

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana **DARJA KOMAR**, univ. dipl. inž. geol., izjavljam, da sem avtorica doktorske disertacije z naslovom:

»BIODOSTOPNOST IN GEOKEMIČNE ZNAČILNOSTI RECENTNEGA MORSKEGA SEDIMENTA IZ ZALIVA MAKIRINA (SEVERNA DALMACIJA, REPUBLIKA HRVAŠKA)«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, 5. april 2016

Darja Komar

Ta stran je namenoma prazna.

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 551.35:663.3:(497.5):(043)

Avtor: Darja Komar, univ. dipl. inž. geol.

Mentor: doc. dr. Nastja Rogan Šmuc, univ. dipl. inž. geol.

Naslov: Biodostopnost in geokemične značilnosti recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (severna Dalmacija, Republika Hrvaška)

Tip dokumenta: Doktorska disertacija

Obseg in oprema: 147 str., 33 pregl., 58 sl., 9 pril.

Ključne besede: Recentni morski sedimenti, peloid, geokemija, onesnaženost, potencialno toksični elementi (PTE), metoda zaporednega izluževanja, faktor obogatitve (EF), morska voda, morska biota, biota-sediment akumulacijski faktor (BSAF)

Izvilleček: Osnovni cilj doktorske disertacije je podati oceno onesnaženosti zaliva Makirina v Severni Dalmaciji. Analizirali smo recentni morski sediment (peloid), morsko vodo in bioto (floro in favno) zaliva Makirina. Določena je bila zrnastost, mineralna, elementna in mikrobiološka sestava peloida, vsebnost organske snovi in mobilnost PTE (potencialno toksičnih elementov) ter REE (elementov redkih zemelj) v peloidu. Poleg tega je bila podrobneje opredeljena tudi vsebnost PTE in REE v morski vodi ter bioti zaliva Makirina. Koncentracije večine PTE v peloidu ne presegajo stopnje PEL (*Probable Effect Level*) in dovoljenih mejnih vrednosti snovi v tleh v Republiki Sloveniji (UL RS, št. 68/96) ter na Hrvaškem (NN RH, št. 39/13), prav tako so njihove vsebnosti primerljive s koncentracijami v peloidih, ki so že v uporabi v različnih velnes centrih po svetu. Metoda zaporednega izluževanja je pokazala, da so PTE v peloidu vezani na različne frakcije. Največji delež večine obravnavanih PTE je vezan v preostanku, kar pomeni, da za bioto ne predstavljajo potencialne nevarnosti, saj so vezani v kristalni strukturi mineralov (alumosilikatov) in se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, ne morejo izlužiti. Med nerezidualnimi frakcijami je najpomembnejša oksidativna frakcija, v kateri so PTE povezani z organsko snovjo in/ali sulfidi. Glede na izračunan kriterij RAC (*Risk Assessment Code*), PTE (z izjemo Cd in Mo) v peloidu predstavljajo nizko do srednjo nevarnost za vodno okolje. Rezultati metode zaporednega izluževanja delno sovpadajo z ugotovitvami, ki smo jih pridobili z izračunom BSAF (biota-sediment akumulacijski faktor). Porazdelitev PTE v morski vodi iz zaliva Makirina je podobna porazdelitvi PTE v peloidu. Izjema so koncentracije Cr, ki so v peloidu med najvišjimi, medtem ko so v morski vodi pod mejo detekcije. Ker pri koncentracijah nekaterih PTE v peloidu in morski vodi ne moremo popolnoma izključiti vpliva antropogenih dejavnosti, v okolici zaliva Makirina predlagamo vzpostavitev okoljevarstvene politike, ki bi omejevala uporabo gnojil in škropiv na bližnjih kmetijskih površinah.

Ta stran je namenoma prazna.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 551.35:663.3:(497.5):(043)

Author: Darja Komar, BSc (Geol)

Supervisor: assist. prof. dr. Nastja Rogan Šmuc

Title: Bioavailability and geochemical characteristics of recent marine sediment of Makirina Bay (Northern Dalmatia, Republic of Croatia)

Document type: Doctoral Dissertation

Notes: 147 p., 33 tab., 58 fig., 9 ann.

Key words: Recent Marine Sediments, Peloid, Geochemistry, Pollution, Potentially Toxic Elements (PTE), Sequential Extraction Method, Enrichment Factor (EF), Seawater, Marine Biota, Biota-Sediment Accumulation Factor (BSAF)

Abstract: The primary purpose of the dissertation is to estimate the pollution status of Makirina Bay, situated in Northern Dalmatia. Within the research framework, a detailed analysis of recent marine sediments (peloid), seawater and marine biota (flora and fauna) of Makirina Bay has been carried out. Grain size distribution, mineral, elemental and microbiological composition of peloid have been determined, as well as its organic carbon content, PTE (*Potentially Toxic Elements*) and REE (*Rare Earth Elements*) mobility. PTE and REE concentrations were also identified in seawater and biota of Makirina Bay. The concentrations of most PTE in the peloid do not exceed the PEL (*Probable Effect Level*) value and permissible levels for soils in Slovenia and Croatia. Moreover, the contents are comparable to their respective concentrations in peloids already used in various wellness centers around the world. The results of the sequential extraction method showed that PTE in recent marine sediment are bound to different factions. The major proportion of most PTE is bound to the residual. The PTE in residual are retained within the crystal lattices of minerals, and thus the PTE bound to this component are regarded as stable and are not susceptible to remobilization in normal environmental conditions. Among non-residual fractions, the oxidative fraction is the most important, wherein the PTE are associated with organic matter and/or sulfides. The calculated RAC (*Risk Assessment Code*) value indicated that the PTE (except Cd and Mo) pose a low to medium risk to the aquatic environment. The sequential extraction method results coincide partly with the findings gained with the BSAF (*Biota-Sediment Accumulation Factor*) calculation. Distribution of the PTE in seawater is similar to the PTE distribution in recent marine sediment. According to the comparison, only the Cr concentrations stand out. The concentrations of Cr are among the highest in recent marine sediment, while in seawater below detection limit. For some PTE concentrations in recent marine sediments and seawater the impact of anthropogenic activity cannot be completely excluded. Therefore, an environmental policy is advisable for the Makirina Bay and its surroundings.

Ta stran je namenoma prazna.

ZAHVALA

*»I can no other answer make,
but, thanks, and thanks, and ever thanks.«*

(William Shakespeare)

Prva in hkrati največja zahvala gre **prof. dr. Tadeju Dolencu**, izjemnemu profesorju in še bolj izjemnemu mentorju. Dragi profesor, najlepša hvala za nešteto kakovostnih strokovnih in življenjskih nasvetov. Hvala, da ste z mano delili svoje izkušnje in ideje ter me tako seznanili z znanstveno-raziskovalnim in pedagoškim delom.

Nadalje naj se iskreno zahvalim tudi:

- **Javni agenciji za Raziskovalno dejavnost Republike Slovenije**, ki je v okviru programa mladi raziskovalci financirala moj doktorski študij (št. pogodbe: 1000-11-310206). Hvala tudi **Javnemu skladu Republike Slovenije za razvoj kadrov in štipendije** za sofinanciranje mojega znanstveno-raziskovalnega usposabljanja na Hrvaškem;
- **mojim najtesnejšim sodelavcem**: študijski mentorici **doc. dr. Nastji Rogan Šmuc** za vso podporo ter skrben in temeljit pregled doktorske disertacije, **izr. prof. dr. Mateju Dolencu** za strokovno in tehnično pomoč ter **doc. dr. Petri Vrhovnik**. Draga Petra, hvala za vse koristne nasvete, dodaten par rok in prijetno družbo na terenu. Hvala tudi vsem preostalim, zaposlenim na Oddelku za geologijo; še posebej želim izpostaviti **Emo Hrovatin** in **Mirana Udovča** – hvala za ves čas, ki sta ga prebila z menoj in mojimi vzorci; **Barbaro Bohar Bobnar**, najboljšo knjižničarko na svetu, in **Špelo Turić**. Hvala **izr. prof. dr. Marku Vrabcu**, ki je brez pripomb prevzel mentorstvo ob upokojitvi prof. dr. Tadeja Dolenca;
- vsem hrvaškim kolegom, brez katerih bi bilo terensko delo zelo težko izvedeno. Najlepša hvala **Borisu Paškvalinu**, direktorju BTP, d. d., Betina, **prof. dr. Goranu Kniewaldu** in **dr. Željki Fiket** z Inštituta Ruđer Bošković, **dr. Živani Lambaša Belak** in **dr. Sanji Slavici Matešić** s Šibensko-kninske županije ter **Smiljanu Mudronji**. *Još jednom puno hvala na pomoći!*;
- **prof. dr. Sonji Lojen** z Odseka za znanosti o okolju Inštituta Jožef Stefan, za vse opravljene raziskave ter številne neprecenljive predloge in komentarje;
- **doc. dr. Mariji Zupančič** s Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, za nesebično pomoč in za odgovore na veliko, zelo veliko vprašanj;

»... Se nadaljuje ...«

Ta stran je namenoma prazna.

»... nadaljevanje«.

- **doc. dr. Nives Kovač, dr. Neli Glavaš in dr. Martini Orlando Bonaca** z Nacionalnega inštituta za biologijo Morske biološke postaje v Piranu;
- **podjetju GEOEXP, d. o. o.**, družbi za znanstveno-raziskovalno-razvojno dejavnost s področja geologije, geokemije in varstva okolja;
- **dr. Lourdes Mourelle in dr. Carmen Gómez** z Oddelka za aplikativno fiziko Fakultete za znanost Univerze v Vigu, Španija. *Thank you so much!*;
- **mag. Vidi Žnidaršič Pongrac** s Kmetijskega inštituta Slovenije;
- zaposlenim v Nacionalnem laboratoriju za zdravje, okolje in hrano (**dr. Gorazdu Pretnarju, Tatjani Rupel in Darji Dovečar**);
- **dr. Željku Pogačniku** iz podjetja Salonit Anhovo, d. d.;
- **Anji Vihar, Elizabeti Adamlje in doc. dr. Cvetki Teji Koler Povh** s Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani;
- **organizatorjem konference EUROCLAY 2015** za nagrado »*best student presentation*« za prispevek z naslovom »*Physical, chemical and thermal characteristics of Makirina Bay peloids (N Dalmatia, Republic of Croatia)*« ... *I am extremely grateful to receive this award!*;
- vsem prijateljem, še posebej pa **Nini Petek, Tini Peternel, Mihi Marinču in Damjanu Popiču**;
- **moji dragi družini (očetu Rudiju, mami Marjani, bratu Marku, Nini, mali Viti in bici Milki)**, ki me vedno vsestransko podpira in spodbuja na poti do zastavljenih ciljev. Najboljši ste!;
- ter ne nazadnje, hvala tebi, **Andrej!** Za neizmerno podporo, ljubezen in potrpljenje.

Vsem, ki ste na kakršenkoli način prispevali k nastanku te doktorske disertacije ...

*... še enkrat res **iskrena HVALA!***

»There is nothing impossible to him who will try.«

(Aleksander Veliki)

Ta stran je namenoma prazna.

STRAN ZA POPRAVKE-ERRATA

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

Ta stran je namenoma prazna.

KAZALO VSEBINE

IZJAVA O AVTORSTVU.....	I
BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK.....	III
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT	V
ZAHVALA	VII
STRAN ZA POPRAVKE-ERRATA	XI
KAZALO VSEBINE.....	XIII
KAZALO SLIK	XVII
LIST OF FIGURES.....	XXI
KAZALO PREGLEDNIC	XXV
LIST OF TABLES.....	XXVII
SEZNAM PRILOG	XXIX
LIST OF APPENDICES	XXXI
SEZNAM UPORABLJENIH OKRAJŠAV	XXXIII
1 UVOD	1
1.1 PELOIDI	1
1.2 POTENCIALNO TOKSIČNI ELEMENTI (PTE) IN ELEMENTI REDKIH ZEMELJ (REE) V VODNIH OKOLJIH	3
1.2.1 Onesnaženost recentnih morskih sedimentov	4
1.3 NAMEN DOKTORSKE DISERTACIJE.....	7
2 DOSEDANJE RAZISKAVE	9
3 OPIS RAZISKOVANEGA OBMOČJA	14
3.1 GEOGRAFSKE RAZMERE OBMOČJA	14
3.2 GEOLOŠKE RAZMERE OBMOČJA.....	19
4 METODE DELA.....	22
4.1 VZORČENJE.....	22
4.1.1 Recentni morski sediment	22
4.1.2 Morska voda.....	23
4.1.3 Biota.....	23
4.2 RECENTNI MORSKI SEDIMENT	24
4.2.1 Analiza zrnivosti recentnega morskega sedimenta.....	25

4.2.2 Osnovni fizikalno-kemijski parametri recentnega morskga sedimenta.....	25
4.2.3 Organska snov, prisotna v recentnem morskem sedimentu	26
4.2.3.1 Izotopske analize organske snovi	27
4.2.4 Mineralna sestava recentnega morskga sedimenta.....	27
4.2.5 Elementna sestava recentnega morskga sedimenta	28
4.2.5.1 Primerjava koncentracij PTE z obstoječimi smernicami.....	28
4.2.5.2 Faktor obogatitve (EF)	29
4.2.6 Metoda zaporednega izluževanja.....	30
4.2.7 Mikrobiološke analize recentnega morskga sedimenta	32
4.3 MORSKA VODA	33
4.3.1 Osnovni fizikalno-kemijski parametri morske vode	33
4.3.2 Vsebnost glavnih elementov, PTE in REE v morski vodi.....	33
4.3.3 Mikrobiološke analize morske vode.....	34
4.4 BIOTA (FLORA IN FAVNA)	35
4.4.1 Vsebnost potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v bioti	35
4.4.2 Biota-sediment akumulacijski faktor (BSAF) za PTE in REE	36
4.4.3 Izotopske analize ogljika (C), dušika (N) in kisika (O) v bioti.....	36
4.4.4 Suspendirana organska snov (POM) v morski vodi.....	37
4.5 STATISTIČNE ANALIZE	37
5 REZULTATI IN RAZPRAVA.....	38
5.1 RECENTNI MORSKI SEDIMENT	38
5.1.1 Zrnastost recentnega morskga sedimenta	38
5.1.2 Osnovni fizikalno-kemijski parametri recentnega morskga sedimenta.....	40
5.1.3 Organska snov, prisotna v sedimentu.....	44
5.1.3.1 Izotopske analize organske snovi	45
5.1.4 Mineralna sestava recentnega morskga sedimenta.....	46
5.1.5 Elementna sestava recentnega morskga sedimenta	51
5.1.5.1 Vsebnost glavnih in stranskih elementov	52
5.1.5.2 Vsebnost slednih elementov.....	56
5.1.5.3 Vsebnost elementov redkih zemelj (REE)	61
5.1.5.4 Faktor obogatitve (EF)	65
5.1.6 Metoda zaporednega izluževanja.....	67
5.1.6.1 Mobilnost potencialno toksičnih elementov (PTE).....	67
5.1.6.2 Mobilnost elementov redkih zemelj (REE).....	78
5.1.7 Mikrobiološka sestava recentnega morskga sedimenta	86
5.2 MORSKA VODA	87
5.2.1 Osnovni fizikalno-kemijski parametri morske vode iz zaliva Makirina.....	87

5.2.2 Vsebnost glavnih elementov, potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina.....	88
5.2.3 Mikrobiološke analize morske vode iz zaliva Makirina	92
5.3 BIOTA (FLORA IN FAVNA).....	94
5.3.1 Flora (morska trava kolenčasta cimodoceja <i>Cymodocea nodosa</i> in zelena morska alga <i>Cladophora cf. echinus</i>).....	94
5.3.1.1 Izotopska sestava morske trave kolenčaste cimodoceje (<i>Cymodocea nodosa</i>) in zelene morske alge kladofore (<i>Cladophora cf. echinus</i>)	102
5.3.2 Favna (pegavka <i>Monodonta turbinata</i> in obrežna rakovica <i>Carcinus mediterraneus</i>)	103
5.3.2.1 Izotopska sestava pegavke (<i>Monodonta turbinata</i>) in obrežne rakovice (<i>Carcinus mediterraneus</i>).....	112
5.3.3 <i>Suspendirana organska snov (POM) v morski vodi</i>	113
6 ZAKLJUČKI	117
6.1 RECENTNI MORSKI SEDIMENT (PELOID)	117
6.2 MORSKA VODA.....	120
6.3 BIOTA	121
6.4 OCENA RECENTNEGA MORSKEGA SEDIMENTA IZ ZALIVA MAKIRINA ZA BALNEO- OZIROMA PELOTERAPEVTSKE NAMENE	122
6.5 PREDLOGI ZA NADALJNJE RAZISKAVE	123
7 POVZETEK	125
8 SUMMARY	128
9 VIRI IN LITERATURA	131
PRILOGE (APPENDICES).....	147

Ta stran je namenoma prazna.

KAZALO SLIK

Slika 1: Zaliv Makirina (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenc) -----	16
Slika 2: Zaliv Makirina s hribom Gračina (avtorica fotografije: Darja Komar) -----	16
Slika 3: Lokacija zaliva Makirina z označenimi mesti vzorčenja: (○) geokemične analize, analize zrnivosti in mineralogija; (Δ) mikrobiološke analize; (2, 7, 8) metoda zaporednega izluževanja; (□) M1/2-A, M1/3-A, M2/3-A, M3/3: položaj vzorčnih točk v pretekli raziskavi (Dolenc in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005) (DOF – digitalni ortofoto 1:5000, Državna geodetska uprava Republike Hrvaške) -----	17
Slika 4: Arheološko najdišče Ivinj in cerkev sv. Martina (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenc) -----	18
Slika 5: Zaliv Makirina kot del ekološkega omrežja EU NATURA 2000 (vir: natura2000.dzrp.hr)-----	18
Slika 6: Osnovna geološka karta (OGK) SFRJ, list Šibenik (K 33-8) (Mamužić, 1975b)-----	20
Slika 7: Geološka karta širšega območja Makirine, povečan izsek iz OGK SFRJ – list Šibenik (Mamužić, 1975b) -	21
Slika 8: Plastični jedrniki za vzorčenje recentnega morskga sedimenta (avtorica fotografije: Darja Komar) ----	22
Slika 9: Obrežna rakovica <i>Carcinus mediterraneus</i> (avtorica fotografije: Darja Komar) -----	24
Slika 10: Merjenje pH in redoks potenciala (<i>Eh</i>) recentnega morskga sedimenta (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenc)-----	26
Slika 11: Zračno posušen filter z ujetu suspendirano organsko snovjo (POM) (avtorica fotografije: Darja Komar) -----	37
Slika 12: Vsebnost celotnega ogljika (TC) v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina (n = 39)-----	43
Slika 13: Vsebnost celotnega žvepla (TS) v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina (n = 39)-----	43
Slika 14: Spreminjanje vsebnosti organskega ogljika (<i>C_{org}</i>) z globino recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina -----	44
Slika 15: Vsebnost kremena v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	48
Slika 16: Vsebnost glinenih mineralov v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)-----	48
Slika 17: Vsebnost pirita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	49
Slika 18: Vsebnost halita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	49
Slika 19: Vsebnost aragonita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	50
Slika 20: Vsebnost kalcita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	50
Slika 21: Vsebnost dolomita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39) -----	51

- Slika 22: Normalizacija koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina glede na povprečno vrednost v zgornji kontinentalni skorji (UCC) – slika zgoraj (Taylor in McLennan, 1985) in hondrit – slika spodaj (Sun in McDonough, 1989) -----64
- Slika 23: Povprečne vrednosti faktorja obogatitve (EF) za izbrane potencialno toksične elemente (PTE)-----65
- Slika 24: Rezultati metode zaporednega izluževanja za arzen (As). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----73
- Slika 25: Rezultati metode zaporednega izluževanja za kadmij (Cd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----73
- Slika 26: Rezultati metode zaporednega izluževanja za kobalt (Co). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----74
- Slika 27: Rezultati metode zaporednega izluževanja za baker (Cu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----74
- Slika 28: Rezultati metode zaporednega izluževanja za mangan (Mn). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----75
- Slika 29: Rezultati metode zaporednega izluževanja za molibden (Mo). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----75
- Slika 30: Rezultati metode zaporednega izluževanja za nikelj (Ni). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----76
- Slika 31: Rezultati metode zaporednega izluževanja za svinec (Pb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----76
- Slika 32: Rezultati metode zaporednega izluževanja za cink (Zn). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna,

- vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 77
- Slika 33: Rezultati metode zaporednega izluževanja za lantan (La). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 79
- Slika 34: Rezultati metode zaporednega izluževanja za cerij (Ce). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 79
- Slika 35: Rezultati metode zaporednega izluževanja za praeodim (Pr). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 80
- Slika 36: Rezultati metode zaporednega izluževanja za neodim (Nd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 80
- Slika 37: Rezultati metode zaporednega izluževanja za samarij (Sm). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 81
- Slika 38: Rezultati metode zaporednega izluževanja za evropij (Eu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 81
- Slika 39: Rezultati metode zaporednega izluževanja za gadolinij (Gd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 82
- Slika 40: Rezultati metode zaporednega izluževanja za terbij (Tb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 82
- Slika 41: Rezultati metode zaporednega izluževanja za disprozij (Dy). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. ----- 83

Slika 42: Rezultati metode zaporednega izluževanja za holmij (Ho). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----	83
Slika 43: Rezultati metode zaporednega izluževanja za erbij (Er). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----	84
Slika 44: Rezultati metode zaporednega izluževanja za tulij (Tm). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----	84
Slika 45: Rezultati metode zaporednega izluževanja za iterbij (Yb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----	85
Slika 46: Rezultati metode zaporednega izluževanja za lutecij (Lu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja. -----	85
Slika 47: Normalizacija koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina glede na povprečne vrednosti v zgornji kontinentalni skorji (UCC) – slika zgoraj (Taylor in McLennan, 1985) in hondrit – slika spodaj (Sun in McDonough, 1989)-----	90
Slika 48: Morska trava kolenčasta cimodoceja (<i>Cymodocea nodosa</i>) (avtor fotografije: dr. Andrej Jaklin)-----	94
Slika 49: Zelena morska alga kladofora (<i>Cladophora cf. echinus</i>) (avtorica fotografije: Darja Komar) -----	95
Slika 50: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (<i>Cymodocea nodosa</i>) -----	97
Slika 51: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v zeleni morski algi kladofori (<i>Cladophora cf. echinus</i>)-----	98
Slika 52: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (<i>Cymodocea nodosa</i>) -----	100
Slika 53: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v zeleni morski algi kladofori (<i>Cladophora cf. echinus</i>)	100
Slika 54: <i>Monodonta turbinata</i> , pegavka (avtor fotografije: dr. Matej Dolenc) -----	103
Slika 55: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v pegavki (<i>Monodonta turbinata</i>)-----	106
Slika 56: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v obrežni rakovici (<i>Carcinus mediterraneus</i>) --	107
Slika 57: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v pegavki (<i>Monodonta turbinata</i>)-----	109
Slika 58: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v obrežni rakovici (<i>Carcinus mediterraneus</i>)-----	109

LIST OF FIGURES

Figure 1: Makirina Bay (photo by: dr. Tadej Dolenc)	16
Figure 2: Makirina Bay and Gračina hill (photo by: Darja Komar)	16
Figure 3: Research area of Makirina Bay with sampling sites: (○) geochemical analysis, granulometric analysis and mineralogy; (Δ) microbiological analyses; (2, 7, 8) sequential extraction method; (□) M1/2-A, M1/3-A, M2/3-A, M3/3: sampling point positions in previous study (Dolenc et al., 1997; Vreča, 1998; Šparica et al., 2005) (DOF – digital orthophoto 1:5000, State Geodetic Administration, Republic of Croatia)	17
Figure 4: Ivinj archaeological site and St. Martin church (photo by: dr. Tadej Dolenc)	18
Figure 5: Makirina Bay as a part of the EU NATURA 2000 protection areas (natura2000.dzrp.hr)	18
Figure 6: The basic geological map of SFRJ, Šibenik sheet (K 33-8) (Mamužić, 1975b)	20
Figure 7: Geological map of Makirina wider area, OGK SFRJ – Šibenik sheet enlarged section (Mamužić, 1975b)	21
Figure 8: Plastic corers for sediment sampling (photo by: Darja Komar)	22
Figure 9: Shore crab <i>Carcinus mediterraneus</i> (photo by: Darja Komar)	24
Figure 10: pH and Eh measurements of recent marine sediment (photo by: dr. Tadej Dolenc)	26
Figure 11: Air dried filter with particulate organic matter (POM) (photo by: Darja Komar)	37
Figure 12: Vertical distribution of Total Carbon (TC) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments (n = 39)	43
Figure 13: Vertical distribution of Total Sulphur (TS) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments (n = 39)	43
Figure 14: Vertical distribution of Organic Carbon (C _{org}) in Makirina Bay recent marine sediments	44
Figure 15: Vertical distribution of Quartz content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	48
Figure 16: Vertical distribution of Clay minerals content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	48
Figure 17: Vertical distribution of Pyrite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	49
Figure 18: Vertical distribution of Halite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	49
Figure 19: Vertical distribution of Aragonite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	50
Figure 20: Vertical distribution of Calcite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	50
Figure 21: Vertical distribution of Dolomite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)	51

