

Naručitelj Republika Hrvatska
 Hrvatske vode
 Ulica grada Vukovara 220
 HR-10000 Zagreb

PEDOGEOKEMIJSKO VREDNOVANJE SEDIMENTA NA KOJEM SU SE RAZVILA TLA DONJE NERETVE

Izvoditelj Sveučilište u Zagrebu
 Agronomskifakultet
 Svetošimunska cesta 25
 HR-10000 Zagreb

Ugovor KLASA: 325-01/14-10/146
 URBROJ: 374-1-2-15-10

Voditeljprojekta Prof. dr. sc. Marija Romić

Dekanica Prof. dr. sc. Tajana Krička

Zagreb, ožujak 2015.



**Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet
Zavod za melioracije**

Projektni tim

Prof. dr. sc. Marija Romić, voditelj

Prof. dr. sc. Davor Romić

Dr. sc. Helena Bakić, dipl.ing.geol.

Monika Zovko, dipl.ing.agr.

Marina Bubalo, mag.ing.aedif.

Nada Maurović, dipl.kem.ing.

Marina Diana Igrc, dipl.kem.ing.

Sadržaj

1. Polazišta.....	4
2. Cilj istraživanja	5
3. Materijal i metode rada.....	6
3.1. Područje istraživanja	6
3.2. Uzimanje uzoraka sedimenta iz jezgri.....	6
3.3. Laboratorijska ispitivanja	9
3.4. Statistička analiza.....	10
4. Rezultati.....	11
4.1. Jezgra DP	11
4.1.1. Granulometrijski sastav i osnovne kemijske značajke.....	11
4.2. Jezgra P-7.....	29
4.2.1. Granulometrijski sastav i osnovne kemijske značajke.....	29
5. Zaključci	41
6. Popis citirane literature.....	42

1. Polazišta

Plodna aluvijalna dolina u delti Neretve nastala je riječnom sedimentacijom i depozicijom erodiranog zemljišnog materijala s krškog područja unutar sliva. Intenzivnim hidro- i agrotehničkim zahvatima močvarna dolina pretvorena je u uređeno poljoprivredno zemljište koje se danas koristi za intenzivnu visoko dohodovnu proizvodnju povrća i citrusa. S obzirom na to da je zemljište uređeno sistemom poldera, hidrološki režim potpuno je pod kontrolom sustava crpnih stanica. To se nadalje reflektira i na izuzetnu dinamičnost procesa pedogeneze, recentnu sedimentaciju, ali i na geokemiju površinskih i podzemnih voda. Stanje je dodatno komplicirano krškom geologijom i geomorfologijom koja favorizira intruziju morske vode unutar delte i miješanje zaslanjene sa slatkom vodom.

Sediment koji se taloži u riječnoj dolini, a kasnije u terestričkim ili semi-terestričkim uvjetima podliježe procesima pedogeneze, prvenstveno potječe od erozije riječnog korita, ali i od materijala nanešenog otjecanjem izazvanim oborinama, poplavama ili erozijom tala. Radi se, dakle, o vrlo heterogenom materijalu koji osim što ishodišno može biti različitog kemijskog sastava, također može sadržavati i onečišćenja različitog porijekla. Mnogobrojnost različitih sorpcijskih faza sedimenta – organske tvari, oksida, sulfida, karbonata te minerala gline ili silta čini ga iznimno kemijski reaktivnim. Onečišćenje sedimenata toksičnim elementima smatra se važnim ekološkim problemom na globalnoj razini, a naročito se naglašava rizik od njihove toksičnosti u vodenim ekosustavima. Teški metali su po svojoj prirodi perzistentni, ne podliježu bio-degradaciji i mogu biti uključeni u hranidbeni lanac. Premda su mehanizmi njihovog kruženja u prirodi mnogobrojni, postoje znanstvene metode kojima se mogu identificirati prevladavajući procesi koji reguliraju njihovu biodostupnost.

Dosadašnja kemijska karakterizacija tala i riječnog sedimenta u području delte Neretve pokazala su da na koncentracije teških metala i njihovu prostornu distribuciju osim prirodnih geogenih i pedogenih procesa u velikoj mjeri utječu i antropogene aktivnosti: industrija, urbanizacija i poljoprivreda. Navedena istraživanja identificirala su potencijalni rizik kojemu je ekosustav izložen uslijed akumulacije teških metala u sedimentima i tlu.

Dosadašnja istraživanja tla i sedimenata u području Donje Neretve bila su fokusirana na pedološku i geokemijsku karakterizaciju soluma tla i plitkog riječnog sedimenta. Za predviđanje procesa mobilizacije i transporta onečišćenja u podzemnu vodu potrebno je provesti pedo-geokemijsku karakterizaciju aluvijalnog sedimenta do dubine znatno veće od samog soluma tla.

Budući da su u području Donje Neretve krajem 2014. i početkom 2015. provedena bušenja novih i obnova postojećih piezometara za monitoring podzemnih voda, dvije jezgre sedimenta do dubine 125 m (DP) i 20 m (P-7) dostavljene su 9. veljače 2015. u Analitički laboratorij Zavoda za melioracije Agronomskog fakulteta na provođenje fizikalnih i kemijskih ispitivanja uključujući elementarni sastav.

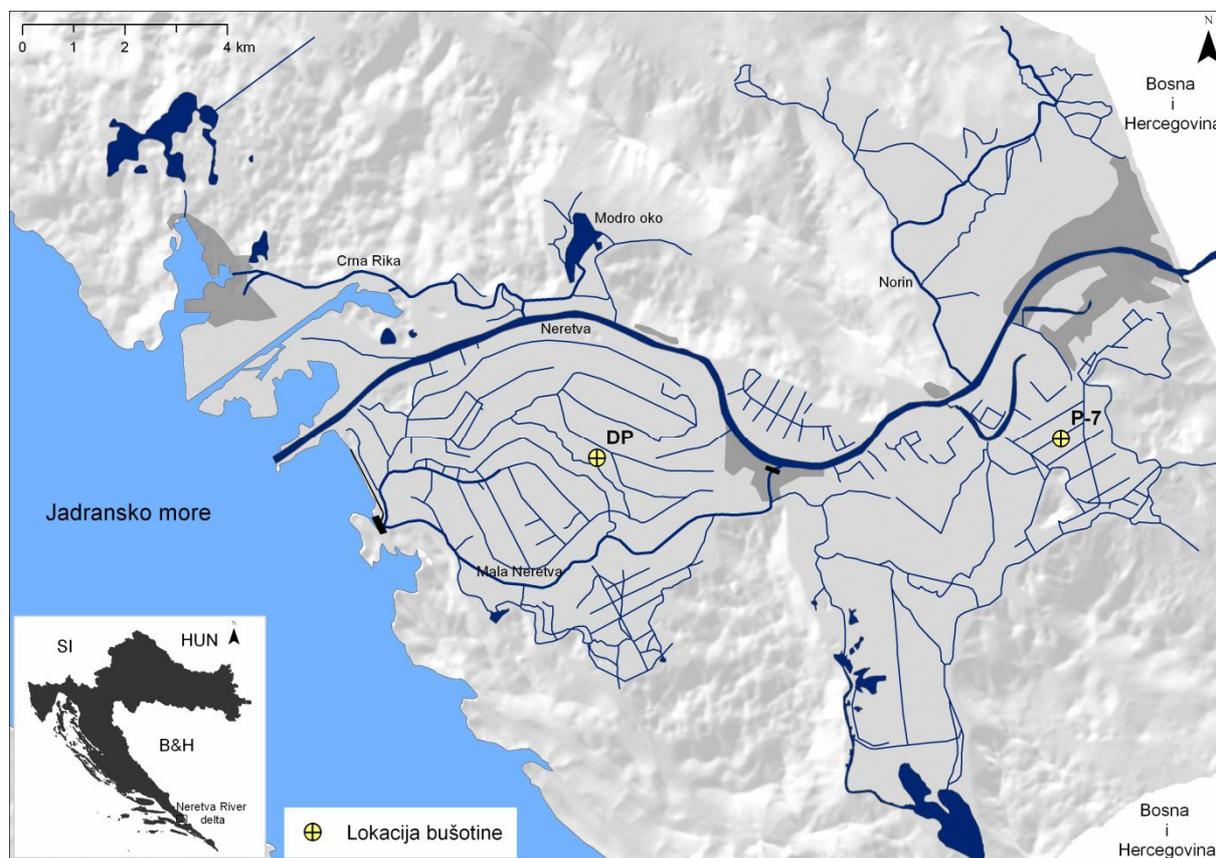
2. Cilj istraživanja

- U jezgrama sedimenta dostavljenima nakon bušenja novih piezometara za monitoring voda u području Donje Neretve provesti geokemijsku karakterizaciju sedimenta uključujući multielementnu kemijsku analizu, granulometrijski sastav, karbonatnost te pH i elektrolitičku provodljivost;
- Provesti univarijatnu i multivarijatnu statističku analizu ispitivanih pokazatelja, te
- Ukazati na potrebe i mogućnosti integriranja rezultata ovih ispitivanja u postojeće projekte praćenja stanja okoliša, posebice tla i vode, u Donjoj Neretvi.

3. Materijal i metode rada

3.1. Područje istraživanja

Bušnja piezometara za monitoring podzemne vode provedena su u području Donje Neretve, a u jezgama s lokacija DP ($f = 430\ 01'\ 07.25''$, $l = 170\ 31'\ 21.52''$) i P-7 ($f = 430\ 01'\ 17''$, $l = 170\ 38'\ 06.97''$) (slika 1).



Slika 1. Lokacije bušotina u Donjoj Neretvi

3.2. Uzimanje uzoraka sedimenta iz jezgri

Jezgresu u segmentima od 1 m dopremljene u Analitički laboratorij Zavoda za melioraciju Agronomskog fakulteta popraćene “Tehničkim izvješćem o bušenju piezometara” (GEOID – BEROŠ d.o.o., 2014.) u kojemu su, između ostaloga, opisani litološki profil piezometra DP (tablica 1) i piezometra P-7 (tablica 2). Istražna bušotina DP jezgrovana je do dubine 125 m, a nabušene taložine su dopremljene u laboratorij u segmentima od 1 m, do 120 m dubine. Litološki profil nabušenih taložina istražne bušotine DP prikazan je u tablici 1. Istražna bušotina P-7 jezgrovana je do dubine 20 m, a nabušena jezgra je u drvenim sanducima u segmentima od 1 m dopremljena u Laboratorij. Litološki profil nabušenih taložina istražne bušotine P-7 prikazan je u tablici 2.

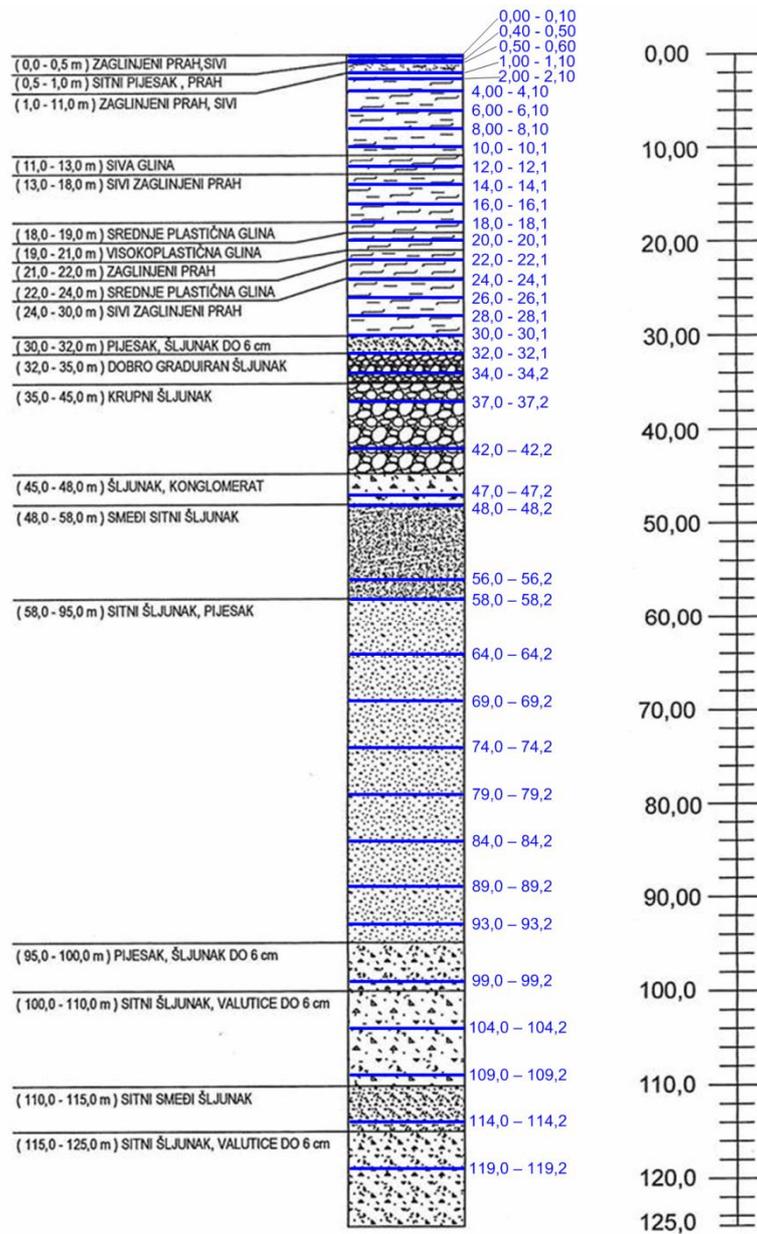
Tablica 1.Litološki profil piezometra DP (Geoid-Beroš, Tehničko izvješće „Bušenje piezometara za monitoring podzemnih voda na području Donje Neretve“, 2014.)

INTERVAL (m)	LITOLOŠKI OPIS NABUŠENIH TALOŽINA
0,0 – 0,5	ZAGLINJENI PRAH
0,5 – 1,0	SITNI PIJESAK, PRAH
1,0 – 11,0	ZAGLINJENI PRAH
11,0 – 13,0	SIVA GLINA
13,0 – 18,0	SIVI ZAGLINJENI PRAH
18,0 – 19,0	SREDNJE PLASTIČNA GLINA
19,0 – 21,0	VISOKOPLASTIČNA GLINA
21,0 – 22,0	ZAGLINJENI PRAH
22,0 – 24,0	SREDNJE PLASTIČNA GLINA
24,0 – 30,0	SIVI ZAGLINJENI PRAH
30,0 – 32,0	PIJESAK, ŠLJUNAK VALUTICE DO 6 cm
32,0 – 35,0	DOBRO GRADUIRAN ŠLJUNAK
35,0 – 45,0	KRUPNI ŠLJUNAK
45,0 – 48,0	ŠLJUNAK, KONGLOMERAT
48,0 – 58,0	SMEĐI SITNI ŠLJUNAK
58,0 – 95,0	SITNI ŠLJUNAK, PIJESAK
95,0 – 100,0	PIJESAK, ŠLJUNAK VALUTICE DO 6 cm
100,0 – 110,0	SITNI ŠLJUNAK, VALUTICE DO 6 cm
110,0 – 115,0	SITNI SMEĐI ŠLJUNAK
115,0 – 120,0	SITNI ŠLJUNAK, VALUTICE DO 6 cm

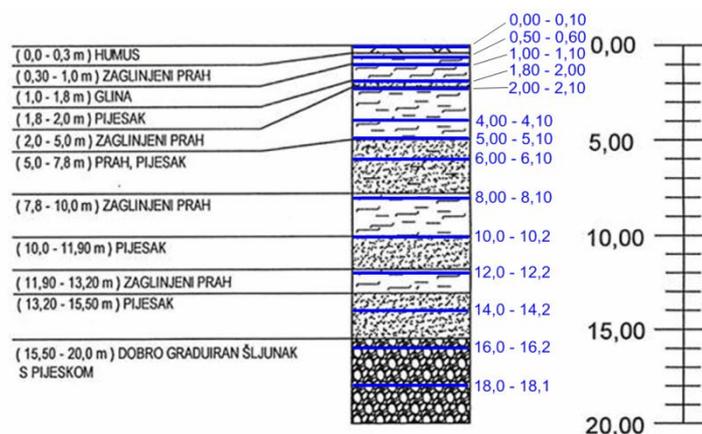
Tablica 2.Litološki profil piezometra P-7 (Geoid-Beroš, Tehničko izvješće „Bušenje piezometara za monitoring podzemnih voda na području Donje Neretve“, 2014.)

