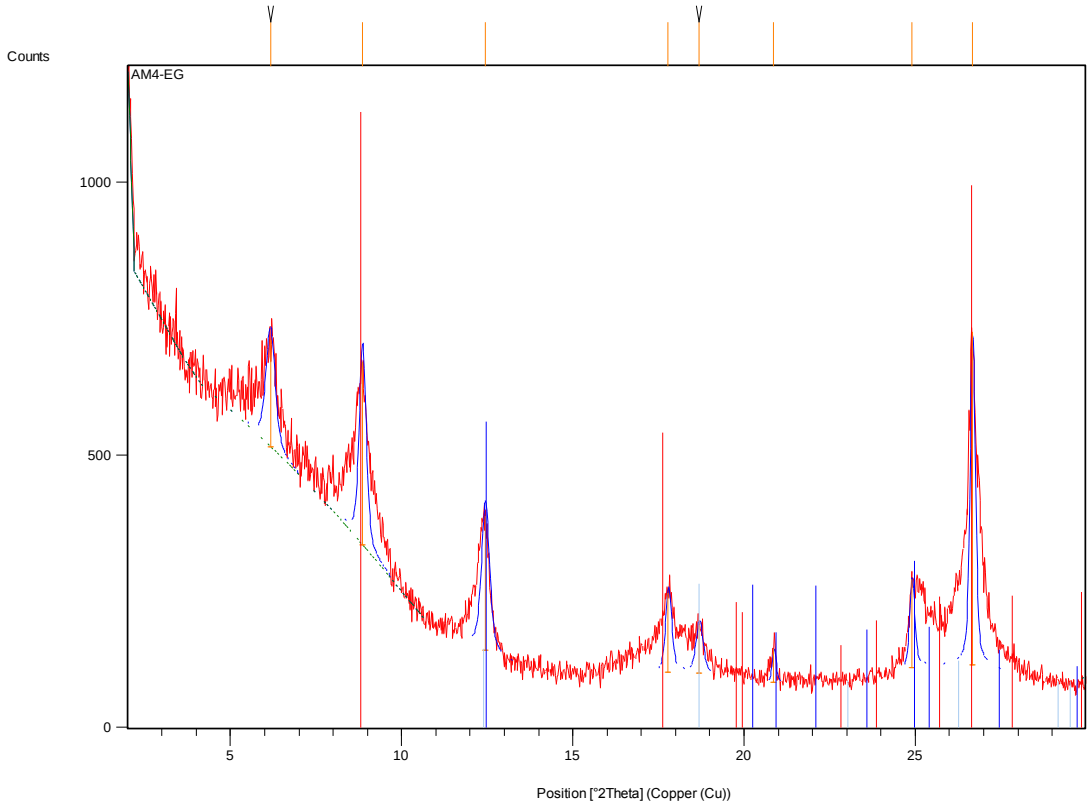


Slika 27. Rendgenogram MIR 8 uzorka – preparat nakon bubrenja

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-075-0938	13	Kaolinit	-0.012	0.426	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski
00-026-0911	15	Illit	-0.095	0.501	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 10 – 31,27-31,30

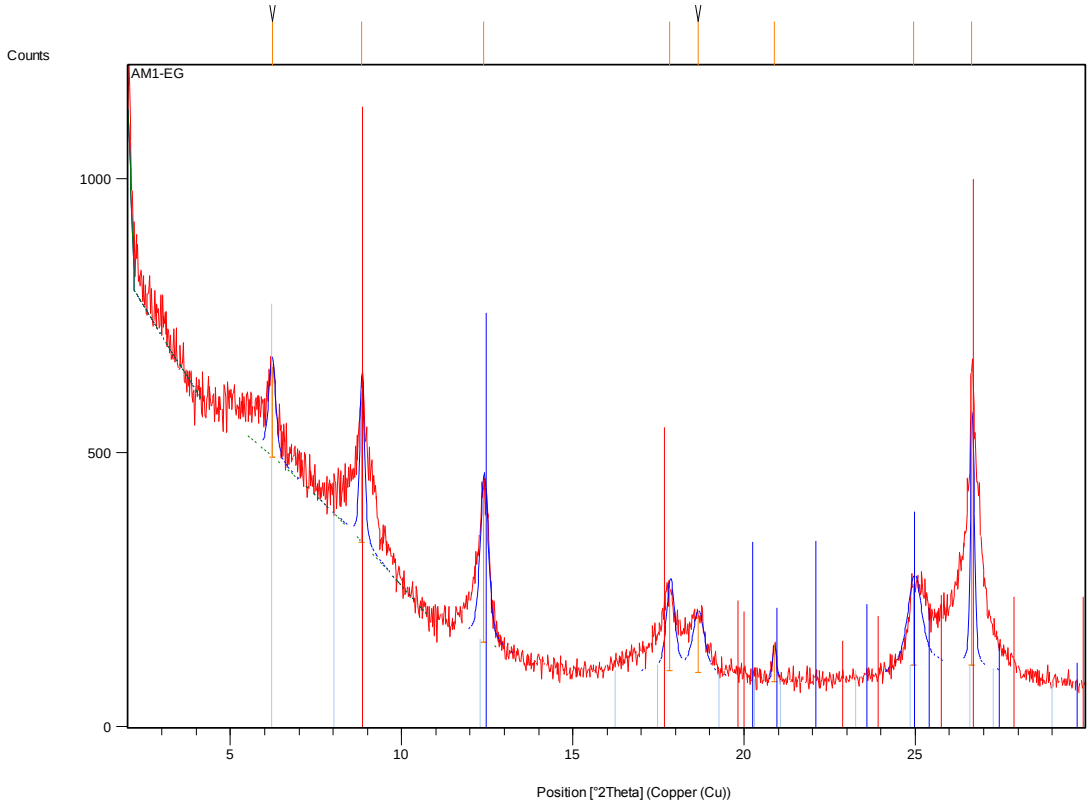


Slika 28. Rendgenogram MIR 10 uzorka – preparat nakon bubrenja

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	24	Illit	-0.024	0.724	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	14	Kaolinit	0.101	0.347	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR12 – 33,17-33,20

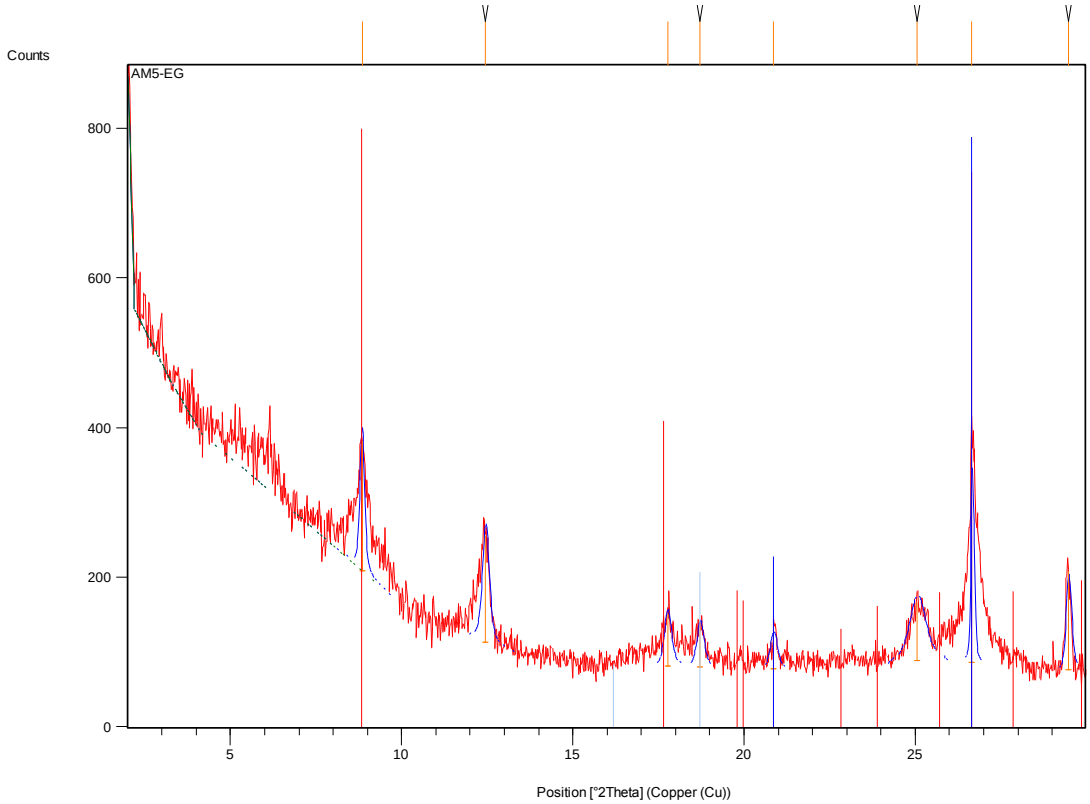


Slika 29. Rendgenogram MIR 12 uzorka – preparat nakon bubrenja

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	25	Illit	0.026	0.734	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	15	Kaolinit	0.106	0.499	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 14 – 34,37-34,40



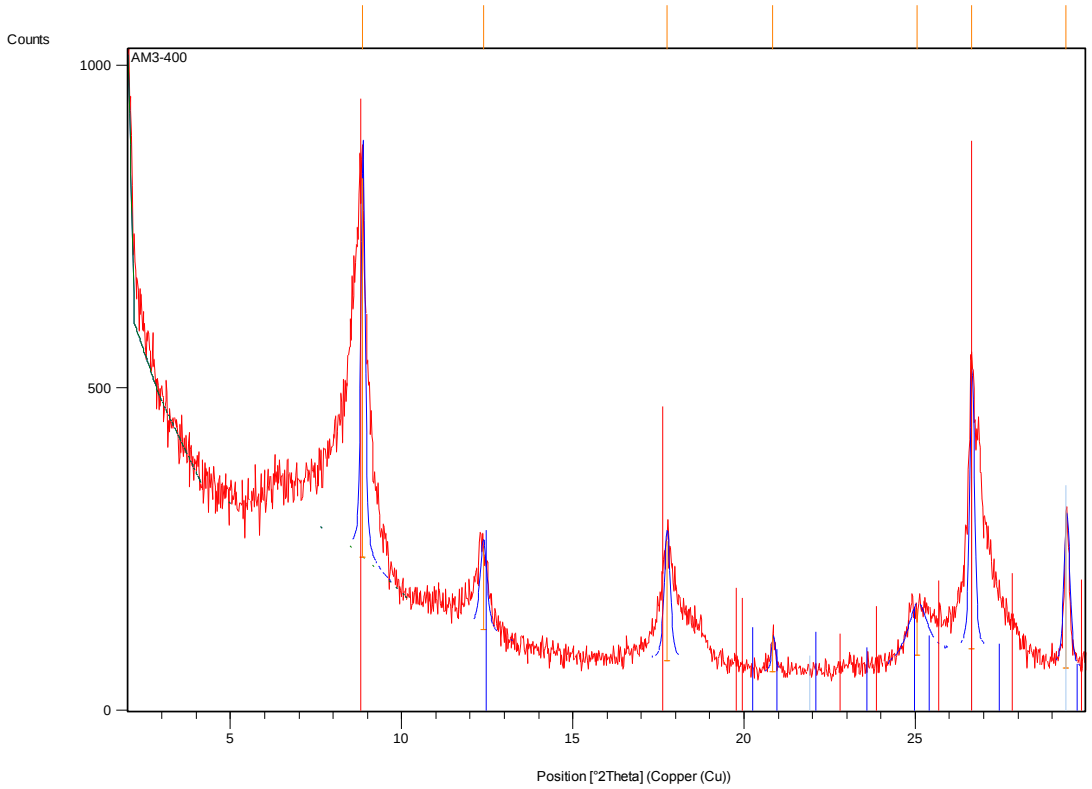
Slika 30. Rendgenogram MIR 14 uzorka – preparat nakon bubrenja

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	26	Illit	-0.012	0.741	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-085-0930	47	Kvarc	-0.009	0.793	SiO_2	Heksagonski

5.1.4.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA SUŠENIH NA 400 STUPNJEVA

MIR 1 – 2,07-2,10

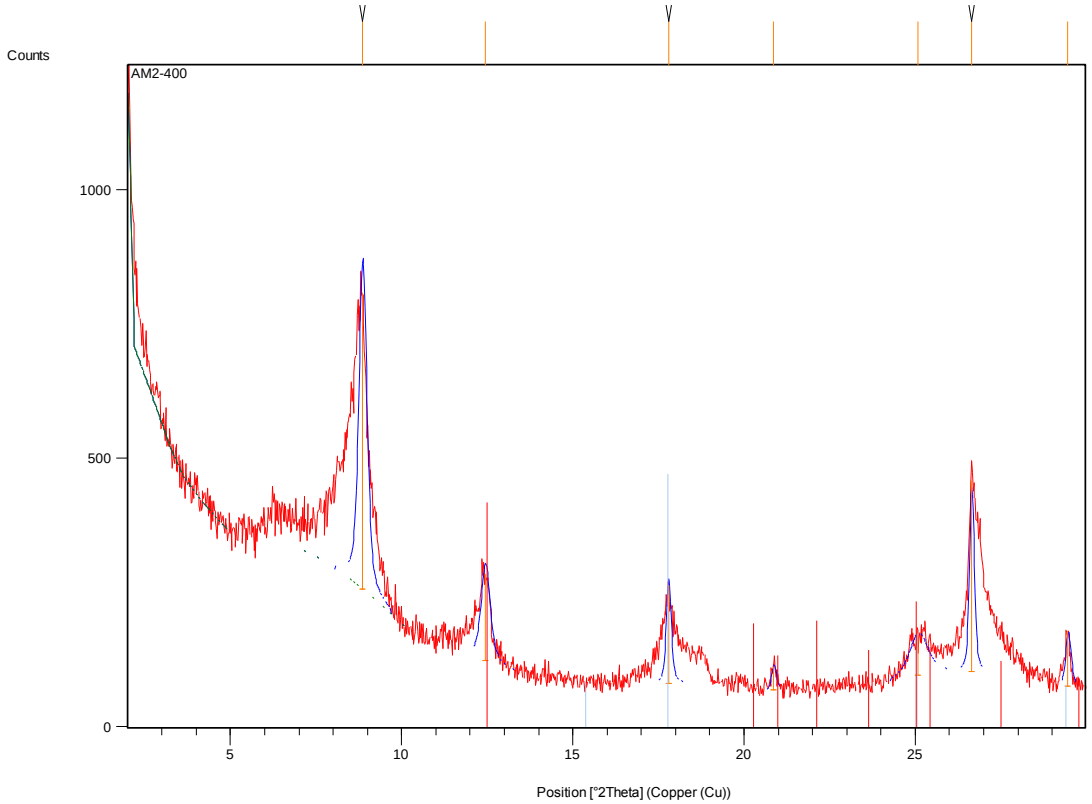


Slika 31. Rendgenogram MIR 1 uzorka – preparat sušen na 400℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	28	Illit	-0.033	0.767	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	13	Kaolinit	0.102	0.153	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 8 – 30,77-30,80

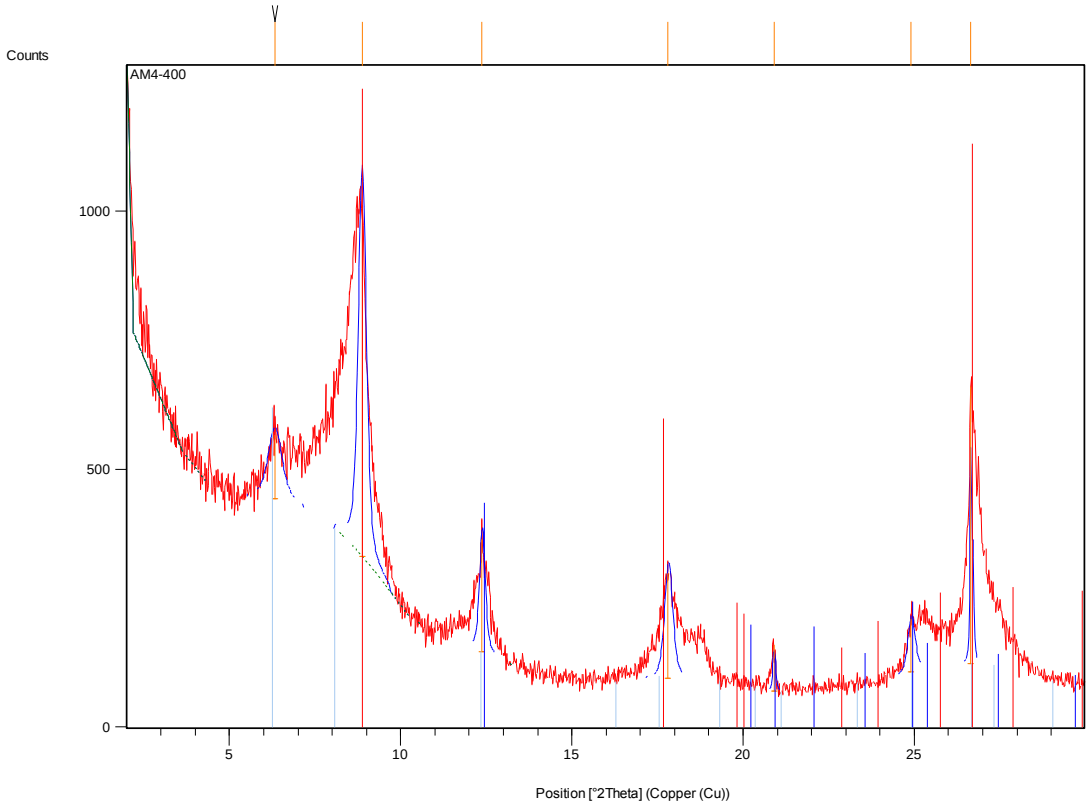


Slika 32. Rendgenogram MIR 8 uzorka – preparat sušen na 400℃

Rezultati rendgenograma:

	Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
	01-075-0938	18	Kaolinit	0.141	0.239	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 10 – 31,27-31,30