Figure 22: The average Upper Continental Crust (UCC) – figure above (Taylor and McLennan, 1985) and chondrite – figure below (Sun and McDonough, 1989) normalized patterns for Makirina Bay recent marine sediments.....	64
Figure 23: Average Enrichment Factor (EF) values for selected Potentially Toxic Elements (PTE)	65
Figure 24: Sequential extraction method results for Arsenic (As). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	73
Figure 25: Sequential extraction method results for Cadmium (Cd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	73
Figure 26: Sequential extraction method results for Cobalt (Co). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	74
Figure 27: Sequential extraction method results for Copper (Cu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	74
Figure 28: Sequential extraction method results for Manganese (Mn). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	75
Figure 29: Sequential extraction method results for Molybdenum (Mo). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	75
Figure 30: Sequential extraction method results for Nickel (Ni). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	76
Figure 31: Sequential extraction method results for Lead (Pb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	76
Figure 32: Sequential extraction method results for Zinc (Zn). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	77

- Figure 33: Sequential extraction method results for Lanthanum (La). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.79
- Figure 34: Sequential extraction method results for Cerium (Ce). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.79
- Figure 35: Sequential extraction method results for Praseodymium (Pr). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.80
- Figure 36: Sequential extraction method results for Neodymium (Nd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.80
- Figure 37: Sequential extraction method results for Samarium (Sm). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.81
- Figure 38: Sequential extraction method results for Europium (Eu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.81
- Figure 39: Sequential extraction method results for Gadolinium (Gd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.82
- Figure 40: Sequential extraction method results for Terbium (Tb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.82
- Figure 41: Sequential extraction method results for Dysprosium (Dy). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.83
- Figure 42: Sequential extraction method results for Holmium (Ho). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. - (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.83

Figure 43: Sequential extraction method results for Erbium (Er). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	84
Figure 44: Sequential extraction method results for Thulium (Tm). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	84
Figure 45: Sequential extraction method results for Ytterbium (Yb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	85
Figure 46: Sequential extraction method results for Lutetium (Lu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.....	85
Figure 47: Average Upper Continental Crust (UCC) – figure above (Taylor and McLennan, 1985) and chondrite – figure below (Sun and McDonough, 1989) normalized patterns of Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay seawater	90
Figure 48: Seagrass <i>Cymodocea nodosa</i> (photo by: dr. Andrej Jaklin).....	94
Figure 49: Green algae <i>Cladophora</i> cf. <i>echinus</i> (photo by: Darja Komar).....	95
Figure 50: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i>	97
Figure 51: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in green algae <i>Cladophora</i> cf. <i>echinus</i> ...	98
Figure 52: Rare Earth Elements (REE) concentrations in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i>	100
Figure 53: Rare Earth Elements (REE) concentrations in green algae <i>Cladophora</i> cf. <i>echinus</i>	100
Figure 54: Gastropod <i>Monodonta turbinata</i> (photo by: dr. Matej Dolenec).....	103
Figure 55: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in gastropod <i>Monodonta turbinata</i>	106
Figure 56: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in shore crab <i>Carcinus mediterraneus</i> ..	107
Figure 57: Rare Earth Elements (REE) concentrations in gastropod <i>Monodonta turbinata</i>	109
Figure 58: Rare Earth Elements (REE) concentrations in shore crab <i>Carcinus mediterraneus</i>	109

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Kategorije onesnaženosti sedimenta glede na izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) (Birth, 2003; Chen in sod., 2007).....	29
Preglednica 2: Shema uporabljene metode zaporednega izluževanja	30
Preglednica 3: Vrednosti kriterija ocene tveganja (RAC) in pripadajoče kategorije (Perin in sod., 1985; Nemati in sod., 2011)	32
Preglednica 4: Mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta – parametri in uporabljene metode	33
Preglednica 5: Mikrobiološke analize morske vode – parametri in uporabljene metode	34
Preglednica 6: Zrnastost peloida iz zaliva Makirina, blata severnega Mrtvega morja, jezerskega peloida Cappetta, lagunskega peloida Lo Pagán in peloida iz zaliva Morinje.....	39
Preglednica 7: <i>Eh</i> , pH in <i>T</i> recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina	40
Preglednica 8: Kationska izmenjevalna kapaciteta (<i>CEC</i>) peloida iz zaliva Makirina, blata severnega Mrtvega morja, lagunskega peloida Lo Pagán in peloida iz zaliva Morinje	41
Preglednica 9: Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.....	46
Preglednica 10: Vsebnost glavnih in stranskih elementov v peloidu iz zaliva Makirina, blatu severnega Mrtvega morja, jezerskem peloidu Cappetta, lagunskem peloidu Lo Pagán in peloidu iz zaliva Morinje	55
Preglednica 11: Meje vrednosti As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn ter vsebnosti potencialno toksičnih elementov (PTE) v peloidu iz zaliva Makirina, blatu severnega Mrtvega morja, jezerskem peloidu Cappetta, lagunskem peloidu Lo Pagán in peloidu iz zaliva Morinje (koncentracije so podane v mg/kg, prazni prostori – informacija ni bila na voljo, DL = meja zaznave, n.p. = ni prisoten)	59
Preglednica 12: Primerjava koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina s predhodnimi raziskavami (*Vreča, 1998; **Komar in sod., 2014b (0–5 cm))	63
Preglednica 13: Izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) za izbrane potencialno toksične elemente (PTE)	66
Preglednica 14: Izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) za izbrane elemente redkih zemelj (REE)	66
Preglednica 15: Vrednosti kriterija RAC ($F1+F2$), izračunanega na osnovi rezultatov metode zaporednega izluževanja	72
Preglednica 16: Fizikalno-kemijski parametri morske vode iz zaliva Makirina.....	87
Preglednica 17: Vsebnosti glavnih elementov v morski vodi zaliva iz Makirina	91
Preglednica 18: Vsebnosti potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina.....	91
Preglednica 19: Mikrobiološki parametri morske vode iz zaliva Makirina	92
Preglednica 20: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) [v $\mu\text{g/g}$] v morskih travah kolenčastih cimodocejah (<i>Cymodocea nodosa</i>) – različne lokacije po svetu; prazni prostori – informacija ni bila na voljo.....	98
Preglednica 21: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (<i>Cymodocea nodosa</i>)	99

Preglednica 22: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v zeleni morski algi kladofori (<i>Cladophora cf. echinus</i>)	99
Preglednica 23: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (<i>Cymodocea nodosa</i>).....	101
Preglednica 24: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v zeleni morski algi kladofori (<i>Cladophora cf. echinus</i>).....	101
Preglednica 25: Izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) in dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v morski travi kolenčasti cimodoceji (<i>Cymodocea nodosa</i>) in zeleni morski algi kladofori (<i>Cladophora cf. echinus</i>)	102
Preglednica 26: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v pegavki (<i>Monodonta turbinata</i>)	107
Preglednica 27: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v obrežni rakovici (<i>Carcinus mediterraneus</i>).....	107
Preglednica 28: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) [v $\mu\text{g/g}$] v pegavkah (<i>Monodonta turbinata</i>) – različne lokacije po svetu; prazni prostori – informacija ni bila na voljo.....	108
Preglednica 29: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v pegavki (<i>Monodonta turbinata</i>).....	110
Preglednica 30: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v obrežni rakovici (<i>Carcinus mediterraneus</i>)	111
Preglednica 31: Izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) in kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v karbonatnem skeletu pegavke (<i>Monodonta turbinata</i>) ter dušika ($\delta^{15}\text{N}$) in ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) v obrežni rakovici (<i>Carcinus mediterraneus</i>) in pegavki [v ‰]	113
Preglednica 32: Izotopska sestava dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v suspendirani organski snovi (POM) v morski vodi iz zaliva Makirina	115
Preglednica 33: Izotopska sestava dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v suspendirani organski snovi (POM) v morski vodi iz Pirovaškega zaliva	116

LIST OF TABLES

Table 1: Categories of sediment contamination according to calculated Enrichment Factor (EF) values (Birth, 2003; Chen et al., 2007)	29
Table 2: The Extraction scheme used in this study.....	30
Table 3: Criteria of the Risk Assessment Code (RAC) (Perin et al., 1985; Nemati et al., 2011)	32
Table 4: Microbiological analysis of recent marine sediments – parameters and methods.....	33
Table 5: Microbiological analysis of seawater – parameters and methods.....	34
Table 6: Grain size distribution of Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Capetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay.....	39
Table 7: <i>Eh</i> , pH and <i>T</i> of Makirina Bay recent marine sediments.....	40
Table 8: Cation Exchange Capacity (CEC) values of Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay	41
Table 9: $\delta^{13}\text{C}$ values in Makirina Bay recent marine sediments.....	46
Table 10: Major and minor elements content in Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Cappetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay	55
Table 11: Threshold limit values for As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn and Potentially Toxic Element (PTE) contents in Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Cappetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay (concentrations are in mg/kg, empty spaces – informations were not available, DL = detection limit, n.p. = not present)	59
Table 12: Comparison of Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments with previous studies (*Vreča, 1998; **Komar et al., 2014b (0–5 cm))	63
Table 13: Calculated Enrichment Factor (EF) values for selected Potentially Toxic Elements (PTE) ...	66
Table 14: Calculated Enrichment Factor (EF) values for selected Rare Earth Elements (REE)	66
Table 15: Risk Assessment Code (RAC) values (F1+F2), based on sequential extraction method results	72
Table 16: Physical-chemical parameters of Makirina Bay seawater	87
Table 17: Major elements concentrations in Makirina Bay seawater.....	91
Table 18: Potentially Toxic Elements (PTE) and Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay seawater	91
Table 19: Microbiological parameters of Makirina Bay seawater.....	92
Table 20: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations [in $\mu\text{g/g}$] in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i> – literature data from various geographical areas; empty spaces – informations were not available	98
Table 21: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i>	99
Table 22: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in green algae <i>Cladophora cf. echinus</i>	99

Table 23: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i>	101
Table 24: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in green algae <i>Cladophora</i> cf. <i>echinus</i>	101
Table 25: Isotopic composition of Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) and Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in seagrass <i>Cymodocea nodosa</i> and green algae <i>Cladophora</i> cf. <i>echinus</i>	102
Table 26: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in gastropod <i>Monodonta turbinata</i>	107
Table 27: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in shore crab <i>Carcinus mediterraneus</i>	107
Table 28: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations [in $\mu\text{g/g}$] in gastropod <i>Monodonta turbinata</i> – literature data from various geographical areas; empty spaces – informations were not available	108
Table 29: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in gastropod <i>Monodonta turbinata</i>	110
Table 30: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in shore crab <i>Carcinus mediterraneus</i>	111
Table 31: Isotopic composition of Carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) in carbonate shell of gastropod (<i>Monodonta turbinata</i>) and isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) in shore crab (<i>Carcinus mediterraneus</i>) and gastropod (<i>Monodonta turbinata</i>) [in ‰]	113
Table 32: Isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in Particulate Organic Matter (POM) in Makirina Bay seawater	115
Table 33: Isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) of Particulate Organic Matter (POM) in Pirovac Bay seawater	116

SEZNAM PRILOG

Priloga A: Koncentracije glavnih, stranskih in slednih elementov v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

Priloga B: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med elementi v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Podčrtane vrednosti so statistično značilne.

Priloga C: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

Priloga D: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med elementi redkih zemelj (REE), aluminijem (Al), kalijem (K) in celotnim žveplom (TS) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Odebeljene vrednosti so statistično značilne.

Priloga E: Rezultati metode zaporednega izluževanja za potencialno toksične elemente (PTE – As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

Priloga F: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med potencialno toksičnimi elementi (PTE) v posameznih frakcijah uporabljene metode zaporednega izluževanja. Podčrtane vrednosti so statistično značilne.

Priloga G: Rezultati metode zaporednega izluževanja za elemente redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

Priloga H: Vsebnosti elementov v morski vodi iz zaliva Makirina – meje zaznav (DL).

Priloga I: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v bioti (flori in favni) zaliva Makirina.

Ta stran je namenoma prazna.

LIST OF APPENDICES

Appendix A: Major, minor and trace elements contents in Makirina Bay recent marine sediments.

Appendix B: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between elements in Makirina Bay recent marine sediments. Marked correlations are statistically significant.

Appendix C: Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments.

Appendix D: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between Rare Earth Elements (REE), Aluminium (Al), Potassium (K) and Total Sulphur (TS) in Makirina Bay recent marine sediments. Marked correlations are statistically significant.

Appendix E: Sequential extraction method results for several Potentially Toxic Elements (PTE – As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn) in Makirina Bay recent marine sediments.

Appendix F: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between Potentially Toxic Elements (PTE) in the individual fractions of the applied 5-step sequential extraction method. Marked correlations are statistically significant.

Appendix G: Sequential extraction method results for Rare Earth Elements (REE) in Makirina Bay recent marine sediments.

Appendix H: Elements concentrations in Makirina Bay seawater – Detection Limits (DL).

Appendix I: Potentially Toxic Elements (PTE) and Rare Earth Elements (REE) concentrations in biota (flora and fauna) of Makirina Bay.

Ta stran je namenoma prazna.

SEZNAM UPORABLJENIH OKRAJŠAV

BSAF	Biota-sediment akumulacijski faktor (Biota-Sediment Accumulation Factor)
CCC	Dovoljena stalna koncentracija PTE v morski vodi (Criterion Continuous Concentration)
CCME	Kanadski svet ministrov za okolje (Canadian Council of Ministers of the Environment)
CEC	Kationska izmenjevalna kapaciteta (Cation Exchange Capacity)
CMC	Najvišja dovoljena koncentracija PTE v morski vodi (Criterion Maximum Concentration)
DHMZ	Državni hidrometeorološki zavod Republike Hrvaške (Croatian Meteorological and Hydrological Service)
DIC	Raztopljeni anorganski ogljik (Dissolved Inorganic Carbon)
DOF	Digitalni ortofoto (Digital Orthophoto)
DL	Meja zaznave (Detection Limit)
EF	Faktor obogatitve (Enrichment Factor)
EMA	Evropska agencija za zdravila (The European Medicines Agency)
ESPA	Evropsko združenje zdravilišč (European Spas Association)
GESAMP	Mešana skupina strokovnjakov za znanstvene vidike varstva morskega okolja (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection)
HC	Vladna agencija pristojna za javno zdravstvo v Kanadi (Health Canada)
ICP-ES	Emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry)
ICP-MS	Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
KIS	Kmetijski inštitut Slovenije (Agricultural Institute of Slovenia)
LOI	Žarilna izguba (Loss on Ignition)
NIJZ	Nacionalni inštitut za javno zdravje Republike Slovenije (National Institute of Public Health of the Republic of Slovenia)
NN RH	Narodne novine Republike Hrvaške (Official gazette of the Republic of Croatia)
PEL	Koncentracija PTE v morskih sedimentih, nad katero so toksični učinki na bentoške organizme pogosto opazni (Probable Effect Level)
POM	Suspendirana organska snov (Particulate Organic Matter)
PTE	Potencialno toksični elementi (Potentially Toxic Elements)
RAC	Kriterij ocene tveganja (Risk Assessment Code)

Ta stran je namenoma prazna.

»... nadaljevanje«.

REE	Elementi redkih zemelj (Rare Earth Elements)
TEL	Koncentracija PTE v morskih sedimentih, pod katero so toksični učinki na bentoške organizme redko opazni (Threshold Effect Level)
TC	Celotni ogljik (Total Carbon)
TS	Celotno žveplo (Total Sulphur)
UCC	Zgornja kontinentalna skorja (Upper Continental Crust)
UL RS	Uradni list Republike Slovenije (Official Gazette of the Republic of Slovenia)
US EPA	Agencija za okolje Združenih držav Amerike (The United States Environmental Protection Agency)
VPDB	<i>Vienna Pee Dee Belemnite</i>
XRD	Rentgenska praškovna difrakcija (X-Ray Diffraction)

Ta stran je namenoma prazna.

1 UVOD

1.1 Peloidi

Vzdolž vzhodne obale Jadranskega morja, na območju Slovenije, Hrvaške in Črne gore, najdemo več nahajališč holocenskih recentnih morskih sedimentov, bogatih z organsko snovjo. Eno izmed najpomembnejših tovrstnih nahajališč je zaliv Makirina v Severni Dalmaciji v Republiki Hrvaški. Recentne morske sedimente iz zaliva Makirina lahko na podlagi organoleptičnih lastnosti opredelimo kot zdravilno blato ali peloid, ki ga nekateri domačini in turisti že uporabljajo v obliki blatnih oblog (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998; Vreča in sod., 1999a; Vreča in Dolenec, 2005; Šparica in sod., 2005; Miko in sod., 2007; Miko in sod., 2008; Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2014b; Komar in sod., 2015a; Komar in sod., 2015b).

Izraz peloid, ki izhaja iz grške besede *pelos*, in pomeni blato oziroma mulj, je leta 1937 uvedlo Mednarodno društvo za medicinsko hidrologijo (ISMH¹) (Novak, 1963). Posodobljena definicija iz leta 2013 pravi, da je peloid mulj oziroma muljasta disperzija z zdravilnimi in/ali kozmetičnimi lastnostmi, sestavljena iz kompleksne zmesi drobnozrnatega materiala geološkega in/ali biološkega izvora, mineralne ali morske vode, ter zelo pogosto tudi organskih spojin, ki so nastale kot posledica biološke metabolne aktivnosti (Gomes in sod., 2013).

Zdravilni učinki peloidov so bili poznani že v obdobju starih Grkov in Rimljanov, ki so jih v obliki antiseptičnih oblog uporabljali za zdravljenje kožnih bolezni, brazgotin in celo kačjih ugrizov (Carretero in sod., 2006). V zadnjih letih se je uporaba peloidov v zdraviliščih precej razširila, predvsem zaradi vse večjega zanimanja za naravna zdravilna sredstva (Veniale in sod., 2007; Mihelčič in sod., 2012). Uporaba peloidov v tako imenovani balneoterapiji, natančneje peloterapiji, je namenjena predvsem zdravljenju mišičnih, kostnih in kožnih obolenj ter sproščanju in velnesu (Veniale in sod., 2007; Rebelo in sod., 2010).

Številne raziskave peloidov so pokazale, da so eni izmed glavnih dejavnikov, ki pogojujejo (ne)uporabo peloida v balneo- oziroma peloterapevtske namene, zrnavost, kationska izmenjevalna kapaciteta (CEC²), mineralna in elementna sestava izvornega »geološkega materiala« (Summa in Tateo, 1998; Mascolo in sod., 1999; Veniale in sod., 2004; Karakaya in sod., 2010; Kalkan in sod., 2012). Poleg že naštetih dejavnikov je eden izmed ključnih kazalnikov kakovosti peloida tudi njegova mikrobiološka sestava. Prisotnost patogenih bakterij, ki so povzročiteljice različnih bolezni, lahko

¹ International Society of Medical Hydrology

² Cation Exchange Capacity

namreč omeji ali celo izključi uporabo peloida v zdravstvene in/ali terapevtske namene (Quintela in sod., 2012).

Kljub številnim raziskavam na področju peloidov še vedno ni izoblikovanih smernic, ki bi določale mejne vrednosti potencialno toksičnih elementov (PTE) v peloidih in s tem njihovo kakovost. Tudi v Sloveniji in na Hrvaškem je zakonodaja na področju kakovosti peloidov precej pomanjkljiva. Smernicam za kakovost teh se v Republiki Sloveniji najbolj približa Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih (UL SRS, št. 36/64), ki med naravna zdravilna sredstva uvršča vodo, blato, pesek, pline in klimo. Eden izmed pomembnejših členov omenjenega zakona je 9. člen, ki pravi, da mora biti kakovost naravnega zdravilnega sredstva preizkušena najmanj vsakih pet let (UL SRS, št. 36/64).

Uredbe, ki bi vključevala kakovost naravnih zdravilnih sredstev, na Hrvaškem še ni, je pa zato že v pripravi pravilnik Kriteriji kakvoće prirodnih ljekovitih činitelja i njihove primjene u medicini i turizmu Hrvatske, ki bo urejal uporabo naravnih zdravilnih sredstev (Krešić-Jurić, 2014) in bo temeljil predvsem na smernicah Evropskega združenja zdravilišč (ESPA³).

V literaturi se tako za primerjavo kakovosti peloidov največkrat uporabijo smernice za kakovost kozmetičnih in/ali farmacevtskih izdelkov (Quintela in sod., 2012). Čeprav Uredba (ES) št. 1223/2009 Evropskega parlamenta in sveta z dne 30. novembra 2009 o kozmetičnih izdelkih (UL EU, št. L 342), ki z Uredbo o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (UL RS, št. 61/13) velja na območju Republike Slovenije, in z Zakonom o provedbi Uredbe (EZ) br. 1223/2009 o kozmetičkim proizvodima (NN RH, št. 18/13) v Republiki Hrvaški, v teh prepoveduje vsebnost nekaterih PTE, kot so arzen (As), kadmij (Cd), krom (Cr), nikelj (Ni), cink (Zn) in njihovih spojin, je pojavljanje teh v kozmetičnih izdelkih skoraj neizogibno, predvsem zaradi njihove ubikvitarne narave (HC⁴, 2009).

Rezultati dosedanjih raziskav na peloidu iz zaliva Makirina (poglavje 2) so pokazali, da je peloid relativno neonesnažen s PTE in da ima velik potencial za uporabo v zdravstvene in/ali terapevtske namene. Dodatne raziskave recentnega morskega sedimenta (kot je ocena mobilnosti PTE in določitev CEC), morske vode in organizmov v zalivu, bodo prispevale k podrobnejši karakterizaciji obravnavanega ekosistema, kakor tudi k oceni primernosti uporabe peloida v zdravstvene in/ali terapevtske namene.

³ European Spas Association

⁴ Health Canada

1.2 Potencialno toksični elementi (PTE) in elementi redkih zemelj (REE) v vodnih okoljih

Zaliv Makirina je omejeno, mirno, plitvomorsko okolje, znotraj katerega se akumulirajo recentni morski sedimenti, bogati z organsko snovjo (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998; Vreča in sod., 1998a; Vreča in sod., 1998b; Lojen in sod., 1998; Vreča in sod., 1999a; Vreča in sod., 1999b; Lojen in sod., 2000; Lojen in sod., 2001; Vreča in sod., 2000a; Vreča in sod., 2000b; Lojen in sod., 2004; Vreča in Dolenec, 2005; Šparica in sod., 2005; Miko in sod., 2007; Miko in sod., 2008; Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2014b; Komar in sod., 2015a; Komar in sod., 2015b). Morski sedimenti predstavljajo rezervoarje za številna onesnažila, vključno z esencialnimi in neesencialnimi PTE (Ebrahimpour in Mushrifah, 2008; Ahmed in sod., 2010; Gao in sod., 2010; Liu in sod., 2011; Satpathy in sod., 2012; Zhang in sod., 2012).

PTE se v vodnih okoljih pojavljajo kot posledica naravnih dejavnikov (preperevanje kamnin) ter različnih človeških aktivnosti, kot so komunalne odpadne vode, industrija, promet, turizem in kmetijstvo (Förstner in Wittmann, 1979; Aloupi in sod., 2001; Ghrefat in sod., 2006; Karadede-Akin in Ünlü, 2007). Porazdelitev in koncentracija PTE v morskih sedimentih sta odvisni od številnih faktorjev, kot so mineralna sestava sedimenta, velikost zrn, delež organske snovi, pH, adsorpcijski in desorpcijski procesi v sedimentu, redukcijsko oziroma oksidacijsko stanje sedimenta, vnos s kopnega zaledja ter antropogena dejavnost (Vreča, 1998; Vreča in Dolenec, 2005; Buccolieri in sod., 2006; Chen in sod., 2007; Lalah in sod., 2008).