INTERVAL(m)	LITOLOŠKI OPIS NABUŠENIH TALOŽINA
0,0 – 0,3	HUMUS
0,3 – 1,0	ZAGLINJENI PRAH
1,0 – 1,8	GLINA
1,8 – 2,0	PIJESAK
2,0 – 5,0	ZAGLINJENI PRAH
5,0 – 7,8	PRAH, PIJESAK
7,8 – 10,0	ZAGLINJENI PRAH
10,0 – 11,9	PIJESAK
11,9 – 13,2	ZAGLINJENI PRAH
13,2 – 15,5	PIJESAK
15,5 – 20,0	DOBRO GRADUIRAN ŠLJUNAK, PIJESAK

Na temelju litološkog presjeka i vizualne inspekcije jezgri uzeti su uzorci sedimenta za laboratorijska ispitivanja. Iz jezgre DP izdvojeno je 39 uzoraka (slika 2), a iz jezgre P-7 14 uzoraka (slika 3).



Slika 2. Litološki presjek bušotine DP (Tehničko izvješće Geoid-Beroš) u intervalu uzorkovanja (označenoplavom bojom) za geokemijsku analizu



Slika 3. Litološki presjek bušotine P-7 (Tehničko izvješće Geoid-Beroš) i intervali uzorkovanja (označeno plavom bojom) za geokemijsku analizu

3.3. Laboratorijska ispitivanja

Uzorci sedimenta su homogenizirani, zrakosuhi i sitniji, prosijan kroz serijusitaotvora od 8 mm do 2 mm i pospremljeni u plastične vrećice do obrade, a prema standardnom postupku HRN ISO 11464:2004. Šljunak i valutice su izdvojene i utvrđen je udjel tog materijala u uzorku po slojevima. Frakcija čestica <2 mm je dalje podijeljena i jedan dio je prosijan kroz sito otvora 500 μm za potrebe daljnjih kemijskih ispitivanja. Konačno je arhivirano 100 g uzorka frakcije <2 mm, ili najviše onoliko koliko je bilo moguće zbog karakteristika sloja. Korištena su standardna laboratorijska sita DIN/ISO 3310 (Fritsch, Njemačka).

Kemijskom analizom svih uzoraka određeni su sljedeći parametri:

- Granulometrijski sastav određen je pipet metodom nakon dezagregacije uzoraka u Natrijfosfatu (HRN ISO 11277:2004)
- pH, potenciometrijski u 1:5 v/v suspenziji sedimenta i vode, na uređaju SCHOTT pH-meterLab 870 (HRN ISO 10390:2005)
- Elektrolitička provodljivost, EC, konduktometrijski u 1:5 v/v suspenziji sedimenta i vode, na uređaju SCHOTT pH-meterLab 970 (HRN ISO 11265:2004)
- Udjel CaCO_3 , volumetrijski Scheiblerovim kalcimetrom nakon tretiranja 6M HCl (HRN ISO 10693:2004)
- Ukupni organski ugljik (TC) određen je visoko-temperaturnom katalitičkom oksidacijom na instrumentu Vario TOC select (Elementar)
- Ukupne koncentracije Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, V i Zn, određene su optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES) na instrumentu VISTA MPX AX (VARIAN) nakon ekstrakcije zlatotopkom

mikrovalnom digestijom za koju je korišten uređaj CEM MARS XPRESS sa zatvorenim teflonskim posudama-tubama (HR ISO 11466:2004).

- Koncentracije Na i K određene su plamenom atomskom emisijskom spektrometrijom u smjesi acetilena i zraka na instrumentu AAS PerkinElmer 3110, nakon ekstrakcije zlatotopkom mikrovalnom digestijom za koju je korišten uređaj CEM MARS XPRESS sa zatvorenim teflonskim posudama-tubama.
- Radne otopine standarda mjerenih elemenata pripremljene su iz originalnih certificiranih stock otopina koncentracije 1000 mg/L u 1 % v/v HNO₃, Merck za sve elemente osim Ca za koji je korišten standard koncentracije 10 000 mg/L u 1 % v/v HNO₃, Merck.
- Koncentracija žive određena je hladnim parama atomskom absorpcijskom spektrometrijom, uz SnCl₂ kao redukcijsko sredstvo, na živinom analizatoru PerkinElmer FIMS 400 s AS-91 autosamplerom (HRN ISO 16772:2009). Za pripravu kalibracijskih otopina korišten je certificirani živin standard koncentracije 10 ppm, PerkinElmer Pure Plus.
- Sadržaj rezidualne vlage određen je gravimetrijski sušenjem probnih uzoraka na 105 °C do stalne mase, a podatak je korišten za izračun analitičkih rezultata na bazi potpuno suhog tla.

Analize uzoraka sedimenta provedene su u Analitičkom laboratoriju Zavoda za melioracije Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Za osiguranje kontrole kvalitete korišteni su referentni materijali sličnog matriksa iz WEPAL-ISE programa međunarodne interkalibracije za analize tla i sedimenata i certificirani referentni material STSD-3 iz programa CCRMP (Canadian Certified Reference Material Project).

3.4. Statistička analiza

U statističkoj obradi primijenjena je osnovna deskriptivna statistika, utvrđene su korelacije između ispitivanih pokazatelja te su za svaku jezgru prikazane binarne korelacijske matrice. Normalizacija geokemijskih podataka učinjena je primjenom Tikao normirajućeg elementa. Postupak geokemijske normalizacije temelji se na izračunu regresijske linije elementa i metala za normalizaciju, a zatim se testira omjer element/metal normalizator u svim točkama mjerenja. Podaci koji se nalaze unutar 95 % područja pouzdanosti smatraju se dijelom prirodne populacije, dok se oni izvan smatraju anomalnom populacijom. Anomalne koncentracije metala ne moraju biti posljedica kontaminacije već mogu odražavati različito porijeklo sedimenta. Statistička analiza provedena je u programu Statistica 12 (StatSoft, 2013),

a svi podaci pridruženi su bazi podataka formiranoj u GIS-u programom ArcMap 10.1 (ESRI,2012).

4. Rezultati

4.1. Jezgra DP

4.1.1. Granulometrijski sastav i osnovne kemijske značajke

Granulometrijski sastav je osnovna fizikalna značajka sedimentiranog materijala. Raspon veličine zrna i njihov raspored ovisi o brojnim čimbenicima, od vrste matične stijene, procesa premještanja do hidrodinamičkih procesa depozicije. Zato granulometrijska analiza nosi važne informacije pomoću kojih se može utvrditi porijeklo materijala, premještanje i procesi depozicije u konačnici i geomorfološke karakteristike okoliša u kojem se materijal taložio.

U tablici 3 su prikazani udjeli frakcija u uzorcima iz jezgre DP. Udjel i raspodjela sitnih čestica sedimenta utvrđena je u frakciji <2 mm. Osim u samom površinskom sloju do dubine 0,10 m, udjel frakcije <2 mm do dubine 30 m iznosi od 88 % do 100 % (tablica 3). U sloju od 37 do 48 m nalaze se krupne valutice šljunka, a s dubinom do 120 m postupno se povećava udjel sitne frakcije <2 mm.

Osnovne kemijske značajke i granulometrijski sastav sedimenta iz bušotine DP prikazani su u tablici 4, a rezultati osnovne deskriptivne statistike za sve analizirane pokazatelje u grafičkom sažetku na slici 4a-4f. Vrijednost pH općenito je visoka, prosječno iznosi 8,87, u rasponu od 7,65 do 9,52. Do dubine oko 30 m vrijednosti pH su niže od 9, a dublje u profilu su više od 9 (tablica 4). Ipak, distribucija pH je normalna, bimodalna (slika 4a) upravo iz navedenog razloga. Prosječna elektrovodljivost iznosi $1,73 \text{ dS m}^{-1}$, u rasponu od 0,10 do $4,13 \text{ dS m}^{-1}$, a zaslanjenost je veća do dubine 30 m (tablica 4). Distribucija udjela CaCO_3 je normalna, izrazito bimodalna (slika 4a) i ukazuje na postojanje dviju skupina vrijednosti: jedna < 40 % do dubine 30 m, a druga > 60 % u donjem dijelu profila (tablica 4).

Koncentracije glavnih elemenata, izražen kao oksidi (u g kg^{-1}), prikazane su u tablici 5, dok su koncentracije elemenata u tragovima, izražene u mg kg^{-1} , prikazane u tablici 6. Sukladno granulometrijskom sastavu, i koncentracije elemenata većinom pokazuju normalnu i bimodalnu distribuciju, s iznimkom Cu i Mo (slika 4b i 4e). S obzirom na to da u Republici Hrvatskoj ne postoji službeni kriterij za kvalitetu sedimenata pa tako i u pogledu njihovog geokemijskog sastava, za usporedbu su korišteni kriteriji kvalitete za sedimente i tlo preuzeti iz literature (tablica 7). Prema ovome, koncentracije elementa su u rasponima uobičajenima za Zemljinu koru, a uglavnom niže od koncentracija u tlima istog područja.

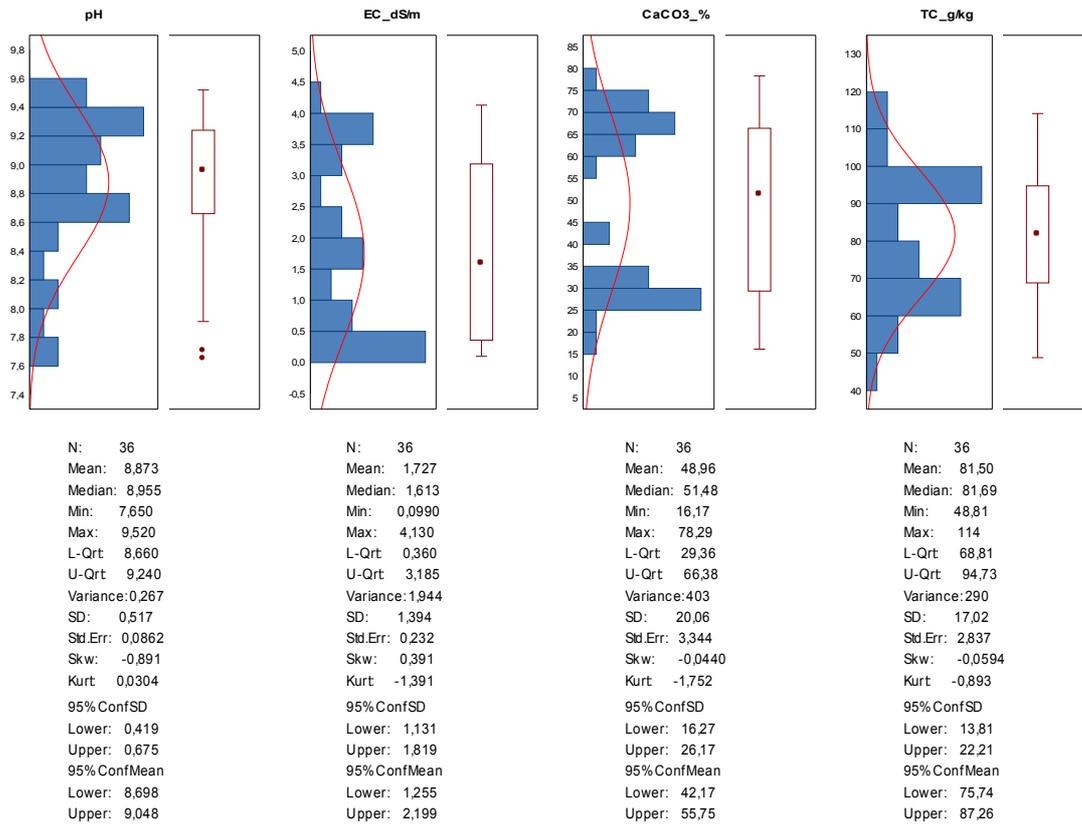
Rezultati korelacijske analize provedene za analizirane pokazatelje u sedimentu bušotine DP prikazani su matricom korelacije u tablici 8. Većina analiziranih pokazatelja signifikantno korelira, s iznimkom Ba, Cd i Mo. Najčvršće korelacije utvrđene su za parove koje tvore konstitutivni elementi Al i Fe s teškim metalima, kao npr. parovi Al-Cr (0,98) i Fe-Zn (0,99).

Izvedene regresijske linije za Me:Ti ivrijednosti za R^2 prikazane su grafikonima raspršenosti na slici 5. Koeficijenti determinacije (R^2) u modelima variraju od 0,51 do 0,82, odnosno regresijskim modelima je objašnjeno 51 - 82% varijabilnosti. Normalizacija Me na Ti otkriva visoku signifikantnost regresijske linije između Co/Ti ($R^2=0,71$), Ni/Ti ($R^2=0,82$), Cr/Ti ($R^2=0,76$), Pb/Ti ($R^2=0,70$) i Zn/Ti ($R^2=0,75$), i nešto slabiju signifikantnost za Cu/Ti ($R^2=0,51$), što ukazuje na to da prirodna varijabilnost ovih metala može biti u vezi s granulometrijskom i mineraloškom varijabilnosti sedimenta. Regresijska linija za Sr/Ti je negativna, a potvrđuje vezu na karbonate taložene *in situ*. Regresijska linija izvedena za Cd nije signifikantna.

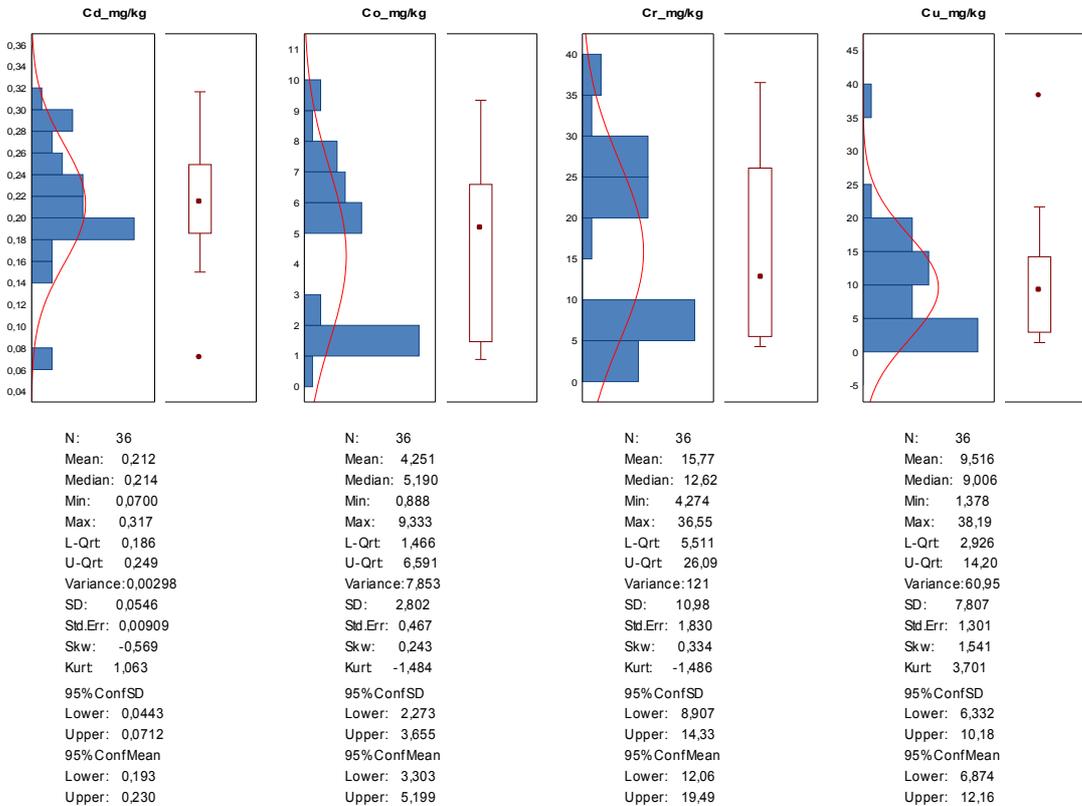
Vertikalne distribucije analiziranih pokazatelja grupiranih u 6 grupa prikazane su na slikama 6a i 6b.