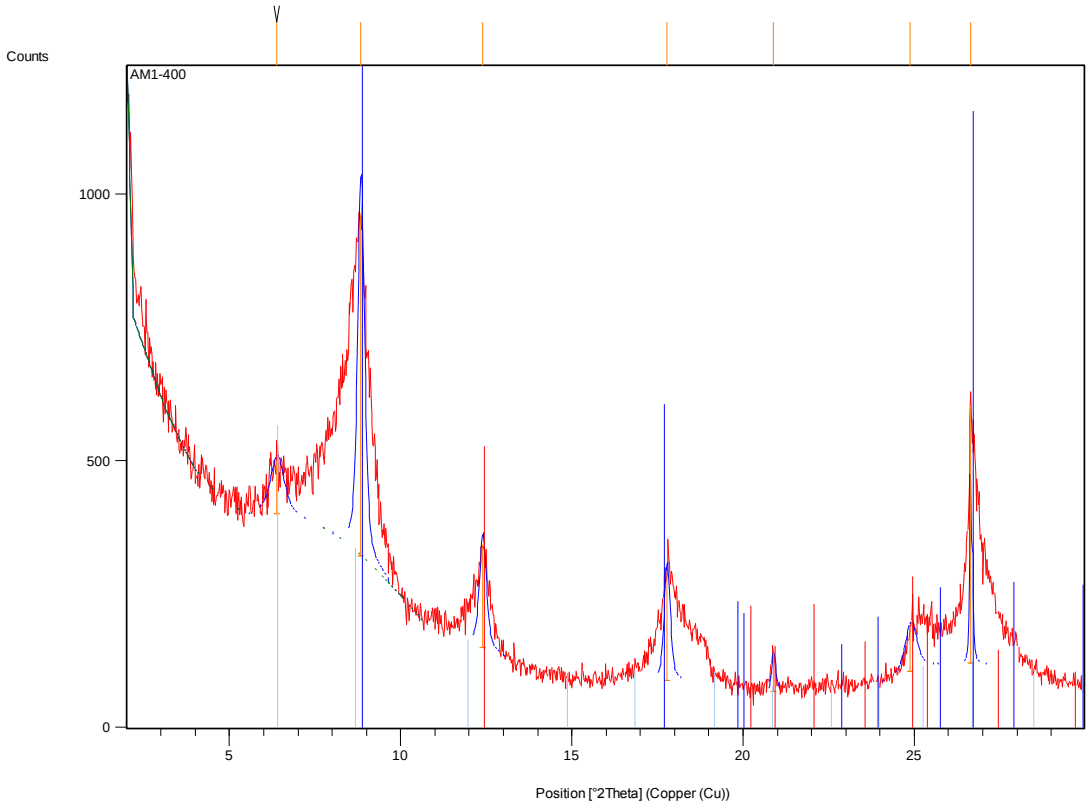


Slika 33. Rendgenogram MIR 10 uzorka – preparat sušen na 400℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	27	Illit	0.031	0.786	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	15	Kaolinit	0.085	0.227	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR12 – 33,17-33,20

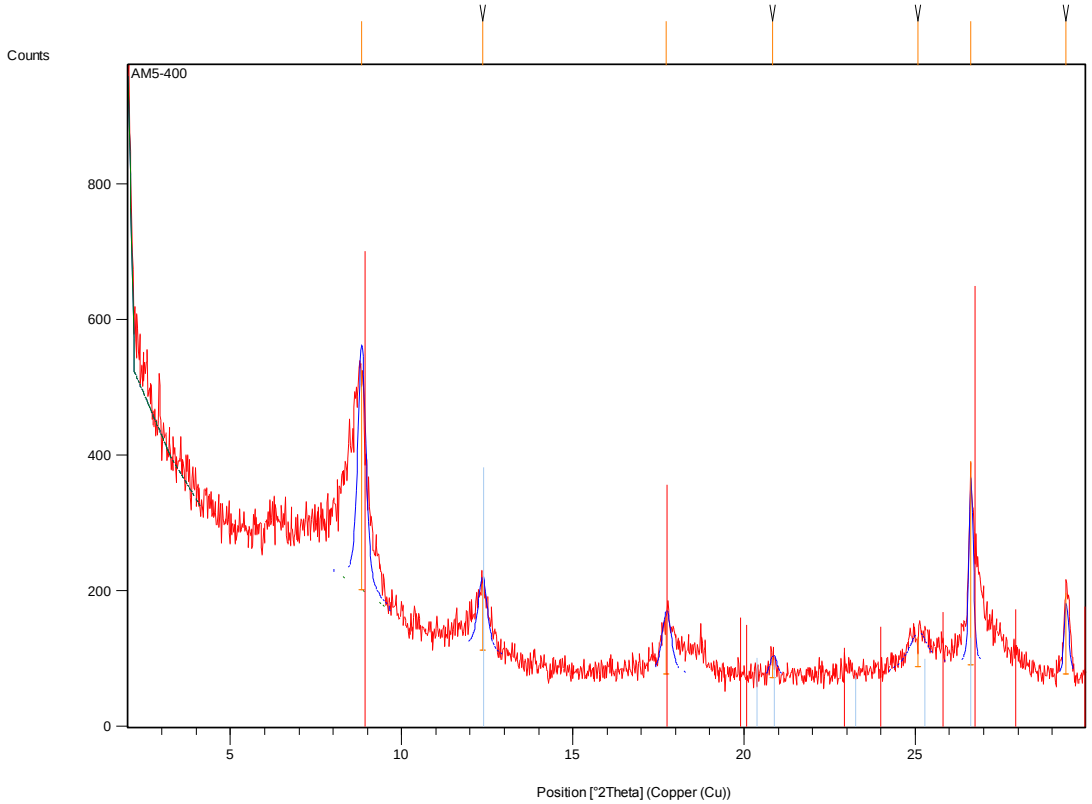


Slika 34. Rendgenogram MIR 12 uzorka – preparat sušen na 400℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-075-0938	17	Kaolinit	0.083	0.306	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski
00-026-0911	25	Illit	0.046	0.834	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 14 – 34,37-34,00



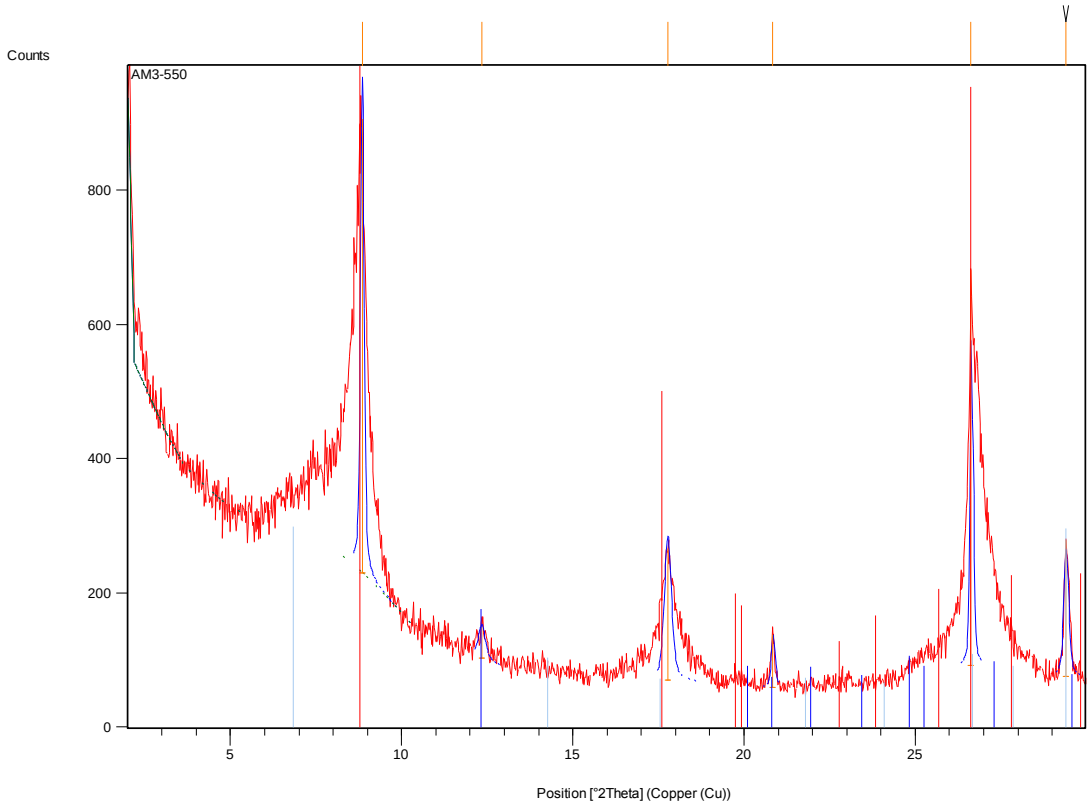
Slika 35. Rendgenogram MIR 14 uzorka – preparat sušen na 400℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	20	Illit	0.088	0.573	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

5.1.5.RENDGENSKA DIFRAKCIJA PREPARATA SUŠENIH NA 550 STUPNJEVA

MIR 1 – 2,07-2,10

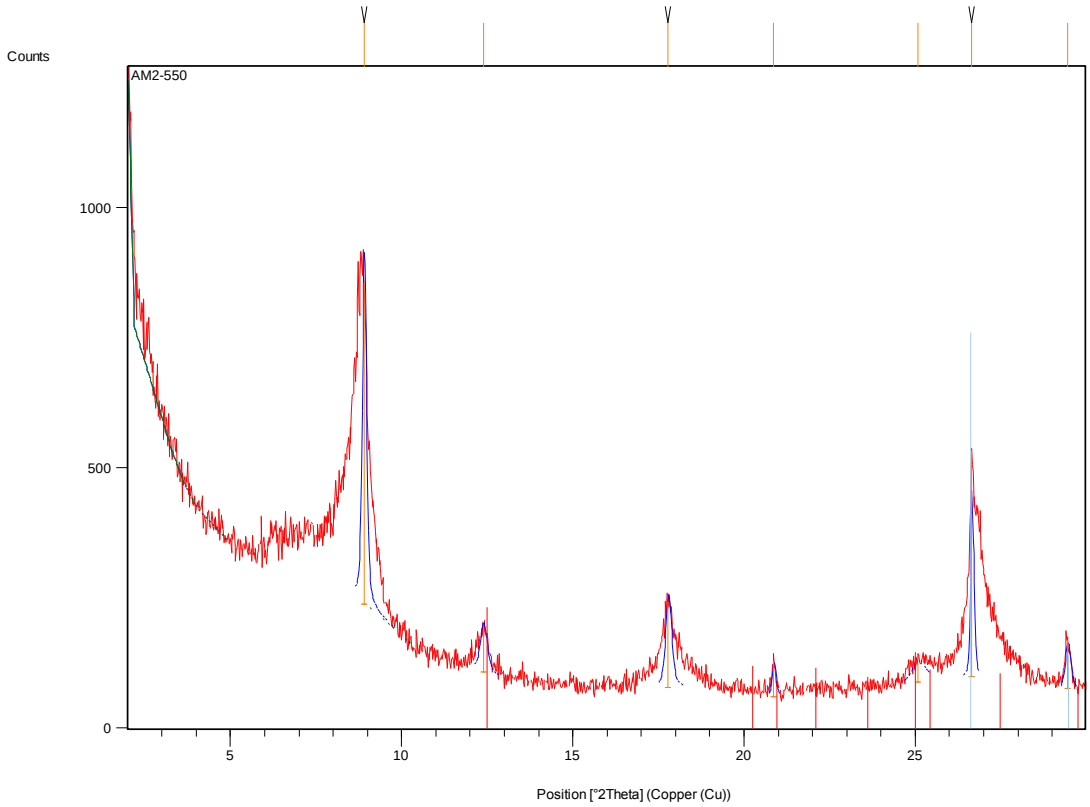


Slika 36. Rendgenogram MIR 1 uzorka – preparat sušen na 550℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	19	Illit	-0.054	0.873	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	11	Kaolinit	-0.044	0.074	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 8 – 30,77-30,80

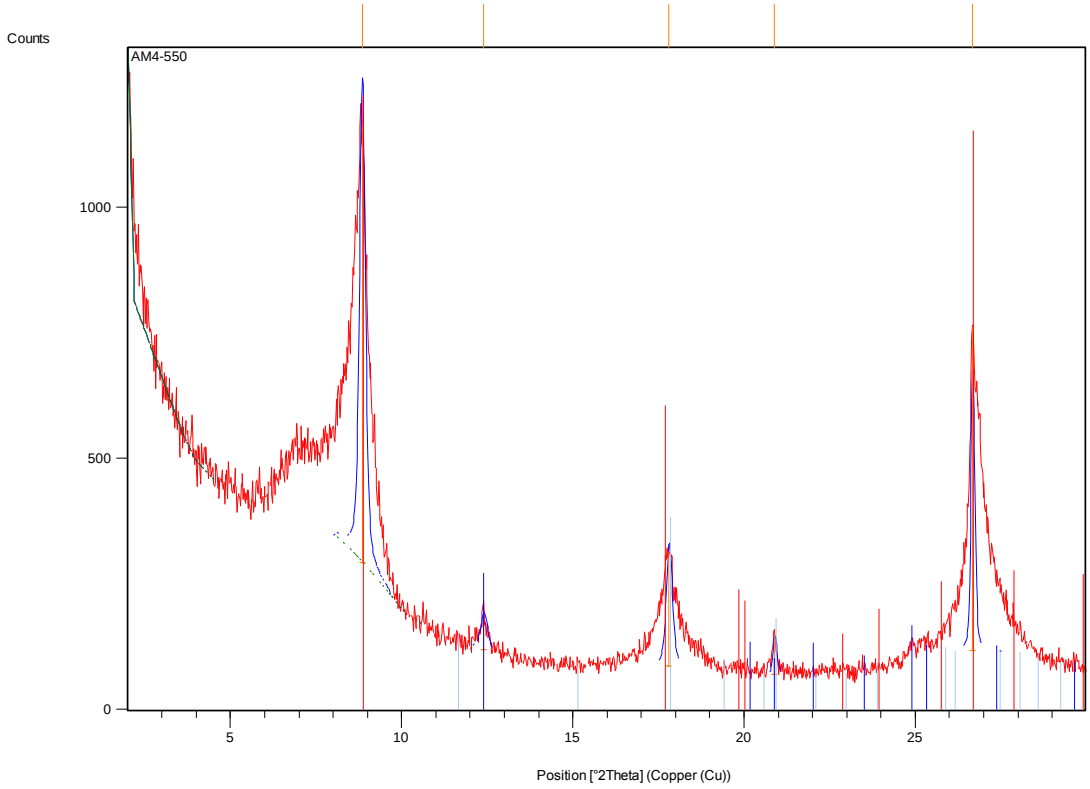


Slika 37. Rendgenogram MIR 8 uzorka – preparat sušen na 550℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-075-0938	12	Kaolinit	0.120	0.100	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 10 – 31,27-33,20

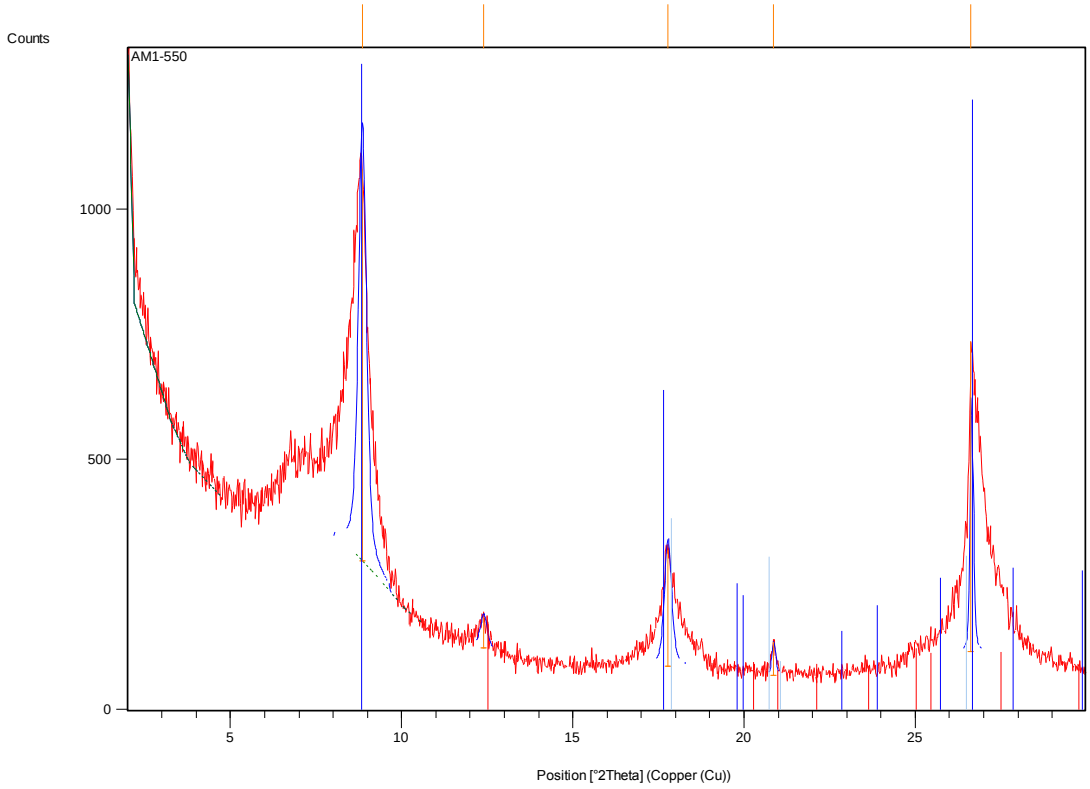


Slika 38. Rendgenogram MIR 10 uzorka – preparat sušen na 550℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	26	Illit	0.036	0.786	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski
01-075-0938	12	Kaolinit	0.032	0.117	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski

MIR 12 – 33,17-33,20

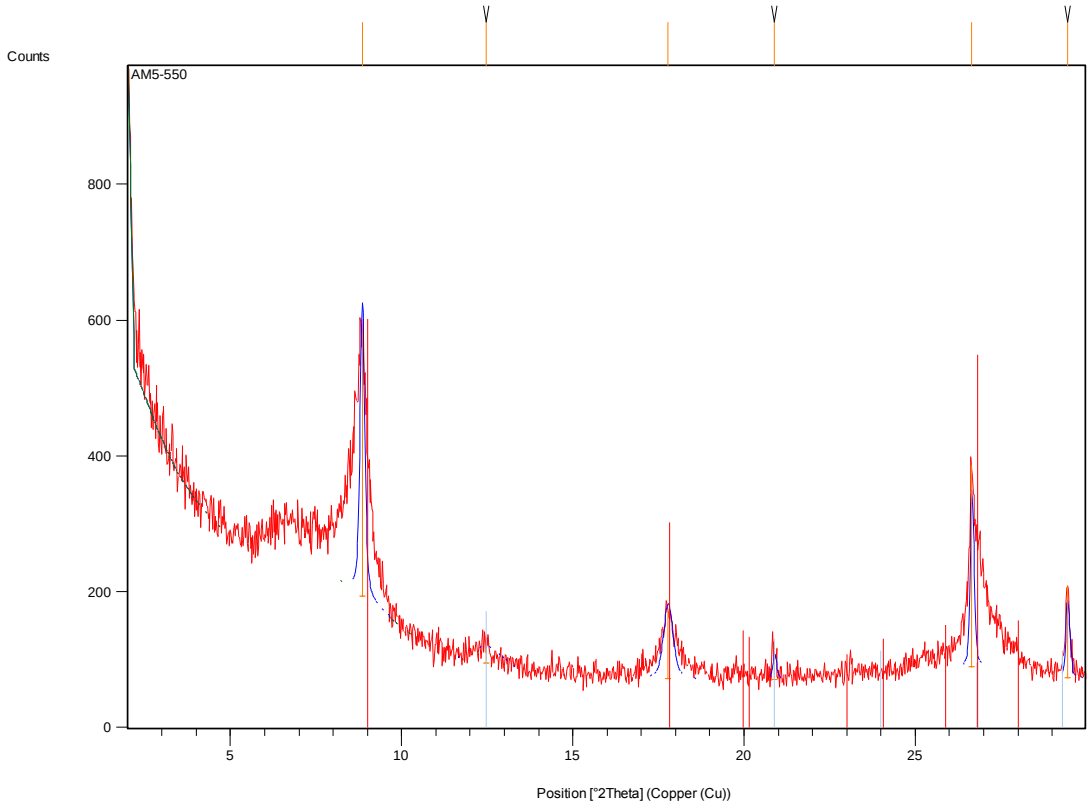


Slika 39. Rendgenogram MIR 12 uzorka – preparat sušen na 550℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
01-075-0938	3	Kaolinit	0.143	0.043	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Monoklinski
00-026-0911	29	Illit	0.000	0.834	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

MIR 14 -34,37-34,00



Slika 40. Rendgenogram MIR 14 uzorka – preparat sušen na 550℃

Rezultati rendgenograma:

Kod minerala	Rezultat	Ime minerala	Pomak [°2Th.]	Faktor veličine	Formula minerala	Kristalni sustav
00-026-0911	16	Illit	0.164	0.472	$K(H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	Monoklinski

5.2. REZULTATI GEOKEMIJSKE ANALIZE SEDIMENTNE JEZGRE

Podaci geokemijskih analiza ustupljeni su mi nakon učinjenih ispitivanja na Agronomskom fakultetu na Zavodu za melioraciju. Geokemijska istraživanja provode se u različite namjene i u različitim medijima u svrhu definiranja stanja tla, voda, sedimenata i općenito cjelokupnog ekosustava. Cilj geokemijskih istraživanja je analiza glavnih i sporednih elemenata u različitim uzorkovanim medijima.