PTE uvrščamo med najbolj obstojna onesnažila, poleg tega pa imajo lahko močan toksičen učinek na bioto (floro in favno), prisotno v vodnem ekosistemu (Ebrahimpour in Mushrifah, 2008; Ahmed in sod., 2010). PTE namreč lahko prehajajo iz morskih sedimentov nazaj v vodni stolpec in tako ti niso le končno odlagališče za PTE, ampak predstavljajo tudi potencialno nevarnost za celotni vodni ekosistem (Vreča, 1998; Yu in sod., 2001; Chen in sod., 2007; Gonzáles in sod., 2007; Priju in sod., 2007; Nemati in sod., 2011; Liu in sod., 2011; Satpathy in sod., 2012). Krom (Cr), baker (Cu), molibden (Mo), nikelj (Ni) in cink (Zn) so esencialni PTE, v določenih koncentracijah nujno potrebni za rast organizmov, medtem ko so arzen (As), kadmij (Cd), živo srebro (Hg) in svinec (Pb) PTE brez bioloških funkcij in povzročajo toksične učinke celo v najmanjših koncentracijah (Öztürk in sod., 2009; Qui in sod., 2011; Majer in sod., 2014).

Pri oceni onesnaženosti morskih sedimentov ni dovolj le poznavanje celotne koncentracije PTE v sedimentu, saj nam ta poda le delno informacijo o samem stanju sedimenta. Realno stanje onesnaženosti sedimenta se ugotavlja z ocenitvijo mobilnosti PTE v le-tem. Na mobilnost, biodostopnost in toksičnost PTE vplivajo predvsem kemična oblika (speciacija) in vezava posameznega PTE v sedimentih (Chester, 2003; Miko in sod., 2007; Černe, 2009; Nemati in sod., 2011).

Mobilnost elementov se določa z metodami zaporednega izluževanja, kjer se v več zaporednih korakih vzorci sedimentov izpostavljajo vedno močnejšim reagentom. Večina izluževalnih postopkov razdeli elemente na vodotopne, izmenljivo vezane elemente, elemente, vezane na železove in manganove okside, elemente, vezane na organsko snov in žveplo, ter elemente, vezane v kristalne strukture mineralov (preostanek). Najšibkeje vezani in posledično najbolj biodostopni (organizmom dostopni) elementi so tisti, ki se izlužijo v prvih dveh korakih, to so vodotopni in izmenljivo vezani elementi ter elementi, ki se lahko soobarjajo s karbonati (Tessier in sod., 1979; Filgueiras in sod., 2002; da Silva in sod., 2002; Sahuquillo in sod., 2003; Rao in sod., 2008). Elementi v preostanku za bioto ne predstavljajo potencialne nevarnosti, saj so vezani v kristalni rešetki mineralov in se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, ne morejo izlužiti iz sedimentov (Tessier in sod., 1979; Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007).

1.2.1 Onesnaženost recentnih morskih sedimentov

Onesnaženost morskih sistemov je posledica človeškega vnosa (posrednega/neposrednega) snovi (ali energije) v morsko okolje, in sicer v takšnih količinah, da te povzročijo škodljive učinke na morske organizme, nevarnost za človeško zdravje, oviro za morske aktivnosti (na primer ribolov) ali oslabijo kakovost morske vode (GESAMP⁵, 1991).

Za ugotavljanje stopnje onesnaženosti morskih sedimentov s posameznimi PTE in predvsem za varstvo bentoških organizmov, sta bili s strani Kanadskega sveta ministrov za okolje (CCME⁶) določeni dve stopnji in sicer EC-TEL⁷ ter EC-PEL⁸ (CCME, 2001; Burton, 2002). Če je koncentracija PTE nižja od stopnje EC-TEL, so toksični učinki na bentoške organizme redko opazni, med vrednostma EC-TEL in EC-PEL so ti opazni občasno, medtem ko so nad stopnjo EC-PEL pogosti (CCME, 2001; Burton, 2002).

V literaturi se za oceno onesnaženosti morskih sedimentov najpogosteje merijo koncentracije arzena (As), kadmija (Cd), kobalta (Co), kroma (Cr), bakra (Cu), živega srebra (Hg), mangana (Mn), molibdena (Mo), niklja (Ni), svinca (Pb) in cinka (Zn). Omenjeni elementi so v določenih koncentracijah posledica naravnega ozadja okolja, lahko pa so visoke vsebnosti nekaterih izmed njih tudi posledica antropogenih dejavnosti (uporaba gnojil, industrija, promet, komunalne odpadne vode in drugo). To so PTE, ki v določenih koncentracijah postanejo toksični za okolje, predvsem pa za organizme v njem. Nekateri izmed njih (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni in Zn) so esencialni PTE, za katere je značilno »okno esencialnosti« oziroma optimalna koncentracija (Černe, 2009). Njihovo pomanjkanje

⁵ Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection

⁶ Canadian Council of Ministers of the Environment

⁷ Threshold Effect Level

⁸ Probable Effect Level

tako izzove poslabšanje bioloških funkcij in določene simptome, kadar pa je njihova koncentracija v organizmih presežena, privede do toksičnih učinkov (Černe, 2009). PTE, kot so As, Cd, Hg in Pb, so neesencialni in so nad določeno količino toksični. Neesencialni PTE, kot je kadmij (Cd), lahko škodljivo vplivajo na organizem tudi tako, da povzročajo pomanjkanje esencialnih kovin, in sicer prek kompeticije za aktivna mesta na biološko pomembnih molekulah (Černe, 2009).

Arzen (As) je neesencialen PTE. Naravni ekosistemi so lahko z njim obremenjeni tako zaradi naravnih kot tudi antropogenih virov. Najpogostejša oksidacijska stanja As v okolju so -III, 0, III in V (Bradl, 2005). V sedimentih prevladujeta arzenat As(V) in arzenit As(III) (Chaillou in sod., 2003). Arzenit je mobilnejši in se pojavlja predvsem v redukcijskih, anoksičnih okoljih (Chaillou in sod., 2003). Toksičnost As je odvisna od kemijske oblike; organske oblike As so nekoliko manj strupene, medtem ko so najbolj toksične anorganske trivalentne arzenove spojine (Price in Pichler, 2005). Te lahko povzročijo upočasnitev rasti organizmov ter nevrološke okvare pri ljudeh (Price in Pichler, 2005). Vse do leta 1940 so anorganske oblike As uporabljali v medicini kot zdravilo za različne bolezni (sifilis, luskavica). Danes se njegove spojine uporabljajo v kmetijstvu in gozdarstvu v obliki gnojil, insekticidov in fungicidov, kjer anorganske oblike vse bolj zamenjujejo z manj strupenimi organskimi oblikami (Bradl, 2005).

Kadmij (Cd) je neesencialen in eden najbolj toksičnih PTE. V primerjavi s svincem (Pb), bakrom (Cu) in cinkom (Zn) povzroča škodljive učinke na organizme pri manjših koncentracijah in v veliko večjem obsegu (Bradl, 2005). Predvsem vpliva na presnovo kalcija (Ca) in vitamina D kar vodi do bolezni kosti oziroma osteoporoze (Bradl, 2005). Znan tovrstni primer je bolezen Itai-Itai na Japonskem (Bradl, 2005; Černe, 2009). Antropogeni viri Cd v okolju so poleg industrije še uporaba fosfatnih gnojil in fungicidov ter promet (izpušni plini, obraba pnevmatik) (Reimann in Caritat, 1998; Bradl, 2005).

Kobalt (Co) uvrščamo med esencialne PTE, saj je sestavni del kobalamina oziroma vitamina B₁₂. V večjih koncentracijah je toksičen, za ljudi na primer v koncentracijah 25 ali več mg/dan (Reimann in Caritat, 1998). Med antropogene vire Co v okolju spada uporaba gnojil; pri koncentracijah < 5 mg/kg so namreč tla s Co že osiromašena (Reimann in Caritat, 1998). Presežek Co lahko vodi do pomanjkanja nekaterih esencialnih elementov, kot sta železo (Fe) in baker (Cu) (Reimann in Caritat, 1998).

Krom (Cr) se v okolju najpogosteje pojavlja v dveh različnih oksidacijskih stanjih, in sicer Cr(III) ter Cr(VI). Cr(III) je esencialen, medtem ko bolj toksičen Cr(VI) v okolju najpogosteje nastopa kot rezultat različnih industrijskih procesov (EPA, 2000). Med antropogene vire Cr uvrščamo uporabo gnojil in komunalne odpadne vode, ki lahko vsebujejo od nekaj 100 do 1000 mg/kg Cr (Bradl, 2005). Koncentracija Cr, ki lahko povzroči nezaželene učinke na zdravje organizmov, je odvisna od tipa kromovih spojin; precej nižje koncentracije so dovoljene za Cr(VI) kot za Cr(III).

Baker (Cu) je esencialen PTE, ki sodeluje pri vezavi železa (Fe) na hemoglobin (Gomes in Silva, 2007). Nad določeno koncentracijo postane toksičen za organizme, za rastline na primer v koncentracijah nad 20 mg/kg (Bradl, 2005). Antropogeni vir Cu v okolju je, poleg industrije, tudi uporaba različnih gnojil, fungicidov (bordojska brozga oziroma modra galica) in baktericidov. Uporaba teh lahko povzroči celo fitotoksične akumulacije Cu v tleh (Bradl, 2005).

Mangan (Mn) je esencialen element za vse organizme, saj je bistvena sestavina številnih encimov (Bradl, 2005). Njegovo pomanjkanje pri živalih in ljudeh je sicer nekoliko bolj razširjeno od zastrupitev z Mn (Reimann in Caritat, 1998) oziroma manganizma (Gomes in Silva, 2007). Antropogena vira Mn sta, poleg industrije, tudi kmetijstvo (uporaba gnojil, živalski odpadki, odpadne vode) in promet (kot dodatek gorivu), sicer pa je večina Mn v okolju predvsem geogenega izvora (Reimann in Caritat, 1998).

Vloga molibdena (Mo) kot mikroelementa je znana že od tridesetih let prejšnjega stoletja (Obreza, 2008). Mo je esencialen element za vse aerobne organizme, v katerih je nujno potreben za nemoten potek biokemijskih procesov (Obreza, 2008). Je sestavni del več kot petdesetih encimov, pomembnih zlasti za metabolizem dušikovih in žveplovih spojin (Obreza, 2008). Zanesljivih podatkov o toksičnosti molibdenovih spojin pri ljudeh je malo in so omejene predvsem na delavce v rudnikih, ki so izpostavljeni prašnim delcem (Obreza, 2008). Presežena koncentracija Mo lahko sicer zmanjša prevzem Cu, kar pogosto vodi v pomanjkanje le-tega (molibdenoza) (Černe, 2009). V naravi se Mo ne pojavlja v elementni obliki, pač pa predvsem kot molibdatni(VI) ion (MoO_4^{2-}), vendar so njegove spojine v zemeljski skorji relativno redke (Obreza, 2008). Povsem drugače je v morju, kjer se je s pojavom kisika v atmosferi topnost molibdenovih spojin močno povečala (Obreza, 2008). Molibden je s koncentracijami približno 10^{-7} mol/L najpogostejše zastopani prehodni element v morski vodi (Obreza, 2008). Med najpogostejše antropogene vire Mo v okolju spadata uporaba umetnih gnojil v kmetijstvu in komunalne odpadne vode (Bradl, 2005).

Nikelj (Ni) je esencialen PTE za posamezne organizme. Patološka stanja, povezana s pomanjkanjem Ni pri ljudeh, sicer niso znana, zato ga zaenkrat še ne moremo uvrstiti med esencialne elemente (Košak in Obreza, 2012), pomanjkanje Ni pri živalih pa naj bi povzročalo upočasnitev rasti (Reimann in Caritat, 1998). Ni naj bi bil esencialni element tudi za rastline, vendar lahko prevelike koncentracije Ni v tleh povzročijo klorozo (listno bledico) ali celo odmiranje rastlin (Reimann in Caritat, 1998). Nikljeve spojine so alergeni, ki pogosto povzročajo preobčutljivostne reakcije (kontaktni dermatitis) predvsem ob stiku z delci Ni v zraku, raztopinami spojin niklja ali kovinskimi delci, ki vsebujejo Ni (kovanci in nakit) (Košak in Obreza, 2012). Med antropogene vire Ni, poleg industrije, prištevamo še komunalne odpadne vode, uporabo gnojil in promet (Reimann in Caritat, 1998).

Svinec (Pb) je neesencialen PTE in eden najpomembnejših nevrotoksinov, ki se kopiči predvsem v kosteh. V naravi je prisoten predvsem kot posledica antropogenih aktivnosti (industrija, promet,

komunalne odpadne vode in drugo) (Reimann in Caritat, 1998; Abadin in sod., 2007). Po nekaterih ocenah so se v zadnjih treh stoletjih njegove koncentracije v okolju povečale za več kot 1000-krat (Abadin in sod., 2007). Največji vir omenjenega povečanja je bila uporaba osvinčenega bencina, med letoma 1950 in 2000 (Abadin in sod., 2007).

Cink (Zn) je kovina bistvenega pomena za vse organizme. Je sestavni del več kot 200 različnih encimov, ki sodelujejo pri najpomembnejših procesih v telesu (Gomes in Silva, 2007). V prevelikih količinah povišane koncentracije Zn sicer pogosto posegajo v presnovo preostalih esencialnih elementov; na presežek Zn je občutljiv predvsem Cu, saj lahko visoke koncentracije Zn vplivajo na absorpcijo Cu (Roney in sod., 2005). Glavni antropogeni viri Zn v okolju so uporaba gnojil, komunalne odpadne vode ter industrija (Bradl, 2005).

Pri sledenju različnih geoloških in antropogenih procesov v naravnih okoljih so zelo pogosto uporabni tudi elementi redkih zemelj (REE) (Taylor in McLennan, 1985; Morgan in sod., 2012; Jung in sod., 2012; Prego in sod., 2012). V morskih sedimentih so REE dobro orodje za določitev sedimentacijskih procesov in izvora sedimenta, poleg tega pa so nam lahko v pomoč tudi kot potencialni indikatorji onesnaženja okolja (Taylor in McLennan, 1985; Jung in sod., 2012; Xu in sod., 2012).

1.3 Namen doktorske disertacije

Dosedanje geokemične raziskave recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (poglavje 2) so bile osredotočene predvsem na površinski sediment in na določitev celotnih koncentracij elementov v sedimentu. Osnovni nameni doktorske disertacije so:

- določitev celotnih koncentracij elementov po globini sedimenta. Variacije le-teh so namreč odraz geokemične zgodovine določenega območja in človeških aktivnosti (Janaki-Raman in sod. 2007; Chatterjee in sod., 2007; Badr in sod., 2009; Seshan in sod., 2010; Harikumar in sod., 2010);
- ocenitev mobilnosti PTE (As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) in elementov redkih zemelj (REE) v različnih globinah recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina;
- določitev kationske izmenjvalne kapacitete (CEC) recentnega morskega sedimenta, ki je nujna z vidika uporabe recentnega morskega sedimenta v balneo- oziroma peloterapevtske namene.

Ker je cilj doktorske disertacije podati oceno kakovosti celotnega vodnega ekosistema zaliva Makirina, je del doktorske disertacije tudi:

- določitev koncentracij elementov v morski vodi;
- določitev koncentracij PTE in REE v morskih organizmih (zelena morska alga kladofora – *Cladophora* cf. *echinus*, morska trava kolenčasta cimodoceja – *Cymodocea nodosa*, obrežna rakovica – *Carcinus mediterraneus* in pegavka – *Monodonta turbinata*) ter izračun biota-sediment akumulacijskega faktorja (BSAF⁹).

Namen doktorske disertacije je, poleg naštetih novih raziskav na področju geokemične karakterizacije zaliva Makirina, ponoviti nekatere dosedanje raziskave. Razlog za ponovitev raziskav je predvsem ugotovitev morebitnih sprememb oziroma ponovna preverba kakovosti recentnega morskega sedimenta in s tem njegove primernosti za uporabo v balneo- oziroma peloterapevtske namene. Te raziskave zajemajo:

- določitev osnovnih fizikalno-kemijskih parametrov recentnega morskega sedimenta (*T*, pH, redoks potencial oziroma *Eh*), njegove zrnivosti, mineralne, elementne in mikrobiološke sestave, ter opredelitev vsebnosti in izotopske sestave organske snovi, prisotne v recentnem morskem sedimentu;
- mikrobiološke analize morske vode;
- izotopske analize biote (N, C, O) in suspendirane organske snovi (POM¹⁰) v morski vodi.

⁹ Biota-Sediment Accumulation Factor

¹⁰ Particulate Organic Matter

2 DOSEDANJE RAZISKAVE

Z raziskavami recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina so se med prvimi ukvarjali Šparica in sod. (1989). Namen raziskav je bil predvsem podrobno raziskati najbližjo okolico zaliva Makirina (litostratigrafske in tektonske raziskave ter pripadajoče sedimentno-petrografske, kemične in paleontološke analize okoliških kamnin), spoznati karakteristike nahajališča recentnega morskega sedimenta, njegovo genezo in izračun rezerve. V okviru laboratorijskih raziskav so bile izvedene sedimentološke, fizikalno-kemične, balneokemične in mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta. Mikrobiološke analize so bile opravljene tudi na vzorcih morske vode iz zaliva Makirina.

Kasnejše raziskave (Vreča, 1998; Vreča in sod., 1998a; Vreča in sod., 1998b; Vreča in sod., 1999a; Vreča in sod., 1999b; Vreča in sod., 2000a; Vreča in sod., 2000b; Vreča in Dolenc, 2005) so zajemale študij mineralne sestave in zrnivosti površinskega recentnega morskega sedimenta ter njegove izotopske in geokemične značilnosti, pomembne z vidika onesnaženosti recentnega morskega sedimenta.

Cilj preteklih raziskav v zalivu Makirina je bil tudi ocena bentoških tokov na meji recentni morski sediment-morska voda (Lojen in sod., 1998; Lojen in sod., 2000; Lojen in sod., 2001; Lojen in sod., 2004). Prav tako so bile obravnavane koncentracije raztopljenega anorganskega ogljika (DIC^{11}), izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) v DIC ter vsebnosti Ca, Mg, Fe_{tot} , Mn_{tot} , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} in PO_4^{3-} v pornih vodah recentnega morskega sedimenta. Podrobneje sta bili določeni še koncentracija in speciacija žvepla v recentnem morskem sedimentu ter sulfata in sulfida v porni vodi.

Dolenc in sod. (2002) so proučevali karbonatne skelete mehkužcev (*Monodonta turbinata*, *Gourmya vulgata*, *Nuculana fragilis* in *Laevicardium oblongum*) v zalivu Makirina, ki so se izkazali kot eden najpomembnejših indikatorjev sprememb v obravnavanem okolju.

Šparica in sod. (2005) so dotedanjim raziskavam dodali palinološko analizo palinofaciesa, ki je bila narejena z namenom, da se podrobneje določi palinološka sestava organske snovi v recentnem morskem sedimentu. Del raziskav recentnih morskih sedimentov iz zaliva Makirina je bila tudi določitev speciacije selena (Se) in njegove biodostopnosti (Miko in sod., 1998; Šparica in sod., 2005; Miko in sod., 2008).

Miko in sod. (2007, 2008) so v okviru raziskav obravnavali porazdelitev elementov v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina, njegovo obogatitev s posameznimi PTE ter morebitni antropogeni vpliv na koncentracijo PTE v recentnem morskem sedimentu.

¹¹ Dissolved Inorganic Carbon

Zajc (2010) je v svojem diplomskem delu podrobneje določila mineralno sestavo recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina, s poudarkom na glinenih mineralih, ter primerjala zrnavnost, mineralno in kemično sestavo recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina ter sedimentov Sečoveljskih solin.

Rezultate dosedanjih raziskav recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina lahko strnemo v naslednje zaključke:

- širše območje zaliva Makirina gradijo predvsem karbonatne kamnine spodnje- in zgornjekredne starosti ter kvartarni sedimenti (Mamužić, 1975a; Šparica in sod., 1989). Geološka zgradba okolice zaliva Makirina je podrobneje opisana v poglavju 3.2;
- barva recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina variira od temnosive do črne (Šparica in sod., 1989; Miko in sod., 2008);
- rezultati mikrobioloških analiz recentnega morskega sedimenta in morske vode potrjujejo odsotnost patogenih bakterij iz družin *Streptococcaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Bacillaceae* in *Pseudomonadaceae*, oziroma rodov *Streptococcus*, *Escherichia*, *Salmonella*, *Schigella*, *Clostridium* in *Pseudomonas* (Šparica in sod., 1989; Miko in sod., 2008);
- recentni morski sediment ima neprijeten vonj (po vodikovem sulfidu) in visok indeks plastičnosti (43,8–91,2 %). Večina fizikalnih parametrov, kot so delež vlage (55–61 %), stopnja nabrekanja (1,9–2,4), sposobnost zadrževanja vode (1,2–2,1), specifična toplota (0,65–0,75 cal/g °C) in toplotna kapaciteta (0,84–0,94 cal/ml °C), je znotraj vrednosti jadranskih peloidov, ki se že uporabljajo v različne terapevtske namene. Nastanek peloida iz zaliva Makirina je pogojen z erozijo tal iz okolice zaliva. Peloid je opredeljen kot morsko-limansko-solinski peloid (Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 1995; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005; Miko in sod., 2008);
- peloid je prisoten v celotnem zalivu. Nahajališče ima obliko leče, z dolžino 1100 m in širino 250–280 m. Debelina peloida se v smeri proti centralnemu delu zaliva postopoma veča (0 do > 3 m). Zaloge peloida v zalivu Makirina so ocenjene na okoli 410.000 m³, medtem ko hitrost sedimentacije na 0,75 m/1000 let (Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005);
- površinske recentne morske sedimente (zgornjih 10 cm) gradi peščen melj, ki proti obali preide v prodnato-peščen melj. Povprečne vrednosti posameznih frakcij so: melj (58 %), pesek (27 %), glina (8 %), prod (7 %). Vsebnosti melja, peska in gline so v zalivu relativno konstantne, v priobalnem delu pa se znatno poveča vsebnost prodnate frakcije (Vreča, 1998; Vreča in sod., 1999b);
- v mineralni združbi prevladujejo nekarbonatni minerali (61 %), medtem ko znaša delež karbonatnih 39 %. Med nekarbonatnimi minerali prevladujejo glineni minerali (illit in klinoklor), sledijo kremen, halit, sadra, avtigeni pirit in markazit. Vsebnosti glinenih