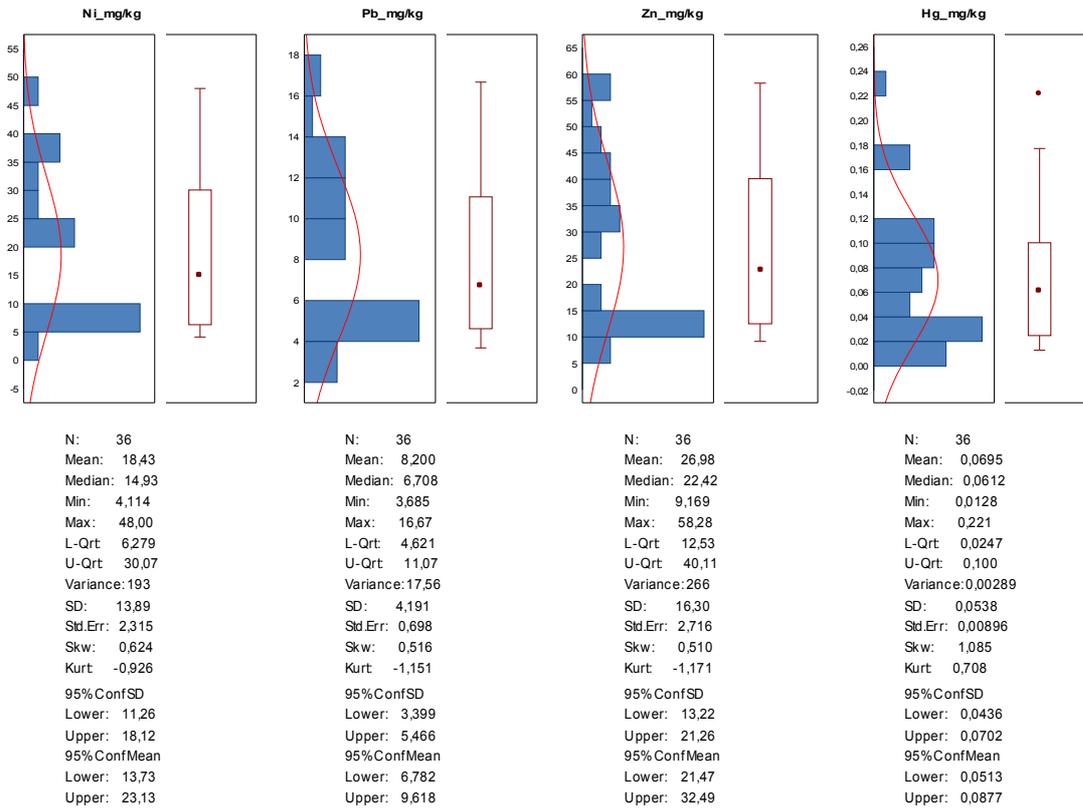
Tablica 3. Udjeli krupnih frakcija (>8 mm-2mm) i sitne frakcije (<2 mm) u uzorcima iz bušotine DP (udjel pojedine frakcije izražen je prema masi pojedine frakcije u masi cijelog uzorka)

Interval uzorkovanja m	> 8mm	4 - 8 mm	2 - 4 mm	< 2mm
	%			
0,0-0,1	51,0	5,85	2,65	40,5
0,4-0,5	nemakrupnefrakcije			100
0,5-0,6	1,58	0,92	0,66	96,8
1,0-1,1	10,5	1,58	0,20	87,7
2,0-2,1	nemakrupnefrakcije			100
4,0-4,1	3,64	0	0	93,4
6,0-6,1	nemakrupnefrakcije			100
8,0-8,1	nemakrupnefrakcije			100
10,0-10,1	nemakrupnefrakcije			100
12,0-12,1	nemakrupnefrakcije			100
14,0-14,1	nemakrupnefrakcije			100
16,0-16,1	nemakrupnefrakcije			100
18,0-18,1	nemakrupnefrakcije			100
20,0-20,1	nemakrupnefrakcije			100
22,0-22,1	nemakrupnefrakcije			100
24,0-24,1	nemakrupnefrakcije			100
26,0-26,1	nemakrupnefrakcije			100
28,0-28,1	nemakrupnefrakcije			100
30,0-30,1	18,8	17,3	9,64	54,3
32,0-32,2	74,5	16,1	5,48	3,88
34,0-34,2	44,3	18,9	9,75	27,1
37,0-37,2	100	0	0	nemasitnefrakcije
42,0-42,2	100	0	0	
47,0-47,2	100	0	0	
48,0-48,2	42,4	30,9	14,1	12,6
56,0-56,2	68,3	19,9	7,53	4,25
58,0-58,2	33,6	14,6	11,6	40,3
64,0-64,2	28,7	12,3	9,26	49,7
69,0-69,2	17,5	8,50	8,93	65,1
74,0-74,2	25,4	11,9	9,46	53,3
79,0-79,2	8,63	13,4	14,7	63,3
84,0-84,2	18,2	18,0	18,6	45,2
89,0-89,2	12,9	9,94	9,94	67,2
93,0-93,2	12,6	12,3	13,2	62,0
99,0-99,2	36,7	13,8	8,37	41,2
104-104,2	42,4	16,4	9,33	31,9
109-109,2	24,5	13,1	11,1	51,3
114-114,2	21,3	12,1	10,2	56,4
119-119,2	34,5	13,2	8,92	43,4

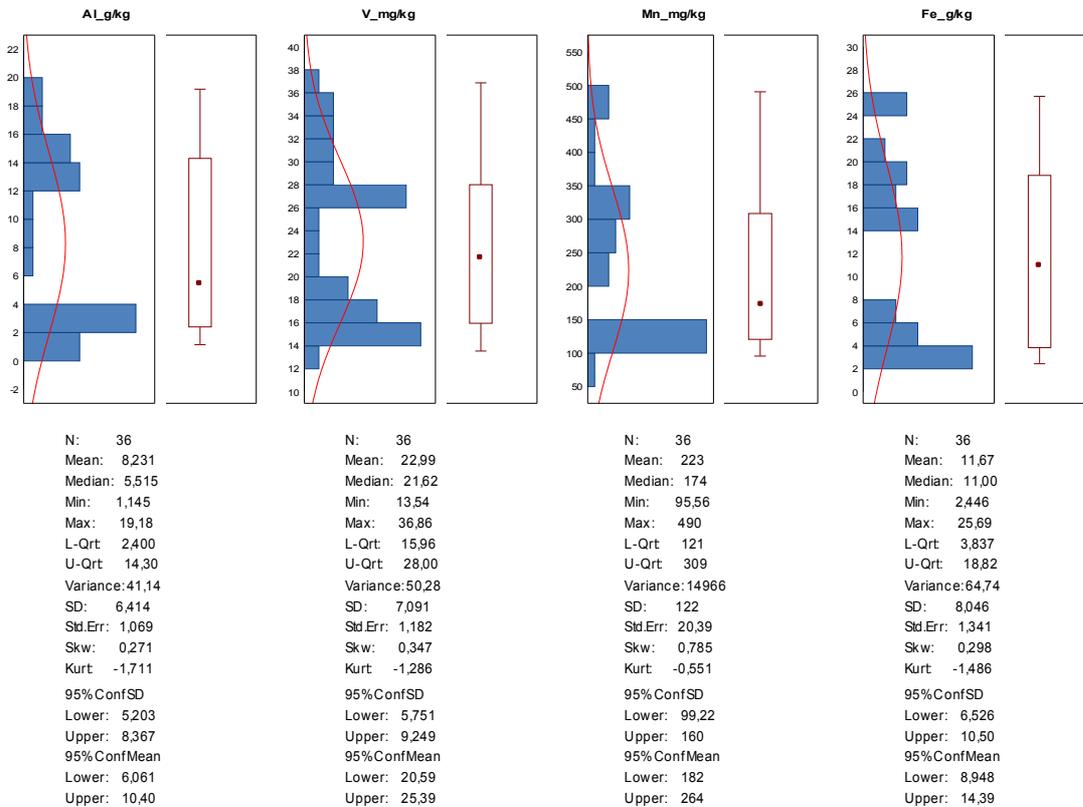


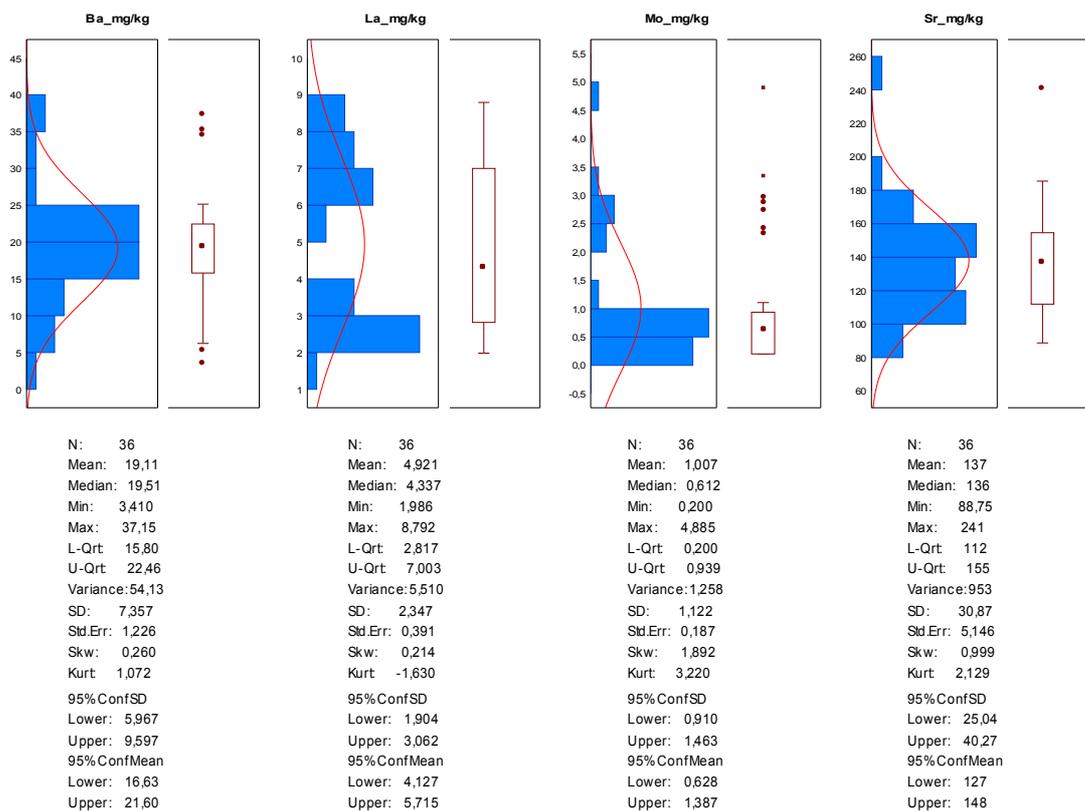
4a - 4b



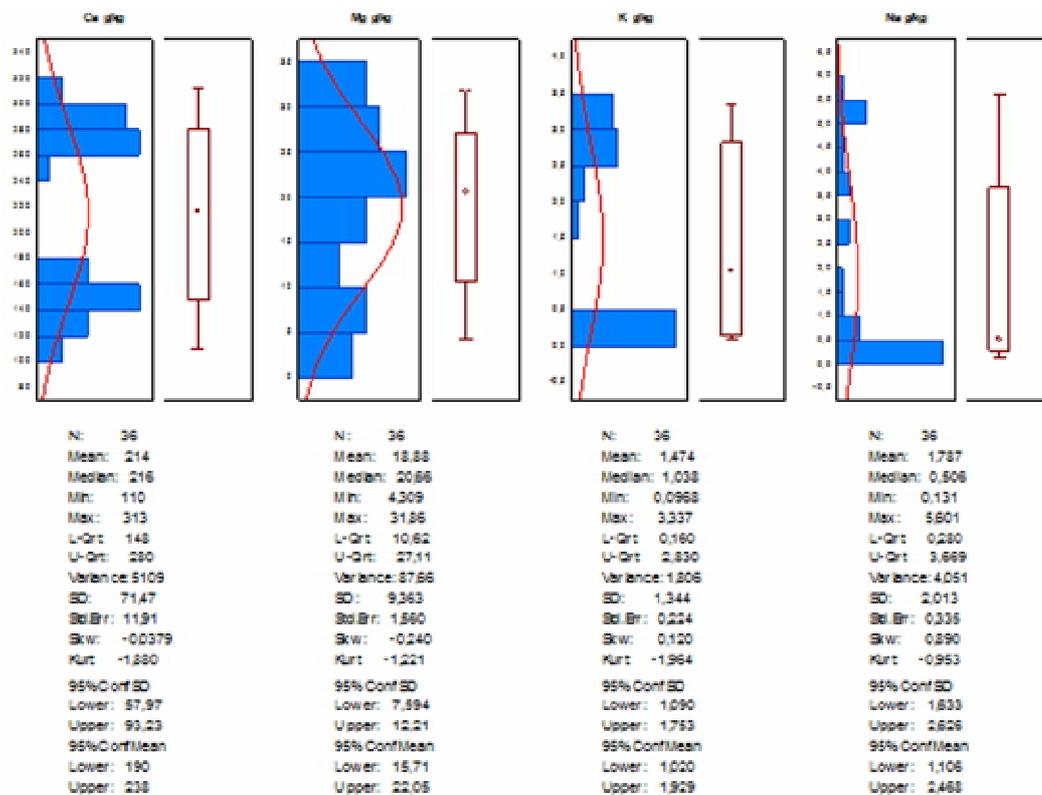


4c -4d





4e-4f



Slika 4. Grafički sažetak deskriptivne statistike ispitivanih pokazatelja za sediment izbušotine DP

Tablica 4. Osnovne kemijske značajke i granulometrijski sastav sedimenta iz bušotine DP

Interval uzorkovanja m	pH	EC* dS m ⁻¹	TC** g kg ⁻¹	CaCO ₃ %	Granulometrijski sastav, mm, %				
					2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002
0,00 - 0,10	8,06	0,420	78,4	34,9	13	33	22	24	8
0,40 - 0,50	7,91	0,650	69,9	25,5	8	28	27	27	10
0,50 - 0,60	7,71	1,62	74,5	25,5	14	34	13	30	9
1,00 - 1,10	7,65	1,81	76,1	28,9	17	29	19	24	11
2,00 - 2,10	8,25	2,08	69,0	21,3	5	23	27	32	13
4,00 - 4,10	8,03	1,91	75,4	30,6	6	28	27	28	11
6,00 - 6,10	8,64	3,33	69,1	29,8	1	19	35	31	14
8,00 - 8,10	8,50	2,87	67,8	28,9	2	19	30	33	16
10,1 - 10,1	8,54	3,67	66,9	28,9	1	7	32	41	19
12,0 - 12,1	8,68	3,97	68,6	33,2	0	2	21	55	22
14,0 - 14,1	8,77	4,13	55,6	31,5	0	1	12	58	29
16,0 - 16,1	8,80	3,56	48,8	26,4	0	4	18	47	31
18,0 - 18,1	8,74	3,52	52,0	29,8	0	4	18	48	30
20,0 - 20,1	8,74	3,71	56,2	28,9	0	4	15	50	31
22,0 - 22,1	8,86	3,30	69,1	40,9	1	6	15	48	30
24,0 - 24,1	8,82	3,07	70,9	44,3	4	6	30	32	28
26,0 - 26,1	8,72	3,94	63,7	34,9	1	2	16	53	28
28,0 - 28,1	8,93	2,35	67,0	16,2	1	2	14	55	28
30,0 - 30,1	8,98	0,30	114	63,8	65	18	6	8	3
32,0 - 32,2	9,52	0,245	111	73,2	79	9	3	6	3
34,0 - 34,2	9,38	0,656	106	60,4	89	8	1	2	0
37,0 - 37,2									
42,0 - 42,2									
47,0 - 47,2									
48,0 - 48,2	9,18	1,67	95,2	65,5	88	5	0	5	2
56,0 - 56,2	9,22	1,61	101	73,2	92	4	0	4	0
58,0 - 58,2	9,19	0,696	91,8	63,8	75	19	2	3	1
64,0 - 64,2	9,35	0,216	95,8	63,8	74	21	4	1	0

69,0 - 69,2	9,38	0,099	94,8	58,7	71	23	0	5	1
74,0 - 74,2	9,24	0,191	95,0	65,5	75	20	3	1	1
79,0 - 79,2	9,30	0,464	94,2	74,9	92	4	0	4	0
84,0 - 84,2	9,48	0,217	99,8	78,3	80	14	2	4	0
89,0 - 89,2	9,52	0,193	90,3	67,2	80	14	2	4	0
93,0 - 93,2	9,17	2,30	94,7	74,0	91	6	2	1	0
99,0 - 99,2	9,21	1,03	94,4	70,6	94	4	0	2	0
104,0 - 104,2	9,20	1,03	93,6	69,8	85	5	10	0	0
109,0 - 109,2	9,45	0,295	89,1	65,5	84	11	1	4	0
114,0 - 114,2	9,06	0,914	84,9	65,5	90	7	2	1	0
119,0 - 119,2	9,24	0,159	89,2	68,1	87	11	1	1	0
Aritm. sredina	8,87	1,73	81,5	49,0	43,5	12,6	11,9	21,4	10,5
Minimum	7,65	0,10	48,8	16,2	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Maksimum	9,52	4,13	114	78,3	94,0	34,0	35,0	58,0	31,0
Stand. devijacija	0,51	1,37	16,8	19,8	40,0	9,7	11,1	20,1	11,7

* električna provodljivost (eng. EC - *Electrical Conductivity*); ** ukupni ugljik (eng. TC - *Total Carbon*)