Koncentracije glavnih (Tablica 7) i sporednih (Tablica 8) elemenata unutar pojedinih dubina bušotine sedimentne jezgre deltne ravnice prikazana je u donjim tablicama.

Kao što je vidljivo iz tablice udio aluminija (Al) najveći je u najplićim dijelovima u rasponu od 2,07-2,10 m, a najmanji u najdubljem dijelu bušotine (34,37-34,40 m). Količina kalcija (Ca) dosta varira na različitim dubinama, a najznačajnija koncentracija zabilježena je na dubini od 32,97-33,00 m. Najviše željeza (Fe) ima pri dubini od 33,17-33,20 m u koncentraciji od 36,5 g/kg, a najmanje u dubini od 34,37-34,40 gdje koncentracija iznosi 24,8 g/kg. Koncentracije kalija (K) kreću se od 2,02 g/kg do 10,8 g/kg s maksimumom na dubini od 2,07 – 2,10 m i minimumom na dubini od 34,37 – 34,40 m. Maksimalna koncentracija magnezija (Mg) u iznosu od 27,4 g/kg izmjerena je na dubini od 32,97 – 33,0 m, dok je minimalna vrijednost, u iznosu od 6,84 g/kg zabilježena na dubini od 34,37 – 34,40 m. Koncentracije sumpora (S) kreću se u rasponu od 0,25 g/kg do 23,4 g/kg s najvišom koncentracijom na dubini od 31,07 – 31,10 m i najnižom na dubini od 34,37 – 34,40 m. Maksimalna koncentracija natrija (Na) u iznosu od 11,8 g/kg izmjerena je na dubini od 31,07 – 31,10 m, dok je minimalna koncentracija u iznosu od 3,78 g/kg zabilježena na dubini od 34,37 – 34,40 m (Tablica 7).

Tablica 7. – Koncentracija glavnih elemenata u g/kg

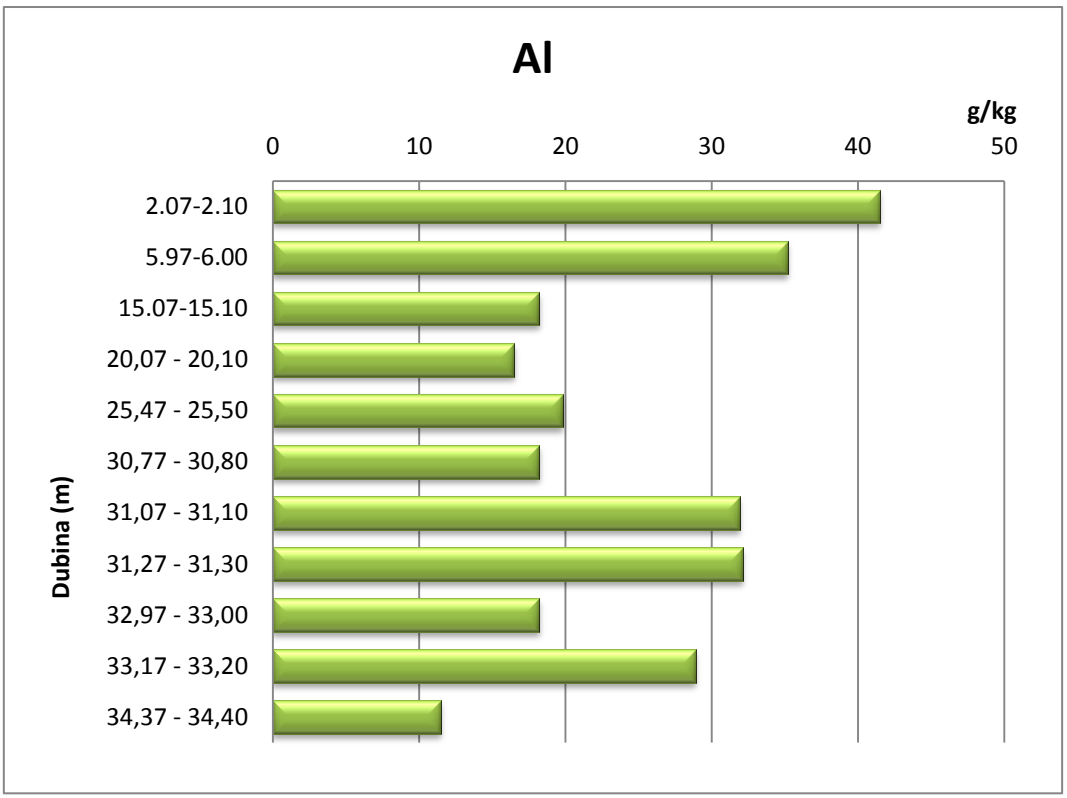
OZNAKA UZORKA	DUBINA m	Al g/kg	Ca g/kg	Fe g/kg	K g/kg	Mg g/kg	S g/kg	Na g/kg
MIR 1	2,07-2,10	41,5	85,6	33,7	10,8	10,8	1,27	4,11
MIR 2	5,97-6,00	35,2	64,7	30,9	8,91	9,87	17,2	7,26
MIR 5	15,07-15,10	18,2	60,3	28,7	4,12	8,59	15,5	6,83
MIR 6	20,07-20,10	16,5	75,1	25,7	3,93	9,72	6,56	6,97
MIR 7	25,47-25,50	19,8	73,9	29,7	4,86	13,8	7,12	6,58
MIR 8	30,77-30,80	18,2	93,6	25,5	4,45	19,4	18,0	7,42
MIR 9	31,07-31,10	31,9	21,7	32,4	6,76	12,9	23,4	11,8
MIR 10	31,27-31,30	32,1	4,30	30,3	6,49	11,2	12,6	11,0
MIR 11	32,97-33,00	18,2	96,6	23,1	4,32	27,4	5,97	6,26
MIR 12	33,17-33,20	28,9	13,4	36,5	5,38	9,54	8,78	6,71
MIR 14	34,37-34,40	11,5	113	24,8	2,02	6,84	0,25	3,78

Tablica 8.-Koncentracija sporednih elemenata u mg/kg

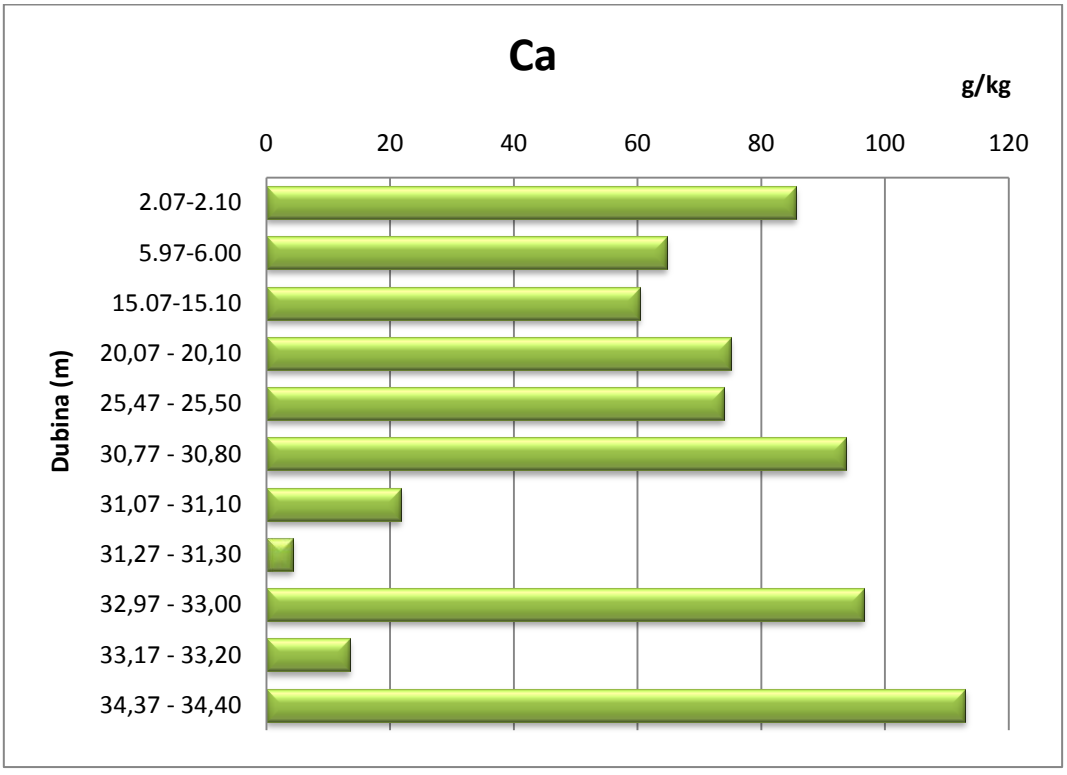
OZNAKA UZORKA	DUBINA (m)	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	P mg/kg	Ba mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Mo mg/kg	La mg/kg	Li mg/kg	Sr mg/kg	Hg mg/kg
MIR 1	2,07-2,10	<0,20	10,3	74,1	25,3	66,8	11,0	71,7	349	291	54,0	262	78,5	1,06	13,6	57,9	169	0,076
MIR 2	5,97-6,00	<0,20	10,5	68,1	22,2	60,3	9,61	65,5	265	251	46,0	234	81,3	8,63	11,4	53,1	135	0,038
MIR 5	15,07-15,10	<0,20	9,97	41,0	20,4	50,5	11,9	55,4	371	330	23,3	73,9	44,1	1,50	8,75	32,9	116	0,053
MIR 6	20,07-20,10	<0,20	8,86	37,8	18,3	45,5	10	53,6	469	365	21,3	64,8	42,2	0,78	9,50	33,5	194	0,040
MIR 7	25,47-25,50	<0,20	10,0	42,3	18,5	51,5	11,9	58,3	528	337	23,4	80,1	45,1	1,26	8,57	37,9	158	0,047
MIR 8	30,77-30,80	0,22	8,27	34,9	18,8	42,1	8,63	52,3	304	226	61,0	70,7	44,3	8,75	8,77	39,4	227	0,028
MIR 9	31,07-31,10	0,21	10,3	66,1	33,9	74,9	11,3	75,0	189	283	78,4	94,4	82,6	17,1	7,67	52,0	81,8	0,056
MIR 10	31,27-31,30	0,48	13,6	72,2	37,0	95,2	12,4	90,9	186	287	103	69,9	68,4	5,75	11,1	53,2	40	0,070
MIR 11	32,97-33,00	0,24	7,30	32,8	12,8	34,5	9,30	45,1	289	240	35,7	118	37,4	1,85	9,47	40,5	202	0,021
MIR 12	33,17-33,20	0,34	19,1	66,9	35,2	103	12,3	88,8	1968	463	104	61,1	61,5	3,57	9,86	40,3	41,0	0,088
MIR 14	34,37-34,40	<0,20	10,9	29,6	18,9	39,6	9,88	37,8	1121	311	80,8	85,4	33,9	1,98	10,0	22,8	161	0,024

Iz tablice 8 vidljiva je promjena koncentracije sporednih elemenata s promjenom dubine u jezgri. Bitniji elementi iz ove skupine su Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn kao najznačajniji onečišćivači ekosustava. Kadmij (Cd) (Sl. 48) se uglavnom nalazi u koncentracijama manjim od 0,20 mg/kg, a najviše je zabilježen u rasponu dubine od 31,27-31,3 gdje iznosi 0,48 mg/kg. Udio kobalta (Co) (Sl. 49) ne variraju značajno, osim na dubini od 33,17-33,20 m, gdje njegova najveća koncentracija iznosi 19,1 mg/kg, a najmanja je izmjerena na dubini od 32,97-33,0 m od 7,30 mg/kg. Krom (Cr) i Nikal (Ni) (sl. 50 i Sl. 52) imaju slične koncentracije pa je tako najveći udio kroma od 74.1 mg/kg u najplićem dijelu na dubini od 2,07-2,10 cm, a najveći udio nikla od 103 mg/kg izmjeren je u dubljim dijelovima u rasponu od 33,17-33,20 m. Najmanja koncentracija i kroma i nikla zabilježena je u najdubljem dijelu od 34,37-34,40 m i iznosi 29,6 mg/kg (Cr), odnosno 39,6 mg/kg (Ni). Bakar (Cu) (Sl. 51) ima nešto manje koncentracije u odnosu na prijašnja dva elementa, tako njegova najveća koncentracija iznosi 37,0 mg/kg na dubini od 31,27-31,3 m, a najmanja 12,8 mg/kg na dubini od 32,97-33,0 m. Udio olova (Pb) (Sl. 53) promjenom dubine ne varira značajno, pa je tako najveća koncentracija od 12,4 mg/kg izmjerena na dubini od 33,17-33,20 m, a najmanja u iznosu od 8,63 mg/kg na dubini od 30,77-30,80 m. Koncentracija cinka (Zn) (Sl. 54) se kreće od 37,8 mg/kg na dubini od 34,37-34,40 m do 90,9 mg/kg na dubini od 31,27-31,3 m.

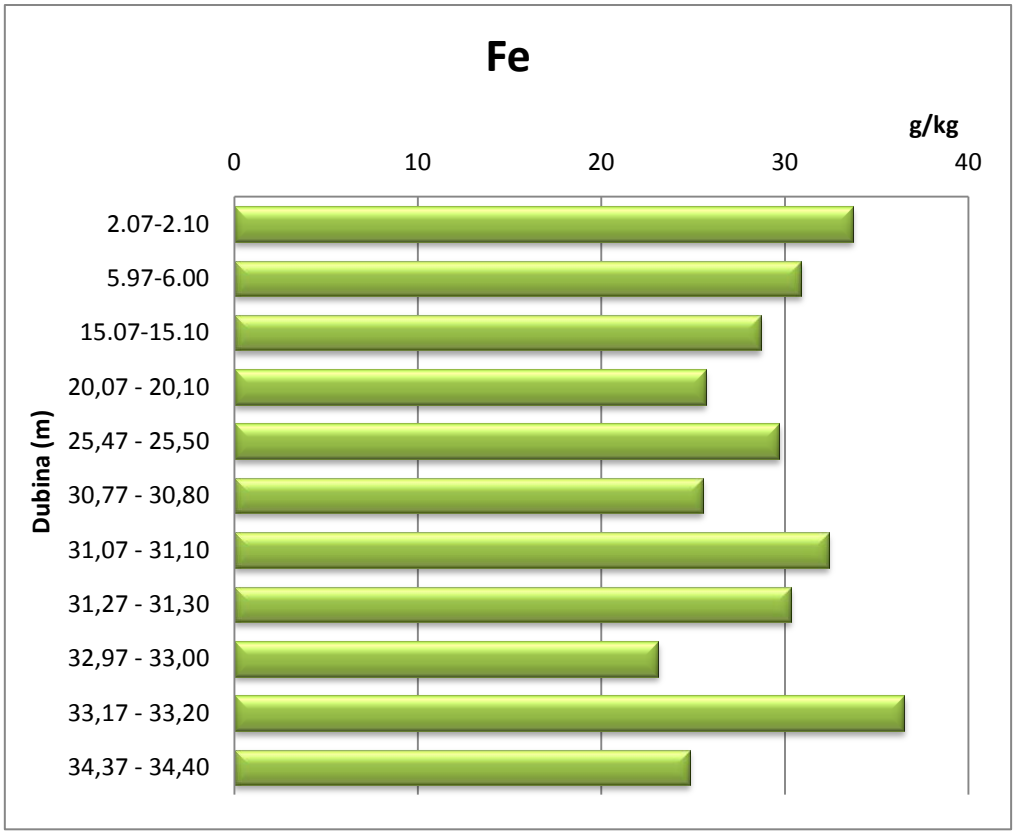
5.2.1.GRAFIČKI PRIKAZ KONCENTRACIJE ELEMENATA PROMJENOM DUBINE