- mineralov, pirita in markazita z globino naraščajo in so višje v centralnem delu zaliva. Vsebnost kremenca je višja v priobalnem delu zaliva in je najverjetneje posledica erozije okoliških tal (*terra rossa*). Med karbonatnimi minerali prevladuje detritični dolomit. Vsebnost dolomita in kalcita z globino upada, poveča pa se v smeri proti obali. Najvišje vsebnosti aragonita so v centralnem delu zaliva, vsebnost pa postopoma upada proti obali. Kristalni kalcit in aragonit v sedimentu predstavljata avtogene minerale, saj se zaradi prenasíčenja porne vode glede na kalcit in aragonit (indeks nasičenosti $SI > 0$) v sedimentu obarjata (Vreča, 1998);
- lahko frakcijo predstavljajo kremen, glinenci ter posamezni fragmenti roženca in kvarcita, medtem ko je težka frakcija sestavljena iz neprosojnih in prosojnih (3–15 %) mineralov, kot so granati, amfiboli, pirokseni, epidot in cirkon. Lahka in težka frakcija najverjetneje izvirata iz eocenskega fliša, ki se nahaja približno 6 km SV od zaliva Makirina (Šparica in sod., 1995; Šparica in sod., 2005);
 - biodostopnost selena (Se), ocenjena glede na razliko med koncentracijo selena, izluženega s HNO_3 in koncentracijo celotnega Se, je med 40 in 60 %, kar je manj od rezultatov nekaterih drugih raziskav. Razlog je najverjetneje v sulfat reducirajočih bakterijah, ki imajo sposobnost redukcije topnejšega selenata (SeO_4^{2-}) v netopne selenove vrste, kot je selenid (Se^{2-}) (Miko in sod., 1998; Šparica in sod., 2005; Miko in sod., 2008);
 - večina koncentracij elementov v sledovih v površinskem recentnem morskem sedimentu je podobna koncentracijam, ki so podane za glinaste sedimente in skrilave glinavce. Nekateri izmed njih (Ni, Co, As, Cr, Zn, Sc in V) so prisotni v podobnih koncentracijah kot v površinskem sedimentu srednjega Jadrana, medtem ko so vsebnosti Ba, Mo, Cu, Pb, Th, U, La in Zr nekoliko višje. Porazdelitev glavnih oksidov in prvin ter koncentracije elementov v sledovih so tesno povezane z mineralno sestavo površinskega recentnega morskega sedimenta in postsedimentacijskimi procesi. Prisotnost železovih sulfidov nakazuje na reduktivne pogoje, kar je razvidno tudi iz vodikovega sulfida (H_2S), ki se pojavi v poletnih mesecih. Železovi sulfidi so najverjetneje produkt oksidacije organske snovi s pomočjo sulfat reducirajočih bakterij. Površinski recentni morski sediment je relativno neonesnažen; antropogeno onesnaženje v južnem delu zaliva in ob obali (povišane vsebnosti Cu, Pb, Zn in Ni) je najbrž posledica prometa in kmetijske dejavnosti v okolici zaliva. Na povišane vsebnosti nekaterih elementov v sledovih vplivajo tudi redoks pogoji v zalivu; predvsem na koncentracije Mo in Se, ki imata podobno porazdelitev kot sulfidi (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005);
 - vsebnosti organskega ogljika (C_{org}) so v recentnem morskem sedimentu relativno visoke. V površinskem sedimentu se gibljejo okoli 7 % in se z globino spreminjajo oziroma postopoma znižajo (Vreča, 1998);
 - vrednost $\delta^{13}C$ kopenskih rastlin v okolici Pirovaškega zaliva in zaliva Makirina znaša med –23,34 ‰ do –30,48 ‰. Edina izjema je *Camphorosoma monospeliacea* z vrednostmi –12,04 ‰ do –13,22 ‰. Zelena morska alga ima $\delta^{13}C$ vrednosti med –17,14 ‰ in –17,88 ‰,

medtem ko je morska trava *Cymodocea nodosa* bolj obogatena s težkim ogljikovim izotopom ($\delta^{13}\text{C}$ vrednosti so med $-7,36\text{ ‰}$ in $-8,24\text{ ‰}$). $\delta^{13}\text{C}$ v morskem planktonu, bentoških živalih in makrofavni ni bil določen, so pa vrednosti najverjetneje podobne kot v morskih organizmih severozahodnega Jadrana, to je med $-21,8\text{ ‰}$ in $-22,9\text{ ‰}$ (Vreča 1998; Šparica in sod., 2005). Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v organskem ogljiku površinskega recentnega sedimenta iz zaliva Makirina so visoke, med $-13,10\text{ ‰}$ in $-19,87\text{ ‰}$ v centralnem in severnem delu zaliva, in zaradi alohtonega vnosa nekoliko nižje ($-17,32\text{ ‰}$ do $-24,89\text{ ‰}$) v južnem in priobalnem delu. V južnem in priobalnem delu je najvišji delež kopenske organske snovi in se zmanjšuje proti centralnemu in severnemu delu zaliva, kjer prevladuje morska komponenta. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ se spreminjajo tudi z globino sedimenta, kar je posledica nadaljnje izotopske frakcionacije, do katere pride zaradi diagenetskih sprememb organske snovi. Obogatitev z lažjim ogljikovim izotopom v južnem in obalnem delu zaliva ter padanje vrednosti ^{13}C na globini 25 cm v smeri proti obali nedvomno nakazuje na povečan vpliv kopenske organske snovi v preteklosti. Z uporabo enostavnega mešalnega modela je bil opredeljen izvor sedimentirane organske snovi, ki je potrdil, da je v južnem delu delež kopenske organske snovi relativno visok (40–60 %) in se zmanjšuje proti centralnemu delu zaliva, kjer prevladuje morska komponenta (Vreča, 1998; Vreča in sod., 1998a; Vreča in sod., 2000b; Šparica in sod., 2005);

- recentni morski sediment vsebuje detritično karbonatno frakcijo, biogene karbonate ter avtigeni kalcit in aragonit. Izotopska sestava ogljika in kisika v karbonatu je v površinskem sedimentu okoli 0 ‰, medtem ko se na globini, večji od 25 cm, ta zelo spremeni. To je najverjetneje posledica povečanega vpliva sladke vode v preteklosti ter vpliva diagenetskih sprememb na primarni kemizem kot tudi na izotopsko sestavo (Vreča, 1998);
- izotopska sestava $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ v skeletih mehkužcev (*Monodonta turbinata*, *Gourmya vulgata*, *Nuculana fragilis* in *Laevicardium oblongum*) se razlikuje znotraj vrst glede na lokacije v Pirovaškemu zalivu in Murterskem morju. Vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ se gibljejo med 1,05 ‰ in 2,53 ‰, vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ pa med $-3,26\text{ ‰}$ in $2,92\text{ ‰}$. Glede na vrednost $\delta^{13}\text{C}$ se lahko pridobljeni podatki razdelijo v dve skupini, in sicer v skupino z vrednostmi $\delta^{13}\text{C} < -0,04\text{ ‰}$ in skupino z $\delta^{13}\text{C} > 0,35\text{ ‰}$. Skupina z nižjimi vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$ predstavlja mehkužce iz zaliva Makirina, plitvomorskega okolja z intenzivno evaporacijo in razgradnjo sedimentirane organske snovi. Morska voda iz zaliva Makirina je v primerjavi z morsko vodo Pirovaškega zaliva in Murterskega morja obogatena s težkim kisikovim in lažjim ogljikovim izotopom. Raziskani mehkužci večinoma izločajo karbonatni skelet v toplejšem obdobju (od maja do novembra) v izotopskem ravnotežju s kisikom in raztopljenim anorganskim ogljikom iz okoliške morske vode (Dolenec in sod., 2002; Šparica in sod., 2005);
- anoksični pogoji v zalivu Makirina močno vplivajo na speciacijo in bentoške tokove dušika, žvepla in železa. Visok bentoški tok raztopljenega anorganskega ogljika (DIC) in padajoče vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v DIC sta posledici razpada sedimentirane organske snovi. Iz pozitivne

korelacije med DIC in $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ je razvidno, da je metanogeneza s proizvodnjo izotopsko lahkega metana razlog za s ^{13}C obogateni DIC (Lojen in sod., 2000; Lojen in sod., 2004; Šparica in sod., 2005);

- pH vrednosti z globino recentnega morskega sedimenta padajo, medtem ko celotna alkalnost (TA) ter koncentracije DIC z globino naraščajo, kar je povezano s procesi, ki spremljajo razgradnjo sedimentirane organske snovi. Okolje je, kljub prisotnosti bentoških organizmov, redukcijsko že 2 cm pod mejo morski sediment-morska voda ($Eh = -300 \text{ mV}$) (Lojen in sod., 2004; Šparica in sod., 2005);
- koncentracije sulfata (SO_4^{2-}) v porni vodi z globino recentnega morskega sedimenta nihajo, kar je povezano s kroženjem žvepla v sedimentnem stolpcu, medtem ko vrednosti NO_3^- in NH_4^+ z globino naraščajo, in sicer kot posledica vtoka obeh komponent iz morske vode v sediment. Prav tako je njuno naraščanje z globino tipično za okolja s hitro razgradnjo organske snovi (Lojen in sod., 2004);
- palinološka analiza je pokazala, da večina organske snovi sestoji iz amorfnega materiala in materiala brez razvite strukture, bogatega z vodikom in lipidi ter vključki framboidalnega pirita, kar nakazuje na akumulacijo in bakterijsko razgradnjo morske in kopenske organske snovi v okolju, osiromašenem s kisikom. Recentni morski sediment v centralnem delu zaliva vsebuje 70 % morske organske snovi, ob obali pa 60 %. Vrednost razmerja kopenska/morska organska snov narašča v smeri proti kopnem, kar kaže na povečan vnos kopenske organske snovi ob obali. Relativno velik delež tipične morske amorfne organske snovi kaže na srednje evtrofične pogoje v ekosistemu zaliva Makirina (Šparica in sod., 2005).

3 OPIS RAZISKOVANEGA OBMOČJA

3.1 Geografske razmere območja

Zaliv Makirina (slika 1 in 2) se nahaja v Severni Dalmaciji v Republiki Hrvaški. Največje naselje v bližini zaliva je mesto Pirovac s približno 2000 prebivalci, ki je od mesta Šibenik oddaljen 22 km, od Zadra pa 48 km. Zaliv Makirina predstavlja južni krak večjega Pirovaškega zaliva, s približno smerjo sever-jug (slika 3). Dolžina zaliva je 1250 m, povprečna širina pa 300 m. Okolica zaliva je nenaseljena, a kmetijsko obdelana (z vrtovi, nasadi oljk in smokev, vinogradi, sadovnjaki). Na južni strani zaliva (slika 3) poteka glavna cesta, ki vodi do mesta Tisno in naprej na otok Murter.

Zaliv obdajajo hribi z blagimi pobočji, kot so Makirina (s 113 m. n. v. na severovzhodni strani zaliva), Čela (s 144 m. n. v. na vzhodni strani), Gračina (s 126 m. n. v. na jugozahodni strani) (slika 2) in Kamena (s 176 m. n. v. na jugozahodni strani), ki zaliv ščitijo pred vplivi vetrov iz zahodne, vzhodne in jugozahodne strani, vseeno pa je izpostavljen vplivom burje in juga. Obravnavano območje ima sredozemsko podnebje, katerega značilnost so suha poletja z visokimi temperaturami in relativno blage zime z veliko padavinami (Šparica in sod., 1989).

Celotno dno zaliva (1100 m v dolžino in 250 m do 280 m v širino) prekriva 0 do > 3 m debela plast recentnega morskega sedimenta oziroma peloida (Šparica in sod., 1989), ki je poraščeno predvsem z zeleno morsko algo in morsko travo kolenčasto cimodocejo (*Cymodocea nodosa*). Globina morja se giblje med 0,5 m v južnem delu zaliva in 4,5 m v njegovem severozahodnem delu (Šparica in sod., 1989).

Stalnih dotokov vode v zaliv ni, z izjemo občasnih dotokov vode v južni del zaliva. Zaliv je pregrajen s kamnitim zidom, ki se danes nahaja 30 cm pod gladino morske vode, kar nakazuje na postopno dviganje morske gladine (Šparica in sod., 1989). Razlog za gradnjo kamnitega zidu je najverjetneje povezan s srednjeveškimi solinami¹² (Šparica in sod., 1989).

Cerkev sv. Martina, ki se nahaja na južni strani zaliva Makirina, je bila zgrajena konec 11. stoletja. Neposredno v njeni bližini leži arheološko najdišče Ivinj (slika 4), ki so ga odkrili leta 1994, z ohranjenimi zidovi rimske vile iz 1. stoletja, baziliko s krstilnico iz 5. stoletja ter srednjeveškimi grobovi (Zorič, 1999). Arheološko najdišče Ivinj je skupaj s cerkvijo sv. Martina danes zaščiteno in vpisano v Registar kulturnih dobrar Republike Hrvatske¹³ (Ministarstvo kulture RH, 2014). V

¹² »I u Ivinju su bile biskupske soline, u uvali ispod crkve Sv. Martina.« (Stošić, 1941, cit. po Šparica in sod., 1989)

¹³ Oznaka Z-5703

prostorskem planu Šibensko-kninske županije je v prihodnje predvidena tudi zaščita zaliva Makirina kot geološki naravni spomenik oziroma geološki spomenik prirode (Marguš in sod., 2011).

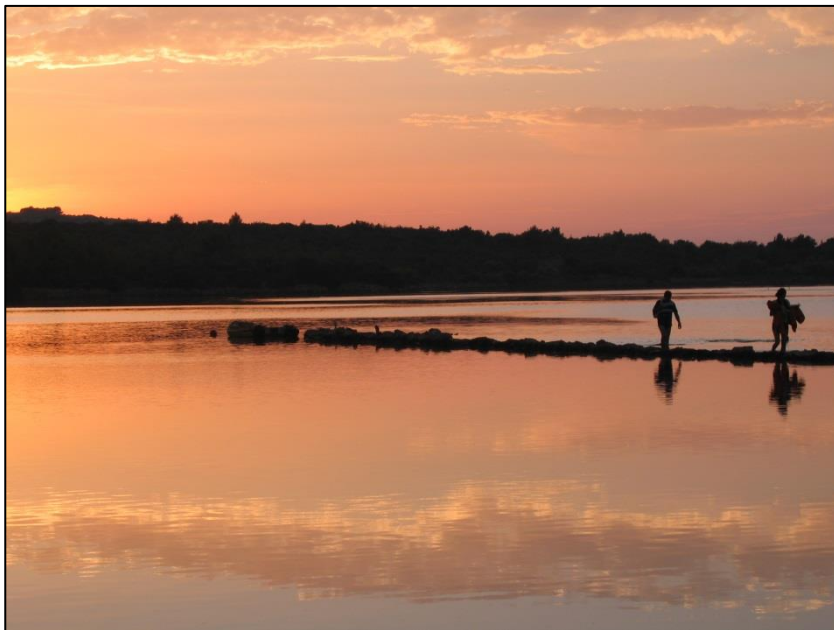
Zaliv Makirina je del ekološkega omrežja NATURA 2000, katere glavni cilj je ohraniti biotsko raznovrstnost za prihodnje rodove. NATURA 2000 v interesu Evropske unije združuje vsa naravovarstveno pomembna območja za ohranitev prostoživečih vrst ptic in njihovih habitatov ter naravovarstveno pomembna območja za ohranitev drugih prostoživečih vrst in habitatnih tipov. Uredba o ekološki mreži (NN RH, št. 124/13) uvršča zaliv Makirina med naravovarstveno pomembna območja za ohranitev drugih prostoživečih vrst in habitatnih tipov (POVS¹⁴), kot so obalni in priobalni habitati oziroma obalne lagune (slika 5a) ter sredozemska slana travišča (*Juncetalia maritimi*) (slika 5b) in sredozemska slanljuba grmičevja (*Sarcocornetea fruticosi*) (slika 5b) (NN RH, št. 124/13).

Glede na Nacionalno klasifikacijo staništa (NKS) Republike Hrvatske in Pravilnik o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ogroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova (NN RH, št. 07/06) uvrščamo zaliv Makirina med supralitoralne¹⁵ oziroma mediolitoralne¹⁶ mulje (Bakran-Petricioli, 2007). To so razmeroma redki habitati, z ekstremnimi okoljskimi pogoji (nihanje slanosti, temperature, vlažnosti). Kljub majhni biološki raznovrstnosti so tovrstni habitati zelo pomembni in dragoceni; spadajo med ogrožene habitatne tipe, ki zahtevajo izvajanje ohranitvenih ukrepov (NN RH, št. 07/06; Bakran-Petricioli, 2007).

¹⁴ Področja očitovanja značajna za vrste i stanišne tipove

¹⁵ NKS koda F.1.2.

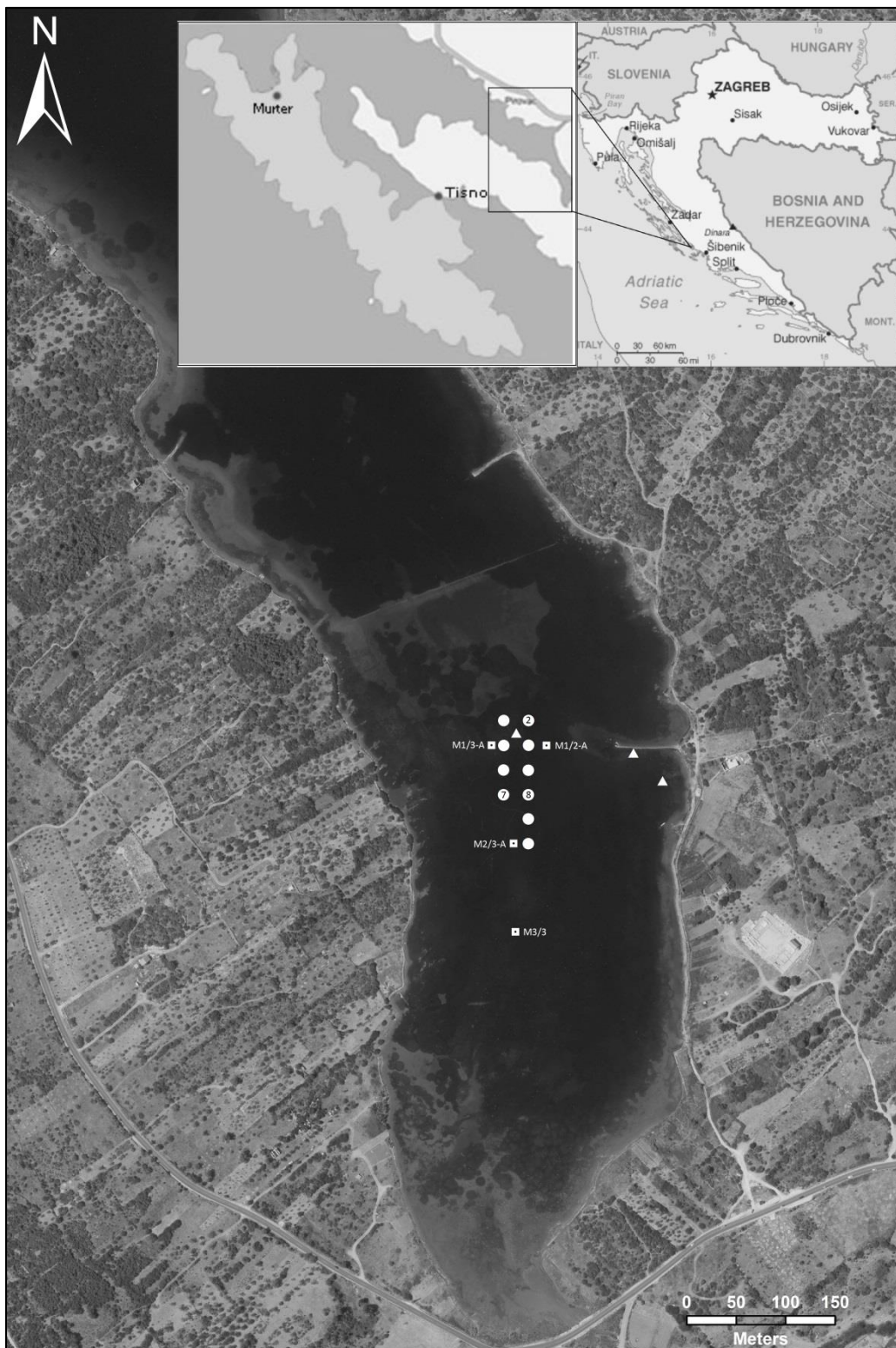
¹⁶ Evlitoral, NKS koda G.2.1.



Slika 1: Zaliv Makirina (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenec)
Figure 1: Makirina Bay (photo by: dr. Tadej Dolenec)



Slika 2: Zaliv Makirina s hribom Gračina (avtorica fotografije: Darja Komar)
Figure 2: Makirina Bay and Gračina hill (photo by: Darja Komar)

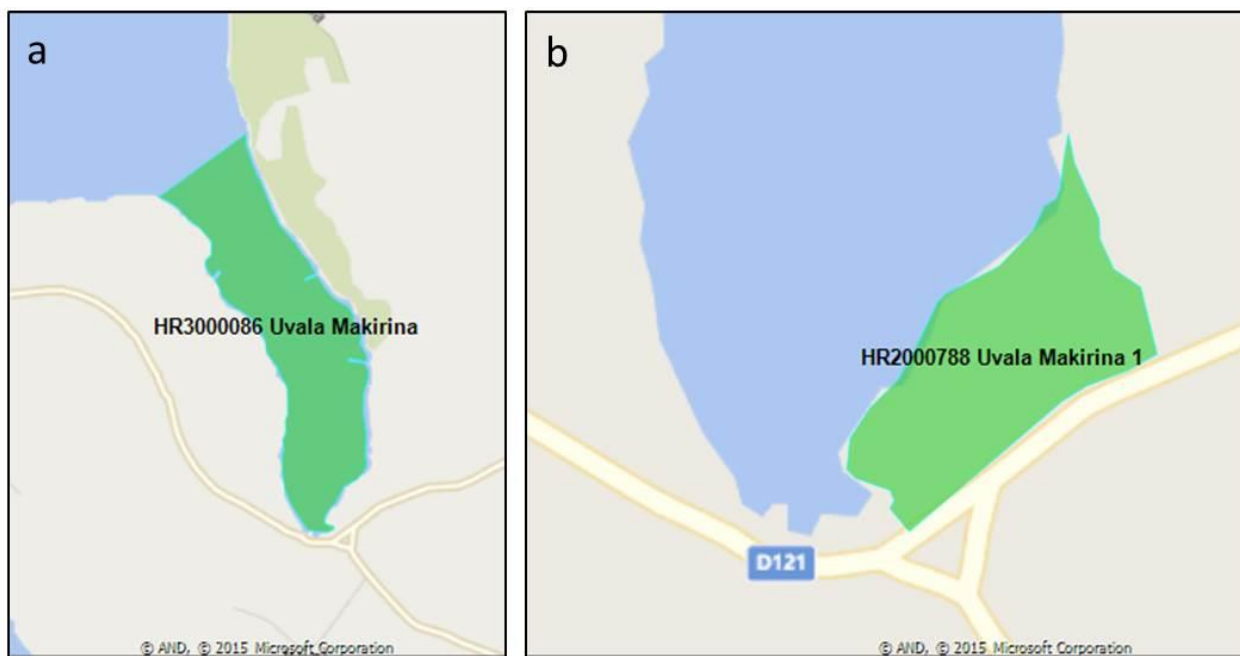


Slika 3: Lokacija zaliva Makirina z označenimi mesti vzorčenja: (○) geokemične analize, analize zrnivosti in mineralogija; (Δ) mikrobiološke analize; (2, 7, 8) metoda zaporednega izluževanja; (□) M1/2-A, M1/3-A, M2/3-A, M3/3: položaj vzorčnih točk v pretekli raziskavi (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005) (DOF – digitalni ortofoto 1:5000, Državna geodetska uprava Republike Hrvaške)

Figure 3: Research area of Makirina Bay with sampling sites: (○) geochemical analysis, granulometric analysis and mineralogy; (Δ) microbiological analyses; (2, 7, 8) sequential extraction method; (□) M1/2-A, M1/3-A, M2/3-A, M3/3: sampling point positions in previous study (Dolenec et al., 1997; Vreča, 1998; Šparica et al., 2005) (DOF – digital orthophoto 1:5000, State Geodetic Administration, Republic of Croatia).



Slika 4: Arheološko najdišče Ivinj in cerkev sv. Martina (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenec)
Figure 4: Ivinj archaeological site and St. Martin church (photo by: dr. Tadej Dolenec)



Slika 5: Zaliv Makirina kot del ekološkega omrežja EU NATURA 2000 (vir: natura2000.dzpz.hr)
Figure 5: Makirina Bay as a part of the EU NATURA 2000 protection areas (natura2000.dzpz.hr)

3.2 Geološke razmere območja

Geološka zgradba širšega območja zaliva Makirina je prikazana na slikah 6 in 7. Širše območje zaliva gradijo predvsem karbonatne kamnine spodnje- in zgornjekredne starosti ter kvartarni sedimenti (Mamužić, 1975a; Mamužić, 1975b; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005). Glede na litološke značilnosti in mikrofosilno združbo so bile določene naslednje litostratigrafske enote: dolomiti Ivinja ($K_{1,2}$), apnenci in dolomiti Makirine ($K_2^{1,2}$), rudistni apnenci Kamene (K_2^3) ter kvartarni sedimenti Ivinj Drage (Q_2) (Mamužić, 1975a; Mamužić, 1975b; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005).