Tablica 5. Koncentracije glavnih elemenata u sedimentu iz bušotine DP, izraženika oksidima u kg^{-1}

Interval uzorkovanja	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SO	TiO_2
m	g kg^{-1}									
0,00 - 0,10	24,7	227	20,9	3,04	51,2	0,343	0,355	0,879	3,01	0,234
0,40 - 0,50	29,5	199	25,6	3,59	50,8	0,334	0,504	0,657	5,12	0,258
0,50 - 0,60	24,4	225	20,3	3,17	52,8	0,291	0,438	0,600	5,55	0,234
1,00 - 1,10	28,4	217	22,7	3,66	49,0	0,320	0,425	0,632	5,73	0,248
2,00 - 2,10	26,1	207	23,9	3,32	49,6	0,335	2,39	0,563	14,1	0,228
4,00 - 4,10	25,1	222	20,5	3,50	52,8	0,270	1,51	0,490	8,79	0,243
6,00 - 6,10	26,2	208	23,1	3,81	52,3	0,349	4,05	0,622	15,0	0,262
8,00 - 8,10	14,7	206	22,8	2,07	48,5	0,398	3,52	0,591	16,1	0,150
10,1 - 10,1	18,4	192	27,0	2,61	42,3	0,391	5,05	0,747	18,1	0,178
12,0 - 12,1	19,6	209	26,9	2,78	38,7	0,405	6,76	0,764	10,2	0,181
14,0 - 14,1	32,0	174	34,5	3,63	34,5	0,559	7,56	0,854	6,75	0,199
16,0 - 16,1	33,2	154	36,2	3,66	31,0	0,615	6,96	0,849	6,39	0,196
18,0 - 18,1	36,3	157	36,7	4,02	32,8	0,634	6,76	0,842	8,13	0,205
20,0 - 20,1	34,6	176	35,0	3,88	34,0	0,594	7,14	0,803	8,59	0,201
22,0 - 22,1	25,3	228	27,2	3,09	37,9	0,412	6,26	0,673	9,50	0,173
24,0 - 24,1	28,4	243	27,2	3,65	42,0	0,399	5,69	0,593	9,18	0,228
26,0 - 26,1	27,9	195	31,3	3,27	38,1	0,513	7,40	0,772	9,50	0,176
28,0 - 28,1	28,9	218	29,5	3,29	36,9	0,445	4,85	0,754	9,07	0,202
30,0 - 30,1	2,91	417	4,11	0,193	47,6	0,130	0,264	0,209	2,75	0,045
32,0 - 32,2	2,16	438	3,50	0,138	28,8	0,149	0,401	0,175	1,59	0,043
34,0 - 34,2	3,10	419	4,38	0,195	18,7	0,123	0,493	0,206	1,07	0,072
37,0 - 37,2										
42,0 - 42,2										
47,0 - 47,2										
48,0 - 48,2	6,13	393	5,72	0,427	25,8	0,158	1,35	0,229	0,87	0,107
56,0 - 56,2	3,93	420	4,71	0,277	16,5	0,152	0,995	0,207	0,76	0,092
58,0 - 58,2	4,69	378	5,26	0,252	35,4	0,155	0,546	0,277	0,57	0,092
64,0 - 64,2	5,18	379	4,73	0,313	34,8	0,137	0,269	0,240	0,42	0,114

69,0 - 69,2	5,07	396	4,93	0,305	24,8	0,141	0,177	0,239	0,36	0,114
74,0 - 74,2	4,95	391	5,10	0,280	27,3	0,143	0,225	0,234	0,42	0,102
79,0 - 79,2	4,39	391	6,05	0,193	21,6	0,180	0,412	0,269	0,49	0,091
84,0 - 84,2	2,86	407	4,82	0,117	12,6	0,156	0,244	0,206	0,32	0,082
89,0 - 89,2	3,74	388	6,02	0,142	7,91	0,161	0,202	0,243	0,28	0,071
93,0 - 93,2	3,62	400	6,10	0,174	10,3	0,163	1,12	0,230	0,40	0,080
99,0 - 99,2	3,91	402	6,15	0,150	7,40	0,166	0,627	0,237	0,44	0,072
104,0 - 104,2	4,75	389	6,36	0,220	7,15	0,156	0,699	0,250	0,40	0,084
109,0 - 109,2	4,86	389	10,0	0,186	9,17	0,175	0,312	0,268	0,35	0,091
114,0 - 114,2	5,03	365	10,6	0,174	7,63	0,160	0,665	0,307	0,36	0,075
119,0 - 119,2	5,15	361	11,2	0,168	8,52	0,157	0,181	0,309	0,38	0,087
Aritm. sredina	15,6	299	16,7	1,78	31,3	0,29	2,41	0,47	5,03	0,15
Minimum	2,16	154	3,50	0,12	7,15	0,12	0,18	0,17	0,28	0,04
Maksimum	36,3	438	36,7	4,02	52,8	0,63	7,56	0,88	18,1	0,26
Stand. devijacija	12,0	98,7	11,3	1,60	15,3	0,16	2,68	0,25	5,19	0,07

Tablica 6. Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu izbušotine DP, u mg kg⁻¹

Interval uzorkovanja	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
m	mg kg ⁻¹												
0,00 - 0,10	22,2	0,150	5,44	21,3	11,4	0,060	6,92	2,34	20,3	9,98	97,3	27,1	31,3
0,40 - 0,50	22,6	0,218	6,07	26,3	11,9	0,064	7,73	4,88	26,3	10,8	88,8	32,3	37,3
0,50 - 0,60	21,0	0,186	5,28	21,3	9,73	0,063	6,65	2,88	21,1	8,93	97,9	27,1	29,8
1,00 - 1,10	25,2	0,286	5,58	24,5	11,6	0,168	7,22	2,73	22,7	11,3	101	29,1	34,2
2,00 - 2,10	18,1	0,160	5,60	22,0	10,0	0,174	6,62	2,97	22,3	10,8	109	27,8	35,4
4,00 - 4,10	21,4	0,254	5,10	20,5	8,64	0,059	6,45	3,33	20,2	8,26	104	27,0	29,2
6,00 - 6,10	19,5	0,220	5,71	23,1	11,3	0,083	6,31	0,76	25,0	10,6	105	26,8	34,7
8,00 - 8,10	12,1	0,255	5,42	17,3	10,1	0,089	5,19	2,41	21,2	9,56	110	22,4	31,7
10,1 - 10,1	17,3	0,195	6,63	21,5	15,3	0,115	5,83	0,879	28,3	13,7	111	25,1	42,3
12,0 - 12,1	16,0	0,186	6,55	25,9	15,6	0,084	6,52	0,65	31,9	12,6	120	28,2	43,0
14,0 - 14,1	22,3	0,280	7,62	26,7	17,7	0,073	8,26	0,76	33,0	16,1	124	33,1	55,3
16,0 - 16,1	22,9	0,245	8,72	29,5	19,4	0,114	8,78	0,59	38,6	16,7	113	34,1	56,7
18,0 - 18,1	23,2	0,287	9,33	36,5	21,7	0,097	8,79	0,85	48,0	15,4	114	36,9	58,3
20,0 - 20,1	21,5	0,211	9,18	36,1	20,0	0,112	8,30	0,506	47,7	13,3	125	35,6	53,8
22,0 - 22,1	17,3	0,317	6,69	28,8	13,6	0,090	6,31	1,11	37,1	10,7	157	27,5	41,5
24,0 - 24,1	16,9	0,189	6,31	30,2	9,37	0,068	7,69	0,68	35,9	9,59	241	27,2	38,7

26,0 - 26,1	18,2	0,223	7,76	27,3	16,6	0,104	7,09	0,78	35,9	13,9	134	30,4	49,6
28,0 - 28,1	19,5	0,294	7,03	28,5	14,8	0,111	7,31	0,547	35,7	12,8	149	30,8	45,1
30,0 - 30,1	3,41	0,213	0,89	6,10	1,38	0,016	2,00	0,851	4,55	4,86	146	14,8	9,24
32,0 - 32,2	6,25	0,070	1,43	5,49	2,83	0,027	1,99	0,411	5,07	4,82	156	13,5	9,35
34,0 - 34,2	5,13	0,190	1,77	4,72	5,43	0,177	2,45	0,537	5,42	4,07	144	15,8	11,1
37,0 - 37,2													
42,0 - 42,2													
47,0 - 47,2													
48,0 - 48,2	23,1	0,271	7,33	7,92	38,2	0,221	3,49	0,998	9,65	4,77	134	18,4	14,4
56,0 - 56,2	24,0	0,225	2,03	5,19	5,26	0,047	2,50	0,200	5,75	3,90	152	15,6	11,1
58,0 - 58,2	13,6	0,152	1,57	5,88	2,14	0,029	3,13	0,200	7,17	4,02	129	15,7	13,6
64,0 - 64,2	22,0	0,181	1,47	5,53	1,85	0,023	3,18	0,200	6,37	3,88	131	15,5	12,6
69,0 - 69,2	20,6	0,230	1,07	5,57	1,77	0,025	3,18	0,200	6,53	4,39	139	16,0	12,3
74,0 - 74,2	18,7	0,198	1,46	7,47	2,02	0,025	3,10	0,200	7,02	4,62	139	15,8	12,9
79,0 - 79,2	15,6	0,230	1,67	5,49	3,02	0,027	2,69	0,200	6,82	5,03	147	16,3	13,2
84,0 - 84,2	14,7	0,070	1,07	4,35	2,79	0,024	2,00	0,200	4,11	3,69	154	15,5	9,17
89,0 - 89,2	10,4	0,215	1,41	4,27	2,59	0,025	2,64	0,440	5,61	4,64	185	15,9	12,0
93,0 - 93,2	9,8	0,168	1,43	4,42	2,78	0,030	2,38	0,636	5,09	4,07	180	17,3	11,4
99,0 - 99,2	17,1	0,270	1,36	4,47	3,14	0,017	2,73	0,200	5,55	3,87	180	17,0	12,4

104,0 - 104,2	19,8	0,189	1,46	4,64	3,08	0,013	2,97	0,200	6,19	5,04	167	16,8	13,0
109,0 - 109,2	37,2	0,190	1,80	6,01	3,64	0,016	2,93	0,533	6,77	4,70	161	19,1	14,6
114,0 - 114,2	35,1	0,224	1,78	6,10	4,11	0,013	2,90	0,200	7,36	4,62	156	19,1	15,3
119,0 - 119,2	34,6	0,185	2,02	6,69	7,78	0,019	2,91	0,200	7,23	5,16	152	20,9	15,6
Aritm. sredina	19,1	0,21	4,25	15,8	9,52	0,07	4,92	1,01	18,4	8,20	137	23,0	27,0
Minimum	3,41	0,07	0,89	4,27	1,38	0,01	1,99	0,20	4,11	3,69	88,8	13,5	9,17
Maksimum	37,2	0,32	9,33	36,5	38,2	0,22	8,79	4,88	48,0	16,7	241	36,9	58,3
Stand. devijacija	7,25	0,05	2,76	10,8	7,70	0,05	2,31	1,11	13,7	4,13	30,4	6,99	16,1

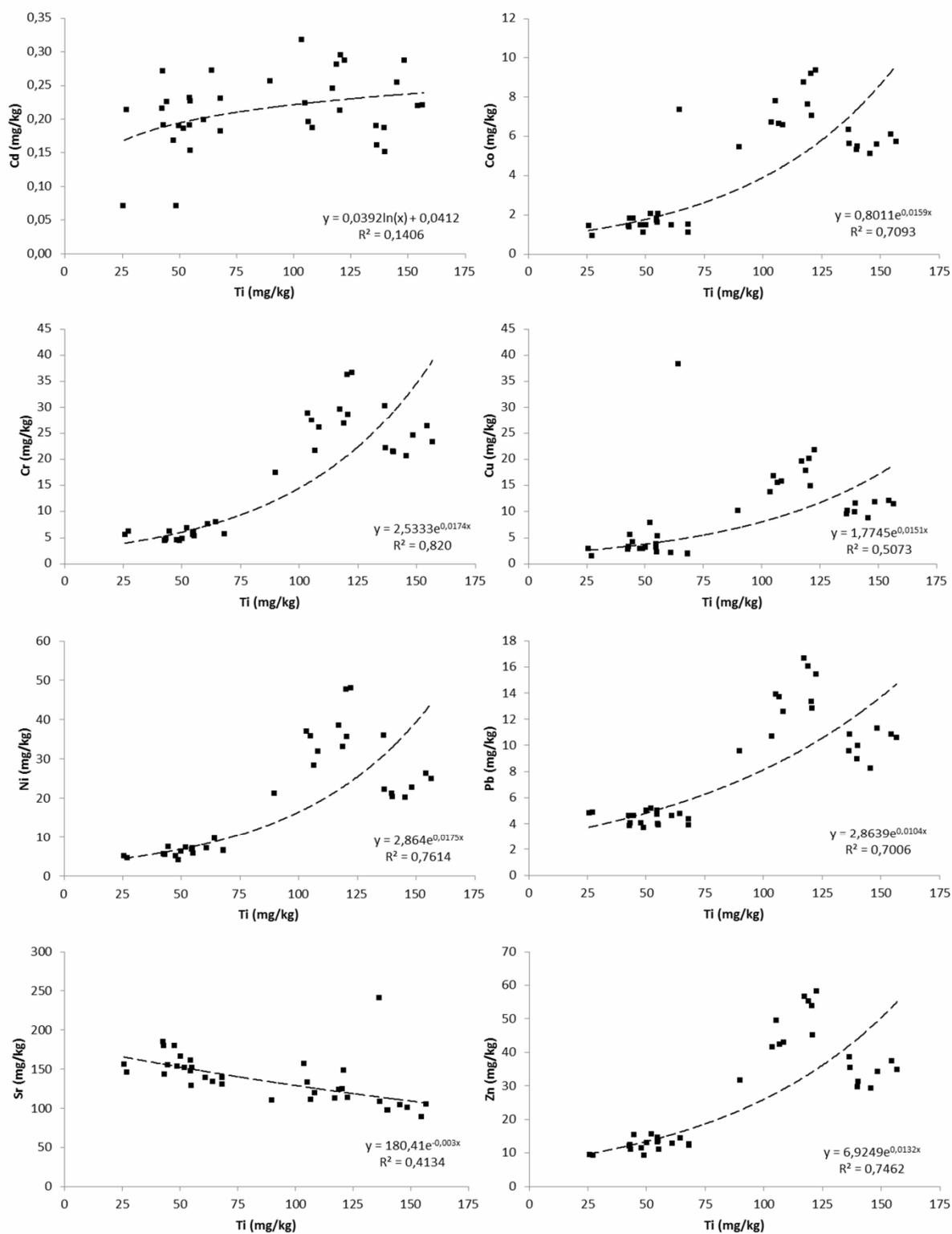
Tablica 7. Kriteriji kvalitete za sedimente i tlo (preuzeto iz literature)

Element (mg kg ⁻¹)	Kontinentalna kora ^a	Tla Primorske Hrvatske ^b	Tla Donje Neretve ^c	MDK (Hrvatska) ^d	Target value VROM ^e	ISQGs ^f
Ba	668	297	-	-	160	-
Cd	0,102	1,1	0,31	2,0	0,8	0,7
Co	12	18	7,38	-	9	-
Cr	35	121,2	41,4	120	100	52,3
Cu	14,3	35,5	26,9	120	36	18,7
Hg	0,056	0,08	-	1,5	0,3	0,13
La	32	52	-	-	-	-
Mo	1,4	-	-	-	3	-
Ni	19	74,6	31,3	75	35	-
Pb	17	48,7	15,7	150	85	30,2
Sr	316	86	-	-	-	-
V	53	148	-	-	-	-
Zn	52	108	57,7	200	140	124