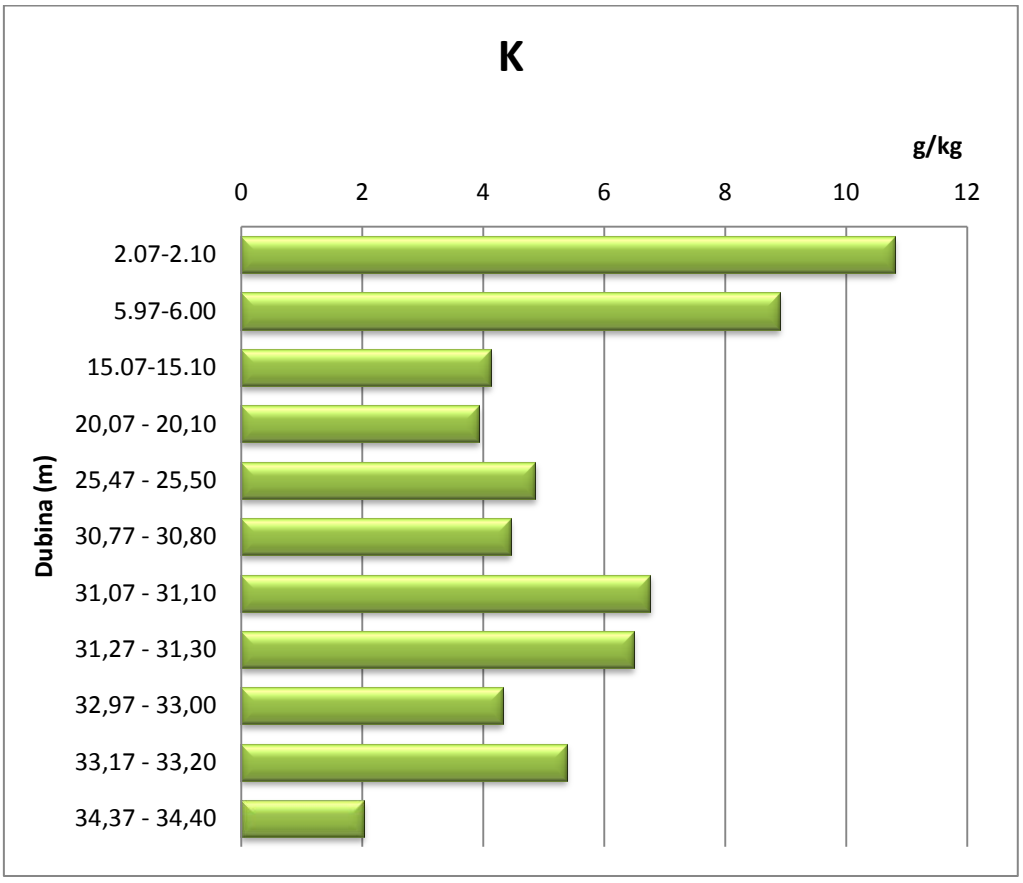
Slika 41. Koncentracija aluminija



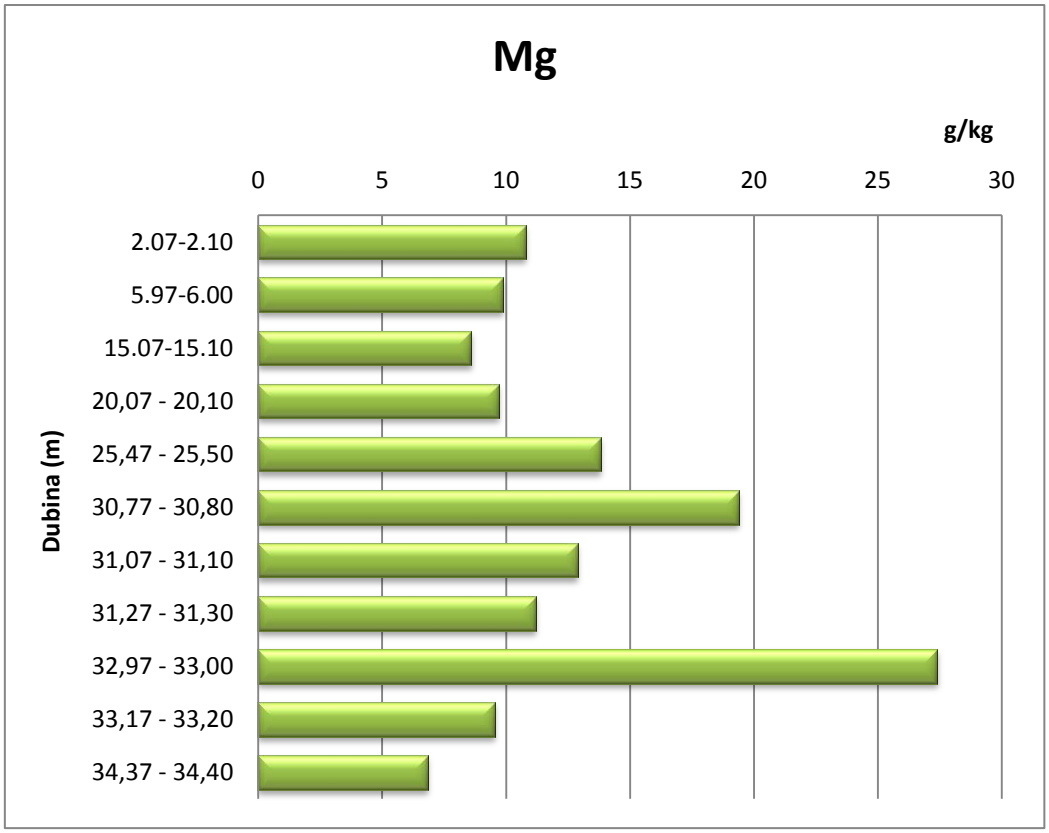
Slika 42. Koncentracija kalcija



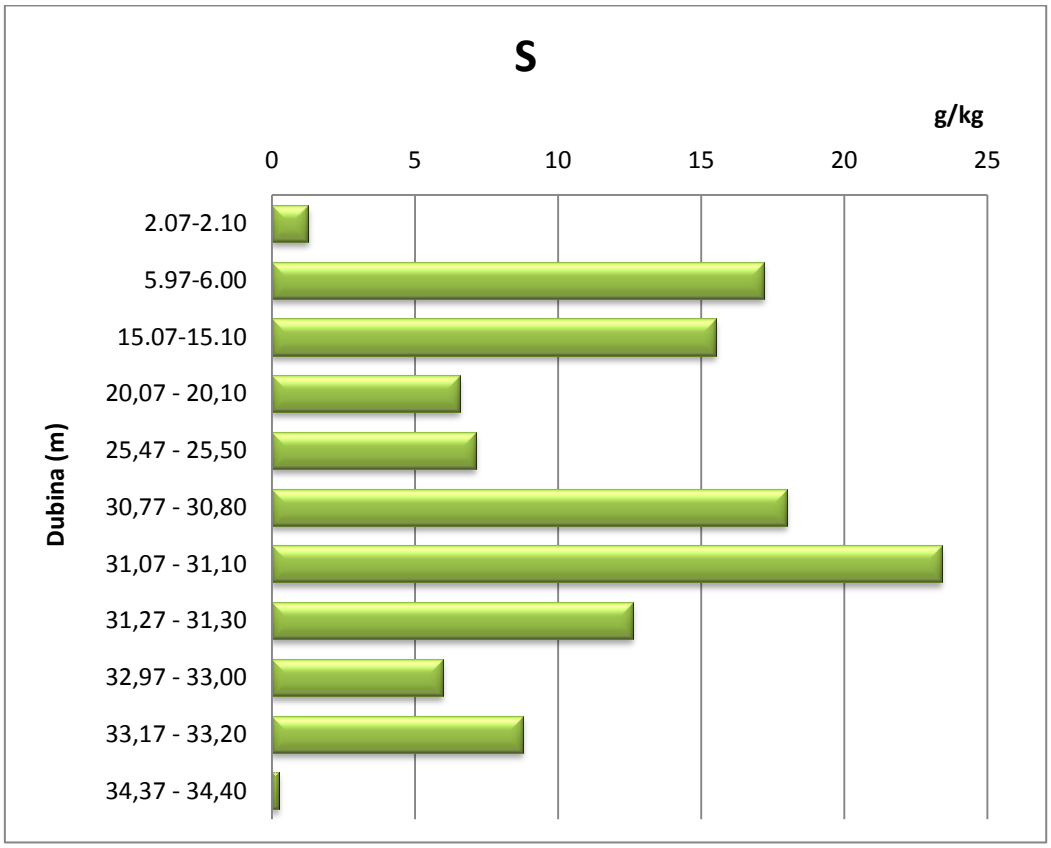
Slika 43. Koncentracija željeza



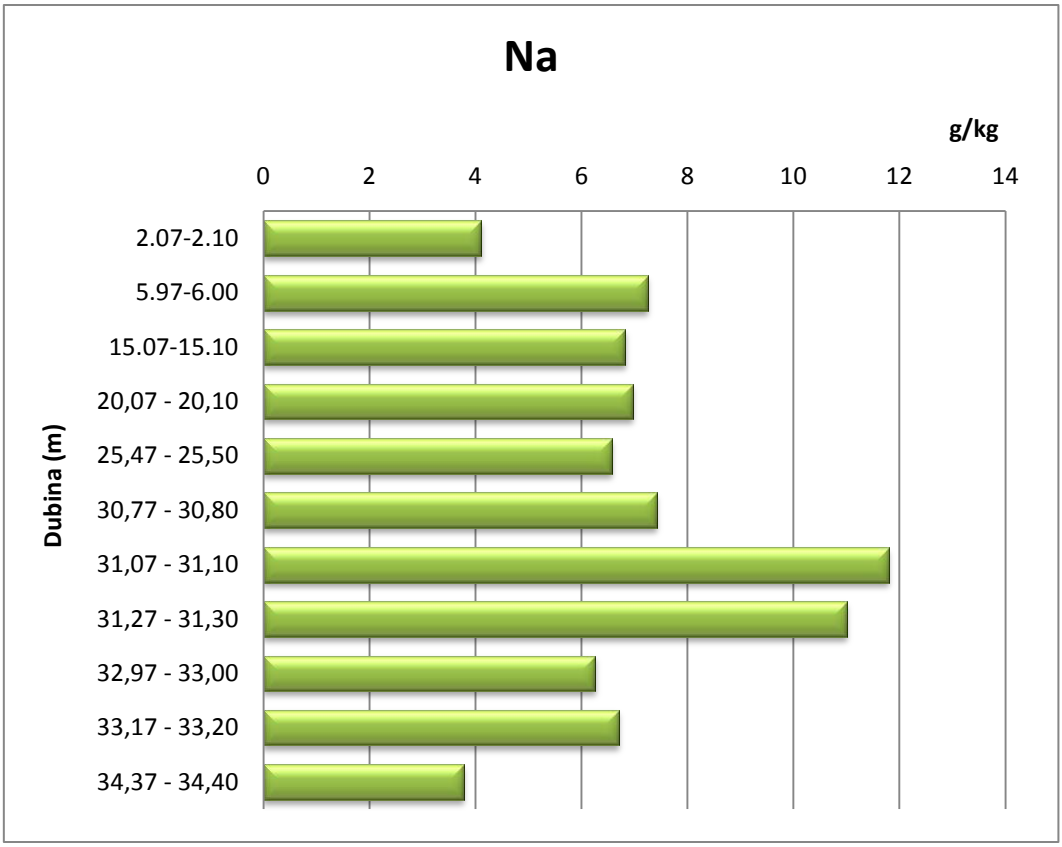
Slika 44. Koncentracija kalija



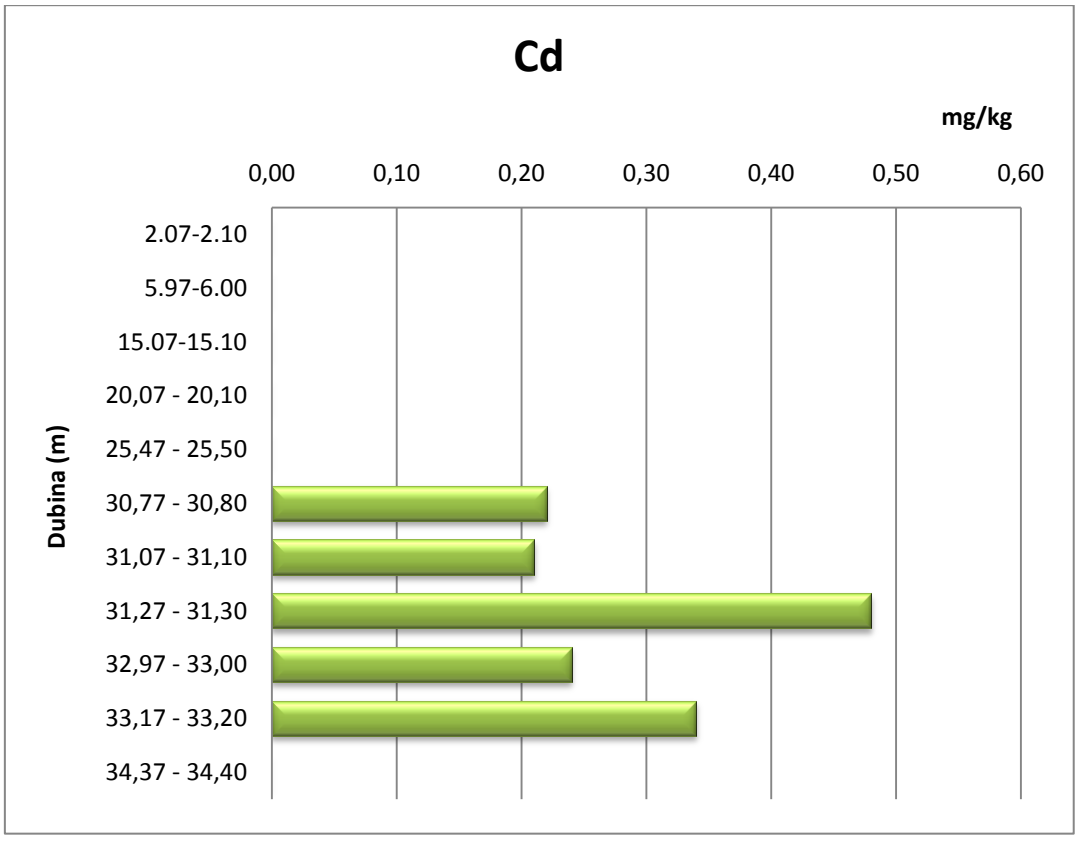
Slika 45. Koncentracija magnezija



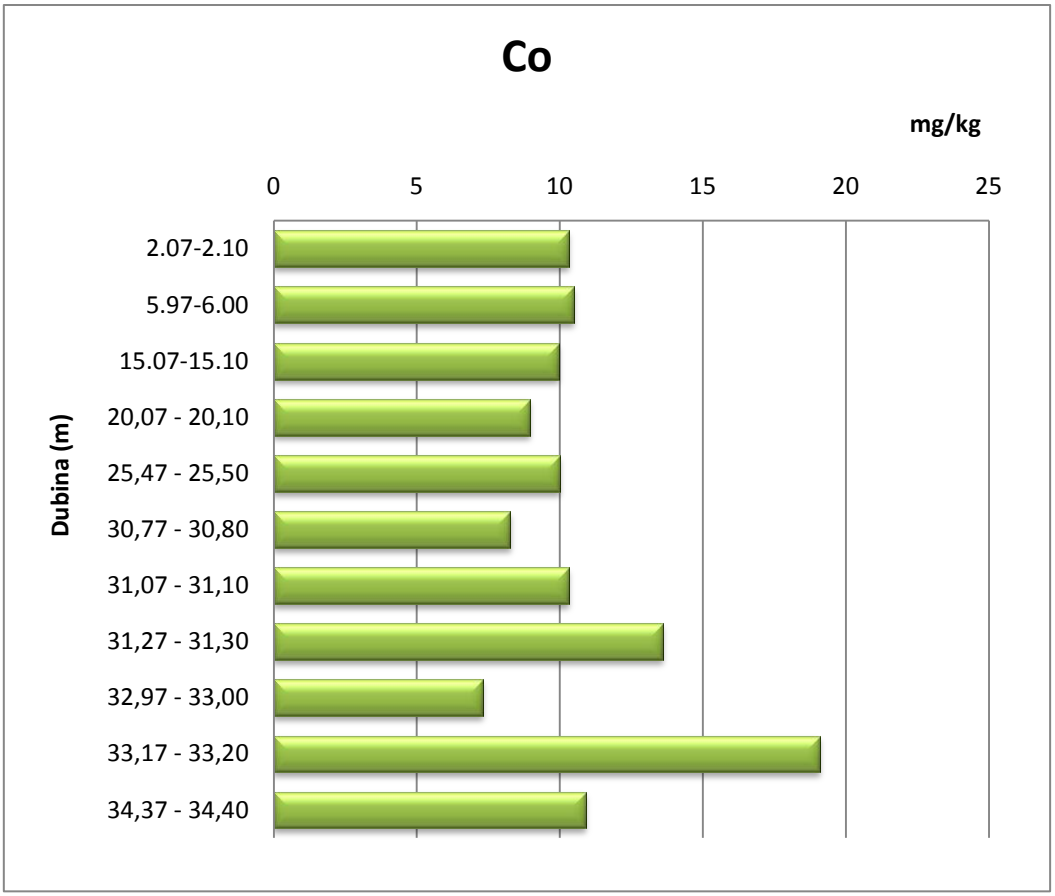
Slika 46. Koncentracija sumpora



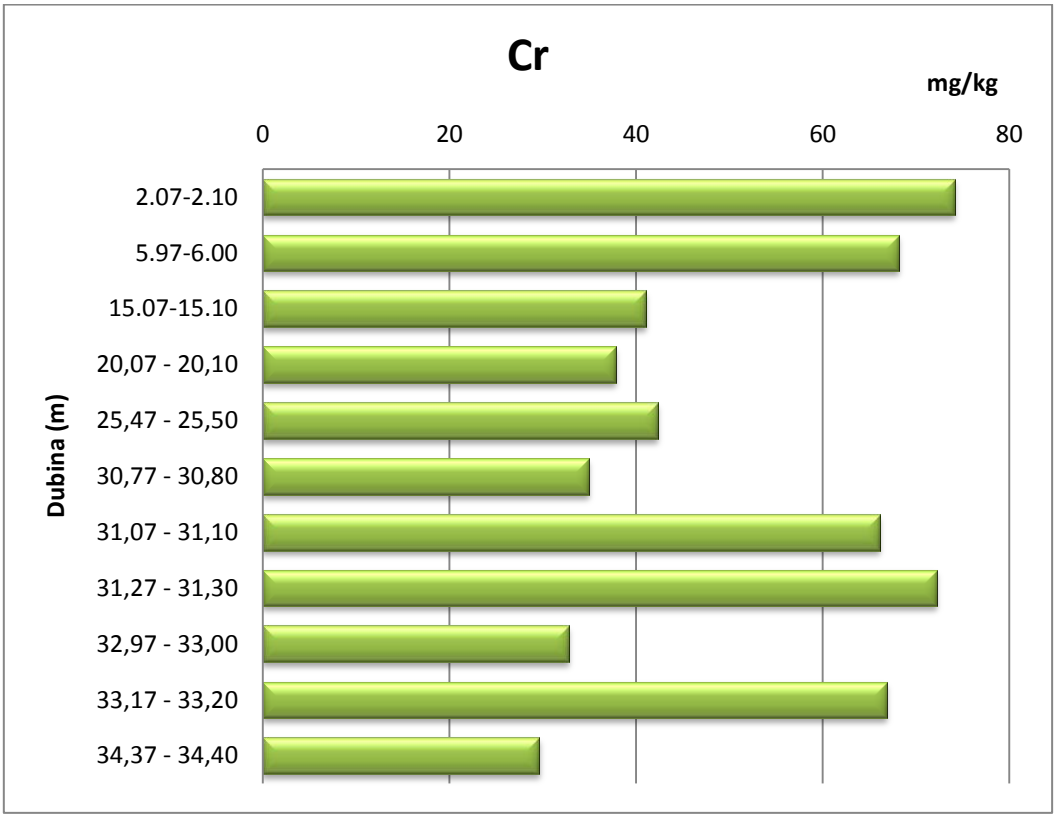
Slika 47. Koncentracija natrija



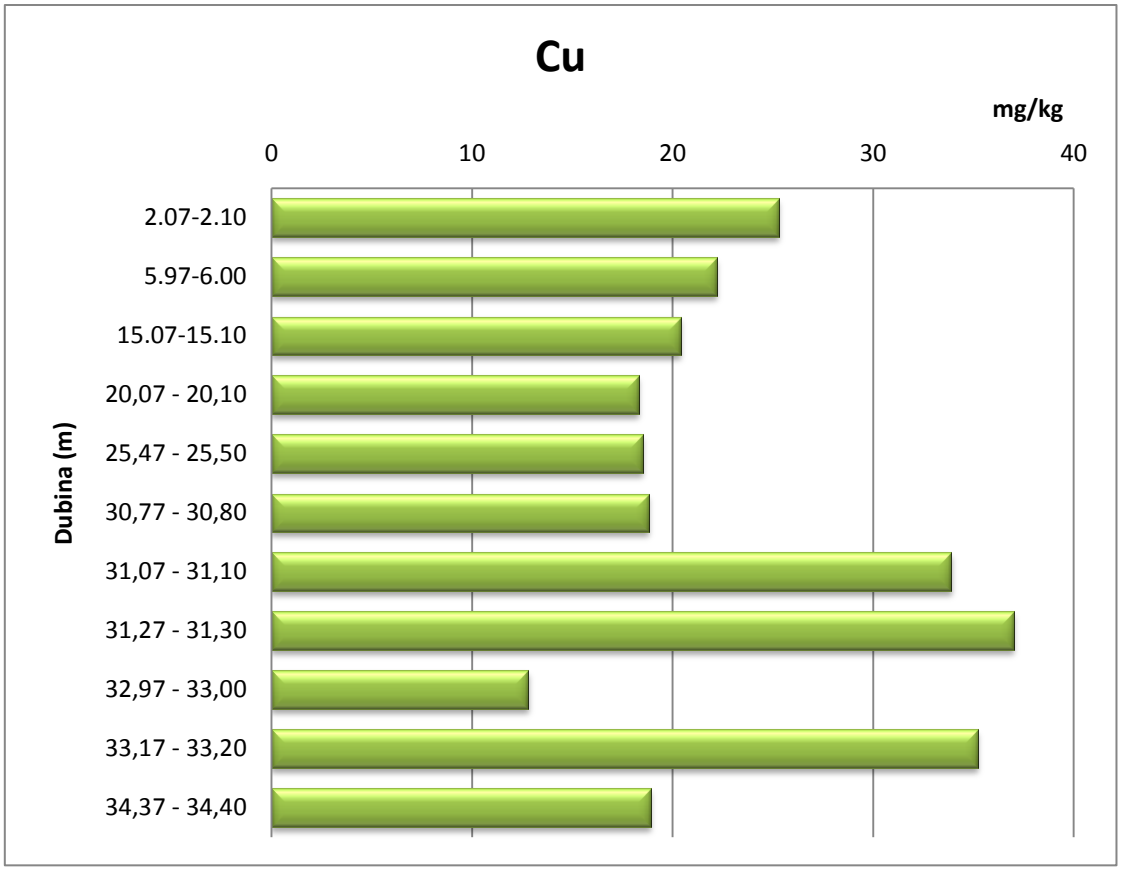
Slika 48. Koncentracija kadmija



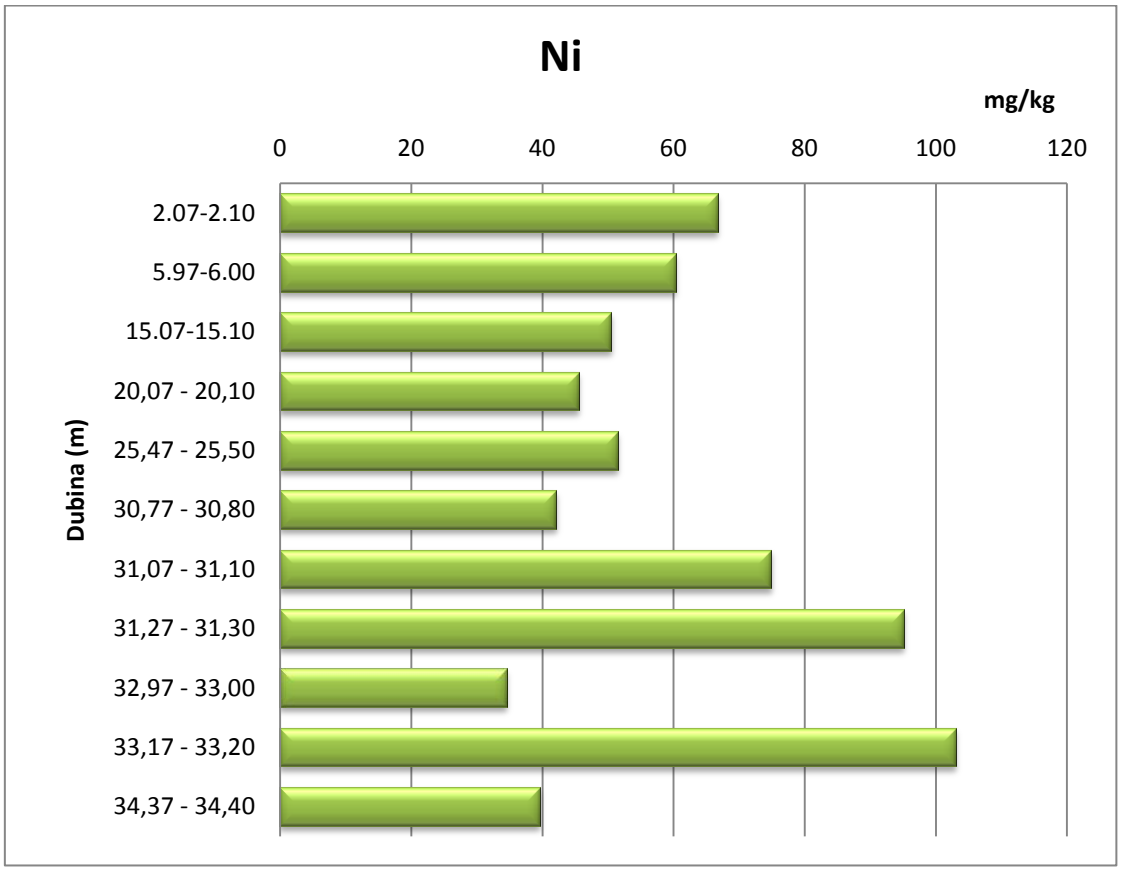
Slika 49. Koncentracija kobalta



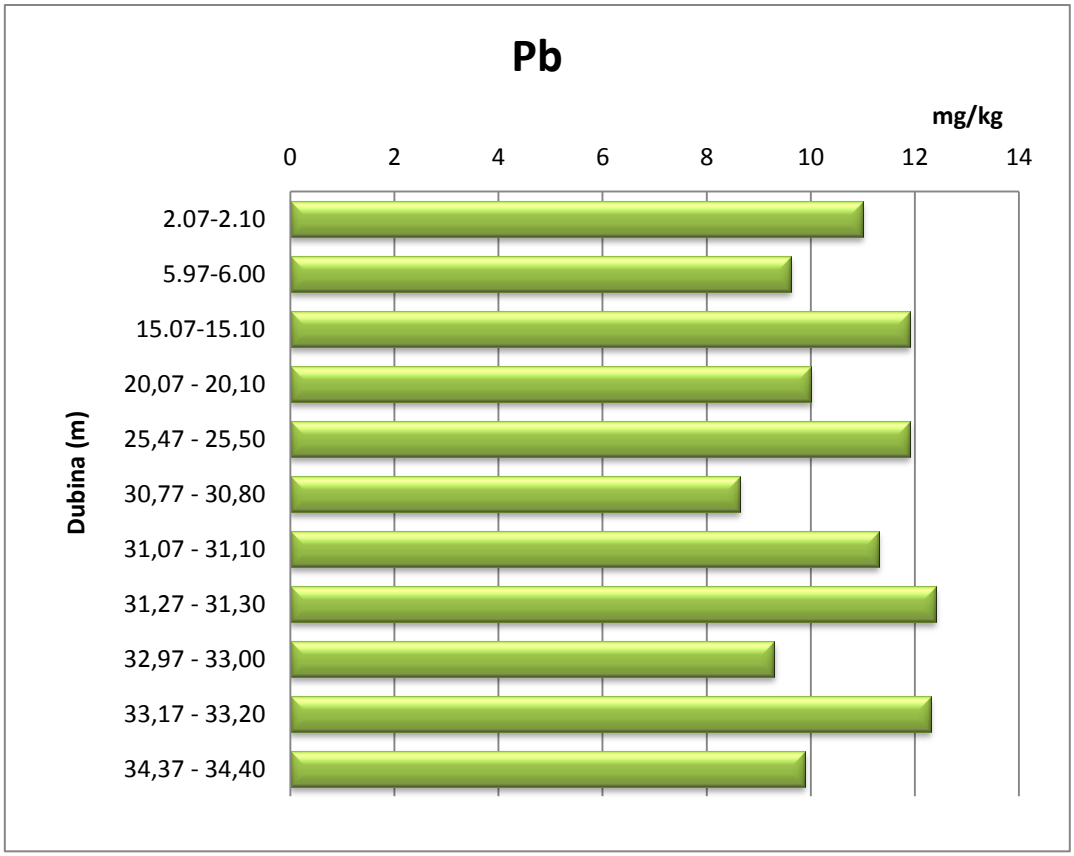
Slika 50. Koncentracija kroma



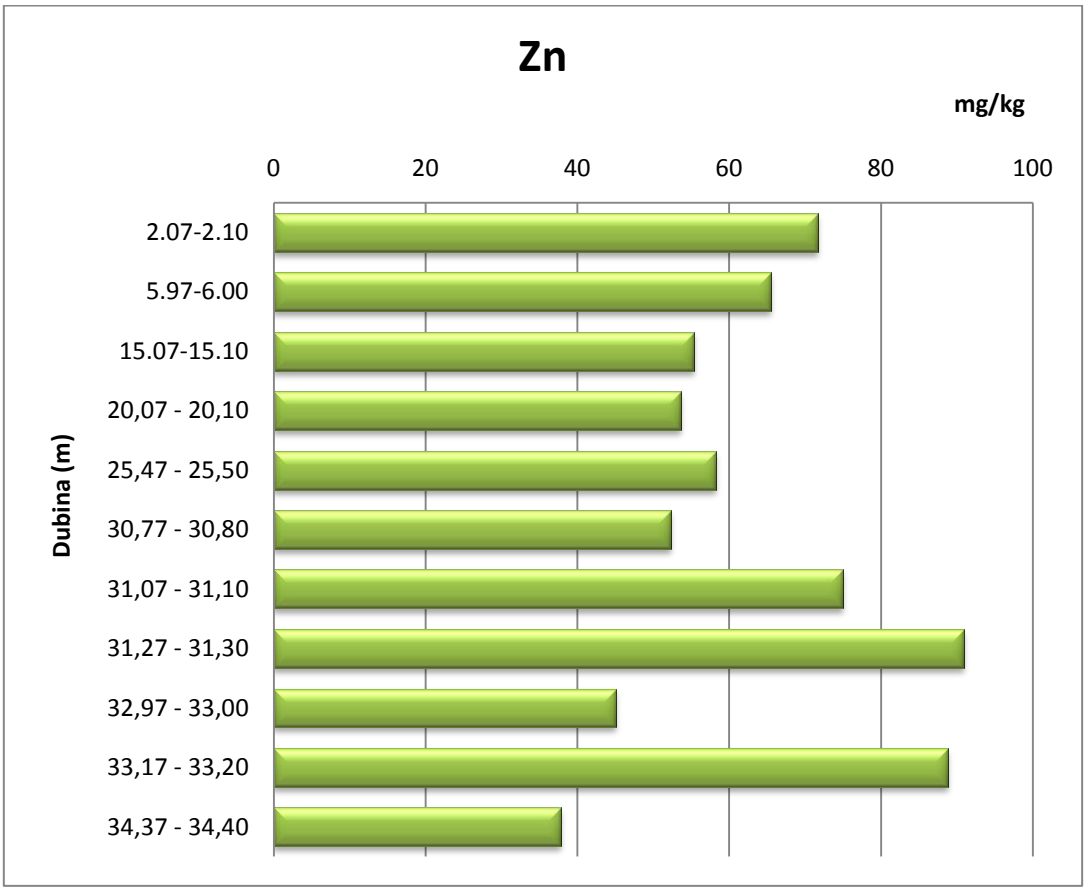
Slika 51. Koncentracija bakra



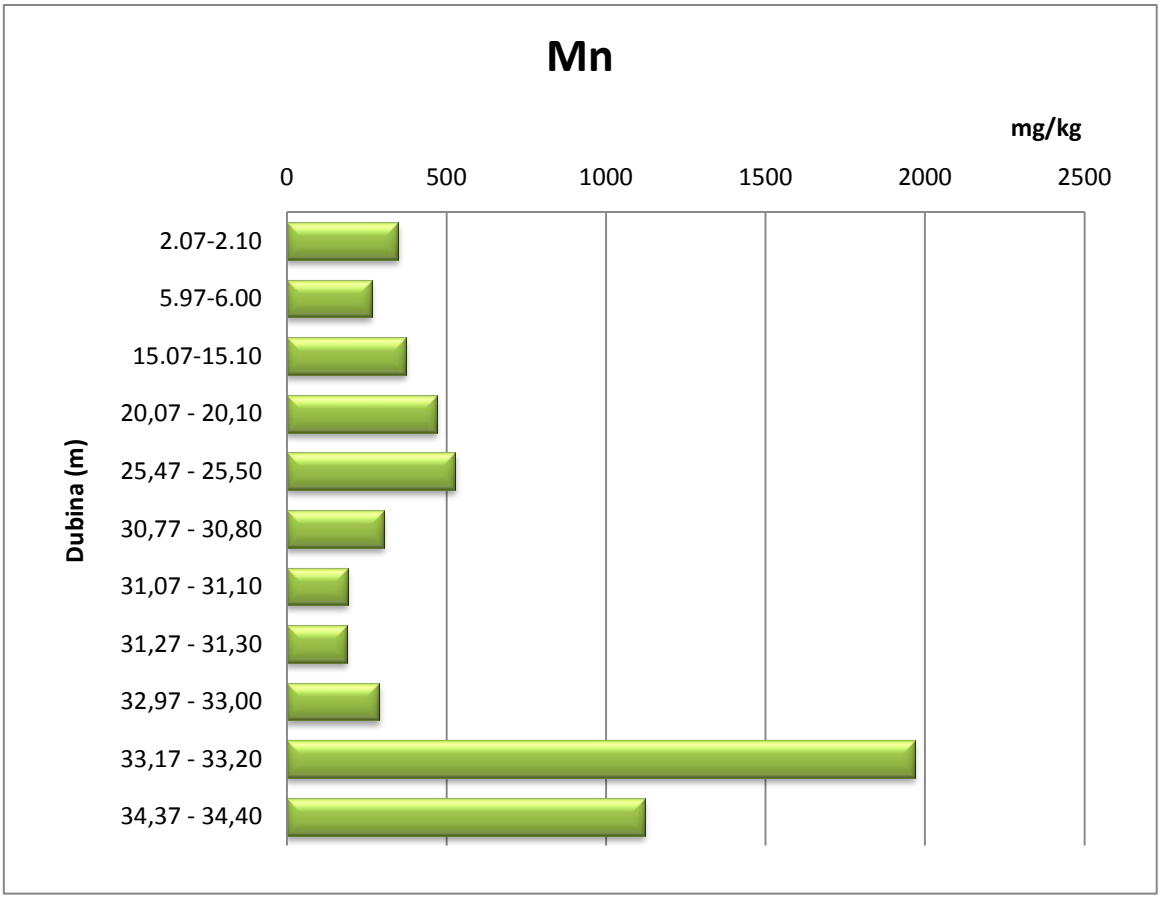
Slika 52. Koncentracija nikla



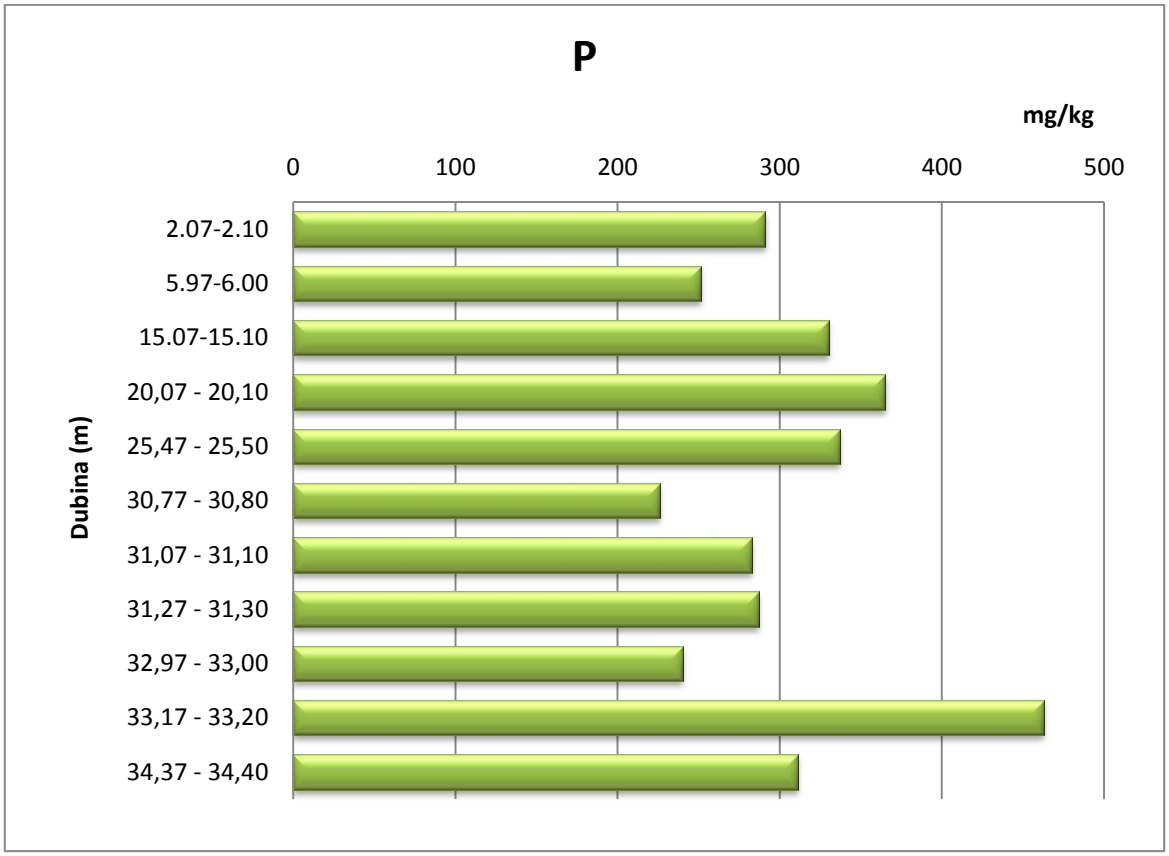
Slika 53. Koncentracija olova



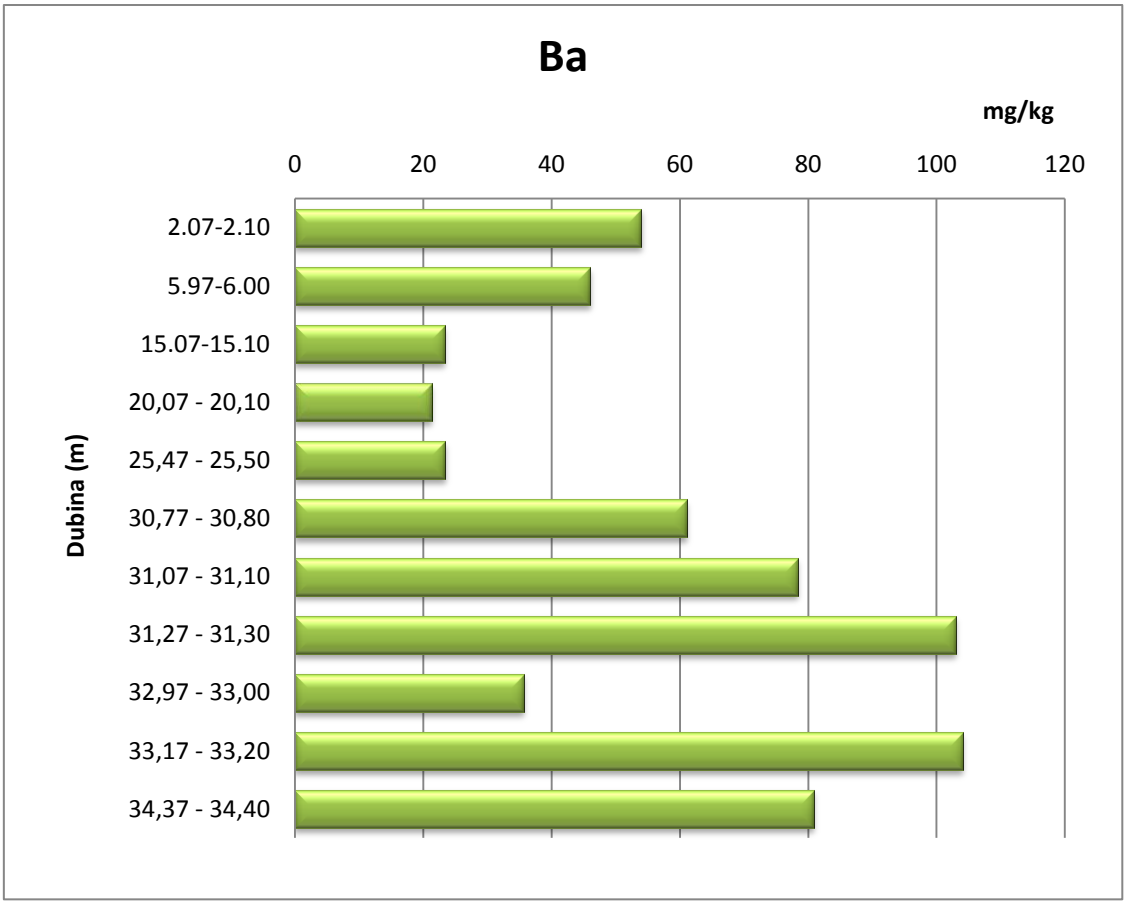
Slika 54. Koncentracija cinka



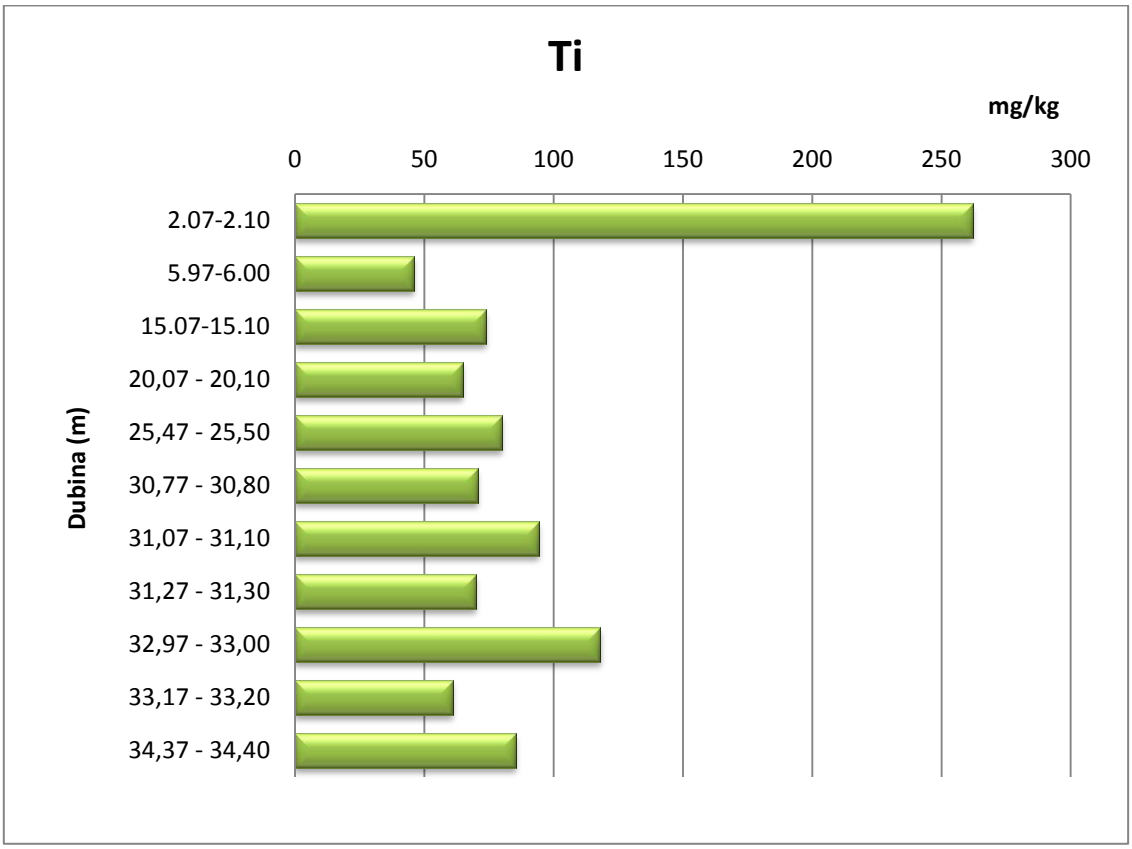
Slika 55. Koncentracija mangana



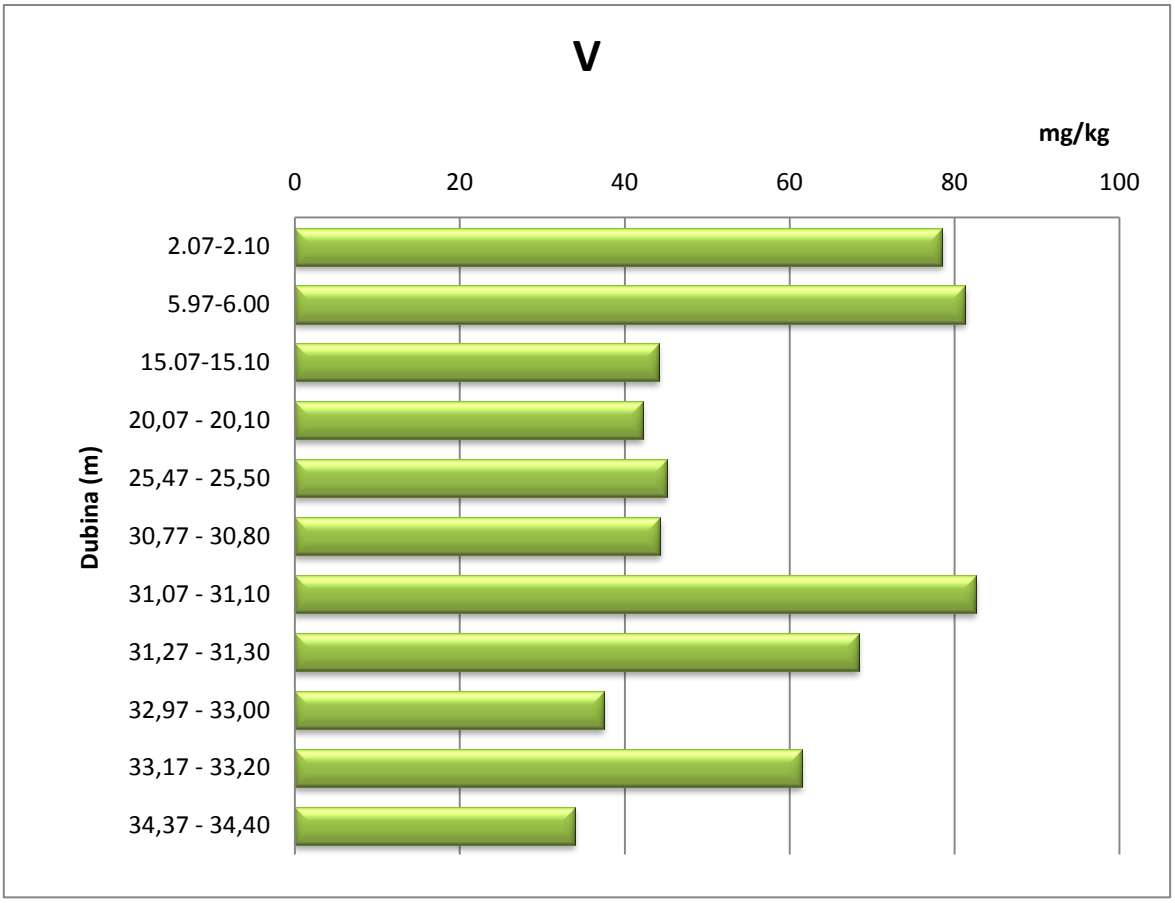
Slika 56. Koncentracija fosfora



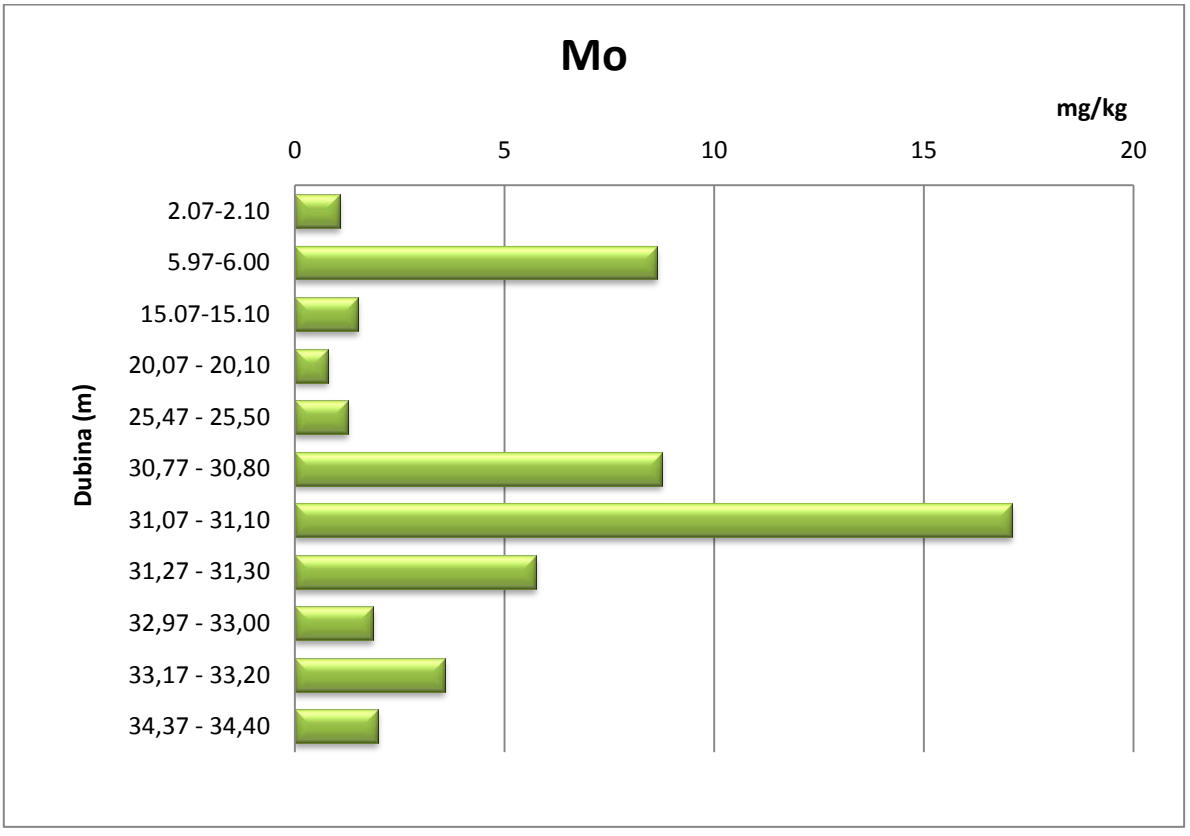
Slika 57. Koncentracija barija



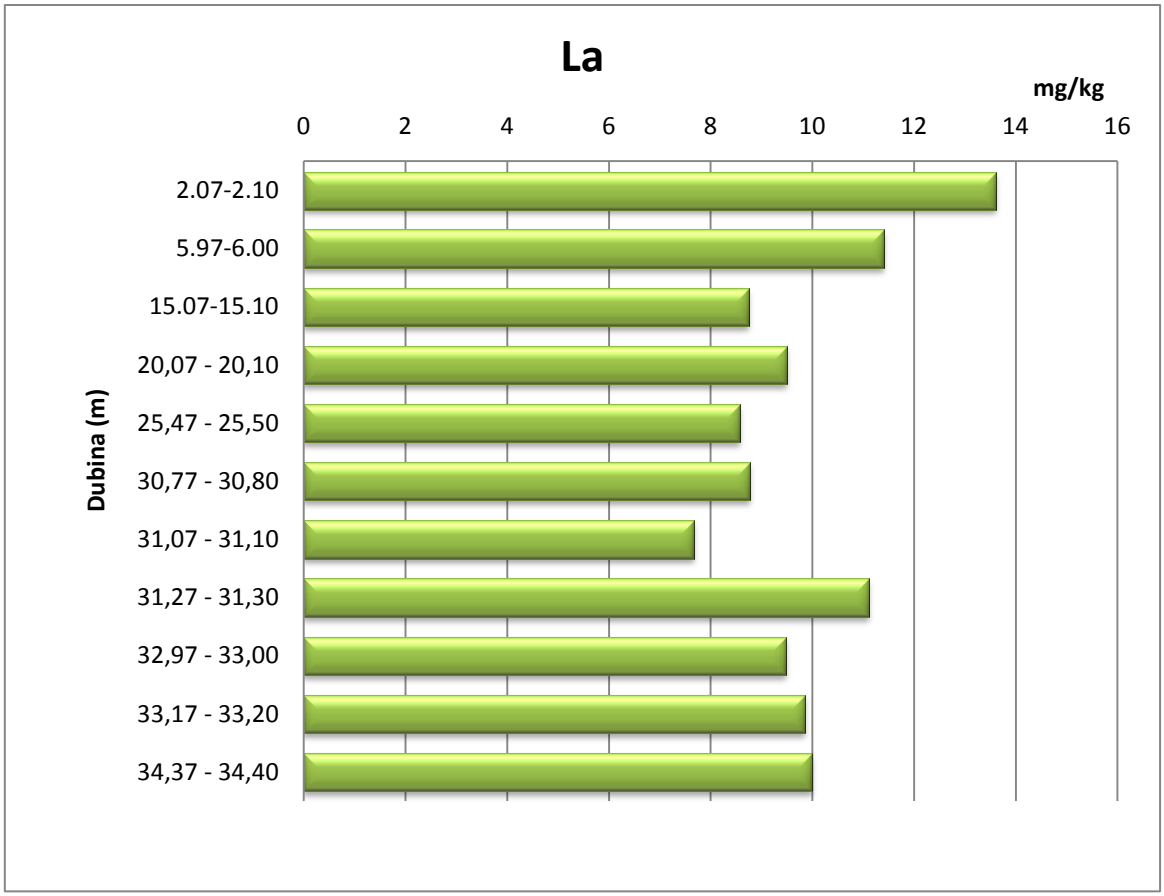
Slika 58. Koncentracija titana



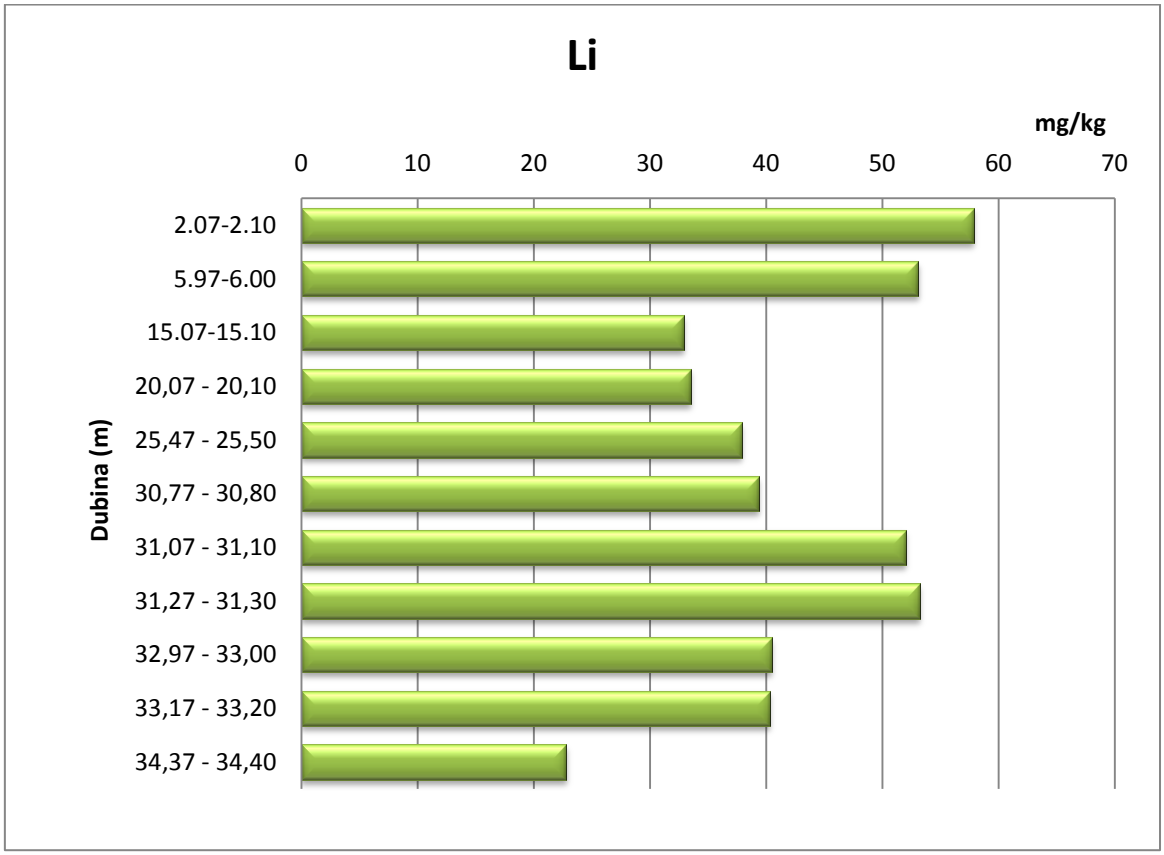
Slika 59. Koncentracija vanadija



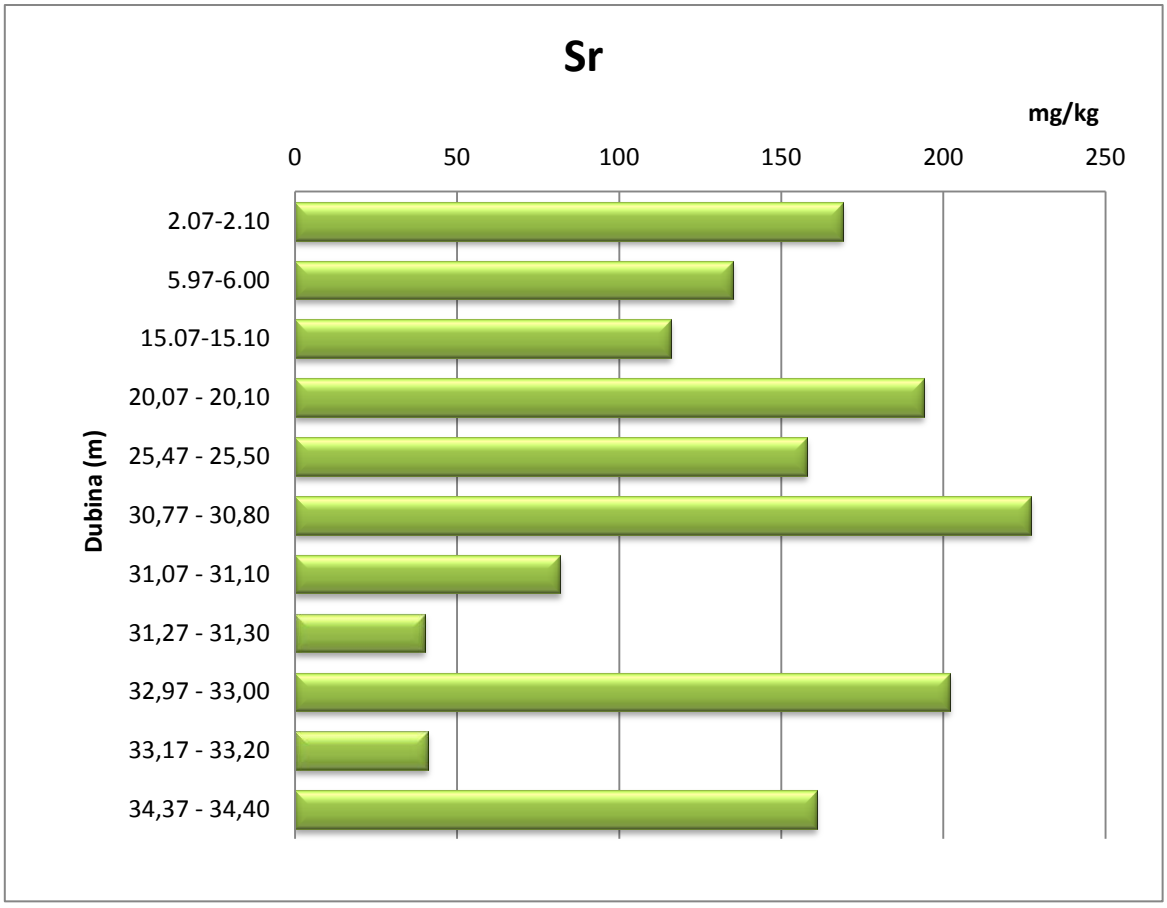
Slika 60. Koncentracija molibdena



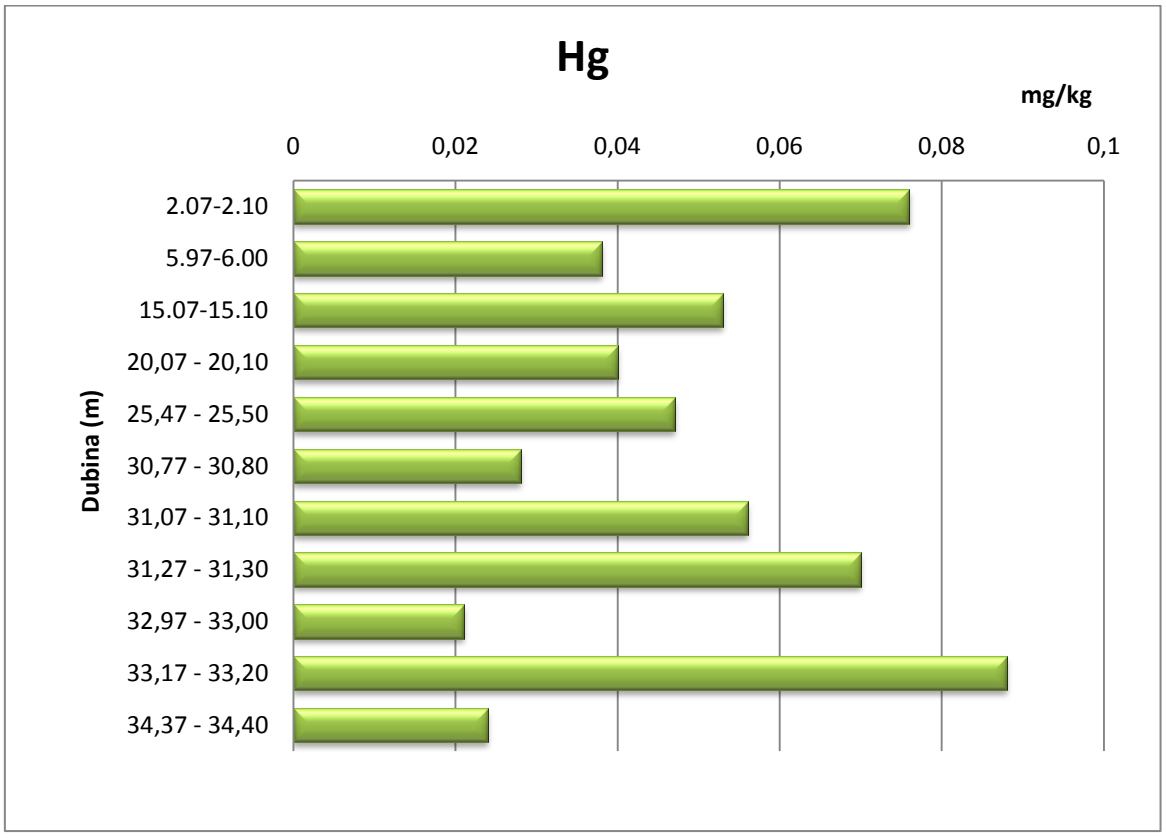
Slika 61. Koncentracija lantana



Slika 62. Koncentracija litija



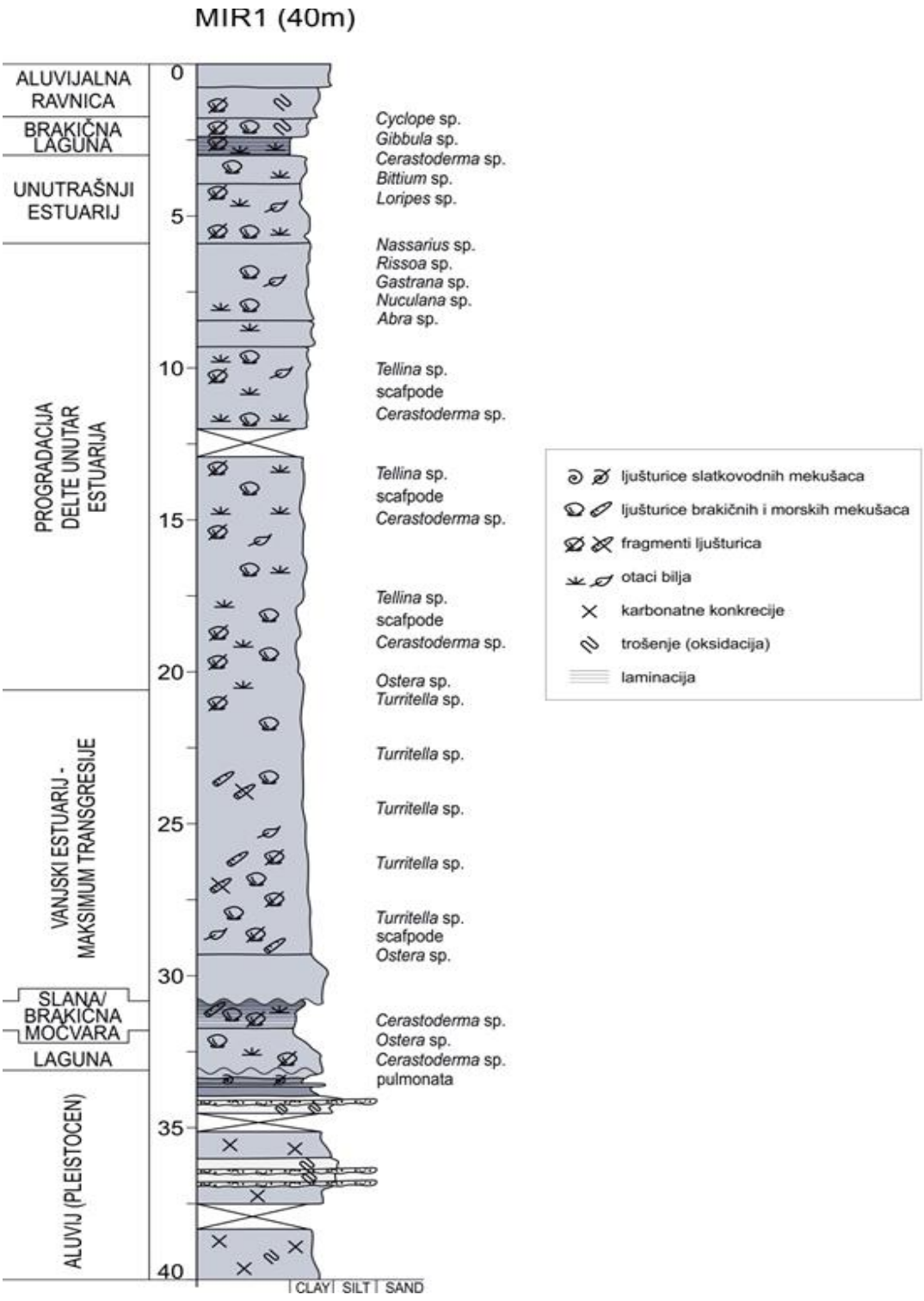
Slika 63. Koncentracija stroncija



Slika 64. Koncentracija žive

6.RASPRAVA