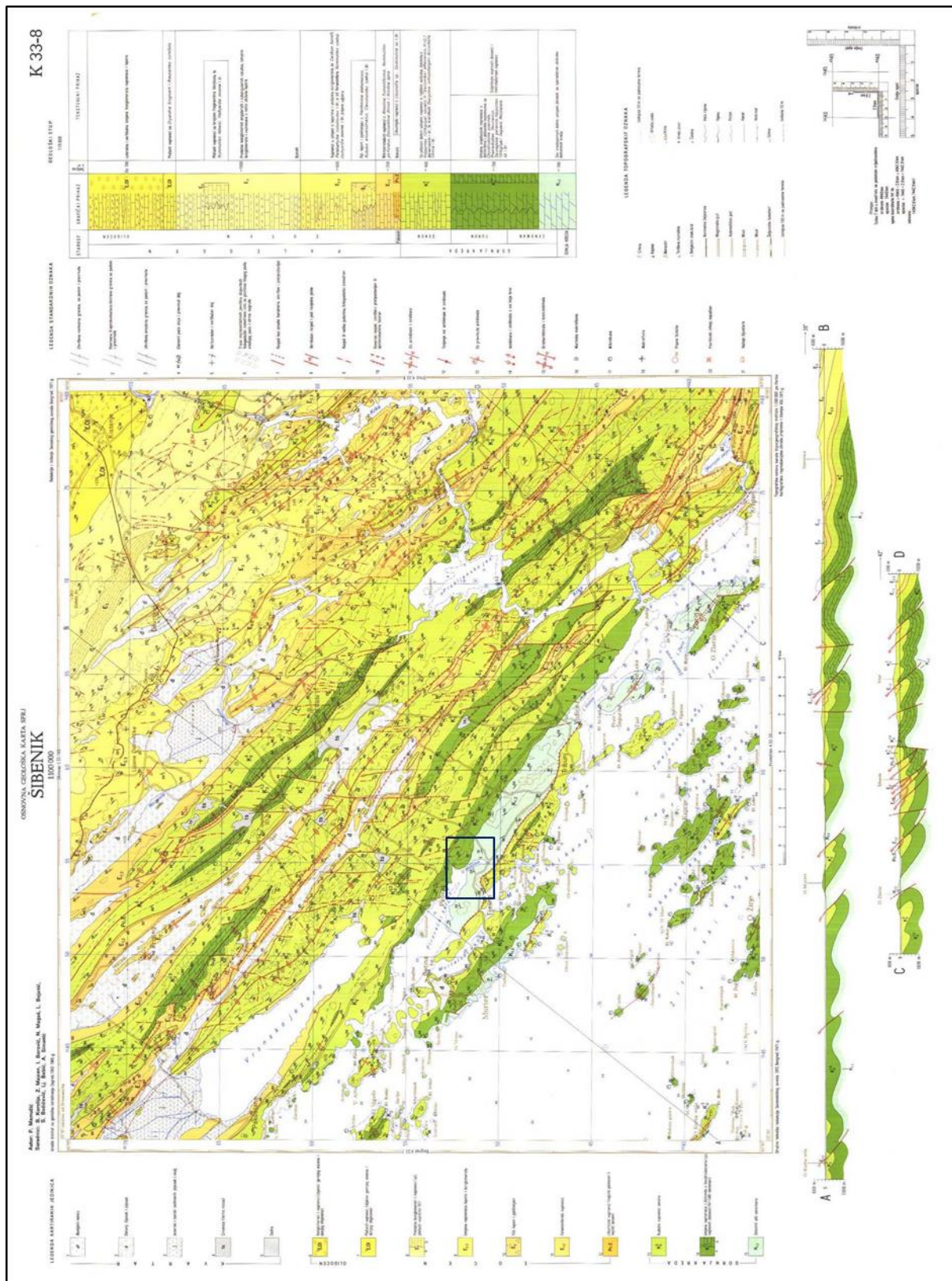
Najstarejša litostratigrafska enota na obravnavanem območju so dolomiti Ivinja ($K_{1,2}$), ki gradijo območje Ivinj Drage, južno pobočje Makirine, Malega in Velikega Čela ter severno pobočje Gračine. To so plastnati dolomikriti in dolospariti, katerih debelina plasti variira od 10–50 cm. Proces dolomitizacije je zajel primarno odložene apnence v času diageneze, pri čemer so bili uničeni organski ostanki. Debelina opisane litostratigrafske enote znaša približno 250 m (Mamužić, 1975a; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005).

Neposredno nad dolomiti Ivinja se izmenjujejo apnenci in dolomiti Makirine ($K_2^{1,2}$), ki gradijo severno pobočje Makirine ter Malega in Velikega Čela. Plastnatost je jasno izražena, debelina plasti znaša približno 50 cm. Petrografske analize apnencev so pokazale, da so le ti zastopani z mikriti, biomikriti in peletoidnimi biomikroruditi, dolomiti pa s kalcitnimi dolospariti, ki so nastali s postdiagenetsko dolomitizacijo primarno odloženih apnencev. S pomočjo fosilov (*Radiolites sp.*, *Chondrodonta sp.*, *Chrysalidina gradata*, *Aeolisacus kotori*, *Thaumatoporella parvovesiculifera* in drugi) so kamninam določili cenomanijsko in turonijsko starost. Debelina litostratigrafske enote je okoli 350 m (Mamužić, 1975a; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005).

Vrhnji del plasti predstavljajo zgornjekredni rudistni apnenci Kamene (K_2^3). Plasti so debele 20–150 cm. To so biomikriti, ki so bogati s fosilno mikro- in makrofavno. Med fosili so najznačilnejši rudisti in bentoške foraminifere (*Pseudocyclammina sphaeroidea*, *Scandonea samnitica* in *Murgella lata*). Približna debelina litostratigrafske enote je 400 m (Mamužić, 1975a; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005).

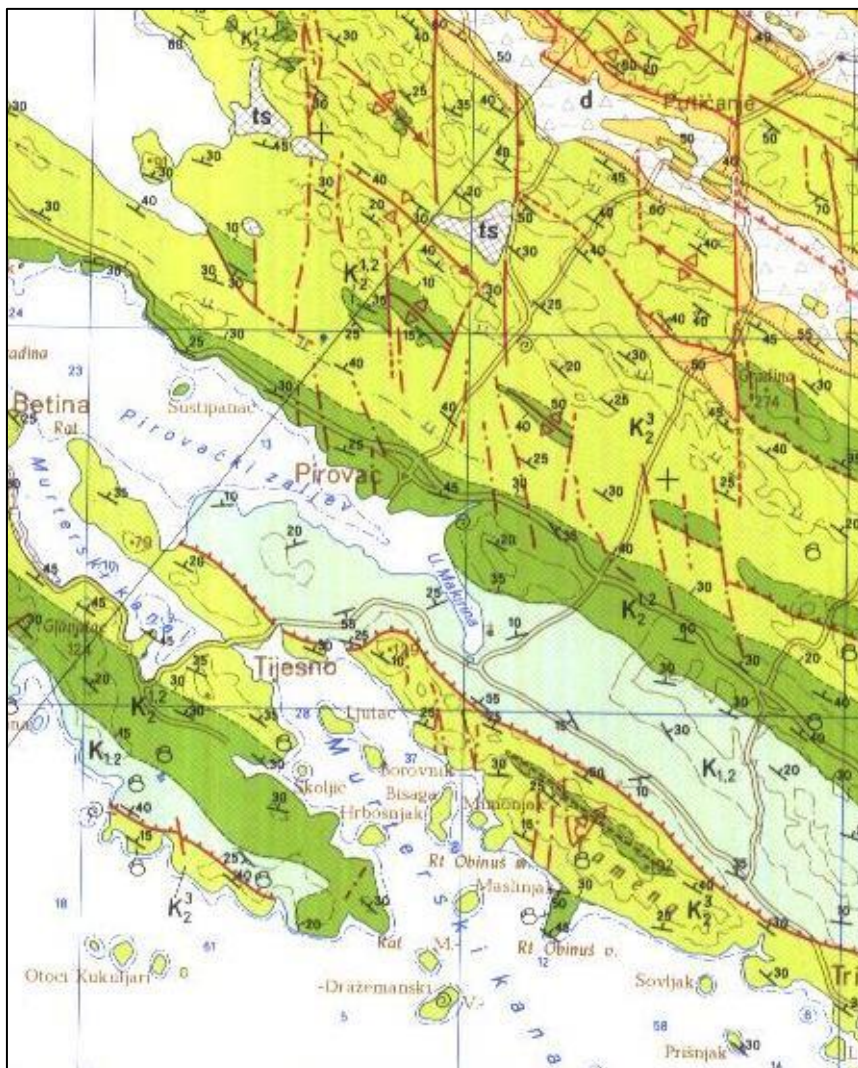
Kvartarni sedimenti Ivinj Drage (Q_2) so deluvialni nanosi, produkt preperevanja, kratkega transporta in odlaganja dolomitov in apnencev, ki gradijo okolico Ivinj Drage. Sediment sestoji iz ilovice, ki je mestoma peščena in pomešana s prodom. Debelina sedimentov je majhna, poleg tega pa so odlična podlaga za poljedelstvo (Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005).

Tektonske strukture in njihova orientacija na območju Pirovškega zaliva se ujemajo s tektonskimi strukturami širšega priobalnega in otočnega dela Severne Dalmacije. Glavne značilnosti teh struktur so gube z dinarsko smerjo raztezanja (severozahod-jugovzhod) (Šparica in sod., 1989).



Slika 6: Osnovna geološka karta (OGK) SFRJ, list Šibenik (K 33-8) (Mamužić, 1975b)

Figure 6: The basic geological map of SFRJ, Šibenik sheet (K 33-8) (Mamužić, 1975b)



Slika 7: Geološka karta širšega območja Makirine, povečan izsek iz OGK SFRJ – list Šibenik (Mamužić, 1975b)
Figure 7: Geological map of Makirina wider area, OGK SFRJ – Šibenik sheet enlarged section (Mamužić, 1975b)

4 METODE DELA

4.1 Vzorčenje

4.1.1 Recentni morski sediment

Recentni morski sediment smo vzorčili v centralnem delu zaliva Makirina (slika 3), kjer je sediment najbolj reprezentativen. Ob obali je namreč recentni morski sediment že v uporabi kot zdravilno blato (peloid), poleg tega pa je v sedimentu zaradi bližine kopnega prisotnega veliko detritičnega materiala, medtem ko so v smeri proti Pirovcu že prisotni različni tokovi, ki mešajo sediment.

Recentni morski sediment (○) smo odvzeli na 10 različnih mestih (slika 3) v poletnih mesecih leta 2010. Vzorčenje je bilo ročno, s plastičnimi jedrniki, dolžine 50 cm in z notranjim premerom 5 cm (slika 8). Jedrnike smo po odvzemu nemudoma shranili v hladilno torbo na temperaturo (T) $< 4^{\circ}\text{C}$, jih pozneje zamrznili in prepeljali v laboratorij.



Slika 8: Plastični jedrniki za vzorčenje recentnega morskega sedimenta (avtorica fotografije: Darja Komar)
Figure 8: Plastic corers for sediment sampling (photo by: Darja Komar)

Za mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta smo potrebovali svež vzorec, kar pomeni, da je moralo od trenutka vzorčenja do nadaljnjih analiz preteči manj kot 24 ur. Po odvzemu smo recentni morski sediment shranili v hladilno torbo na $T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ga prepeljali v laboratorij. Mikrobiološka analiza vzorcev je bila narejena na treh vzorcih (Δ), poleg centralnega dela tudi na dveh vzorcih, pridobljenih ob obali (slika 3), kjer ljudje že uporabljajo recentni morski sediment, prav tako pa je ob obali doprinos s kopnega močnejši, kar pomeni, da je možnost onesnaženja s fekalnimi patogenimi bakterijami tam večja.

4.1.2 Morska voda

Morsko vodo iz zaliva Makirina smo vzorčili dvakrat, in sicer maja in avgusta leta 2013.

Za vzorčenje morske vode smo uporabili sterilno plastično embalažo.

Vzorke vode za kationsko analizo smo predhodno nakisali z dušikovo kislino (HNO_3), na pH vrednost < 2 , saj dodatek slednje zmanjšuje obarjanje elementov in njihovo adsorpcijo. Vzorce vode smo takoj po odvzemu shranili v hladilno torbo na $T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podobno kot pri recentnem morskem sedimentu so za mikrobiološke analize morske vode morali biti vzorci le-te sveži, torej je med vzorčenjem in analizami moralo preteči manj kot 24 ur. Vzorce morske vode smo takoj po odvzemu shranili v hladilno torbo na $T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ in jih prepeljali v laboratorij.

4.1.3 Biota

Morske organizme, kot so zelena morska alga *Cladophora* cf. *echinus*, morska trava *Cymodocea nodosa*, obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus* (slika 9) in pegavka *Monodonta turbinata*, smo vzorčili maja 2013. Vzorce morske biote smo pobrali v centralnem delu zaliva na isti lokaciji, kot je bil predhodno vzorčen recentni morski sediment (slika 3). Pridobljene vzorce flore in favne smo dali v sterilne plastične vrečke, jih po odvzemu nemudoma shranili v hladilno torbo ($T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) in čim hitreje zamrznili na T okoli $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Suspendirana organska snov (POM) v morski vodi je bila vzorčena štirikrat – maja 2012, julija 2013 ter julija in avgusta 2014.



Slika 9: Obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus* (avtorica fotografije: Darja Komar)
Figure 9: Shore crab *Carcinus mediterraneus* (photo by: Darja Komar)

4.2 Recentni morski sediment

V laboratoriju smo pred nadaljnjimi analizami jedra recentnega morskega sedimenta najprej odmrznili, razrezali na 5 cm dolge kose in zračno posušili. Iz recentnega morskega sedimenta smo odstranili nereprezentativne delce (večje organske delce, kot so skeleti školjk in polžev, ter delce kamnin). Recentni morski sediment smo nato strli v ahatni terilnici vse do homogenega finega prahu z velikostjo delcev $< 63 \mu\text{m}$.

Za določitev zrnivosti in mikrobiološke sestave vzorci recentnega morskega sedimenta niso bili pripravljeni po zgoraj opisanem postopku. Pred analizo zrnivosti smo recentni morski sediment le odmrznili in ga razrezali na 5 cm dolge kose. Zatem smo recentni morski sediment spravili v plastične posodice in dodali destilirano vodo.

Za pridobitev podatka o mikrobiološki sestavi recentnega morskega sedimenta vzorcev nismo predhodno pripravljali, ampak smo le-te dostavili neposredno v akreditiran Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano (NLZOH), Center za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja, Oddelek za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja Maribor, enota Ljubljana.

4.2.1 Analiza zrnivosti recentnega morskega sedimenta

Analiza zrnivosti recentnega morskega sedimenta je bila narejena v podjetju Salonit Anhovo, d. d., Deskle, in sicer s kombinacijo mokrega sejanja in laserskega difraktometra MALVERN MASTERSIZER S (frakcija < 125 µm).

Rezultate analize zrnivosti smo (za pridobitev podatka o velikostnem razredu in sortiranosti sedimenta) obdelali s programom Gradistat 8.0, ki sta ga razvila Blott in Pye (2001).

4.2.2 Osnovni fizikalno-kemijski parametri recentnega morskega sedimenta

Redoks potencial (Eh), pH in T recentnega morskega sedimenta smo izmerili na terenu, takoj po vzorčenju, s kombiniranim pH-Eh metrom Mettler Toledo. Eh , pH in T recentnega morskega sedimenta smo merili v posebnem plastičnem jedrniku s stranskimi odprtini, prekritimi z lepilnim trakom (slika 10). pH-Eh meter je bil kalibriran s pomočjo različnih standardnih puferskih raztopin (pH = 4,01; pH = 7,0; pH = 9,21 ter Eh = 220 mV). pH vrednosti recentnega morskega sedimenta smo določili z uporabo pH elektrode InLab® Solids Pro, medtem ko Eh z elektrodo InLab® Redox Micro.

Kationska izmenjevalna kapaciteta (CEC) je bila določena na Kmetijskem inštitutu Slovenije (KIS) z uporabo amonijevega acetata kot ekstrakcijskega sredstva. Recentni morski sediment je bil presejan skozi 2-mm sito in zračno posušen. CEC je podana kot vsota izmenljivih kalcijevih, magnezijevih, kalijevih in natrijevih kationov (NF X31-108:2002¹⁷).

Vsebnosti celotnega ogljika (TC ¹⁸) in žvepla (TS ¹⁹) so bile ovrednotene v akreditiranem kanadskem laboratoriju ACME²⁰ z elementnim analizatorjem LECO.

¹⁷ Mednarodni standard AFNOR (*Association Française de Normalisation*)

¹⁸ Total Carbon

¹⁹ Total Sulphur

²⁰ Acme Analytical Laboratories, Vancouver



Slika 10: Merjenje pH in redoks potenciala (Eh) recentnega morskega sedimenta (avtor fotografije: dr. Tadej Dolenc)

Figure 10: pH and Eh measurements of recent marine sediment (photo by: dr. Tadej Dolenc)

4.2.3 Organska snov, prisotna v recentnem morskem sedimentu

Vrednost celotnega organskega ogljika (C_{org}) je bila določena v akreditiranem kanadskem laboratoriju ACME z elementnim analizatorjem LECO za določevanje ogljika ter žvepla, in sicer z metodo infrardeče absorpcije po sežigu v indukcijski peči. C_{org} je podan kot razlika med celotnim ogljikom (TC) ter anorganskim in grafitnim ogljikom.

Žarilna izguba (LOI^{21}) je opredeljena glede na spremembo v masi vzorca po 1 uri žganja na 1000 °C. LOI je merilo količine vlage in hlapnih snovi v vzorcih. Je zelo široko uporabljena metoda za ocenitev vsebnosti organske snovi (organskega ogljika) in karbonatnih mineralov (anorganskega ogljika) v sedimentih (Dean, 1974; Santisteban in sod., 2004). Pri T 200 °C prične v sedimentih najprej izgorevati organska snov, ki popolnoma izgori pri T okoli 550 °C. Večina karbonatnih mineralov razpade pri višjih T , in sicer kalcit med T 800 °C in 850 °C, dolomit pa med 700 °C in 750 °C (Dean, 1974; Santisteban in sod., 2004).

²¹ Loss on Ignition

4.2.3.1 Izotopske analize organske snovi

Pred izotopsko analizo ogljika je bil v vzorcih recentnega morskega sedimenta (predhodno pripravljen po postopku, ki je opisan v poglavju 4.2) najprej odstranjen anorganski (karbonatni) ogljik, in sicer tako, da so bili vzorci raztopljeni v 1 M klorovodikovi kislini (HCl).

Izotopska sestava ogljika je bila določena na Inštitutu Jožef Stefan z masnim spektrometrom Europa 20-20 z ANCA-SL preparacijskim modulom (Europa Scientific LTD., U. K.).

Rezultati izotopske sestave ogljika so podani v obliki $\delta^{13}\text{C}$ in izraženi v promilih (‰). δ predstavlja relativno razliko izotopske sestave raziskovanega vzorca glede na izbrani standard (morski karbonat VPDB²²) in je podana s formulo: $\delta^{13}\text{C} = ((R_{\text{vz}} - R_{\text{st}})/R_{\text{st}}) \times 10^3$, kjer je R razmerje med težjim (^{13}C) in lažjim (^{12}C) ogljikovim izotopom v vzorcu (R_{vz}) in standardu (R_{st}).

4.2.4 Mineralna sestava recentnega morskega sedimenta

Mineralno sestavo recentnega morskega sedimenta smo določili na Oddelku za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, in sicer z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD²³). Uporabili smo rentgenski difraktometer Philips PW 3710, ki je opremljen z grafitnim monokromatorjem in sevanjem $\text{CuK}\alpha$. Pogoji snemanja so bili sledeči: moč (P) = 1,2 kW, napetost (U) = 40 kV, tok = 30 (I) mA, hitrost = $3,4^\circ$ 20/min, v kotnem območju 2 do 70° 20. Rezultate smo obdelali s programom X'Pert HighScore Plus, podatkovno bazo PAN-ICSD z uporabo Rietveldove metode prilagajanja.

Mineraloške značilnosti glinenih mineralov smo določili s pomočjo orientiranih vzorcev, ki so bili pripravljeni po naslednjem postopku (Brown in Brindley, 1980; Bish in Reynolds, 1989; Moore in Reynolds, 1989): sediment smo najprej suspendirali v destilirani vodi za odstranitev odvečne soli; po 72-ih urah smo destilirano vodo odstranili. Zgornji del vzorca (zgornjih 5 cm) smo prenesli v kiveto in po dodatku destilirane vode ponovno suspendirali. Po 45 minutah (glede na Stokes-ov zakon) smo vrhnjih 10 % suspenzije (destilirane vode z glineno frakcijo) odpipetirali in prenesli na objektno steklo, kjer se je suspenzija posušila. Tako pripravljene vzorce smo za določitev nabreklijivih glinenih mineralov (smektitov) dodatno obdelali še z etilenglikolom. Vzorce smo vstavili v eksikator z raztopino etilenglikola in postavili za en dan v peč, segreto na 70°C .

²² Vienna Pee Dee Belemnite

²³ X-Ray Diffraction

4.2.5 Elementna sestava recentnega morskega sedimenta

Geokemične analize recentnega morskega sedimenta so bile opravljene v akreditiranem kanadskem laboratoriju ACME z uporabo dveh različnih ICP metod: glavni oksidi in skandij (Sc) z metodo ICP-ES²⁴ ter sledni elementi z metodo ICP-MS²⁵ po taljenju v mešanici litijevega metaborata/tetraborata in razkroju v dušikovi kislini. Sledni elementi (Au, Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl in Zn) so bili pred merjenjem podvrženi ekstrakciji z zlatotopko²⁶ pri $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Meje zaznav (DL²⁷) za glavne, stranske in sledne elemente so podane v prilogi A, za elemente redkih zemelj (REE) pa v prilogi C.

Analitska točnost in natančnost sta bili kontrolirani z merjenjem slepih (blank) vzorcev, podvajanjem analiz in uporabo referenčnih standardnih materialov (STD DS8, STD DS9, STD SO-18); izračunani točnost in natančnost sta boljši od $\pm 5\%$ za analizirane elemente.

4.2.5.1 Primerjava koncentracij PTE z obstoječimi smernicami

Koncentracije PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina smo primerjali z nekaterimi mejnimi vrednostmi PTE za morske sedimente (stopnji EC-TEL in EC-PEL) (CCME, 2001; Burton, 2002) ter z dovoljenimi mejnimi vrednostmi snovi v tleh. Te v Republiki Sloveniji predpisuje Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (UL RS, št. 68/96), v Republiki Hrvaški pa Pravilnik o zaščiti poljoprivrednog zemljišta od onečiščenja (NN RH, št. 39/13).

Ker je recentni morski sediment iz zaliva Makirina pomemben vir peloida, smo koncentracije PTE v njem primerjali tudi s smernicami za farmacevtske in kozmetične izdelke Vladne agencije pristojne za javno zdravstvo v Kanadi (HC, 2009) in Evropske agencije za zdravila (EMA²⁸, 2008). Vsebnosti PTE v peloidu iz zaliva Makirina smo primerjali še s posameznimi podobnimi peloidi, ki se že uspešno uporabljajo v nekaterih velnes centrih po svetu. Za primerjavo smo vzeli koncentracije PTE v blatu severnega Mrtvega morja, lagunskem peloidu Lo Pagán in jezerskem peloidu Cappetta (Summa in Tateo, 1998; Khlaifat in sod., 2010; Carretero in sod., 2010; Pozo in sod., 2013) ter v peloidu zaliva Morinje, ki ima potencial za tovrstno uporabo (Mihelčič in sod., 2012).