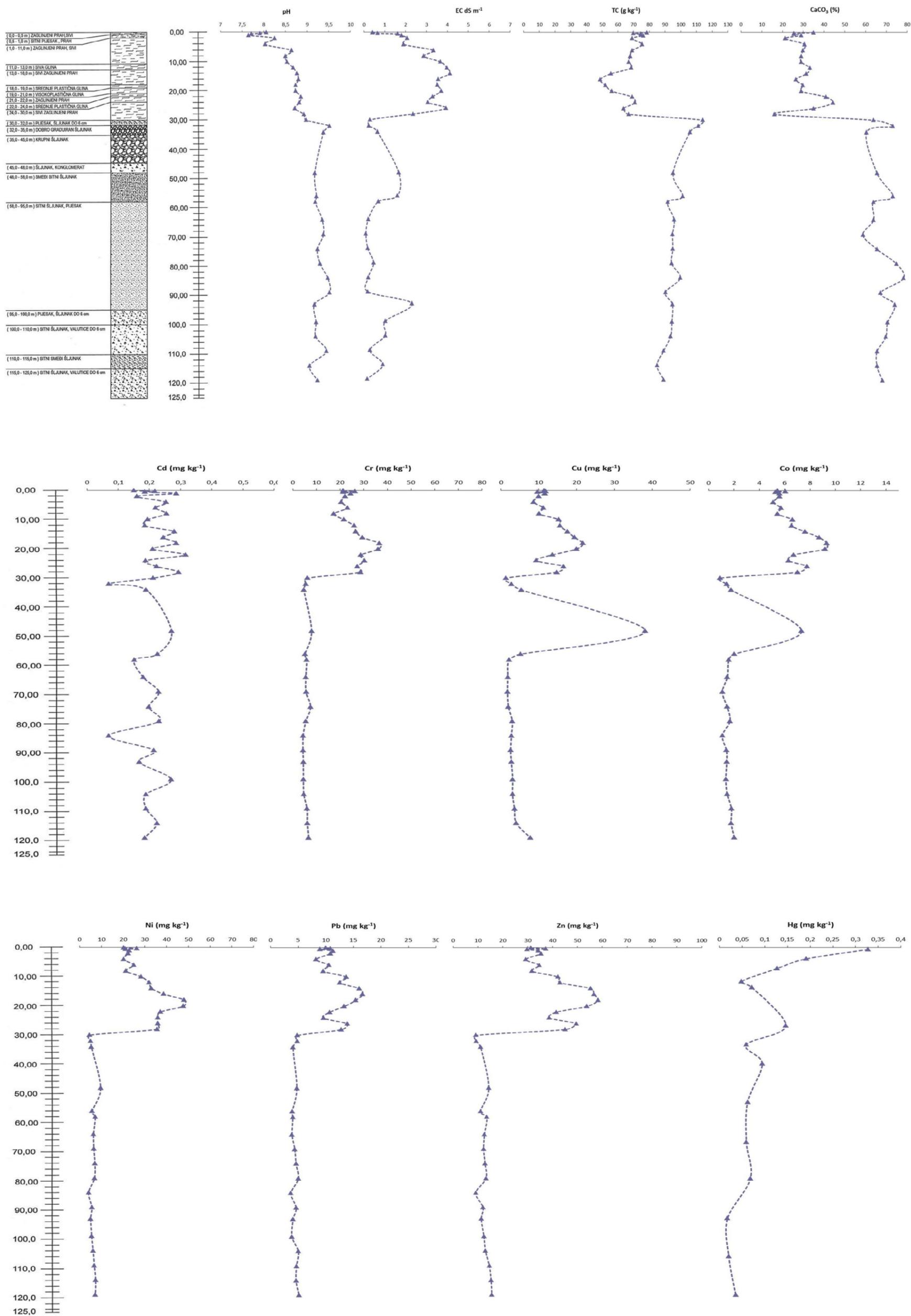
^aWedepohl (1995); ^b Geokemijska bazna linija za tla u Primorskoj Hrvatskoj (Halamići Miko, 2009); ^c Romić et al. (2012); ^dMDK – maksimalno dopuštena koncentracija definirana *Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja*, NARODNE NOVINE, 9, 2014); ^e VROM (2000); ^f Interim Sediment Quality Guidelines (CCME 2003)

Tablica 8. Korelacijska matrica za analizirane pokazatelje u sedimentu bušotine DP

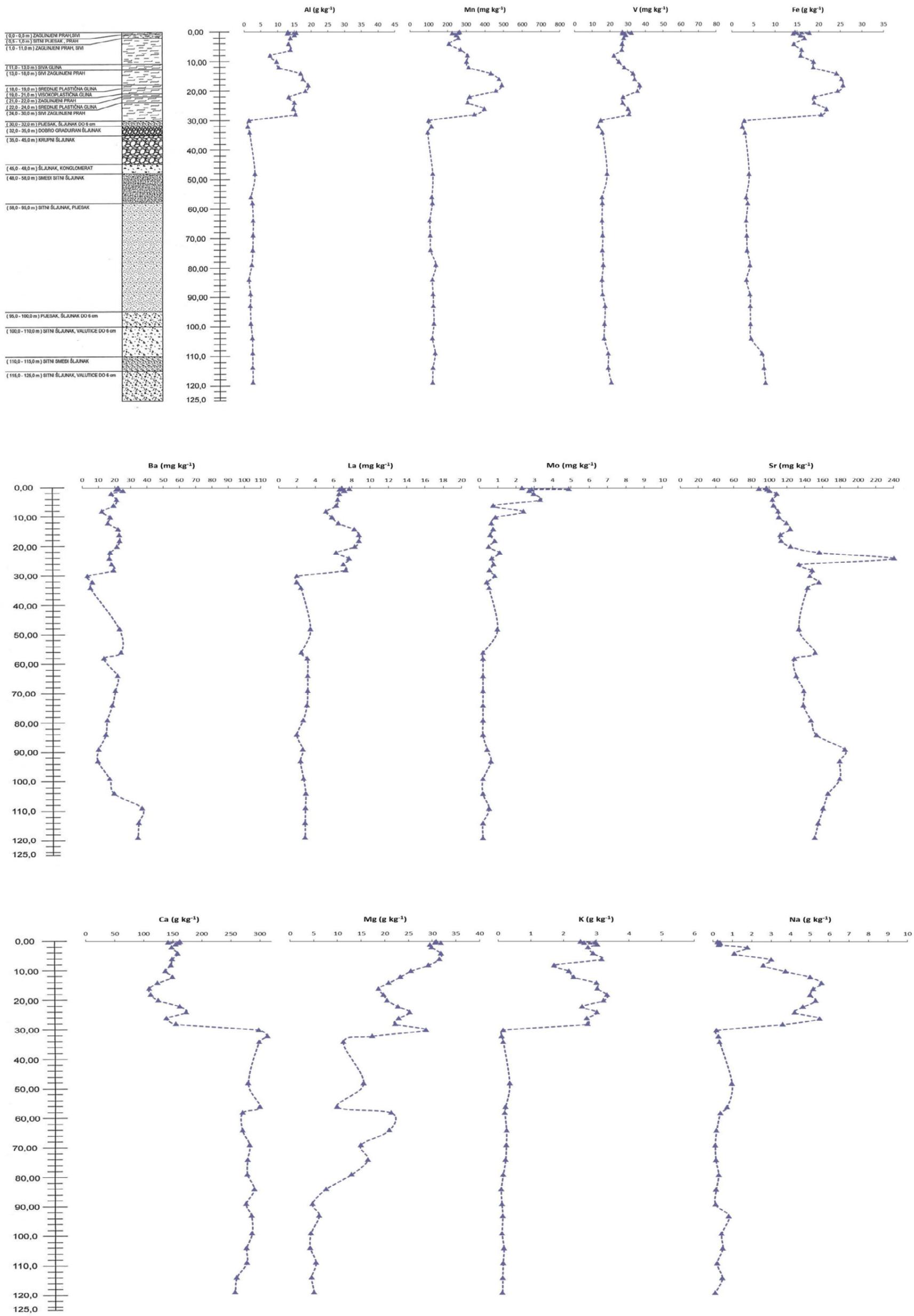
	pH	EC	CaCO ₃	TC	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	pijesak	prah	glina
pH	1,00																													
EC	-0,39	1,00																												
CaCO ₃	0,80	-0,68	1,00																											
TC	0,59	-0,81	0,86	1,00																										
Ba	-0,17	0,02	-0,13	-0,32	1,00																									
Cd	-0,25	0,43	-0,39	-0,45	0,26	1,00																								
Co	-0,59	0,83	-0,84	-0,89	0,19	0,47	1,00																							
Cr	-0,66	0,79	-0,90	-0,91	0,15	0,41	0,93	1,00																						
Cu	-0,36	0,65	-0,55	-0,62	0,23	0,46	0,86	0,64	1,00																					
Hg	-0,41	0,49	-0,55	-0,42	-0,04	0,34	0,66	0,50	0,75	1,00																				
La	-0,72	0,75	-0,92	-0,93	0,23	0,42	0,92	0,97	0,64	0,50	1,00																			
Mo	-0,85	0,08	-0,61	-0,34	0,06	0,13	0,37	0,41	0,22	0,33	0,49	1,00																		
Ni	-0,53	0,84	-0,84	-0,92	0,14	0,43	0,94	0,98	0,67	0,48	0,94	0,27	1,00																	
Pb	-0,60	0,83	-0,88	-0,93	0,14	0,40	0,92	0,94	0,65	0,50	0,94	0,33	0,94	1,00																
Sr	0,66	-0,20	0,61	0,41	-0,16	-0,13	-0,44	-0,39	-0,37	-0,38	-0,46	-0,60	-0,31	-0,47	1,00															
V	-0,68	0,75	-0,89	-0,94	0,30	0,44	0,92	0,97	0,66	0,48	0,98	0,45	0,94	0,94	-0,46	1,00														
Zn	-0,57	0,85	-0,87	-0,96	0,18	0,44	0,94	0,97	0,67	0,48	0,96	0,31	0,98	0,98	-0,41	0,96	1,00													
Al	-0,73	0,74	-0,92	-0,92	0,21	0,42	0,91	0,98	0,61	0,49	0,99	0,49	0,94	0,93	-0,46	0,98	0,95	1,00												
Ca	0,76	-0,78	0,95	0,96	-0,20	-0,40	-0,90	-0,95	-0,60	-0,48	-0,97	-0,52	-0,92	-0,95	0,54	-0,95	-0,95	-0,96	1,00											
Fe	-0,62	0,83	-0,90	-0,97	0,22	0,42	0,93	0,97	0,64	0,46	0,96	0,37	0,97	0,97	-0,40	0,97	0,99	0,96	-0,97	1,00										
K	-0,78	0,75	-0,94	-0,89	0,15	0,38	0,89	0,97	0,59	0,51	0,98	0,55	0,91	0,91	-0,48	0,95	0,92	0,99	-0,97	0,94	1,00									
Mg	-0,79	0,40	-0,78	-0,48	-0,15	0,15	0,57	0,65	0,33	0,41	0,66	0,68	0,54	0,57	-0,63	0,56	0,55	0,67	-0,69	0,56	0,74	1,00								
Mn	-0,49	0,85	-0,82	-0,94	0,14	0,41	0,92	0,94	0,65	0,44	0,92	0,23	0,97	0,96	-0,36	0,93	0,98	0,92	-0,92	0,97	0,88	0,48	1,00							
Na	-0,22	0,93	-0,63	-0,82	0,02	0,39	0,83	0,81	0,62	0,40	0,75	-0,06	0,89	0,85	-0,11	0,76	0,89	0,74	-0,75	0,85	0,71	0,32	0,90	1,00						
P	-0,68	0,77	-0,90	-0,93	0,19	0,37	0,90	0,94	0,62	0,44	0,95	0,40	0,93	0,96	-0,49	0,94	0,96	0,94	-0,96	0,96	0,93	0,62	0,94	0,79	1,00					
S	-0,58	0,77	-0,81	-0,73	-0,08	0,26	0,71	0,74	0,45	0,49	0,69	0,39	0,72	0,75	-0,40	0,66	0,73	0,70	-0,81	0,76	0,77	0,69	0,70	0,68	0,73	1,00				
Ti	-0,85	0,59	-0,91	-0,81	0,25	0,32	0,79	0,86	0,51	0,48	0,91	0,66	0,77	0,78	-0,55	0,86	0,79	0,92	-0,90	0,82	0,95	0,78	0,72	0,51	0,84	0,70	1,00			
pijesak	0,61	-0,87	0,90	0,91	-0,04	-0,38	-0,91	-0,96	-0,61	-0,48	-0,92	-0,36	-0,95	-0,95	0,38	-0,90	-0,96	-0,92	0,95	-0,96	-0,93	-0,66	-0,93	-0,88	-0,94	-0,86	-0,81	1,00		
prah	-0,67	0,84	-0,93	-0,89	0,03	0,35	0,89	0,94	0,58	0,48	0,92	0,43	0,92	0,94	-0,44	0,89	0,94	0,91	-0,96	0,95	0,94	0,71	0,90	0,83	0,94	0,89	0,84	-0,99	1,00	
glina	-0,42	0,87	-0,79	-0,88	0,05	0,43	0,90	0,94	0,63	0,45	0,88	0,16	0,97	0,92	-0,20	0,88	0,96	0,88	-0,87	0,94	0,86	0,50	0,96	0,94	0,89	0,73	0,68	-0,95	0,91	1,00



Slika 5. Grafikoni raspšenosti Me:Ti u sedimentu iz bušotine DP



Slika 6a. Vertikalna raspodjela analiziranih pokazatelja u jezgri DP



Slika 6b. Vertikalna raspodjela analiziranih pokazatelja u jezgri DP

4.2. Jezgra P-7

4.2.1. Granulometrijski sastav i osnovne kemijske značajke

Udjeli frakcija u uzorcima iz bušotine P-7 prikazani su u tablici 9. Kao i u jezgri DP, udjel i raspodjela sitnih čestica sedimenta utvrđena je u frakciji <2 mm. Do dubine 14 m udjel frakcije <2 mm iznosi 100 %, dok se u dubljim slojevima povećavaju udjeli frakcije >2 mm, posebno u slojevima 16 do 19 m, gdje prevladava frakcija šljunka >8 mm (tablica 9).

Osnovne kemijske značajke i granulometrijski sastav sedimenta iz bušotine P-7 prikazani su u tablici 10, a rezultati osnovne deskriptivne statistike za sve analizirane pokazatelje u grafičkom sažetku na slici 7a-7f. Vrijednost pH u jezgri P-7 je visoka, prosječno iznosi 8,32, u rasponu od 7,68 do 9,81. Do dubine 2 m vrijednosti pH su niže od 8, dok je dublje u profilu vrijednost pH viša (tablica 10). Distribucija pH je asimetrična ($q_1=1,65$) i bimodalna (slika 7a). Prosječna elektrovodljivost iznosi $1,03 \text{ dS m}^{-1}$, u rasponu od $0,29$ do $2,06 \text{ dS m}^{-1}$, a zaslanjenost je najveća na dubini od 1,00 do 12 m (tablica 10). Distribucija udjela CaCO_3 je normalna i bimodalna (slika 7a), a ukazuje na postojanje dvaju skupina vrijednosti: jedna < 45 % do dubine 14 m, a druga > 60 % u donjem dijelu profila (tablica 10).

Koncentracije glavnih elemenata izraženi kao oksidi (u g kg^{-1}) prikazane su u tablici 11, dok su koncentracije elemenata u tragovima, izražene u mg kg^{-1} , prikazane u tablici 12. Utvrđene koncentracije elemenata (tablica 12), posebno Mn i V (slika 7d), pokazuju većinom asimetričnu distribuciju, a nalaze se u rasponima uobičajenima za Zemljinu koru (tablica 7), a uglavnom su niže od koncentracija u tlima istog područja.

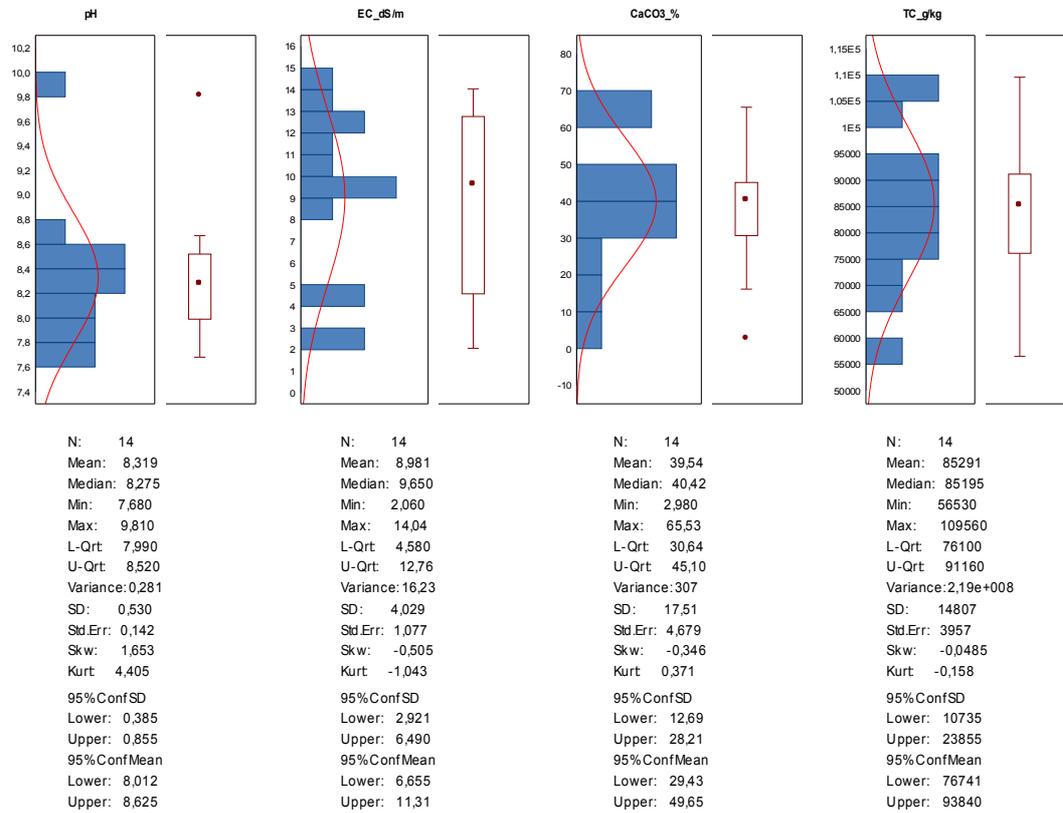
Rezultati korelacijske analize provedene za analizirane pokazatelje u sedimentu bušotine DP prikazani su matricom korelacije u tablici 13. Većina analiziranih pokazatelja u sedimentu iz bušotine P-7 korelira signifikantno, s iznimkom pH, EC, Mo, Mn, Na i S. Naj snažnije korelacije utvrđene su za parove koje tvore elementi Zn i Ni, te konstitutivni elementi Al i Fe.