U ovom diplomskom radu cilj je bio odrediti geokemijske i mineraloške značajke sedimentne jezgre (Slika. 65) iz deltne ravnice rijeke Mirne. Iz slike 65 je vidljivo da se u deltnoj ravnici rijeke Mirne pojavljuju različiti taložni okoliš, pleistocenski aluvijalni okoliš u kojem su prisutne karbonatne konkrecije te je vidljiva oksidacija, lagunarni okoliš sa prelaskom u okoliš slanih/brakičnih močvara, okoliš vanjskog estuarija i progradacija delte unutar estuarija gdje pronalazimo ostatke bilja, fragmente ljušturica i ljušturice brakičnih i morskih mekušaca, nadalje slijedi okoliš unutrašnjeg estuarija, brakična laguna i aluvijalna ravnica na samoj površini.



Slika 65. Stratigrafski stup i interpretacija okoliša iz jezgre (FELJA, 2017)

Mineralni sastav određen rendgenskom difrakcijom pokazuje dominaciju kvarca i kalcita u neorijentiranim preparatima te minerala glina u orijentiranim preparatima, preparatima analiziranim nakon bubrenja i nakon sušenja pri 400 i 550 stupnjeva. U manjoj mjeri prisutni su dolomit, muskovit i albit. Dominantne mineralne faze u glinovitoj frakciji su kaolinit i illit.

Minerali glina nastaju iz drugih silikata hidrotermalnim procesima ili procesima trošenja. Erozija i trošenje stijena su procesi koji im omogućuju da budu transportirani.

Autigeni minerali mogu nastati direktnim taloženjem iz vodenog stupca (hidrogeni) ili djelovanjem organizama (biogeni), unutar vodene mase i na dnu jezera. Tipični autigeni minerali su kvarc, nastao djelovanjem dijatomeja, koje izlučuju biogeni silicijev oksid, te karbonati, koji se talože iz vode koja je saturirana s kalcijevim karbonatom otapanjem vapnenaca u slivu. U krškim područjima, karbonati su najvažnije komponente sedimenta i čine dominantnu frakciju. Glavi dio karbonatnih vrsta potječe od erozije stijena u slivu. Najčešći alogeni karbonatni minerali su kalcit i dolomit. Pojedini minerali glina imaju različiti nastanak, ovisno o vrsti i intezitetu trošenja, tako se smatra da je illit u ovom slučaju nastao kao rezultat fizičkog trošenja. Udio kaolinita u morskim sedimentima pouzdan je indikator odnosa između kemijskog i fizičkog trošenja (CHAMLEY, 1989).