²⁴ Emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo

²⁵ Masna spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo

²⁶ *Aqua regia*

²⁷ Detection Limit

²⁸ The European Medicines Agency

4.2.5.2 Faktor obogatitve (EF)

Za pridobitev podatka o stopnji obogatitve recentnega morskega sedimenta s posameznimi PTE smo glede na enačbo $EF = (PTE/Al)_{vzorec} / (PTE/Al)_{ref. sed.}$ izračunali faktor obogatitve (EF^{29}) (Birth, 2003; Chen in sod., 2007; Varol, 2011; Ghrefat in sod., 2011). To je razmerje med proučevanim PTE in normalizacijskim elementom v recentnem morskemu sedimentu ($(PTE/Al)_{vzorec}$) ter med istima elementoma v izbranem referenčnem materialu ($(PTE/Al)_{ref. sed.}$). Kot normalizacijski element se v literaturi zelo pogosto uporablja aluminij (Al), saj na njegovo vsebnost v morskih sedimentih ne vpliva antropogena dejavnost, oziroma je njegova koncentracija v produktih preperevanja v splošnem primerljiva s koncentracijo v matičnem materialu (Zhang in Liu, 2002). Glede na izračunano vrednost EF ločimo sedem različnih stopenj onesnaženosti sedimenta (Birth, 2003; Chen in sod., 2007; Varol, 2011; Ghrefat in sod., 2011), ki so prikazani v preglednici 1. Kot naravno ozadje, oziroma referenčne vrednosti, smo pri izračunu EF uporabili koncentracije elementov v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998; Žvab Rožič in sod., 2012), saj je za oceno onesnaženosti najboljša alternativa primerjava mineralno in teksturno podobnih vzorcev (Abraham in Parker, 2008).

Preglednica 1: Kategorije onesnaženosti sedimenta glede na izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) (Birth, 2003; Chen in sod., 2007)

Table 1: Categories of sediment contamination according to calculated Enrichment Factor (EF) values (Birth, 2003; Chen et al., 2007)

EF	
$EF \leq 1$	sediment ni obogaten s PTE
$1 < EF < 3$	manjša obogatitev
$3 < EF < 5$	srednja obogatitev
$5 < EF < 10$	srednje visoka obogatitev
$10 < EF < 25$	visoka obogatitev
$25 < EF < 50$	zelo visoka obogatitev
$EF > 50$	ekstremno visoka obogatitev

²⁹ Enrichment Factor

4.2.6 Metoda zaporednega izluževanja

V zadnjih desetletjih se je oblikovalo in razvilo več izluževalnih testov za raziskovalne potrebe na področjih geokemije, morske kemije in kmetijstva. Enostopenjske metode izluževalnih testov se večinoma uporabljajo za hitro oceno izmenljivega dela elementov v tleh, predvsem za preverbo skladnosti z zakonodajo. Bolj zapletena, a natančnejša, je metoda zaporednega izluževanja, ki se uporablja za določevanje elementov, vezanih na različne trdne komponente v tleh/sedimentih, kar omogoča podrobno analizo njihove geokemične sestave in določitev stopnje onesnaženosti (Sahuquillo in sod., 2003). Večstopenjske metode se med seboj razlikujejo po številu stopenj in v vrsti ter zaporedju uporabljenih reagentov. Pri vseh metodah zaporednega izluževanja se, v več zaporednih stopnjah, vzorci tal ali sedimentov izpostavljajo vse močnejšim reagentom. Večina metod zaporednega izluževanja temelji na metodi, ki jo je leta 1979 razvil Tessier s sodelavci in sicer za izluževanje PTE iz onesnaženih rečnih sedimentov (Tessier in sod., 1979).

Metoda zaporednega izluževanja je bila narejena na treh različnih jedrnih recentnega morskega sedimenta (slika 3) v akreditiranem kanadskem laboratoriju ACME. V laboratoriju so 1 g vzorca dodali 10 mL izluževalne raztopine in tako pripravljene vzorce izpostavili določenemu izluževalnemu postopku, v odvisnosti od stopnje izluževanja. Med vsako stopnjo izluževanja so bili vzorci centrifugirani, izluževalna raztopina odlita, trdni preostanek je bil spran z vodo in pozneje podvržen naslednji stopnji izluževanja. Celoten postopek je obsegal 5 stopenj (preglednica 2). Meje detekcije (DL) za vsako posamezno stopnjo v uporabljeni metodi zaporednega izluževanja so za PTE podane v prilogi E, za REE pa v prilogi G.

Preglednica 2: Shema uporabljene metode zaporednega izluževanja
Table 2: The Extraction scheme used in this study

Stopnja	Izluževalna raztopina
F1	Destilirana voda
F2	1 M amonijev acetat (pH = 5)
F3	0,1 M natrijev pirofosfat
F4	0,1 M (hladen) hidroksilamin hidroklorid ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)
F5	0,25 M (topel) hidroksilamin hidroklorid ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Po zaključenih postopkih je bila koncentracija elementov v izluževalnih raztopinah izmerjena s spektrometrom Perkin Elmer Elan 6000 ICP-MS, ki omogoča določitev koncentracije 60 oziroma več elementov. Analitska natančnost in točnost sta bili ugotovljeni s podvajanjem meritev, z merjenjem slepih (blank) vzorcev in uporabo internih referenčnih materialov.

V metodah zaporednega izluževanja se najprej preverijo tisti elementi, ki se izlužijo v tako imenovani vodotopni frakciji (F1). Elementi, izluženi s H_2O , so namreč relativno labilni in posledično potencialno biodostopni. Frakcija F1 vsebuje vodotopne delce, sestavljene predvsem iz prostih ionov. To so zelo mobilni ter potencialno najbolj dostopni elementi (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007).

Izmenljiva frakcija (F2) vsebuje slabo adsorbirane elemente, ki so na površino delcev vezani z relativno šibko elektrostatično interakcijo, elemente, ki se lahko sprostijo s procesi ionske izmenjave, ter elemente, ki se lahko soobarjajo s karbonati. Spremembe v ionski sestavi, povzročene zaradi adsorpcijsko-desorpcijskih procesov ali nižanja pH, lahko povzročijo remobilizacijo elementov, vezanih v tej frakciji (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007).

Oksidativna frakcija (F3) vključuje elemente, ki so vezani na organsko snov in sulfide. Ti elementi sicer ostajajo v sedimentih daljše obdobje, vendar jih lahko »osvobodi« razgradnja organske snovi pod oksidacijskimi pogoji (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007).

Predzadnja frakcija (F4) zajema elemente, ki so vezani na amorfne Mn hidrokside in so posledično nestabilni pod redukcijskimi, anoksičnimi pogoji. Spremembe v redoks potencialu (Eh) lahko povzročijo sprostitve teh elementov iz sedimenta oziroma tal (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007). Frakcija (F5) je vezana na amorfne Fe hidrokside in kristalinične Mn hidrokside (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007).

Elementi v preostanku za bioto ne predstavljajo potencialne nevarnosti, saj so vezani v kristalni strukturi primarnih in sekundarnih mineralov (na primer silikatov) ter se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, ne morejo izlužiti iz sedimentov oziroma tal (Tessier in sod., 1979; Filgueras in sod., 2002; Dean, 2007). V postopku izluževanja se elementi, vezani v preostanku, lahko sprostijo šele z razklopom z zelo močnimi, koncentriranimi kislinami pri povišani T . Ti elementi bodo med procesi, kot sta sedimentacija in diagenaza, zelo malo verjetno reaktivirani; posledično imajo majhno potencialno biodostopnost (Jones in Turki, 1997). Preostanek predstavlja razliko med celotno koncentracijo elementa v recentnem morskem sedimentu in vsoto frakcij metode zaporednega izluževanja (Caplat in sod., 2005), v našem primeru vsoto (Σ) F1+F2+F3+F4+F5.

Najšibkeje vezani in organizmom najbolj dostopni so tisti elementi, ki se izlužijo v prvih dveh frakcijah, to sta vodotopna (F1) in izmenljiva (F2) (Tessier in sod., 1979; Filgueiras in sod., 2002; da Silva in sod., 2002; Sahuquillo in sod., 2003; Rao in sod., 2008).

S kriterijem RAC³⁰ (preglednica 3) lahko ocenimo potencialno mobilnost in s tem nevarnost povzročitve toksičnih učinkov PTE na bioto v obravnavanem ekosistemu, in sicer na osnovi % PTE, ki se izluži v najmobilnejši frakciji (Perin in sod., 1985; Gao in sod., 2010; Nemati in sod., 2011). V primeru uporabljene 5-stopenjske metode zaporednega izluževanja sta najmobilnejši frakciji F1 in F2.

Preglednica 3: Vrednosti kriterija ocene tveganja (RAC) in pripadajoče kategorije (Perin in sod., 1985; Nemati in sod., 2011)

Table 3: Criteria of the Risk Assessment Code (RAC) (Perin et al., 1985; Nemati et al., 2011)

RAC [%]	
< 1	Sediment ni nevaren za vodno okolje
1–10	Nizka nevarnost za vodno okolje
11–30	Srednja nevarnost za vodno okolje
31–50	Visoka nevarnost za vodno okolje
> 50	Zelo visoka nevarnost za vodno okolje; PTE predstavljajo visoko tveganje in nevarnost za vodno okolje, saj zlahka vstopajo v prehranjevalno verigo

4.2.7 Mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta

Mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta so bile narejene v akreditiranem NLZOH (Center za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja, Oddelek za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja Maribor, Enota Ljubljana), s kvalitativno mikrobiološko preiskavo in uporabo internih standardov (preglednica 4).

Rezultate mikrobioloških analiz recentnega morskega sedimenta (peloida) smo primerjali s smernicami Združenja evropskih zdravilišč (ESPA, 2006), z Uredbo o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (UL RS, št. 61/13) ter Pravilnikom o zdravstveni ispravnosti predmeta široke potrošnje (NN RH, št. 125/09).

³⁰ Risk Assessment Code (Kriterij ocene tveganja)

Preglednica 4: Mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta – parametri in uporabljene metode
Table 4: Microbiological analysis of recent marine sediments – parameters and methods

Parameter	Metoda	Količina vzorca
<i>Salmonella</i> spp.	SIST EN ISO 6579:2003	100 g
<i>Staphylococcus aureus</i>	ŽIVILA LJ – 10	100 g
<i>Escherichia coli</i>	ŽIVILA LJ – 08	100 g
Koliformne bakterije	ŽIVILA LJ – 14	100 g
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SM 34 – Ž	100 g
Aerobni mezofilni mikroorganizmi	SIST EN ISO 4833:2003	100 g
Plesni in kvasovke	ISO 21527 – 1,2	100 g
<i>Candida albicans</i>	ISO 18416	100 g

4.3 Morska voda

4.3.1 Osnovni fizikalno-kemijski parametri morske vode

Osnovne fizikalno-kemijske parametre morske vode (*Eh*, pH in *T*) smo izmerili takoj po odvzemu in sicer s kombiniranim pH-Eh metrom Mettler Toledo, ki je bil kalibriran s pomočjo različnih standardnih puferskih raztopin (pH = 4,01; pH = 7,0; pH = 9,21 ter *Eh* = 220 mV).

4.3.2 Vsebnost glavnih elementov, PTE in REE v morski vodi

Geokemične analize morske vode (vsebnost kationov in anionov) so bile opravljene v akreditiranem kanadskem laboratoriju Actlabs³¹. Vsebnost anionov v morski vodi je bila določena z ionsko kromatografijo, kationov pa z metodama ICP-MS in ICP-OES³² (za elemente, kot so K, Mg, Ca, Na in Sr, katerih koncentracije v morski vodi po navadi prekoračijo območje ICP-MS).

Analitska točnost in natančnost sta bili kontrolirani z merjenjem slepih (blank) vzorcev, podvajanjem analiz in uporabo referenčnih standardnih materialov (NIST 1643e, SLRS-5); izračunani točnost in natančnost sta boljši od ±10 % za analizirane elemente. Meje zaznav (DL) so podane v prilogi H.

³¹ Activation Laboratories, Canada

³² Optična emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

Koncentracije PTE v morski vodi iz zaliva Makirina smo primerjali z obstoječimi smernicami za kakovost morske vode. US EPA³³ je za kakovost morske vode predpisala dve stopnji, to sta CMC³⁴ in CCC³⁵ (US EPA, 1999). CMC je najvišja dovoljena koncentracija PTE v morski vodi, CCC pa je dovoljena stalna koncentracija PTE v morski vodi, ki ne povzroča nezaželenih učinkov na morske organizme (US EPA, 1999).

4.3.3 Mikrobiološke analize morske vode

Mikrobiološke analize vzorcev morske vode so opravili v akreditiranem NLZOH (Center za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja, Oddelek za mikrobiološke analize živil, vod in drugih vzorcev okolja Koper), s kvalitativno mikrobiološko preiskavo in uporabo internih standardov (preglednica 5).

Mikrobiološko sestavo morske vode smo primerjali s smernicami za kakovost kopalnih voda, ki jih predpisujeta slovenska Uredba o upravljanju kakovosti kopalnih voda (UL RS, št. 25/08) in hrvaška Uredba o kakvoči voda za kupanje (NN RH, št. 51/14).

Preglednica 5: Mikrobiološke analize morske vode – parametri in uporabljene metode
Table 5: Microbiological analysis of seawater – parameters and methods

Parameter	Metoda
<i>Escherichia coli</i>	ISO 9308 – 1:2000, AC: 2007
Enterokoki	ISO 7899 – 2:2000

³³ The United States Environmental Protection Agency

³⁴ Criterion Maximum Concentration

³⁵ Criterion Continuous Concentration

4.4 Biota (flora in favna)

Vzorci morskih organizmov (zelena morska alga kladofora *Cladophora* cf. *echinus*, morska trava kolenčasta cimodoceja *Cymodocea nodosa*, obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus* ter pegavka *Monodonta turbinata*) smo pred nadaljnjimi multielementnimi ter izotopskimi analizami predhodno pripravili v laboratoriju.

Vzorci morske favne (obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus* in pegavka *Monodonta turbinata*) smo odmrznili, s plastičnim nožem ločili mehko tkivo od skeleta in liofilizirali oziroma posušili v vakuumu (72 h na $T = -110\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Vzorci morske flore (zelena morska alga kladofora *Cladophora* cf. *echinus* in morska trava kolenčasta cimodoceja *Cymodocea nodosa*) smo najprej sprali z destilirano vodo ter nato z najlonsko krtačko previdno odstranili delce sedimenta in epifite. Pri morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*) smo ločili podzemni (koreninski) in nadzemni (stebelni) del. Zatem smo vzorce posušili v peči do konstantne teže na $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nadalje smo vzorce morske biote zmleli v mlinčku in ahatni terilnici, vse do homogenega finega prahu in spakirali v plastične ampule.

4.4.1 Vsebnost potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v bioti

Koncentracije PTE in REE v bioti (flori in favni) so bile izmerjene v akreditiranem kanadskem laboratoriju Actlabs, z HR-ICP-MS³⁶ ter mikrovalovnim razklopom³⁷, po raztapljanju v zlatotopki. Meje zaznav (DL) za obravnavane PTE in REE v bioti so podane v prilogi I. Natančnost instrumenta in točnost analiz sta bili kontrolirani glede na referenčni material NIST 1575a (borove iglice). Rezultati merjenih vzorcev biote in standarda, ki so bili analizirani v dveh paralelkah, kažejo na analitično natančnost znotraj 10 % za merjene elemente.

Koncentracije PTE v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*) in pegavki (*Monodonta turbinata*) smo primerjali s koncentracijami PTE, ki so bile v teh organizmih določene drugod po svetu (Nicolaidou in Nott, 1989; Nicolaidou in Nott, 1998; Campanella in sod., 2001; Cubadda in sod., 2001; Conti in Cecchetti, 2003; Conti in sod., 2010; Jakimska in sod., 2011a; Li in Huang, 2012; El Din in El-Sherif, 2013; Malea in Kevrekidis, 2013; Duysak in Ersoy, 2014).

³⁶ Visokoločljivi masni spektrometer z induktivno sklopljeno plazmo (High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

³⁷ Microwave Digestion

4.4.2 Biota-sediment akumulacijski faktor (BSAF) za PTE in REE

Za vse vzorce biote smo izračunali biota-sediment akumulacijske faktorje (BSAF). BSAF je eden izmed pristopov za ocenitev mobilnosti posameznih elementov (PTE in REE) (Szefer in sod., 1999). Opremljen je kot razmerje med koncentracijo PTE oziroma REE v organizmu in koncentracijo istega PTE oziroma REE v recentnem morskem sedimentu (Szefer in sod., 1999; Yap in Cheng, 2013). Glede na vrednost BSAF lahko organizme ločimo v tri različne skupine, to so makrokoncentratorji ($BSAF > 2$), mikrokoncentratorji ($1 < BSAF < 2$) in dekoncentratorji ($BSAF < 1$) (Dallinger, 1993; Yap in Cheng, 2013).

4.4.3 Izotopske analize ogljika (C), dušika (N) in kisika (O) v bioti

Za potrebe izotopskih analiz smo določeno količino vzorca (približno 5 mg) spravili v kositrne kapsule, iz katerih so bile izdelane majhne kroglice.

Izotopska sestava C, N in O v bioti je bila določena na Inštitutu Jožef Stefan z masnim spektrometrom Europa 20-20 z ANCA-SL preparacijskim modulom (Europa Scientific LTD., U. K.).

Določitev izotopske sestave ogljika je bila enaka, kot je opisana v poglavju 4.2.3.1.

Rezultati izotopske sestave dušika so podani v obliki $\delta^{15}\text{N}$ in izraženi v promilih (‰). δ predstavlja relativno razliko izotopske sestave raziskovanega vzorca glede na izbrani standard (atmosferski dušik N_2) in je podana s formulo $\delta^{15}\text{N} = ((R_{\text{vz}} - R_{\text{st}})/R_{\text{st}}) \times 10^3$, kjer je R razmerje med težjim (^{15}N) in lažjim (^{14}N) dušikovim izotopom v vzorcu (R_{vz}) in standardu (R_{st}).

Pred določitvijo $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$ v karbonatnih skeletih pegavke (*Monodonta turbinata*) smo iz vzorcev odstranili organsko snov (z žganjem karbonatnega prahu – 1 h na 380 °C). Zatem smo vzorcem dodali 100-odstotno fosforno kislino (H_3PO_4); reakcija je potekala pri konstantni T (25 °C).

Merilna negotovost rezultatov je bila 0,2 ‰ za ogljik in 0,3 ‰ za dušik. Natančnost meritve za $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$ v karbonatih je znašala $\pm 0,1$ ‰.

4.4.4 Suspendirana organska snov (POM) v morski vodi

Za analizo suspendirane organske snovi smo morsko vodo odvzeli s plastičnimi posodami (10 L) na globini približno 1 m. Morsko vodo smo še isti dan prefiltrirali skozi filtre iz steklenih vlaken (GF/F, Whatman), ki smo jih po končanem filtriranju zračno posušili (slika 11). V laboratoriju smo ulovljen material ročno postrgali iz filtrov ter ga za nadaljnje izotopske analize spravili v kositrne kapsule. Metoda določitve $\delta^{15}\text{N}$ je opisana v poglavju 4.4.3.



Slika 11: Zračno posušen filter z ujeto suspendirano organsko snovjo (POM) (avtorica fotografije: Darja Komar)
Figure 11: Air dried filter with particulate organic matter (POM) (photo by: Darja Komar)

4.5 Statistične analize

Rezultate analiz smo statistično obdelali s softver programom Statistica 8. Slednjega smo prav tako uporabili za izdelavo škatlastih (box-plot) diagramov. Za ugotovitev stopnje povezanosti med posameznimi analiziranimi elementi smo napravili Pearsonovo R korelacijsko analizo, pri kateri vrednost korelacijskega koeficienta (r) blizu 1 kaže na zelo visoko stopnjo povezanosti med elementi. S Pearsonovo R korelacijsko analizo smo določili tudi stopnjo povezanosti PTE v posameznih frakcijah uporabljene 5-stopenjske metode zaporednega izluževanja. Za posamezne skupine rezultatov smo izračunali osnovne statistične parametre: minimum (min.), maksimum (max.), aritmetično sredino (AS) in standardno deviacijo (SD) oziroma standardni odklon.

Za izdelavo grafov smo uporabili programa Microsoft Excel 2010 in Grapher 7. Pri tem smo koncentracije multielementnih analiz pod mejo zaznave (DL) nadomestili z vrednostjo $DL/\sqrt{2}$, saj tovrstna metoda podaja najmanjšo napako v primerjavi s preostalimi podobnimi metodami za obdelavo geokemičnih podatkov pod DL (Verbovšek, 2011).

5 REZULTATI IN RAZPRAVA

5.1 Recentni morski sediment

5.1.1 Zrnavost recentnega morskega sedimenta

Rezultati analize zrnavosti so pokazali, da recentni morski sediment iz zaliva Makirina gradi zelo slabo sortiran peščen mulj (diagram prod-pesek-mulj) oziroma peščen melj (diagram pesek-melj-glina). V vseh vzorcih prevladuje muljasta frakcija (glina+melj) nad peščeno, kar je posledica relativno mirnega in polzaprttega sedimentacijskega okolja (Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005). Povprečna vsebnost peščene frakcije je 27 %, povprečna vsebnost muljaste frakcije pa znaša 73 % (preglednica 6) (Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2015a; Komar in sod., 2015b). Srednja vrednost velikosti zrn se zmanjša iz 40 μm v zgornjih petih cm na 20 μm v spodnjih petih cm sedimenta (Komar in sod., 2015a).

Ugotovitve se ujemajo z rezultati predhodnih raziskovalcev (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005), čeprav so v površinskih sedimentih centralnega dela zaliva določili nekoliko višji delež muljaste frakcije, to je 75,6 % (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Vreča, 1998). Predhodne raziskave (Vreča, 1998) dodajajo, da je v celotnem zalivu delež glinaste, meljaste in peščene frakcije relativno konstanten, v priobalnem delu pa se znatno poveča delež prodnate frakcije. Ta v zaliv najverjetneje ni bil prinešen z naravnim mehanizmom sedimentacije, ampak je skoraj zagotovo posledica antropogenih posegov v okolje, kot so cestni in obrežni nasipi (Vidmar, 2001).

Zrnavost recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina je posledica izvora sedimenta, saj delci skeletov mehkužcev povečajo delež peščene frakcije.

Ker recentni morski sediment iz zaliva Makirina opredeljujemo kot peloid, smo njegovo zrnavost primerjali z zrnavostjo peloidov, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v velnes centrih (blato severnega Mrtvega morja, jezerski peloid Cappetta, lagunski peloid Lo Pagán), oziroma imajo za tovrstno uporabo potencial (peloid iz zaliva Morinje). Ugotovili smo, da se zrnavost peloida iz zaliva Makirina nekoliko razlikuje od preostalih, in sicer po manjši vsebnosti glinene frakcije in višji vsebnosti peščenega deleža (preglednica 6).

Zrnavost je zelo pomemben dejavnik pri oceni kakovosti peloidov, saj določa njihovo abrazivnost (Pozo in sod., 2013) ter vpliva na rokovanje in občutek prijetnosti, ko je peloid v stiku s kožo (Veniale in sod., 2007). Ker v peščeni frakciji peloida iz zaliva Makirina prevladuje razred drobnega peska (< 250 μm), predvidevamo, da peščeni delež v peloidu bistveno ne prispeva k njegovi abrazivnosti. Za

potrditev te domneve bi sicer morali določiti indeks abrazivnosti peloida, se pa lahko delež peščene frakcije predhodno, pred potencialno uporabo peloida, tudi odstrani, na primer s sejanjem (Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2015b). Tovrstni postopki so namreč zelo pogosti pri pripravi naravnih glinenih materialov, ki se uporabljajo za izdelavo različnih farmacevtskih in kozmetičnih preparatov (Viseras in sod., 2007; Rebelo in sod., 2011).