Regresijske linije za Me:Ti i vrijednosti za koeficijent determinacije (R^2) prikazane su grafikonima raspršenosti na slici 8. Normalizacija Me na Ti ovdje otkriva još snažniju signifikantnost regresijske linije, odnosno koeficijenti determinacije (R^2) u modelima variraju između 0,842 i 0,953 i objašnjavaju čak 84,2 do 95,3 % varijabilnosti. Manja vrijednost R^2 utvrđena je jedino za Cd (0,587), no ipak objašnjava više od 50 % prirodne varijacije ovog elementa. Kao i u bušotini DP, negativan nagib regresijske linije dobivene za Sr/Ti potvrđuje vezu na karbonate taložene *in situ*.

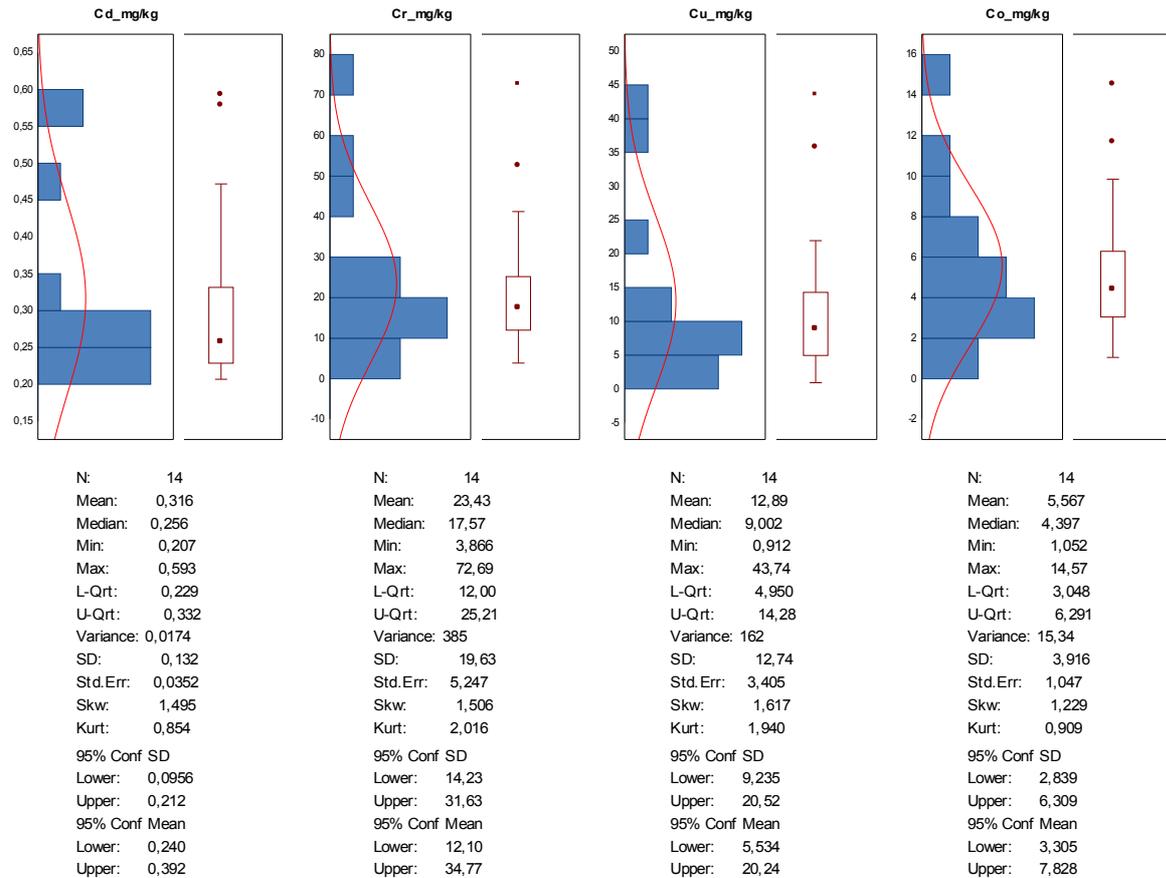
Vertikalne distribucije analiziranih pokazatelja grupiranih u 6 grupa prikazane su na slikama 9a i 9b.

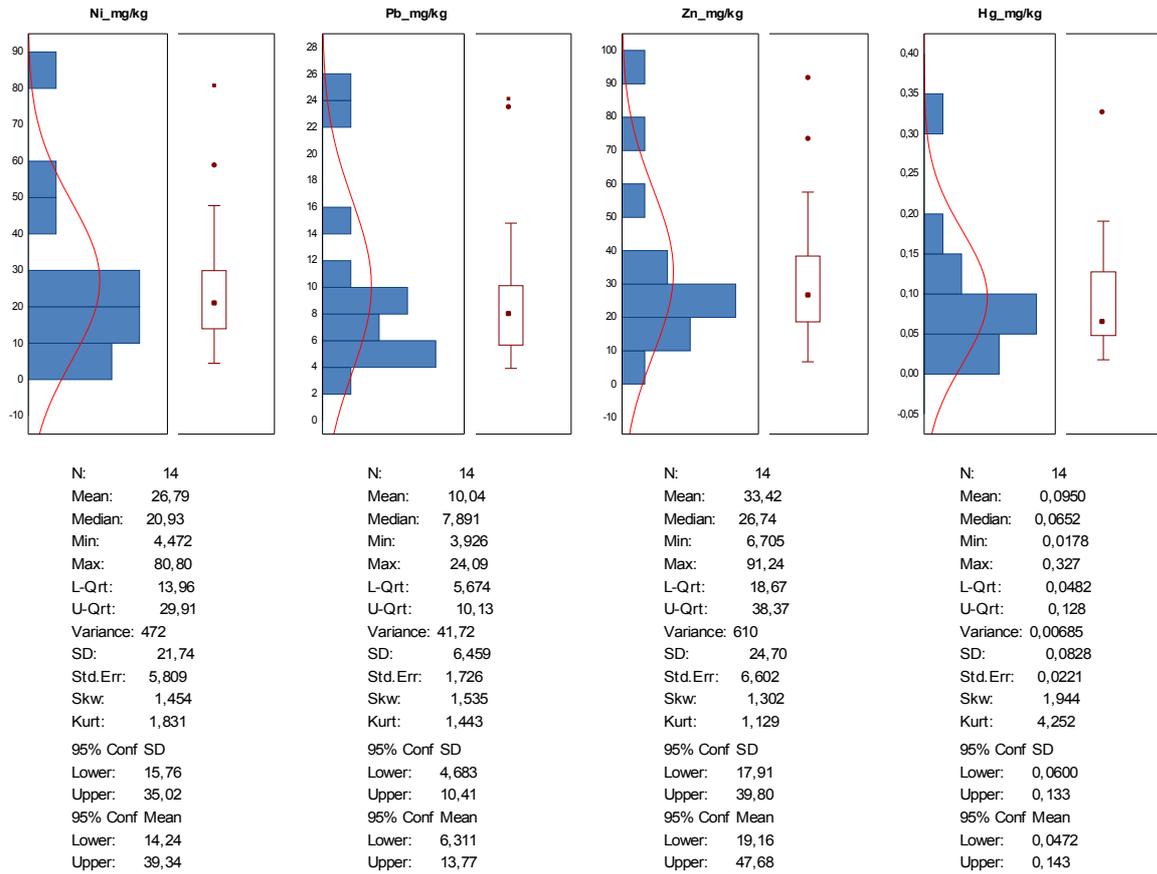
Tablica 9. Udjeli krupnih frakcija (>8 mm-2mm) i sitne frakcije (<2 mm) u uzorcima iz bušotine P-7 (udjel pojedine frakcije izražen prema masi pojedine frakcije u masi cijelog uzorka)

Dubina	> 8mm	4 - 8 mm	2 - 4 mm	< 2mm
m	%			
0,00-0,10	nemakrupnefrakcije			100
0,50-0,60				
1,00-1,10				
1,80-2,00				
2,00-2,10				
4,00-4,10				
5,00-5,10				
6,00-6,10				
8,00-8,10				
10,0-10,2				
12,0-12,1				
14,0-14,2	3,03	1,99	1,04	93,9
16,0-16,2	69,7	8,53	4,13	17,6
18,0-18,2	56,5	11,4	7,92	24,2