U svim orijentiranim uzorcima, uzorcima nakon bubrenja i pečenja na 400 i 550 stupnjeva (MIR 1, MIR 8, MIR 10, MIR 12 i MIR 14) utvrđena je prisutnost ili kaolinita ili illita, a u većini su zastupljena i oba što nam ukazuje na fizičko trošenje sedimenta. Kao dominantan mineral uz kvarc u analiziranim neorijentiranim uzorcima nalazimo kalcit, koji može biti donesen iz sliva ili nastati taloženjem iz vode koja je saturirana kalcijevim karbonatom uslijed otapanja vapnenaca iz sliva (CHAMLEY, 1989).

Tokom analize uzoraka sušenih na 550℃ dolazi do dehidratacije, dehidroksilacije i destrukcije te kristalizacije novih faza, gdje imamo pojavu kaolinita koji se i pojavljuje u uzorcima MIR 1, MIR 8, MIR 10 i MIR 12.

Geokemijski je analizirano 11 uzoraka, koji su pokazali različitu koncentraciju elemenata pri različitim dubinama. Na slikama (Slika 41 – Slika 64) je prikazana raspodjela kemijskih elemenata u sedimentnoj jezgri iz deltne ravnice rijeke Mirne. Što se tiče koncentracije metala, poznato je da sitnozrnata frakcija sedimenta (<63μm) jače veže metal i ostala zagađivala nego krupna frakcija (MIKAC i sur., 2007). Promjene koncentracije određenih elemenata povezane su i s razlikom u mineralnom sastavu duž ove sedimentne jezgre.

Raspodjela Al, Fe, Na i K koji su glavni elementi sedimenta, ukazuje na sastav sedimenta, prije svega na udio minerala gline u njemu. Koncentracije elemenata u dubljim dijelovima su vjerojatno rezultat donosa materijala nastalog trošenjem stijena, dok koncentracije u plićim dijelovima mogu biti izmijenjene antropogenim djelovanjem. Među glavnim elementima Al (Slika 41) i K (Slika 44) uglavnom prate sličan trend. U plićim dijelovima do oko 6.0 m određene su nešto više koncentracije, u odnosu na koncentracije dublje u jezgri koje su većim dijelom konstantne. Tako Al i K bilježe maksimalnu koncentraciju na dubini od 2.07-2.10 m.