Preglednica 6: Zrnavost peloida iz zaliva Makirina, blata severnega Mrtvega morja, jezerskega peloida Cappetta, lagunskega peloida Lo Pagán in peloida iz zaliva Morinje

Table 6: Grain size distribution of Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Capetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay

	% Peščene frakcije [> 63µm]	% Meljaste frakcije	% Glinene frakcije [< 2 µm]	Uporaba	Vir
Peloid zaliva Makirina, Republika Hrvaška*	26,9	67,9	5,2	Domačini in turisti v obliki blatnih oblog in kopeli	
Blato severnega Mrtvega morja**	19,9	46,1	34	Dead sea spa hotel, Jordanija	Abdel Fattah in Pingitore, 2009; Khlaifat in sod., 2010
Jezerski peloid Cappetta, Italija	7	68,8	24,2	Termalni centri v južni Italiji	Summa in Tateo, 1998
Lagunski peloid Lo Pagán, Španija	1,2	77,9	20,8	Velnes centri v Španiji	Carretero in sod., 2010; Pozo in sod., 2013
Peloid iz zaliva Morinje, Republika Hrvaška	26,3	67,1	6,6	Domačini in turisti v obliki blatnih oblog in kopeli	Mihelčič in sod., 2012

*Povprečna vsebnost

**Peščena frakcija > 65 µm

5.1.2 Osnovni fizikalno-kemijski parametri recentnega morskega sedimenta

Eh* (redoks potencial), *pH* in *T recentnega morskega sedimenta smo določili v dveh različnih mesecih, in sicer avgusta 2012 in maja 2013. Iz preglednice 7 je razvidno, da se izmerjeni parametri med seboj razlikujejo. Nižji *Eh* v poletnem mesecu je posledica intenzivnejše razgradnje organske snovi v recentnem morskem sedimentu in s tem aktivnejše sulfatne redukcije. Na *pH* anoksičnih morskih sedimentov, poleg šibkih kislin in baz, ki nastanejo kot stranski produkt razgradnje organske snovi, vpliva tudi obarjanje kalcijevega karbonata ter kovinskih sulfidov (Ben-Yaakov, 1973), v primeru zaliva Makirina pa pirita, kar bi lahko privedlo do razlik v meritvah *pH* v obeh mesecih vzorčenja. V primerjavi s predhodnimi raziskavami, pri katerih so *Eh* vrednosti nihale med –300 in –400 mV (Lojen in sod., 2004), so rezultati v tokratni študiji (avgust 2012) še nekoliko nižji.

Izmerjene *Eh* vrednosti potrjujejo zelo anoksično okolje na meji recentni morski sediment-morska voda (Lojen in sod., 2004; Komar in sod., 2015a). *pH* vrednosti se z globino recentnega morskega sedimenta zmanjšujejo vse od alkalnih do nevtrálnih oziroma tudi nekoliko kislih (Lojen in sod., 2004; Komar in sod., 2015a). Negativne *Eh* in padajoče *pH* vrednosti (preglednica 7) so povezane s procesi, ki spremljajo razgradnjo organske snovi v recentnem morskem sedimentu (Lojen in sod., 2004; Komar in sod., 2015a).

Preglednica 7: *Eh*, *pH* in *T* recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina
Table 7: *Eh*, *pH* and *T* of Makirina Bay recent marine sediments

Globina sedimenta [cm]	Avgust 2012			Maj 2013		
	<i>Eh</i> [mV]	<i>pH</i>	<i>T</i> [°C]	<i>Eh</i> [mV]	<i>pH</i>	<i>T</i> [°C]
0–5	–430	7,95	30,3	–327	7,30	23,1
5–10	–463	7,82	30,0	–352	6,88	22,7
10–15	–457	7,28	29,8	–375	6,75	22,8
15–20	–437	7,02	29,8	–386	6,75	22,6
20–25	–310	6,94	29,6			

Kationska izmenjevalna kapaciteta (CEC) recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina znaša 63,82 cmol(+)/kg (preglednica 8) (Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2015b). Predhodne raziskave (poglavje 2) so pokazale, da med glinenimi minerali v recentnem morskem sedimentu prevladuje illit. Ker znaša CEC glinenih mineralov, kot je illit, med 10 in 40 cmol(+)/kg (Weaver in Pollard, 1973), je vrednost CEC najverjetneje povezana z vsebnostjo organske snovi v recentnem morskem sedimentu. CEC tal in sedimentov je namreč odvisna tako od prisotnosti glinenih mineralov, kakor tudi od deleža organske snovi ter železovih (Fe) in aluminijevih (Al) oksidov (Evans, 1989; du Laing in sod., 2009). Vsebnost organske snovi v recentnem morskem sedimentu je glede na rezultate preteklih raziskav relativno visoka (poglavje 2) in bi tako lahko prispevala k visoki vrednosti CEC.

Visoka vrednost CEC peloida iz zaliva Makirina je zelo pomembna z vidika uporabe le-tega v balneo- oziroma peloterapevtske namene. Visoka CEC namreč omogoča izmenjavo hranilnih snovi, ko je peloid v stiku s kožo, čisti telo z absorpcijo toksinov in bakterij ter ne nazadnje znotraj peloida zadrži morebitne PTE, ki bi lahko bili škodljivi za zdravje uporabnika (Carretero in sod., 2006; Matike in sod., 2011; Quintela in sod., 2012). Raziskave peloidov potrjujejo, da lahko organski material v peloidu poviša njegovo CEC in plastičnost kljub dejstvu, da je v peloidu prisoten majhen delež glinenih mineralov (Jobstraibizer, 2002; Carretero in sod., 2006). V primerjavi z nekaterimi podobnimi peloidi, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v velnes centrih po svetu oziroma imajo za tovrstno uporabo potencial, ima peloid iz zaliva Makirina najvišjo vrednost CEC (preglednica 8).

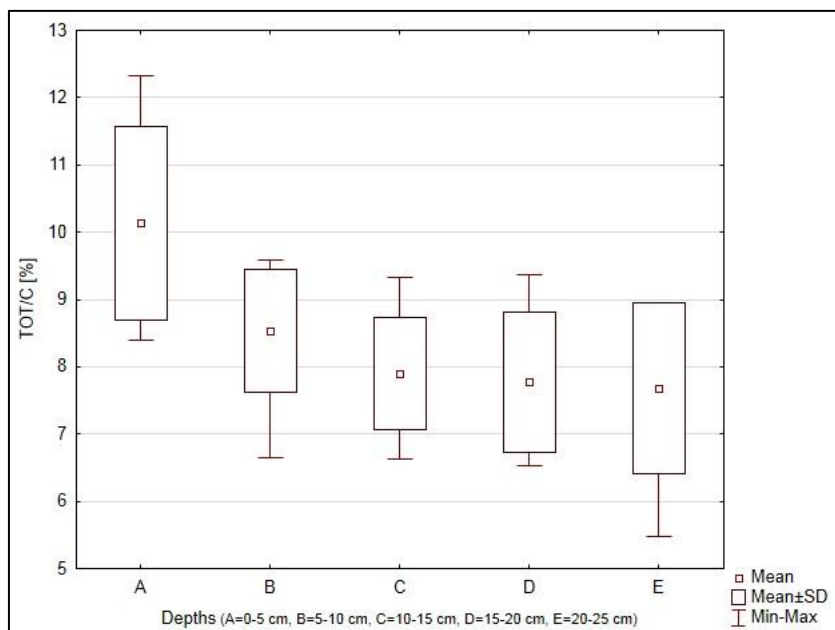
Preglednica 8: Kationska izmenjevalna kapaciteta (CEC) peloida iz zaliva Makirina, blata severnega Mrtvega morja, lagunskega peloida Lo Pagán in peloida iz zaliva Morinje
Table 8: Cation Exchange Capacity (CEC) values of Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay

	CEC [cmol(+)/kg]	Vir
Peloid zaliva Makirina, Republika Hrvaška	63,82	
Blato severnega Mrtvega morja, Jordanija	45,75	Khlaifat in sod., 2010
Lagunski peloid Lo Pagán, Španija	11	Pozo in sod., 2013
Peloid zaliva Morinje, Republika Hrvaška	18	Mihelčič in sod., 2012

Vsebnost **celotnega ogljika (TC)** se giblje med 5,47 % in 12,32 % (Komar in sod., 2015a) in z globino recentnega morskega sedimenta postopoma upade (slika 12), kar je posledica zmanjšanja vsebnosti organskega (C_{org}) (Vreča, 1998) in anorganskega ogljika z globino sedimenta. V primerjavi s predhodno raziskavo (Vreča, 1998), v kateri so vsebnosti TC v sedimentu centralnega dela zaliva znašale med 6,50 % in 7,17 % (položaj vzorčne točke M3/3 – slika 3), so vsebnosti TC, določene v tokratni raziskavi, nekoliko višje.

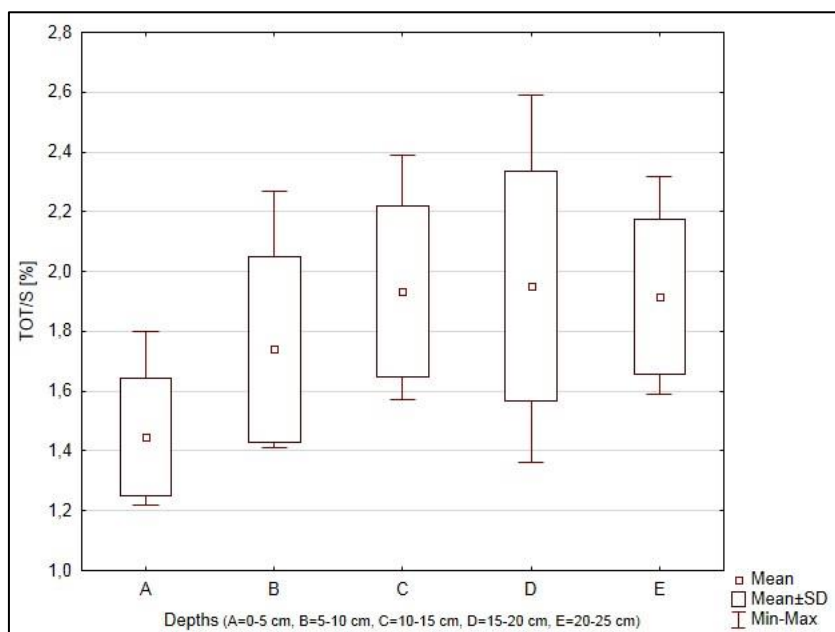
Koncentracije **celotnega žvepla (TS)** znašajo med 1,22 % ter 2,59 % in z globino recentnega morskega sedimenta postopoma naraščajo (slika 13) (Komar in sod., 2015a). Povprečna vsebnost TS v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina znaša 1,8 %. Podobno spreminjanje vsebnosti celotnega žvepla z globino je bilo opaženo že v pretekli študiji, ko je vsebnost TS v sedimentu centralnega dela zaliva znašala med 1,46 % in 1,82 % (položaj vzorčne točke M3/3 – slika 3) (Vreča, 1998). Koncentracije TS, določene v tokratni raziskavi, nekoliko presegajo predhodne rezultate. Porazdelitev TS se ujema s porazdelitvijo piritu v recentnem morskem sedimentu, ki podobno kot TS z globino recentnega morskega sedimenta postopoma narašča. Ugotovitev potrjujejo rezultati predhodnih raziskav recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina, ki so kot prevladujočo žveplovo zvrst v recentnem morskem sedimentu opredelili sulfid (Lojen in sod., 2004).

Žveplo je esencialen makroelement, nujen za proizvodnjo kolagena in sestavni del nekaterih življenjsko pomembnih spojin (Gomes in Silva, 2007). Poleg tega je eno zelo redkih in učinkovitih sredstev pri odpravljanju začetnih stopenj psoriaze (luskavice), ekcemov in aken (Leslie in sod., 2004). Žveplo lahko prodira skozi kožo samo v določenih oblikah, in sicer kot žveplovodik, v bisulfidni obliki in kot fino dispergirano elementarno žveplo. Železov sulfat in žveplova kislina lahko izzoveta hiperemijo kože, alkalni sulfidi pa delujejo keratolitično (Rautar, 1991). Koncentracija TS v lagunskem peloidu Lo Pagán znaša 2,37 % (Carretero in sod., 2010) in je višja od koncentracije, ki smo jo določili v peloidu iz zaliva Makirina. Povprečna vsebnost TS v peloidu iz zaliva Morinje je nižja in znaša 0,9 % (Lampret, 2001).



Slika 12: Vsebnost celotnega ogljika (TC) v različnih globinah recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (n = 39)³⁸

Figure 12: Vertical distribution of Total Carbon (TC) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments (n = 39)



Slika 13: Vsebnost celotnega žvepla (TS) v različnih globinah recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (n = 39)

Figure 13: Vertical distribution of Total Sulphur (TS) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments (n = 39)

³⁸ n = število vzorcev (number of samples)

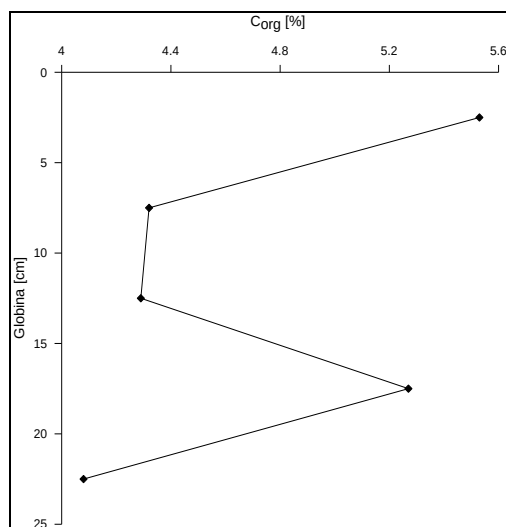
5.1.3 Organska snov, prisotna v sedimentu

Vsebnost organskega ogljika (C_{org}) v recentnem morskem sedimentu se v centralnem delu giblje med 4,08 % in 5,53 % (slika 14) (Komar in sod., 2015a). Vsebnost C_{org} z globino najprej pade, nato zopet nekoliko naraste (15–20 cm) in se na globini 20–25 cm ponovno zmanjša na 4,08 % (slika 14). Podobno se z globino recentnega morskega sedimenta zmanjša tudi delež TC.

Povprečna vsebnost C_{org} je v površinskem sedimentu srednjega Jadrana ocenjena na 0,95 % (Dolenec in sod., 1998). Relativno visoke vsebnosti C_{org} v recentnem sedimentu iz zaliva Makirina so predvsem posledica razpada vodnih rastlin, morske trave kolenčaste cimotoceje in zelene morske alge kladofore, ki sta v zalivu zelo razširjeni.

Rezultati se ujemajo s preteklimi raziskavami (Vreča, 1998), ki so v centralnem delu zaliva Makirina določili enak trend spreminjanja C_{org} z globino recentnega morskega sedimenta. Izmerjene vsebnosti C_{org} v sedimentu centralnega dela zaliva so znašale $6,12\% < C_{org} < 7,17\%$; vsebnost C_{org} se je z globino zmanjšala za okoli 1 % (položaj vzorčne točke M3/3 – slika 3) (Vreča, 1998).

Čeprav vsebnost C_{org} z globino recentnega morskega sedimenta niha in ne pada postopoma (Komar in sod., 2015a), se njegova vsebnost z globino vseeno zmanjša za približno 1,5 %. Zmanjšanje vsebnosti C_{org} z globino recentnega morskega sedimenta je posledica sprememb, ki nastajajo pri diagenezi organske snovi in povzročajo postopno znižanje njegove vsebnosti z globino (Vreča, 1998). Manjše vsebnosti C_{org} v primerjavi s predhodnimi raziskavami (Vreča, 1998) so najverjetneje posledica aktivnejše sulfatne redukcije. V primerjavi s predhodnimi raziskavami je namreč okolje bolj anoksično (nižji E_h), prav tako pa smo v tokratni raziskavi določili višje koncentracije TS.



Slika 14: Spreminjanje vsebnosti organskega ogljika (C_{org}) z globino recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina

Figure 14: Vertical distribution of Organic Carbon (C_{org}) in Makirina Bay recent marine sediments

5.1.3.1 Izotopske analize organske snovi

Vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so prikazane v preglednici 9. V priobalnih okoljih na izotopsko sestavo ogljika v sedimentirani organski snovi vplivata predvsem avtohtona morska komponenta in alohtona kopenska organska snov (Vreča, 1998; Lampret 2001).

Vrednosti se ujemajo z rezultati predhodnih raziskav; v recentnem morskem sedimentu so vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ variirale med $-13,10\text{‰}$ in $-24,29\text{‰}$ ter so bile nižje v južnem delu zaliva ($-16,62\text{‰}$ do $-24,29\text{‰}$) in pozitivnejše v severnem delu zaliva ($-13,10\text{‰}$ do $-19,91\text{‰}$) (Vreča, 1998). To je posledica vpliva detritične organske snovi na izotopsko sestavo sedimentirane organske snovi v obalnem in južnem delu zaliva, saj so morske rastline v primerjavi s kopenskimi bolj obogatene s težkim ogljikovim izotopom (Vreča, 1998).

V pretekli študiji je z globino recentnega morskega sedimenta v splošnem prihajalo do osiromašenja s $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (Vreča, 1998). Znižanje je delno posledica nadaljnje izotopske frakcionacije pri diagenetskih spremembah organske snovi (Vreča, 1998). V profilu v centralnem delu zaliva (položaj vzorčne točke M3/3 – slika 3) so se vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ gibale med $-15,12\text{‰}$ in $-17,48\text{‰}$ in so minimalno vrednost ($-17,48\text{‰}$) dosegle na globini 10–15 cm (Vreča, 1998). Povprečna vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ v površinskih sedimentih centralnega dela (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) je bila $-15,45\text{‰}$.

Najnižja vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ v tokratni raziskavi je na globini 15–20 cm in znaša $-16,60\text{‰}$ (preglednica 9). Iz slike 14 je razvidno, da se na isti globini recentnega morskega sedimenta poveča vsebnost C_{org} . Omenjeno zmanjšanje vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ oziroma obogatitev z lažjim ogljikovim izotopom je najverjetneje posledica povečanega vpliva kopenske organske snovi v preteklosti, kot je že bilo ugotovljeno v pretekli študiji (Vreča, 1998).

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ so v tokratni študiji, v primerjavi s preteklo raziskavo, pozitivnejše; ena izmed možnih razlag je sprememba v bioti oziroma predvsem v razmerju morska trava : morske alge, ali pa pospešena razgradnja organske snovi, katere rezultat je obogatitev sedimentirane organske snovi s $\delta^{13}\text{C}$ (Brenner in sod., 1999; Torres in sod., 2012).

Povprečna vrednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ v površinskih sedimentih zaliva Morinje (Republika Hrvaška) znaša $-15,4\text{‰}$ (Lampret, 2001) in je za okoli 1‰ nižja kot vrednosti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

Preglednica 9: Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina
Table 9: $\delta^{13}\text{C}$ values in Makirina Bay recent marine sediments

Globina [cm]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} [\text{‰}]$
0–5	–14,44
5–10	–14,64
10–15	–14,05
15–20	–16,60
20–25	–14,63

5.1.4 Mineralna sestava recentnega morskega sedimenta

Rezultati rentgenske praškovne difrakcije so pokazali, da v mineralni sestavi recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina prevladujeta dolomit in kremen, katerima sledijo glineni minerali, aragonit, kalcit, halit in pirit. V posameznih vzorcih smo določili še magnezijev (Mg) kalcit, sadro in plagioklaze (Komar in sod., 2015a). Karbonatnih mineralov je v povprečju 53 %, nekarbonatnih pa 47 %. Med karbonatnimi minerali prevladuje dolomit, med nekarbonatnimi pa največji delež pripada kremenu in glinenim mineralom.

Povprečna vsebnost dolomita znaša 42 %, kremenca 21 %, glinenih mineralov 15 %, aragonita 6 %, halita 6 %, kalcita 4 % in pirita 3 %. Vsebnosti kremenca (slika 15), glinenih mineralov (slika 16) in pirita (slika 17) z globino recentnega morskega sedimenta naraščajo, vsebnosti halita (slika 18), aragonita (slika 19) in kalcita (slika 20) pa z globino postopoma padajo. Povprečne vsebnosti dolomita z globino nihajo (slika 21).

Z rentgensko praškovno difrakcijo orientiranih preparatov je bilo ugotovljeno, da med glinenimi minerali prevladuje illit/muskovit, v manjšem deležu se pojavljata še klinoklor in kaolinit (Komar in sod., 2015b).

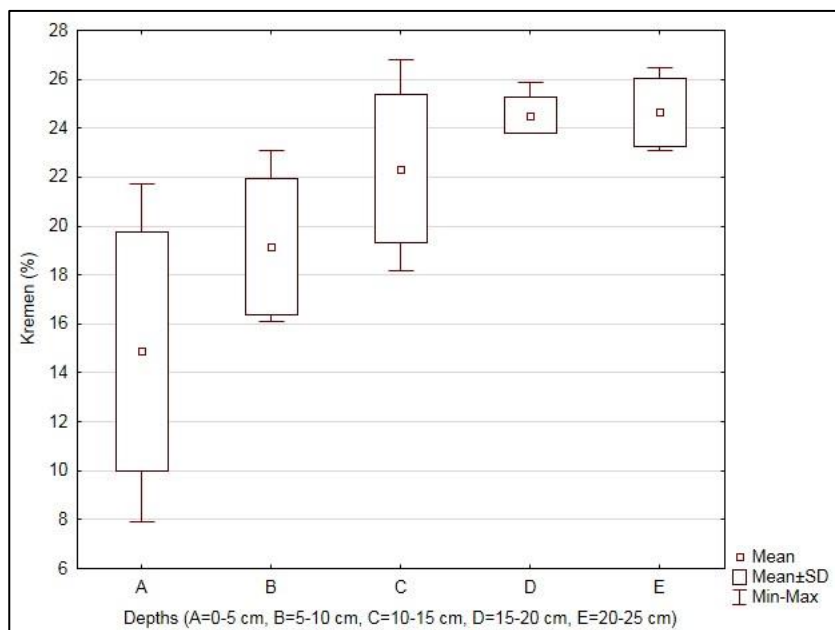
Povprečna vsebnost kremenca z globino postopoma naraste na 25 %, povprečna vsebnost glinenih mineralov pa na 20 %. Oboje je najverjetneje posledica večjega vnosa eolskih paleogenskih klastitov v preteklosti. Predhodne raziskave (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998) so namreč potrdile vpliv flišnih kamnin, ki se nahajajo 6 km SV od zaliva Makirina na mineralno sestavo recentnega morskega sedimenta zaliva Makirina. Pretekle študije ugotavljajo tudi, da je bilo raziskovano območje pred približno 400 leti kopno (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998) in da so bila v preteklosti na tem območju podobna tla, kakršna se danes pojavljajo v okolici zaliva, to je *terra rossa*, z vsebnostjo Si 21,74 % (Vreča, 1998).

Z globino recentnega morskega sedimenta se postopoma poveča tudi vsebnost pirita, ki v spodnjih 5 cm znaša 4 %. Pirit se v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina večinoma pojavlja kot framoidalni pirit (Lojen in sod., 2004). Nastaja med diagenezo organske snovi (Vreča, 1998). Za obarjanje avtigenih sulfidov, kot je pirit, se porablja žveplo iz porne vode recentnih morskih sedimentov (Lojen in sod., 1998; Vreča, 1998). Proces pospešujejo sulfat reducirajoče bakterije (Šparica in sod., 1989; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005), z bakterijsko redukcijo raztopljenega sulfata (SO_4^{2-}) v pornih vodah recentnega morskega sedimenta. Produkt razgradnje organske snovi pod redukcijskimi pogoji je tvorba H_2S , ki reagira z železom, kar vodi do nastanka železovega monosulfida, ki z nadaljnjimi reakcijami prehaja v pirit – FeS_2 (Müller, 1999). Podoben trend naraščanja z globino recentnega morskega sedimenta ima tudi TS.

Povprečne vsebnosti halita, aragonita in kalcita z globino postopoma padajo. Aragonit in kalcit sta najverjetneje biogenega izvora, saj sta najpogostejša minerala, ki tvorita skelete nevretenčarjev, kot so polži in školjke. Kalcit je lahko, podobno kot dolomit, tudi detritičnega izvora, saj je zaledje zaliva Makirina sestavljeno predvsem iz karbonatnih kamnin. Porazdelitev aragonita in kalcita se ujema s porazdelitvijo TC v recentnem morskem sedimentu. Prisotnost halita v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je posledica kristalizacije NaCl pri pripravi oziroma sušenju vzorcev.