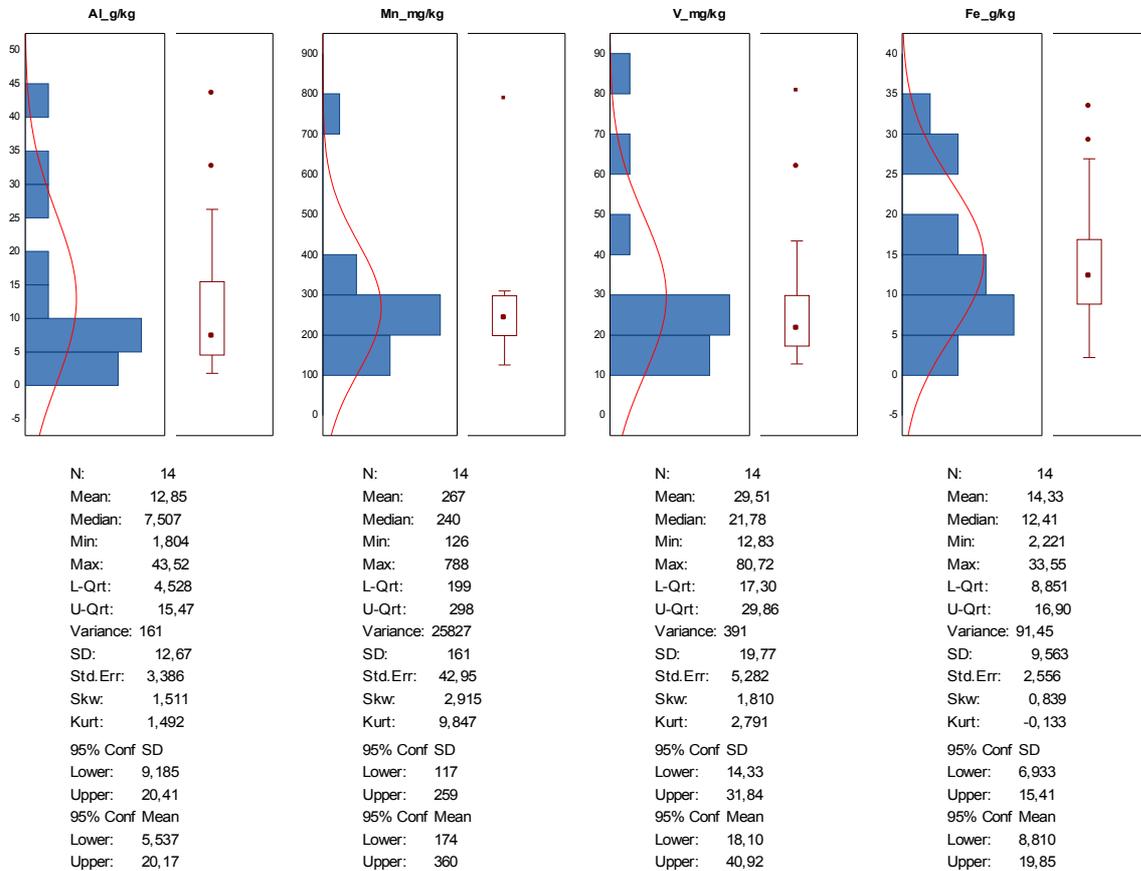


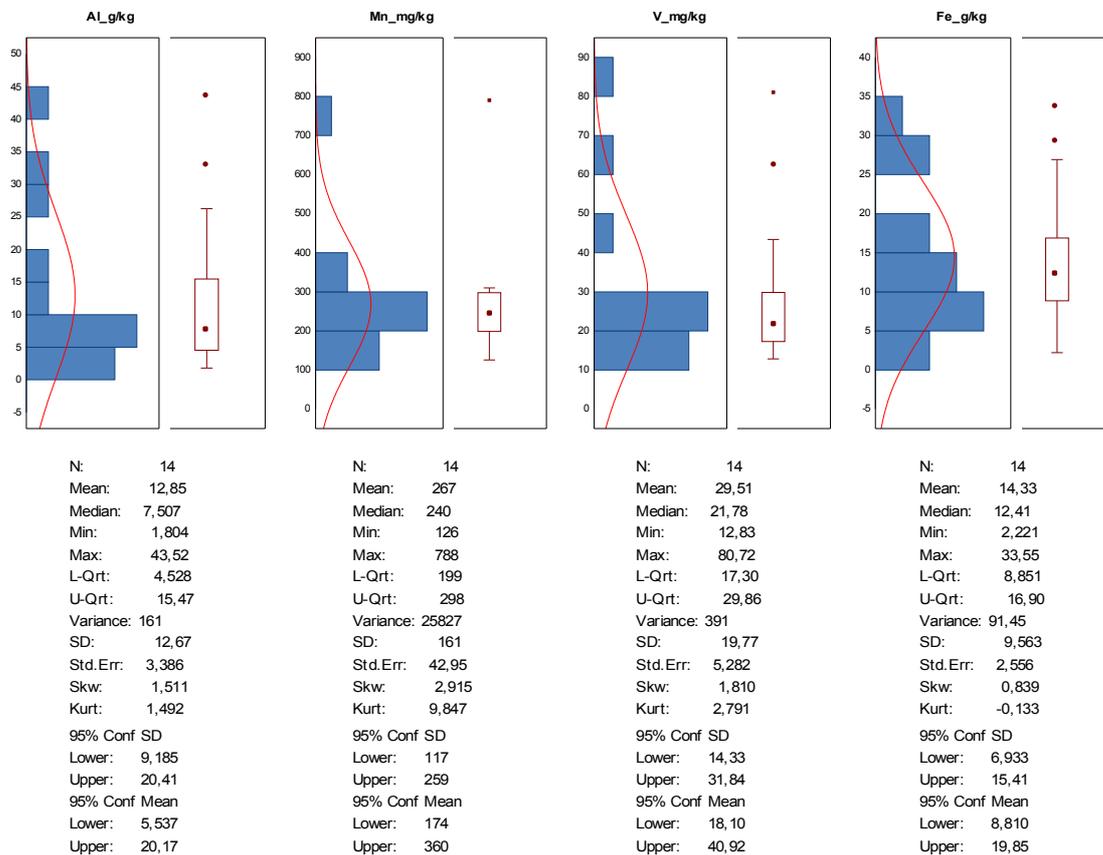
7a – 7b



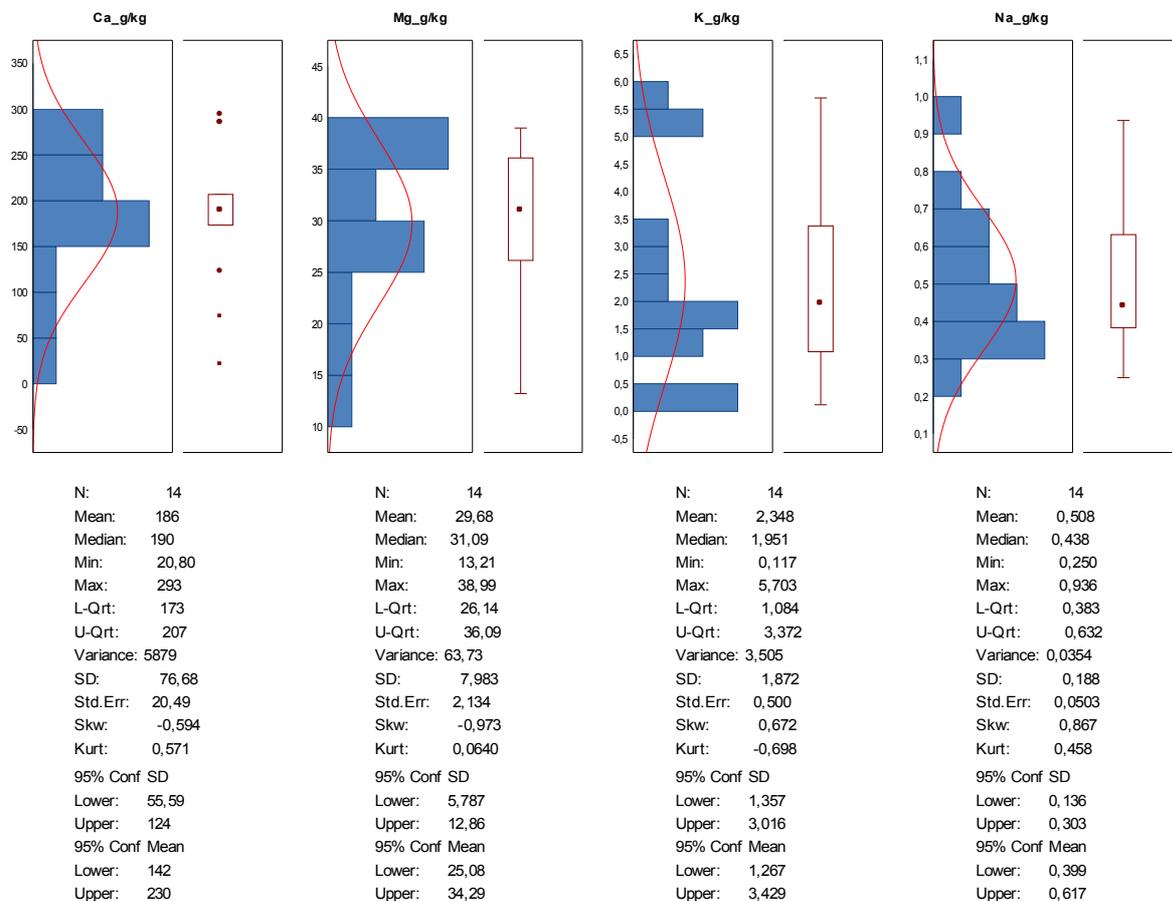


7c – 7d





7e – 7f



Slika 7. Grafički sažetak deskriptivne statistike ispitivanih pokazatelja za sediment iz bušotine P-7

Tablica 10. Osnovne kemijske značajke i granulometrijske sastave sedimenta iz bušotine P-7

Interval uzorkovanja	pH	EC*	TC**	CaCO ₃	2,0-0,2	0,2-0,063	0,063-0,02	0,02-0,002	<0,002
m		dS m ⁻¹	g kg ⁻¹	%			mm, %		
0,00 - 0,10	7,85	0,449	68,6	16,2	10	7	10	39	34
0,50 - 0,60	7,71	0,292	73,5	2,98	2	1	8	40	49
1,00 - 1,10	7,68	2,06	56,5	25,5	4	7	8	45	36
1,80 - 2,00	7,99	1,16	91,2	39,2	30	29	18	19	4
2,00 - 2,10	8,15	0,974	83,2	30,6	4	40	29	19	8
4,00 - 4,10	8,11	1,03	76,1	40,0	1	6	40	39	14
5,00 - 5,10	8,27	1,40	89,1	40,9	10	37	28	18	7
6,00 - 6,10	8,28	1,36	90,1	45,1	11	43	21	19	6
8,00 - 8,10	8,52	1,29	76,1	39,2	1	9	37	38	15
10,0 - 10,2	8,56	0,908	85,7	40,9	6	25	30	29	10
12,0 - 12,1	8,38	1,28	84,7	41,7	8	24	30	28	10
14,0 - 14,2	9,81	0,458	110	65,5	86	6	3	1	4
16,0 - 16,2	8,67	0,810	106	60,4	70	12	6	6	6
18,0 - 18,2	8,48	0,956	104	65,5	57	16	10	11	6
Aritm. sredina	8,32	1,03	85,3	39,5	21,4	18,7	19,9	25,1	14,9
Minimum	7,68	0,29	56,5	2,98	1,0	1,0	3,0	1,0	4,00
Maksimum	9,81	2,06	110	65,5	86,0	43,0	40,0	45,0	49,0
Stand. devijacija	0,51	0,44	14,3	16,9	27,4	13,7	12,0	13,4	13,6

* električnopr vodljivost (eng. EC - *Electrical conductivity*); ** ukupni ugljik (eng. TC - *Total carbon*)

Tablica 11. Koncentracije glavnih elemenata u sedimentu izbušotine P-7, izražena kao oksidi u g kg⁻¹

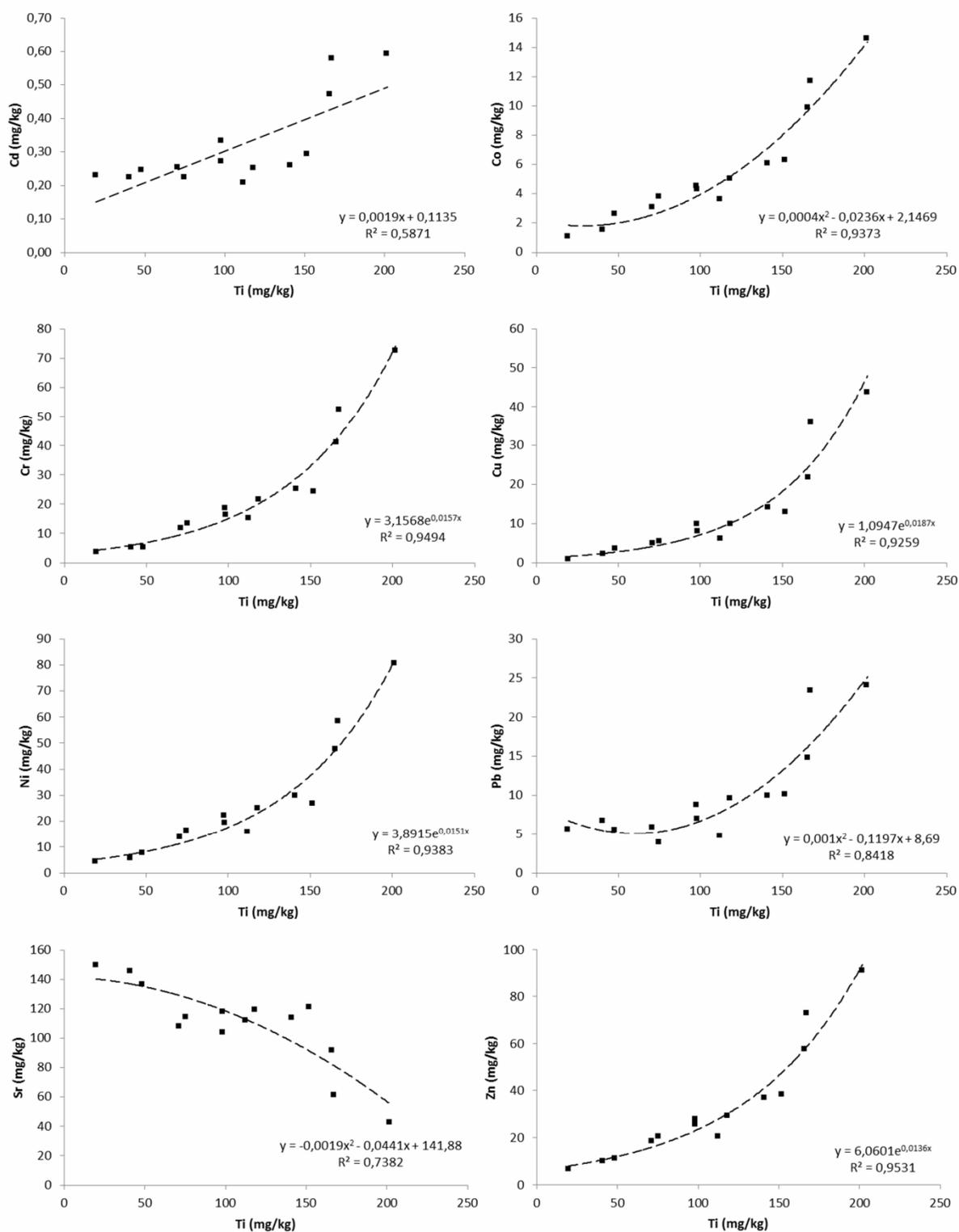
Interval uzorkovanja	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO	TiO ₂
m	g kg ⁻¹									
0,00 - 0,10	62,0	102	41,6	6,20	26,6	0,388	0,337	1,59	2,16	0,279
0,50 - 0,60	82,3	29,1	48,0	6,87	21,9	0,313	0,429	1,37	2,21	0,337
1,00 - 1,10	49,7	172	38,5	6,18	35,5	1,018	0,568	0,64	10,1	0,277
1,80 - 2,00	10,2	290	13,9	1,31	59,0	0,307	0,486	0,377	8,53	0,125
2,00 - 2,10	13,8	261	16,8	2,08	59,9	0,337	0,613	0,480	10,5	0,164
4,00 - 4,10	29,2	243	24,2	4,06	43,4	0,400	0,783	0,646	14,2	0,253
5,00 - 5,10	13,1	280	13,9	2,40	62,1	0,271	0,853	0,420	9,24	0,187
6,00 - 6,10	8,56	284	12,7	1,34	64,7	0,257	0,760	0,378	8,39	0,118
8,00 - 8,10	26,2	243	24,2	3,46	49,2	0,385	1,264	0,659	11,5	0,235
10,0 - 10,2	16,8	261	18,9	2,60	60,4	0,290	0,932	0,476	12,7	0,197
12,0 - 12,1	14,6	270	18,7	2,30	55,4	0,317	0,974	0,515	10,7	0,163
14,0 - 14,2	3,41	410	3,18	0,141	49,1	0,162	0,517	0,170	1,61	0,033
16,0 - 16,2	5,14	401	5,08	0,285	53,9	0,184	0,548	0,205	4,29	0,068
18,0 - 18,2	5,16	398	7,35	0,381	48,3	0,197	0,534	0,239	7,82	0,080
Aritm. sredina	24,3	260	20,5	2,83	49,2	0,34	0,69	0,58	8,14	0,18
Minimum	3,41	29,1	3,18	0,14	21,9	0,16	0,34	0,17	1,61	0,03
Maksimum	82,3	410	48,0	6,87	64,7	1,02	1,26	1,59	14,2	0,34
Stand. devijacija	23,1	103	13,2	2,17	12,8	0,20	0,24	0,40	3,92	0,09

Tablica 12. Koncentracije elemenata u tragovima u sedimentu izbušotine P-7, u mg kg⁻¹

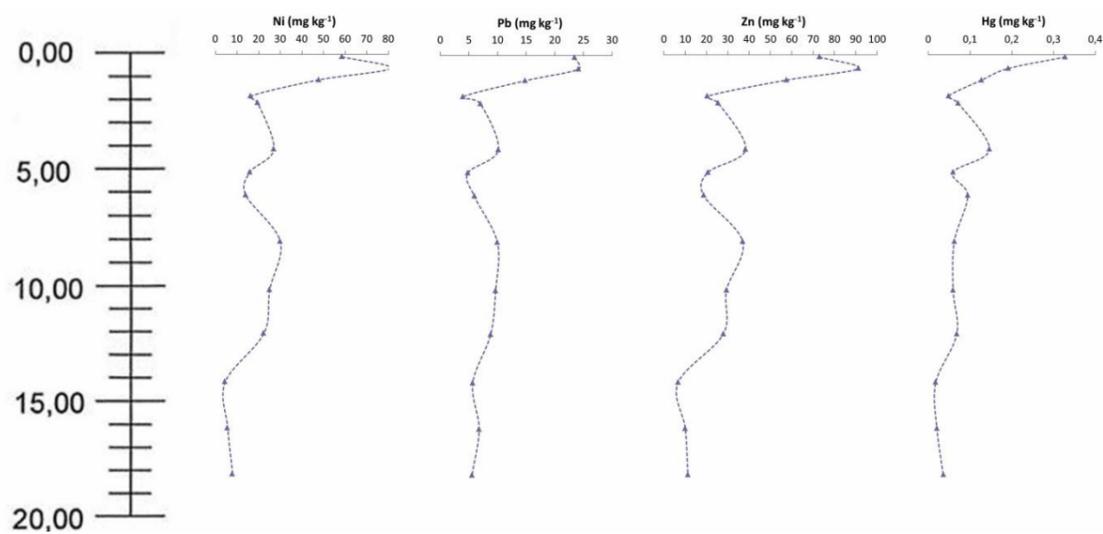
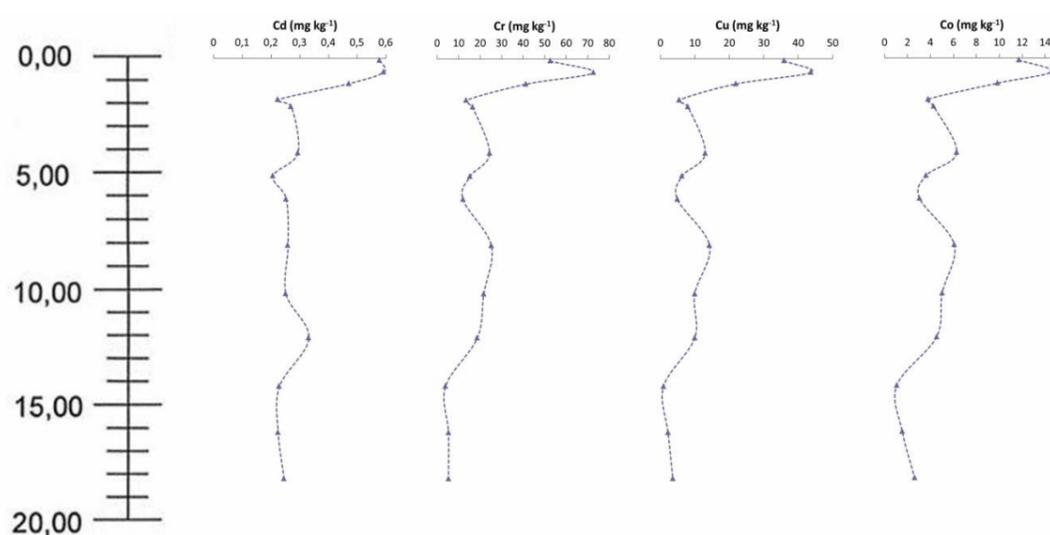
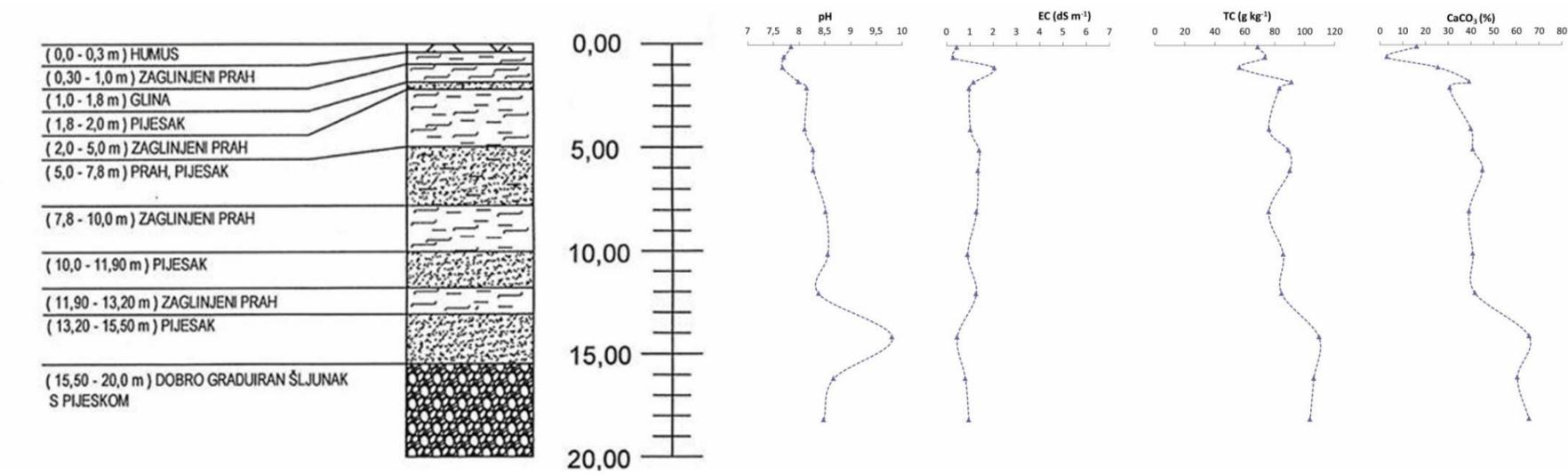
Interval uzorkovanja m	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
0,00 - 0,10	81,4	0,579	11,7	52,6	35,9	0,327	12,7	0,889	58,5	23,4	61,6	62,1	73,0
0,50 - 0,60	108	0,593	14,6	72,7	43,7	0,191	16,5	1,25	80,8	24,1	43,0	80,7	91,2
1,00 - 1,10	63,0	0,472	9,85	41,3	21,9	0,128	9,76	0,585	47,8	14,8	91,8	43,4	57,6
1,80 - 2,00	15,1	0,223	3,78	13,5	5,51	0,048	3,83	0,303	16,3	3,93	114	19,0	20,4
2,00 - 2,10	16,0	0,270	4,27	16,5	8,04	0,071	4,41	0,200	19,5	6,99	104	20,8	25,5
4,00 - 4,10	25,8	0,293	6,29	24,4	13,1	0,146	6,91	0,312	27,0	10,1	121	29,9	38,4
5,00 - 5,10	14,5	0,207	3,62	15,3	6,25	0,059	4,39	1,03	15,9	4,81	112	20,4	20,7
6,00 - 6,10	10,0	0,253	3,05	12,0	4,95	0,094	3,30	0,664	14,0	5,94	108	17,3	18,7
8,00 - 8,10	20,9	0,259	6,07	25,2	14,3	0,062	6,42	0,410	29,9	9,97	114	29,0	37,0
10,0 - 10,2	14,7	0,251	5,01	21,6	9,97	0,059	5,50	2,29	25,0	9,67	119	25,6	29,4
12,0 - 12,1	15,3	0,332	4,53	18,7	9,99	0,068	4,88	0,922	22,3	8,79	118	22,8	27,9
14,0 - 14,2	14,5	0,229	1,05	3,87	0,91	0,018	1,95	0,332	4,47	5,67	150	12,8	6,70
16,0 - 16,2	15,9	0,224	1,54	5,30	2,26	0,021	2,36	0,200	5,64	6,78	146	14,5	10,1
18,0 - 18,2	17,7	0,245	2,61	5,26	3,65	0,036	2,41	0,343	7,90	5,53	137	14,8	11,3
Aritm. sredina	30,9	0,32	5,57	23,4	12,9	0,09	6,10	0,69	26,8	10,0	110	29,5	33,4
Minimum	10,0	0,21	1,05	3,87	0,91	0,02	1,95	0,20	4,47	3,93	43,0	12,8	6,70
Maksimum	108	0,59	14,6	72,7	43,7	0,33	16,5	2,29	80,8	24,1	150	80,7	91,2
Stand. devijacija	29,3	0,13	3,77	18,92	12,3	0,08	4,07	0,55	20,9	6,22	28,2	19,0	23,8