Povećana količina kalija u plićim dijelovima moguća je zbog upotrebe kalija kao osnovnog elementa koji se dodaje u obradive površine u obliku umjetnih gnojiva (HALAMIĆ i sur.,2012). Koncentracija K povezana je i sa pojavom illita, pa je nakon odrađenih rendgenskih difrakcija kod uzoraka čija je frakcija manja od 2 μm vidljivo da je u uzorcima MIR 1, MIR 10 i MIR 12 uz veću koncentraciju kalija zabilježen i veći difrakcijski maksimum na ilitu. Koncentracija Fe (Slika 43) je uglavnom konstantna, vrlo su male promjene u odnosu na njegov maksimum koji iznosi 36.5 g/kg i minimum od 23.1 g/kg. Fe je indikator terigenog donosa materijala iz sliva, tako povišene vrijednosti mogu ukazivati na terigeni donos (FELJA i sur., 2016). Tamo gdje nalazimo veće koncentracije Al i Fe dominantni minerali su minerali glina i kvarc. U uzorku MIR 1 imamo maksimalnu koncentraciju Al pa je sukladno s tim u istom uzorku određena i velika prisutnost minerala kvarca, upravo zbog kemizma i mogućnosti zamjene Al atoma sa atomima Si. Povećane koncentracije Al, Fe i K ukazuju na veće prisustvo alumosilikata i gline, s obzirom da oni ulaze u strukture alumosilikatnih minerala i posebno minerala glina (DOLENEC i sur., 1998; FELJA i sur., 2016). Promjena koncentracije Ca (Slika 42) jako varira promjenom dubine, u rasponu od 2 do oko 3o m koncentracija je gotovo izjednačena promjenom dubine, a potom dolazi do naglih oscilacija, tako na dubini od 31.27 – 33.20 m minimum iznosi 4.3 g/kg, a maksimum je na dubini od 34,37-34,40 od 113 g/kg. Ca je sastavni dio kalcita i ukazuje na njegovo prisustvo. Ca, Mg i Sr su indikatori taloženja karbonatnih minerala. Tako na dubinama gdje ima više kalcija dominantan mineral je kalcit, upravo to dokazuje i uzorak MIR 14 koji geokemijskom analizom pokazuje najveću koncentraciju kalcija, ali i najviši difrakcijski maksimum kalcita u rendgenogramu. U uzorcima iz sedimente jezgre rijeke Mirne pomoću rendgenske difrakcije kao glavni minerali detektirani su kalcit i kvarc. Također, u uzorcima MIR 7, MIR 8 i MIR 11 gdje imamo pojavu dolomita povišen je udio i Ca i Mg.