Tablica 13. Korelacijska matrica za analizirane pokazatelje u sedimentu iz bušotine P-7

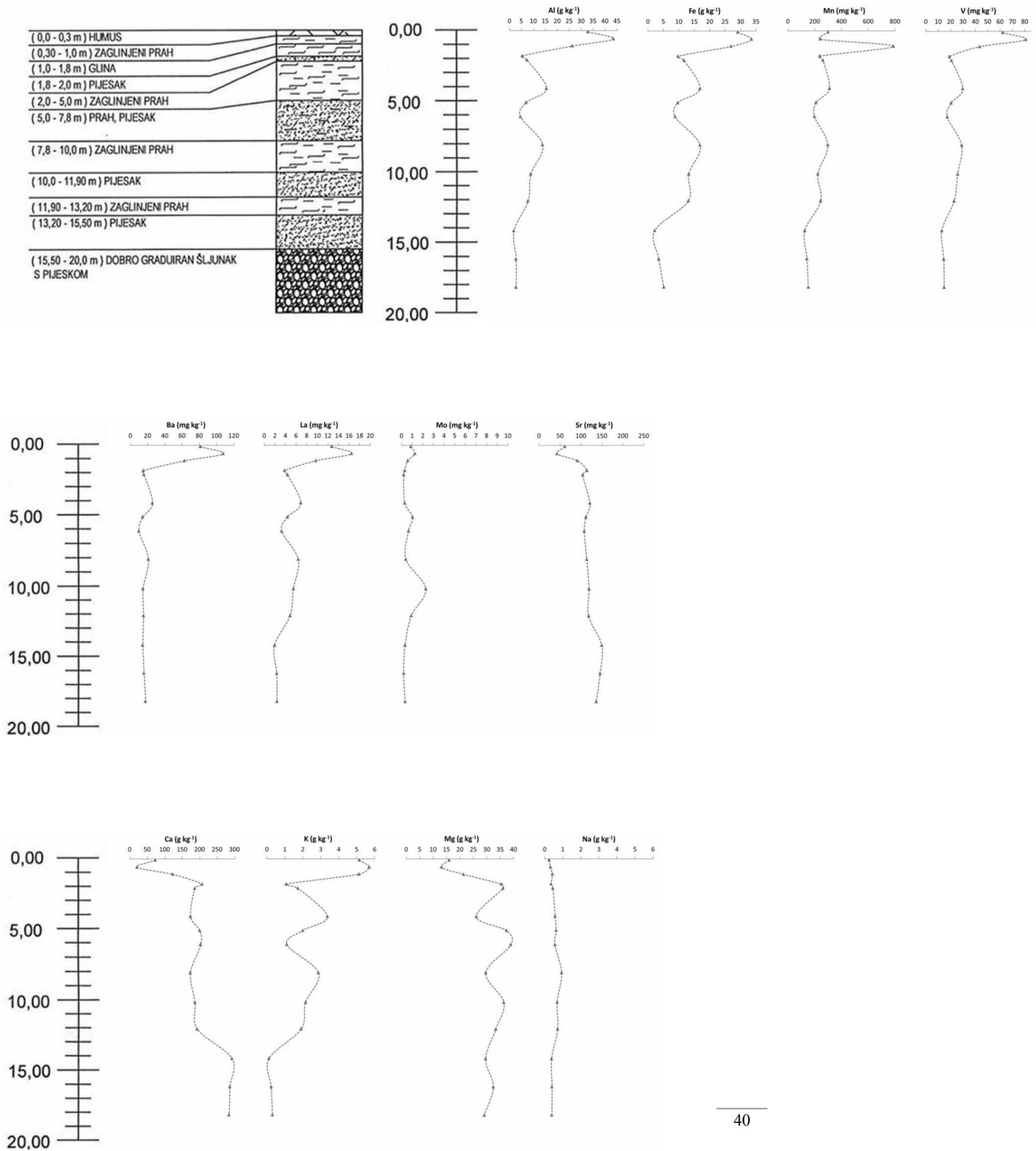
	pH	EC	CaCO ₃	TC	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	pijesak	prah	glina
pH	1,00																													
EC	-0,29	1,00																												
CaCO ₃	0,78	0,07	1,00																											
TC	0,76	-0,34	0,83	1,00																										
Ba	-0,57	-0,32	-0,81	-0,64	1,00																									
Cd	-0,59	-0,25	-0,82	-0,71	0,96	1,00																								
Co	-0,70	-0,17	-0,92	-0,82	0,95	0,94	1,00																							
Cr	-0,66	-0,23	-0,92	-0,77	0,95	0,94	0,99	1,00																						
Cu	-0,63	-0,30	-0,89	-0,73	0,96	0,96	0,99	0,99	1,00																					
Hg	-0,61	-0,28	-0,76	-0,69	0,80	0,86	0,83	0,81	0,85	1,00																				
La	-0,65	-0,25	-0,91	-0,77	0,96	0,94	0,99	1,00	0,99	0,83	1,00																			
Mo	-0,13	-0,12	-0,35	-0,24	0,23	0,25	0,33	0,37	0,33	0,21	0,35	1,00																		
Ni	-0,66	-0,21	-0,92	-0,78	0,95	0,94	0,99	1,00	0,99	0,80	1,00	0,37	1,00																	
Pb	-0,53	-0,36	-0,81	-0,69	0,95	0,97	0,95	0,95	0,98	0,87	0,96	0,34	0,95	1,00																
Sr	0,75	0,17	0,96	0,75	-0,87	-0,88	-0,93	-0,94	-0,93	-0,82	-0,93	-0,34	-0,94	-0,86	1,00															
V	-0,61	-0,32	-0,88	-0,70	0,97	0,95	0,98	0,99	1,00	0,83	0,99	0,34	0,99	0,97	-0,92	1,00														
Zn	-0,68	-0,20	-0,92	-0,81	0,95	0,94	1,00	1,00	0,99	0,84	1,00	0,33	1,00	0,96	-0,93	0,99	1,00													
Al	-0,64	-0,23	-0,89	-0,77	0,97	0,95	0,99	0,99	0,99	0,83	1,00	0,29	0,99	0,96	-0,91	0,99	0,99	1,00												
Ca	0,75	0,10	0,98	0,85	-0,85	-0,87	-0,96	-0,96	-0,94	-0,82	-0,96	-0,40	-0,96	-0,88	0,96	-0,93	-0,96	-0,94	1,00											
Fe	-0,73	-0,06	-0,93	-0,89	0,90	0,92	0,99	0,98	0,96	0,83	0,97	0,33	0,98	0,92	-0,92	0,95	0,99	0,97	-0,97	1,00										
K	-0,71	0,00	-0,90	-0,91	0,87	0,89	0,97	0,95	0,93	0,82	0,95	0,32	0,95	0,90	-0,87	0,92	0,96	0,95	-0,95	0,99	1,00									
Mg	0,39	0,37	0,60	0,54	-0,93	-0,89	-0,85	-0,84	-0,87	-0,75	-0,86	-0,04	-0,84	-0,90	0,67	-0,87	-0,85	-0,89	0,69	-0,80	-0,79	1,00								
Mn	-0,55	0,64	-0,46	-0,80	0,40	0,47	0,50	0,44	0,38	0,33	0,43	-0,01	0,46	0,37	-0,37	0,36	0,47	0,47	-0,47	0,59	0,64	-0,39	1,00							
Na	0,18	0,44	0,17	-0,08	-0,49	-0,44	-0,26	-0,26	-0,30	-0,38	-0,27	0,22	-0,25	-0,34	0,29	-0,34	-0,25	-0,31	0,14	-0,18	-0,13	0,47	-0,02	1,00						
P	-0,60	-0,37	-0,86	-0,70	0,88	0,91	0,92	0,92	0,96	0,94	0,93	0,31	0,92	0,95	-0,91	0,94	0,94	0,92	-0,91	0,91	0,88	-0,80	0,26	-0,28	1,00					
S	-0,21	0,66	0,07	-0,28	-0,48	-0,40	-0,20	-0,26	-0,33	-0,28	-0,26	0,11	-0,24	-0,39	0,25	-0,36	-0,22	-0,29	0,09	-0,10	-0,04	0,47	0,29	0,70	-0,32	1,00				
Ti	-0,74	0,05	-0,90	-0,91	0,76	0,77	0,92	0,90	0,87	0,74	0,90	0,38	0,90	0,81	-0,84	0,85	0,92	0,89	-0,94	0,95	0,96	-0,66	0,57	0,06	0,83	0,15	1,00			
pijesak	0,70	-0,18	0,81	0,92	-0,59	-0,64	-0,81	-0,78	-0,75	-0,64	-0,78	-0,35	-0,79	-0,68	0,72	-0,72	-0,81	-0,76	0,86	-0,87	-0,89	0,53	-0,58	-0,27	-0,72	-0,36	-0,96	1,00		
prah	-0,55	0,34	-0,56	-0,76	0,18	0,25	0,48	0,43	0,39	0,38	0,44	0,29	0,44	0,32	-0,41	0,35	0,47	0,40	-0,59	0,56	0,60	-0,14	0,42	0,58	0,43	0,69	0,75	-0,89	1,00	
glina	-0,61	-0,15	-0,84	-0,76	0,97	0,95	0,97	0,97	0,96	0,76	0,97	0,27	0,97	0,95	-0,87	0,97	0,97	0,98	-0,89	0,95	0,93	-0,89	0,55	-0,32	0,85	-0,32	0,84	-0,71	0,32	1,00



Slika 8. Grafikon raspšenosti Me:Ti u sedimentu iz bušotine P-7



Slika 9a. Vertikalna raspodjela analiziranih pokazatelja u jezgri P-7



Slika 9b. Vertikalna raspodjela analiziranih pokazatelja u jezgri P-7

5. Zaključci

1. U uzorcima sedimenata iz bušotina DP i P-7 provedena je geokemijska karakterizacija koja je obuhvatila multielementnu kemijsku analizu, granulometrijski sastav, karbonatnost te pH i elektrolitičku provodljivost.
2. Određivanjem udjela pojedinih frakcija čestica u uzorcima sedimenata iz obje bušotine potvrđeno je postojanje plićih sitnozrnatijih te dubljih krupnozrnatijih slojeva profila.
3. Utvrđena distribucija vrijednosti pH kroz profile sukladna je distribuciji udjela karbonata, a obje distribucije potvrđuju postojanje dvaju skupina vrijednosti uvjetovanih smanjenim udjelom glinene frakcije u sedimentimadubljihslojeva profila.
4. Sličan trend potvrđen je i za elektrovodljivost istraživanih sedimenata pa je tako u profilu DP zaslanjenost sedimenataveća do dubine 30 m, a u profilu P-7 do dubine 12 m.
5. Sukladno granulometrijskom sastavu, odnosno udjelu frakcije gline u sedimentu, i koncentracije elemenata smanjuju se s dubinom, niže suod koncentracija u tlima istog područja,a nalaze se u rasponima uobičajenima za Zemljinu koru.
6. Ova istraživanja nastavljaju se na opsežne studije kvalitete tala i riječnog sedimenta u području Donje Neretve, ali i dubokog morskog sedimenta u Neretvanskom kanalu što sve ima zacilj utvrđivanje stanja i procesa o kojima danas ovisi održivost agro-ekosustava ovog intenzivnog poljoprivrednog područja. Ova su istraživanja usmjerena u nekoliko pravaca, a u konačnici trebaju objasniti koji su i koliki rizici povezani s (1) utjecajem poljoprivrede na unos štetnih tvari u tlo, a time i na sigurnost hrane, (2) antropogenim unosom onečišćenja iz drugih izvora, (3) utjecajem i povećanim intenzitetom zaslanjivanja vode i tala uslijed intruzije morske vode.

6. Popiscitirane literature

1. CCME (2003) Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Freshwater and Marine ISQG/PEL. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, December 2003
2. ESRI (2009-2012) ArcMap 10.1. Esri Inc.
3. GEOID-BEROŠ (2014). Bušenje piezometara za monitoring podzemnih voda na području Donje Neretve. Tehničko izvješće. (Geoid-Beroš d.o.o., Varaždin)
4. HRN ISO 10390:2005. Kakvoća tla - Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390:2005)
5. HRN ISO 10693:2004. Kakvoća tla - Određivanje sadržaja karbonata (ISO 10693:1995)
6. HRN ISO 11265:2004. Kakvoća tla - Određivanje specifične električne vodljivosti (ISO 11265:1994+Cor 1:1996)
7. HRN ISO 11277:2004. Kakvoća tla - Određivanje raspodjele veličine čestica (mehaničkog sastava) u mineralnom dijelu tla - Metoda prosijavanja i sedimentacije
8. HRN ISO 11464:2004. Kakvoća tla - Priprema uzoraka za fizikalne i kemijske analize
9. HRN ISO 11466:2004. Kakvoća tla - Ekstrakcija elemenata topljivih u zlatotopci
10. HRN ISO 16772:2009. Kvaliteta tla – Određivanje žive iz filtrata dobivenog ekstrakcijom zlatotopkom tla atomskom apsorpcijskom tehnikom hladne pare ili atomskom fluorescencijskom tehnikom hladne pare (ISO 16772:2004)
11. Halamić J. i Miko S. (2009) Geokemijski atlas Republike Hrvatske. Hrvatski geološki institut, Zagreb. 87 pp.
12. Narodne Novine (2010) Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. 9/14. Zagreb. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_01_9_167.html
13. Romić D., Romić M., Zovko M., Bakić H., Ondrašek, G. (2012) Trace metals in the coastal soils developed from estuarine floodplains sediments in the Croatian Mediterranean region. Environ Geochem Health. 34:4 (399–416)
14. StatSoft. Inc. (2014) STATISTICA (data analysis software system), version.12.0. (www.statsoft.com)
15. VROM (2000) Target values and intervention values soils sanitation. Circular DBO/1999226863, 4-2-2000
16. Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. Geochem Cosmochim Acta. 59:7 (1217-1232)