Mg i Na svoje maksimume dosežu na dubini od oko 31 – 33 m. Najviša koncentracija Mg iznosi 27,4 g/kg. Povišena koncentracija magnezija može ukazivati na trošenje dolomita, ali i na prisustvo aluminosilikata koji sadrže Mg (npr. montmorilonit) (DOLENEC i sur, 1998). Koncentracije Mg u sedimentu duž cijelog obalnog dinaridskog područja kreću se u rasponu od 0,16 do 10,47% (HALAMIĆ i sur.,2012), a u sedimentu Jadrana od 0,91 do 3.58% (DOLENEC i sur., 1998). Koncentracija Al, Ca, Fe i Mg postepeno opada do oko 25 m dubine.Ca i Mg imaju isti trend kretanja koncentracije od dubine u rasponu od 31 do oko 33 m.

Koncentracija sumpora, 23,4 g/kg najveća je na dubini od 31,07 – 31,10 m, a povišen udio sumpora u sedimentu vezan je i za povišenje udjela As i Mo, koje može fiksirati u reduktivnim uvjetima (ILIJANIĆ, 2014), tako je i najveća koncentracija Mo od 17,1 mg/kg na dubini od 31,07 – 31,10 m.

Slike 49-64 prikazuju promjene koncentracije sporednih elemenata u sedimentnoj jezgri. Koncentracija kadmija je jako niska unutar ove sedimentne jezgre, u većini uzoraka manja je od granice detekcije, no na dubini od 31,27-31,30 m doseže 0,48 mg/kg. Prema Halamić i sur. (2012) koncentracija kadmija duž obalnih Dinarida iznosi od 0,2 – 15,5 mg/kg. Kadmij je element koji se uglavnom u okoliš unosi djelovanjem ljudske aktivnosti. Nikal svoj maksimum od 103 mg/kg doseže na dubini od 33,17-33,20 m, dok krom povišenu koncentraciju ima u rasponu od 31 – 33 m. Zn i Cu kao esencijalni elementi u tragovima su prisutni i imaju veliku ulogu u funkcioniranju živih organizama i reguliranju mnogih biokemijskih procesa. Ukoliko je njihova koncentracija povećana mogu imati toksične efekte za okoliš. Koncentracija Cu (Slika 51) iznosi 37 mg/kg pri dubini 31,27-31,0 m, dok Zn ima nešto veće koncentracije kroz čitavu ispitanu sedimentnu jezgru, pa njegov maksimum iznosi 90,9 mg/kg pri istoj dubini.

Prema Dolenec i sur. (1998) koncentracije Zn zabilježene u priobalnim sedimentima su veće od onih u pučininskim sedimentima što može ukazivati na antropogeni utjecaj. Komunalne dijelatnosti i poljoprivreda mogu dovesti do povećanih koncentracija bakra i cinka. Povećana koncentracija Cu može biti i posljedica intezivnog uzgoja voća (FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI i sur., 2014). Koncentracija cinka (Slika 54) duž obalnih Dinarida iznosi od 23 do čak 1432 mg/kg (HALAMIĆ i sur., 2012). Koncentracije olova (Slika 53) su uglavnom konstantne, s minimumom od 8,63 mg/kg na dubini od 30,77-30,80 m, i maksimumom od 12,3 mg/kg na dubini od 31,27-31,30 m.

Najvišu koncentraciju barija pokazuje uzorak MIR 14, sa 104 mg/kg na dubini od 33,17 – 33,20 m. Frančišković-Bilinski i sur., (2014) u svom radu ukazuju da je povišena koncentracija barija zabilježena u sedimentima Pazinskog fliškog bazena. Sedimenti ovog fliškog bazena sadrže od 50 do 3600 ppm barija, obrazlažu da su ove koncentracije u skladu s činjenicom da je barit jedan od najzastupljenijih teških minerala pronađen u laporima Pazinskog fliškog bazena.

Koncentracija titana (Slika 58) je kroz cijelu dubinu konstantna, osim u najplićem dijelu na dubini oko 2 m gdje iznosi 262 mg/kg, što možemo pripisati ljudskom djelovanju, jer se titan u prirodi uvijek pojavljuje u kemijskim spojevima, a kao najveći onečišćivač za okoliš u obliku TiO_2, a to je proizvedena tvar koja se koristi kao najkvalitetniji bijeli pigment u

proizvodnji premaza i boja, foto-katalizatora te vrlo širokog spektra proizvoda za osobnu higijenu (http://www.fzoeu.hr). Koncentracije vanadija (Slika 59) i lantana (Slika 61) imaju jako sličan trend promjene koncentracije. Pri plićim djelovima njihova je koncentracija povišena, a potom kod oba opada do dubine od oko 31 m gdje ponovno dolazi do nešto veće koncentracije. Najviša koncentracija vanadija iznosi 82,6 mg/kg, a lantana 13,6 mg/kg.

Koncentracija žive (Slika 64) varira s obzirom na dubinu sedimentne jezgre. Više koncentracije izmjerene su u najplićem dijelu i na većoj dubini od oko 33 m. Promjene koncentracije žive mogu biti povezane s periodima u kojima je bilo pojačano ili smanjeno trošenje minerala bogatih živom.

Srednja vrijednost koncentracije žive u hrvatskim tlima iznosi 60 ppb, stoga veća koncentracija koja je izmjerena na određenim područjima upućuje na neko zagađenje, pogotovo zbog činjenice da sedimenti bliže izvorima rijeka imaju nižu koncentraciju žive. Povišene koncentracije mogu biti rezultat poljoprivredne aktivnosti pri čemu se često upotrebljava u obliku folijarnog spreja protiv biljnih bolesti (FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI i sur., 2014).

Koncentracije stroncija (Slika 63) također dosta variraju s obzirom na dubinu, pa je njegov minimum od 40 mg/kg izmjeren na dubini od 31,27-31,30 m, a maksimum od 227 mg/kg na dubini od 30,77-30,80 m. Promjene koncentracija stroncija povezane su s promjenama koncentracije kalcija, razlog tome može biti povezanost stroncija s karbonatima, jer u kristalnoj strukturi zamjenjuje Ca.

Koncentracije elemenata u sedimentu dubljih dijelova pokazuju prirodne koncentracije, s obzirom da na tim dubinama nije moglo biti većeg ljudskog utjecaja (FELJA i sur.,2016). U površinskom, plićem dijelu moguć je mnogo veći utjecaj djelovanja čovijeka pa s tim i značajnija promjena koncentracije određenih elemenata. Danas se u delti većinom taloži sitnozrnati materijal, mulj i glina (FELJA, 2017). Rezultati analiza pokazuju da je antropogeni utjecaj nije puno rezultirao promjenom

količine donesenog materijala u deltu. Koncentracije analiziranih elemenata ne ukazuju na značajan ljudski utjecaj, te su povišene koncentracije određenih elemenata vjerojatno rezultat prirodnih procesa. Ponašanje elemenata u tragovima, njihova mobilnost i štetnost najvećim dijelom ovisi o uvjetima u okolišu u kojem se nalaze. U budućnosti je potrebno i dalje pratiti promjene koncentracija teških metala kako bi uspijeli očuvati okoliš.

7.ZAKLJUČAK

U ovom radu napravljene su mineraloške analize 14 uzoraka iz sedimentne jezgre iz deltne ravnice rijeke Mirne, te opisane dobivene geokemijske analize 11 uzoraka iz iste sedimentne jezgre. Dobiveni rezultati tokom mineraloške analize pomoću rendgenske difrakcije pokazali su veliku zastupljenost kvarca i kalcita u neorijentiranim preparatima, dok su daljne analize provedene na frakciji uzoraka manjoj od 2 μm pokazale prisutnost minerala glina, ponajviše illita i kaolinita.

U delti rijeke Mirne dominantni su mulj i glinoviti sedimenti. Minerali glina, prisutni u njima odlikuju se malim dimenzijama i specifičnom građom koja uvjetuje njihove osobite kemijske i fizikalne karakteristike. Na temelju prikupljenih podataka nakon mineraloških analiza možemo zaključiti da u ukupnom uzorku orijentiranih preparata prevladavaju karbonati, a daljnim detaljnijim analizama u uzorcima su pronađeni i minerali glina. Sediment delte rijeke Mirne taložen je u mirnom okolišu. Koncentracije elemenata unutar sedimenta ne ukazuju na značajan antropogeni utjecaj, pa možemo reći da analize pokazuju da je sediment još uvijek većim dijelom ne zagađen. Prisutnost svih metala u tragovima koji su potencijalni onečišćivači ne prelaze rizične granice, osim nešto povišenije koncentracije titana u površinskom dijelu.

Kako bi se spriječio daljni negativan utjecaj štetnih elemenata potrebno je konstantno pratiti promjene u okolišu, pogotovo koncentracije elemenata u tragovima kako bi se spriječila njihova moguća štetnost na ljudsko zdravlje.

Daljnja istraživanja krških ušća mogla bi poboljšati saznanja o taložnim facijesima, promjeni razine mora, sastavu sedimenta i kretanju elemenata, što bi omogućilo bolje predviđanje i praćenje budućih trendova promjena u okolišu.

8. LITERATURA

Božičević, S. (2005): Mirna.– In: BERTOŠA, M. & MATIJAŠIĆ, R. (eds.): Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 493–494.

Chamley, H. (1989): Clay sedimentology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, str. 623.

Dolenec, T., Faganeli, J., & Pirc, S. (1998). Major, minor and trace elements in surficial sediments from the open Adriatic Sea: a regional geochemical study. *Geologia Croatica*, *51*(1), 59-73.

Felja, I. (2017): Karstic estuaries along the eastern Adriatic coast: Late-Quaternary evolution of the Mirna and Neretva River mouths (Doctoral dissertation, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu), 169 str.

Felja, I., Fontana, A., Furlani, S., Bajraktarević, Z., Paradžik, A., Topalović, E. & Juračić, M. (2015): Environmental changes in the lower Mirna River valley (Istria, Croatia) during Upper Holocene. *Geologia Croatica*, *68*(3), 209-224.

Felja, I., Romić, M., Romić, D., Bakić, H., Pikelj, K. & Juračić, M. (2016): Application of empirical model to predict background metal concentration in mixed carbonate-alumosilicate sediment (Adriatic Sea, Croatia). *Marine pollution bulletin*, *106*(1), 190-199.

Filipčić, A. (1992): The Climate of Croatia. *Geografski horizont, 38*(2); 26-35

Frančišković-Bilinski, S., Scholger, R., Bilinski, H., & Tibljaš, D. (2014): Magnetic, geochemical and mineralogical properties of sediments from karstic and flysch rivers of Croatia and Slovenia. *Environmental earth sciences*, *72*(10), 3939-3953.

Ghosh, S., Prasanna, L. V., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M. & Banji, D. (2013): Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy: A Review. Asian J. Pharm. Ana. 3(1), 24-33.

Guerzoni, S., Frignani, M., Giordani, P., & Frascari, F. (1984): Heavy metals in sediments from different environments of a Northern Adriatic Sea area, Italy. *Environmental Geology*, *6*(2), 111-119.

Halamić, J., Peh, Z., Miko, S., Galović, L., & Šorša, A. (2012). Geochemical Atlas of Croatia: Environmental implications and geodynamical thread. *Journal of Geochemical Exploration*, *115*, 36-46.

Ilijanić, N. (2014): Minerali glina u jezerskim sedimentima istočno jadranske obale kao pokazatelj promjena okoliša tijekom kasnog pleistocena i holocena (Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu), 382 str.

Lončar, N. (2008): Geomorfologija, Istarska enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 85-87.

Magdalenić, A., Vazdar, T. & Hlevnjak, B. (1995): Hydrogeology of the Gradole Spring Drainage Area in Central Istria. *Geologia Croatica*, *48*(1), 97-106.

Mikac, N., Roje, V., Dautović, J., Kniewald, G., & Cukrov, N. (2007): Distribution of metals and metaloids in sediment and water of the Krka River Estuary. In *Simpozij Rijeka Krka i Nacionalni park" Krka": Prirodna i kulturna baština, zaštita i održivi razvitak*, 16 str.

Polšak, A., Šikić, D. (1963): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Rovinj, L33-100.- Inst. geol. istraž. Zagreb (1957-1963), Sav. geol. zavod, Beograd

Polšak, A., Šikić, D. (1963): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, Tumač za list Rovinj, L33-100.- Inst. geol. istraž. Zagreb (1963), Sav. geol. zavod, Beograd

Pleničar, M., Polšak, A., Šikić, D. (1965): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Trst, L33-88.- Inst. geol. istraž. Zagreb, Geol. zavod Ljubljana (1951-1964), Sav. geol. zavod, Beograd

Pleničar, M., Polšak, A., Šikić, D. (1965): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Trst, L33-88.- Inst. geol. istraž. Zagreb, Geol. zavod Ljubljana (1951-1964), Sav. geol. zavod, Beograd

Rouessac, F. & Rouessac, A. (2007): Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques. Second Edition, Wiley, West Sussex, 574 str.

Starkey , H.C., Blackmon, P.D. & Hauff, P.L. (1984): The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. U.S. Geol. Surv. Bull., 31, 1563 str.

Tibljaš, D. (2006/2007): Mineralogija. - Difrakcija rendgenskih zraka radna verzija

Internetski izvor:
http://www.istra.Izmk.hr
http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/posebne_kategorije_otpada/ostale_posebne_kategorije_otpada/

POPIS SLIKA

Slika 1. Sl. 1. Rijeka Mirna i njeno topografsko i hidrogeološko drenažno područje (FELJA i sur., 2015)
Slika 2. Geološka karta SZ Istre (FELJA i sur., 2015)
Slika 3. Osnovna pedološka podjela Istre (http://www.istra.Izmk.hr)
Slika 4. Karta mineralnih sirovina na području lista Trst, Mirne (PLENIČAR i sur., 1965)
Slika 5. Karta deltne ravnice rijeke Mirne s lokacijom izbušenih jezgri (modificirano prema Felja i sur., 2015)
Slika 6. Prikaz pripremljenih uzoraka u nosaču
Slika 7. Rendgenogram MIR 1 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 8. Rendgenogram MIR 2 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 9. Rendgenogram MIR 3 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 10. Rendgenogram MIR 4 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 11. Rendgenogram MIR 5 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 12. Rendgenogram MIR 6 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 13. Rendgenogram MIR 7 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 14. Rendgenogram MIR 8 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 15. Rendgenogram MIR 9 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 16. Rendgenogram MIR 10 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 17. Rendgenogram MIR 11 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 18. Rendgenogram MIR 12 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 19. Rendgenogram MIR 13 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 20. Rendgenogram MIR 14 uzorka- neorijentirani preparat
Slika 21. Rendgenogram MIR 1 uzorka- orijentirani preparat
Slika 22. Rendgenogram MIR 8 uzorka- orijentirani preparat
Slika 23. Rendgenogram MIR 10 uzorka- orijentirani preparat
Slika 24. Rendgenogram MIR 12 uzorka- orijentirani preparat
Slika 25. Rendgenogram MIR 14 uzorka- orijentirani preparat
Slika 26. Rendgenogram MIR 1 uzorka- preparat nakon bubrenja
Slika 27. Rendgenogram MIR 8 uzorka- preparat nakon bubrenja
Slika 28. Rendgenogram MIR 10 uzorka- preparat nakon bubrenja
Slika 29. Rendgenogram MIR 12 uzorka- preparat nakon bubrenja

Slika 30. Rendgenogram MIR 14 uzorka- preparat nakon bubrenja
Slika 31. Rendgenogram MIR 1 uzorka- preparat sušen na 400℃
Slika 32. Rendgenogram MIR 8 uzorka- preparat sušen na 400℃
Slika 33. Rendgenogram MIR 10 uzorka- preparat sušen na 400℃
Slika 34. Rendgenogram MIR 12 uzorka- preparat sušen na 400℃
Slika 35. Rendgenogram MIR 14 uzorka- preparat sušen na 400℃
Slika 36. Rendgenogram MIR 1 uzorka- preparat sušen na 550℃
Slika 37. Rendgenogram MIR 8 uzorka- preparat sušen na 550℃
Slika 38. Rendgenogram MIR 10 uzorka- preparat sušen na 550℃
Slika 39. Rendgenogram MIR 12 uzorka- preparat sušen na 550℃
Slika 40. Rendgenogram MIR 14 uzorka- preparat sušen na 550℃
Slika 41. Koncentracija aluminija
Slika 42. Koncentracija kalcija
Slika 43. Koncentracija željeza
Slika 44. Koncentracija kalija
Slika 45. Koncentracija magnezija
Slika 46. Koncentracija sumpora
Slika 47. Koncentracija natrija
Slika 48. Koncentracija kadmija
Slika 49. Koncentracija kobalta
Slika 50. Koncentracija kroma
Slika 51. Koncentracija bakra
Slika 52. Koncentracija nikla
Slika 53. Koncentracija olova
Slika 54. Koncentracija cinka
Slika 55. Koncentracija mangana
Slika 56. Koncentracija fosfora
Slika 57. Koncentracija barija
Slika 58. Koncentracija titana
Slika 59. Koncentracija vanadija
Slika 60. Koncentracija molibden
Slika 61. Koncentracija lantana
Slika 62. Koncentracija litija
Slika 63. Koncentracija stroncija

Slika 64. Koncentracija žive
Slika 65. Stratigrafski stup i interpretacija okoliša iz jezgre (FELJA, 2017)

POPIS TABLICA

Tablica 1. Analizirani uzorci
Tablica 2. Uzorci korišteni za analizu mineralnog sastava frakcije < 2 μm
Tablica 3. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar neorijentiranih preparata nakon analize
Tablica 4. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar orijentiranih preparata nakon analize
Tablica 5. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala unutar preparata nakon bubrenja
Tablica 6. Semikvantitativni prikaz zastupljenosti minerala nakon sušenja pri 400 i 550 ℃
Tablica 7. Koncentracija glavnih elemenata u g/kg
Tablica 8. Koncentracija sporednih elemenata u mg/kg

POPIS FORMULA

1.) $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$

2.) $V_T = g(d_p - d_t)D^2/18\,\eta$

3.) $t = 18\eta\, h/g(d_p - d_t)D^2$