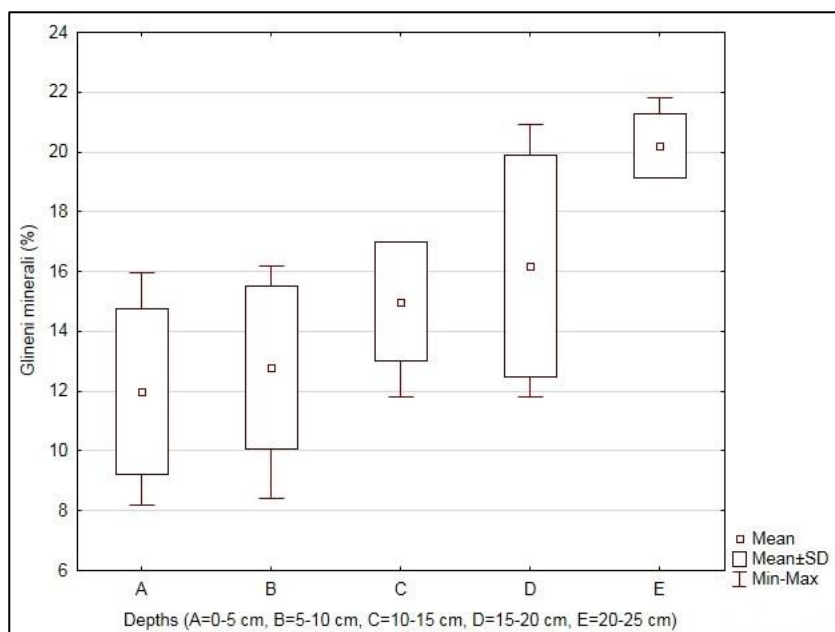
V primerjavi s predhodnimi raziskavami mineralne sestave recentnega morskega sedimenta (položaj vzorčne točke M3/3 – slika 3) (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005) smo v tokratni študiji določili višji delež karbonatnih mineralov. Relativno visok delež minerala dolomita v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je posledica geološke zgradbe ozadja zaliva, kjer se pojavljajo pretežno dolomiti.

V recentnem morskem sedimentu oziroma peloidu iz zaliva Makirina prevladujejo karbonatni minerali nad nekarbonatnimi, kar sovпада z geološko sestavo ozadja zaliva Makirina, ki je zgrajeno predvsem iz dolomitov in apnencev kredne starosti (Mamužič, 1975a; Šparica in sod., 1989; Šparica in sod., 2005). Karbonatni minerali prevladujejo tudi v nekaterih peloidih, ki se trenutno že uporabljajo v zdravstvene in/ali terapevtske namene. Kot primer lahko navedemo blato severnega Mrtvega morja, ki vsebuje 40,21 % karbonatov (Khlaifat in sod., 2010), in lagunski peloid Lo Pagán z vsebnostjo kalcita 40 % (Carretero in sod., 2010). Karbonatni minerali oziroma kalcit prevladuje tudi v peloidu zaliva Morinje (Mihelčič in sod., 2012).



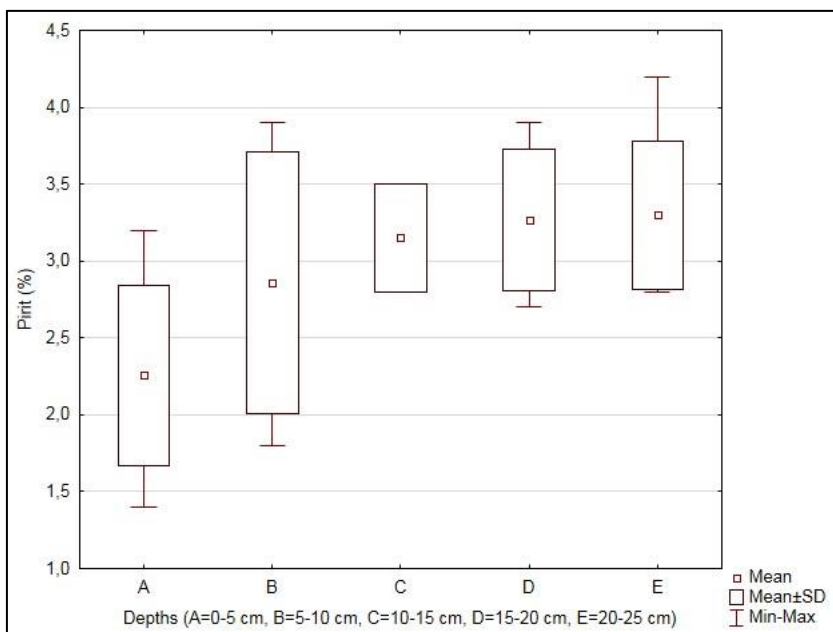
Slika 15: Vsebnost kremenca v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 15: Vertical distribution of Quartz content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



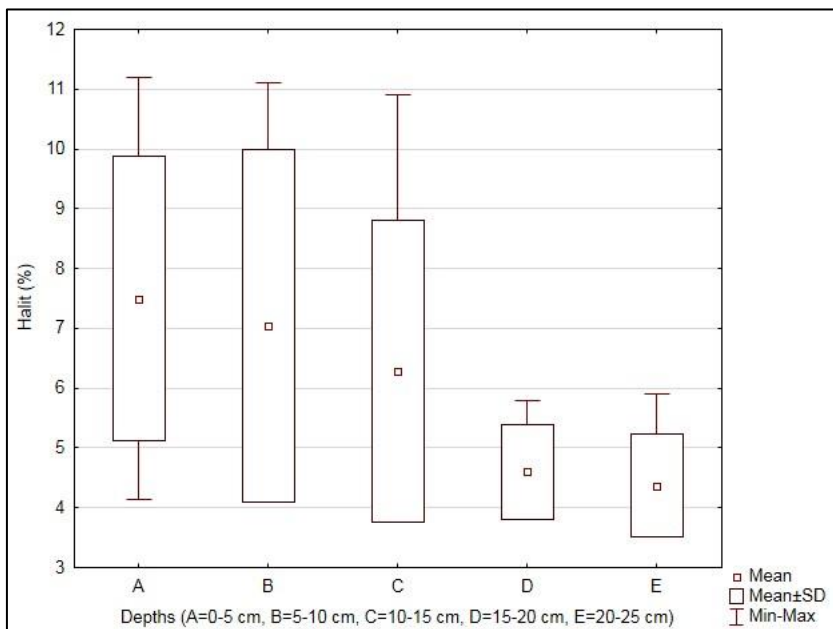
Slika 16: Vsebnost glinenih mineralov v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 16: Vertical distribution of Clay minerals content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



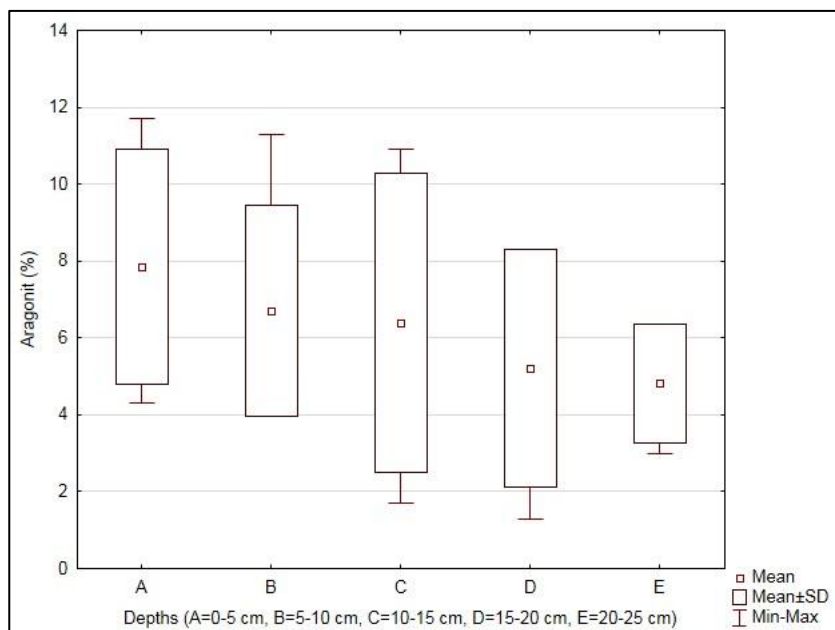
Slika 17: Vsebnost pirita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 17: Vertical distribution of Pyrite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



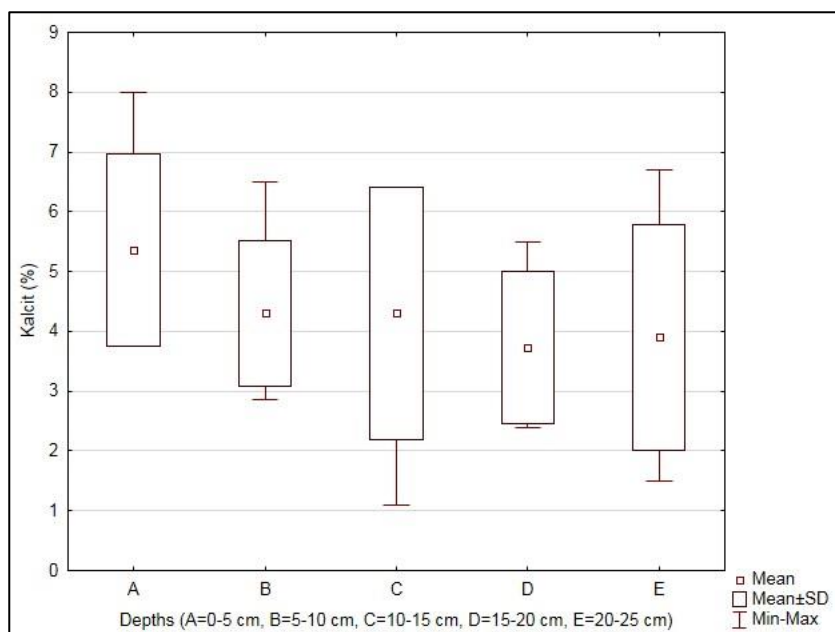
Slika 18: Vsebnost halita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 18: Vertical distribution of Halite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



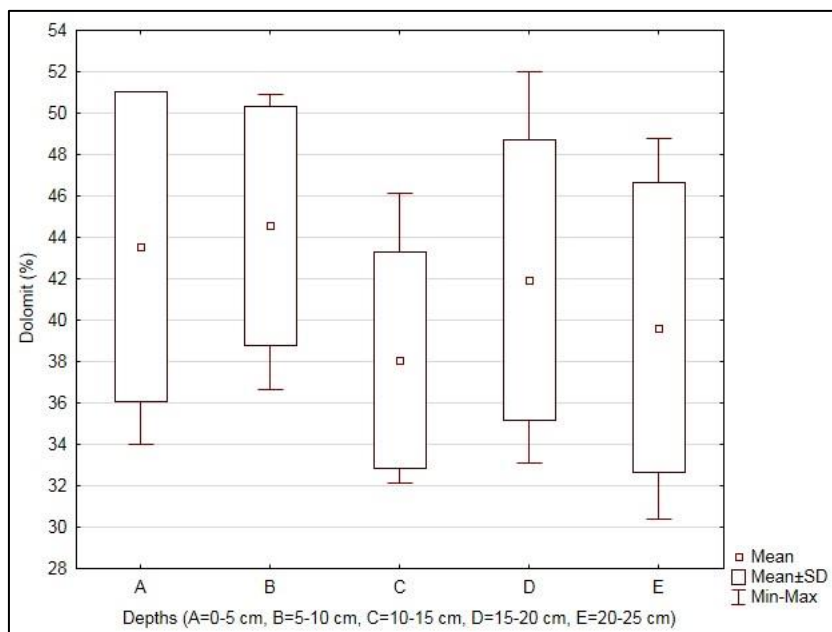
Slika 19: Vsebnost aragonita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 19: Vertical distribution of Aragonite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



Slika 20: Vsebnost kalcita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 20: Vertical distribution of Calcite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)



Slika 21: Vsebnost dolomita v različnih globinah recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina, določena z metodo rentgenske praškove difrakcije (XRD) (n = 39)

Figure 21: Vertical distribution of Dolomite content in Makirina Bay recent marine sediments, determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique (n = 39)

5.1.5 Elementna sestava recentnega morskga sedimenta

V recentnem morskem sedimentu zaliva Makirina smo določili koncentracije glavnih (Si, Al, K, Na, Fe, Ca, Mg), stranskih (Mn, P, Ti) in slednih (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Cs, Ga, Hf, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) elementov ter jih primerjali z vsebnostjo v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998; Žvab Rožič in sod., 2012), s predhodnimi raziskavami recentnega morskga sedimenta iz zaliva Makirina (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005) z nekaterimi mejnimi vrednostmi PTE za morske sedimente (Burton, 2002), ter z dovoljenimi mejnimi vrednostmi snovi v tleh v Republiki Sloveniji (UL RS, št. 68/96) in Republiki Hrvaški (NN RH, št. 39/13). Glede na to, da recentni morski sediment iz zaliva Makirina opredeljujemo kot peloid, smo določene koncentracije elementov primerjali tudi s koncentracijami v nekaterih peloidih, ki so trenutno že v uporabi v različnih velnes centrih po svetu (Summa in Tateo, 1998; Khlaifat in sod., 2010; Carretero in sod., 2010; Quintela in sod., 2012), oziroma imajo za tovrstno uporabo potencial (Lampret, 2001; Mihelčič in sod., 2012). Koncentracije glavnih, stranskih in slednih elementov so podane v prilogi A. V recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina smo prav tako določili koncentracije REE, ki so prikazane v prilogi C.

5.1.5.1 Vsebnost glavnih in stranskih elementov

Koncentracije silicija (Si) se v recentnem morskem sedimentu gibljejo med 9,3 % in 21,8 % (priloga A) ter se z globino povečajo za okoli 4 % (Komar in sod., 2015a), kar se ujema s porazdelitvijo kremenca v recentnem morskem sedimentu. Relativno visok delež Si (10,4 % do 22,7 %) v recentnem morskem sedimentu zaliva Makirina je bil opažen že v predhodni študiji (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005). V površinskih sedimentih centralnega dela zaliva (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) je bila vsebnost Si 14,4 % (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998). Tako je koncentracija Si, določena v površinskem sedimentu v tokratni raziskavi, nekoliko nižja (12,6 %). Koncentracije so kljub temu višje kot v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (3,73 %) (Žvab Rožič in sod., 2012). Vsebnost Si je posledica visoke vsebnosti kremenca v recentnem morskem sedimentu (povprečna vsebnost 21 % – poglavje 5.1.4). To je zanimivo predvsem zaradi geološke sestave zaledja zaliva, kjer prevladujejo karbonatne kamnine, to so dolomiti in apnenci spodnje- in zgornjekredne starosti. Kremen najverjetneje izvira iz eocenskega fliša, ki se nahaja 6 km severovzhodno od zaliva Makirina (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005). To podpira pozitivna korelacija med Si, Zr in Cr ($0,75 < r < 0,95$) (priloga B), ki kaže na skupen izvor omenjenih elementov. Visok delež Si v recentnem morskem sedimentu je verjetno tudi posledica erozije in transporta okoliških tal (*terra rossa*) v zaliv, ki vsebujejo 21,74 % Si (Vreča, 1998).

Aluminij (Al) in kalij (K) sta glavni komponenti glinenih mineralov. Vsebnosti Al v recentnem morskem sedimentu so med 3 % in 8,3 %, medtem ko se vsebnosti K gibljejo med 1 % in 2 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). Koncentracije obeh elementov se z globino recentnega morskga sedimenta nekoliko povečajo, kar je bilo ugotovljeno že v predhodni študiji (Vreča, 1998). V površinskem sedimentu centralnega dela zaliva (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) so bile povprečne vrednosti Al 5,3 % in K 1,4 % (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998), in so nekoliko višje od koncentracij, ki smo jih v površinskem sedimentu določili v tokratni raziskavi (Al = 4,3 % in K = 1,2 %) (priloga A). Porazdelitev Al in K sovпада s porazdelitvijo glinenih mineralov v sedimentu. Tudi korelacija med Al in K je zelo visoka ($r = 0,98$) (priloga B), kar potrjuje njun skupen izvor. Vsebnost obeh elementov je podobna vsebnostim v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998) (priloga A).

Koncentracije kalcija (Ca) in magnezija (Mg) v recentnem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 3,7 % in 14,8 % oziroma med 2,1 % in 3,9 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). Koncentracije omenjenih elementov so podobne koncentracijam v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (priloga A). Koncentracije Ca v površinskih sedimentih (11,3 %) so v tokratni raziskavi nekoliko višje od predhodne (8,8 %), medtem ko so si vsebnosti Mg zelo podobne (3 % Mg v pretekli raziskavi – položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3 in 3,1 % v tokratni raziskavi) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Komar in sod., 2015a). Relativno visoke koncentracije Ca in Mg v

površinskih sedimentih srednjega Jadrana so predvsem posledica visokega deleža detritičnega kalcita in dolomita, ki izvirata iz kopnega (Dolenec in sod., 1998). Vsebnosti Mg in Ca so v recentnem morskem sedimentu povezane z geološko zgradbo zaledja zaliva, kjer se pojavljajo dolomiti in apnenci. Koncentracija Ca je najvišja v zgornjih 5 cm in se z globino recentnega morskega sedimenta postopoma zmanjša za 2 %, vsebnosti Mg pa se z globino ne spreminjajo izrazito. Zaradi pomanjkanja korelacije med Ca in Mg ($r = 0,09$) (priloga B) je vsebnost Ca najverjetneje bolj povezana z avtohtono biogeno frakcijo v recentnem morskem sedimentu, ki jo predstavljajo skeleti mehkužcev, školjk in polžev, Mg pa s terigenimi karbonati. Ca ima močno pozitivno korelacijo s stroncijem (Sr) ($r = 0,98$) (priloga B), kar nakazuje na njuno nadomeščanje v kristalni rešetki karbonatnih mineralov zaradi podobnega ionskega radija (Reimann in Caritat, 1998; Kabata Pendias, 2010).

Koncentracije železa (Fe) so v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina med 1,6 % in 4,3 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). V primerjavi s površinskim sedimentom srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998) so koncentracije nekoliko višje (priloga A). Povprečna koncentracija Fe v površinskih sedimentih centralnega dela zaliva Makirina, ki so jo določili v pretekli raziskavi, je bila 2,8 % (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998). Povprečna koncentracija Fe v površinskih sedimentih centralnega dela, ocenjena v tokratni raziskavi je 2,3 % (priloga A) in je nekoliko nižja od predhodne. Vsebnost Fe z globino sedimenta postopoma narašča, kar je že bilo ugotovljeno v pretekli študiji (Vreča, 1998). Vertikalna porazdelitev Fe se ujema s porazdelitvijo Al in K, prav tako je med njimi močna pozitivna korelacija ($0,96 < r < 0,99$) (priloga B), kar kaže na njegovo povezanost z glinenimi minerali. Rezultati metode XRD (poglavje 5.1.4) so pokazali, da je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina železo prisotno tudi v sulfidni obliki (pirit), kar nakazuje na redukcijske pogoje v sedimentu. To prav tako potrjuje močna pozitivna korelacija med Fe in celotnim žveplom (TS) ($r = 0,95$) (priloga B).

V recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se vsebnosti natrija (Na) gibljejo med 0,8 % in 3,8 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). Povprečna koncentracija Na v površinskih sedimentih centralnega dela je bila v predhodni raziskavi 2,3 % (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998). Koncentracije Na v površinskih sedimentih (2,5 %) so tako podobne koncentracijam v predhodnih rezultatih, nekoliko pa presegajo koncentracije v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Žvab Rožič in sod., 2012) (priloga A). Koncentracije Na z globino postopoma upadajo. Glede na negativno korelacijo med Na, Al in K ($-0,43 > r > -0,48$) (priloga B) lahko sklepamo na različen izvor teh elementov.

Koncentracije mangana (Mn) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 0,02 % in 0,04 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). Povprečna vrednost Mn je v površinskih sedimentih centralnega dela v pretekli raziskavi znašala 0,02 % (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998). Rezultati tokratne raziskave (0,02 %) so

primerljivi, so pa koncentracije nekoliko nižje od koncentracij Mn v površinskih sedimentih srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998) (priloga A). Nizke koncentracije Mn so bile ugotovljene že v preteklih raziskavah (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005), ki kažejo tudi, da so vsebnosti Mn v recentnem morskem sedimentu nižje kot v okoliških tleh, v katerih je koncentracija Mn 929 mg/kg. Mangan je redoks občutljiv element, saj s spremembo redoks potenciala spremeni svoje oksidacijsko stanje. V sedimentih bogatih s kisikom, se Mn akumulira v obliki oksidov. Nasprotno je v sedimentih, ki so osiromašeni s kisikom, v katerih raztapljanje Mn oksidov povzroči sprostitve Mn v porne vode sedimenta (Monteiro in sod., 2012). Mn tako dosega visoke koncentracije v oksidacijskih conah sedimenta, z migracijo Mn^{2+} iz redukcijskih okolij in obarjanjem MnO_2 v oksidacijskih okoljih (Szefer in Skwarzec, 1988).

Vsebnosti fosforja (P) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so med 0,02 % in 0,05 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). V površinskem sedimentu centralnega dela zaliva koncentracija P znaša 0,04 % (priloga A). Koncentracije so podobne koncentracijam v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998) (priloga A), prav tako se ujemajo s koncentracijami, ki so jih potrdile predhodne študije (0,03 % – položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005). P se v morskih sedimentih pojavlja v obliki detritičnih anorganskih P mineralov ali ionov. V recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so predhodne raziskave mineralne sestave sedimenta pokazale prisotnost apatita (Šparica in sod., 2005). Med P in preostalimi elementi, ki so prisotni v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina, ni značilnih korelacij (priloga B). Najvišja ($r = 0,45$) se pojavi z bakrom (Cu), kar lahko pripišemo uporabi gnojil na kmetijskih površinah v okolici zaliva (priloga B). V okoliških tleh znaša koncentracija P = 0,07 % (Vreča, 1998). Uporaba fosforjevih gnojil bi lahko bila tudi vzrok za nekoliko višje koncentracije P v zgornjih 5 centimetrih recentnega morskega sedimenta (priloga A).

Izmerjene koncentracije titana (Ti) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se gibljejo med 0,2 % in 0,5 % (priloga A) (Komar in sod., 2015a). V površinskem sedimentu centralnega dela zaliva vrednosti Ti znašajo 0,2 %. Vsebnosti so podobne tistim, ki so bile določene v površinskem sedimentu srednjega Jadrana (Dolenec in sod., 1998) (priloga A), primerljive pa so tudi s preteklimi raziskavami recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (0,3 % – položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005). Močna pozitivna korelacija med Ti, Al in K ($0,96 < r < 0,99$) (priloga B) nakazuje na njegovo povezanost z glinenimi minerali, kar potrjuje tudi vertikalna porazdelitev Ti, ki se ujema s porazdelitvijo glinenih mineralov. Podobne ugotovitve podaja Vreča (1998). Glede na predhodne raziskave mineralne parageneze recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (Šparica in sod., 2005) se Ti pojavlja tudi v obliki minerala rutila.

Koncentracije glavnih in stranskih elementov v recentnem morskem sedimentu (peloidu) iz zaliva Makirina smo primerjali s koncentracijami v peloidih, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v velnes centrih, oziroma imajo za tovrstno uporabo potencial (peloid iz zaliva Morinje). Primerjava je podana v preglednici 10. Iz primerjave lahko vidimo, da je edini element, ki presega koncentracije v peloidih, magnezij (Mg). To je posledica prisotnosti minerala dolomita, ki prevladuje v mineralni paragenezi peloida iz zaliva Makirina oziroma geološke zgradbe ozadja zaliva, kjer se pojavljajo pretežno dolomiti.

Preglednica 10: Vsebnost glavnih in stranskih elementov v peloidu iz zaliva Makirina, blatu severnega Mrtvega morja, jezerskem peloidu Cappetta, lagunskem peloidu Lo Pagán in peloidu iz zaliva Morinje

Table 10: Major and minor elements content in Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Cappetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay

Glavni in stranski elementi [%]	Peloid iz zaliva Makirina*	Blato severnega Mrtvega morja, Jordanija (Khlaifat in sod., 2010)	Lagunski peloid Lo Pagán, Španija (Carretero in sod., 2010)	Jezerski peloid Cappetta, Italija (Summa in Tateo, 1998)	Peloid iz zaliva Morinje, Republika Hrvaška (Lampret, 2001)
Si	14,9	13,86	8,6	20,71	n.p.
Al	5,46	4,45	1,9	6,25	3,58
Fe	2,88	2,97	1,2	3,74	1,994
Mn	0,03	0,05	0,02	0,05	0,03
Mg	3,11	2,52	2,45	1,72	0,943
Ca	9,31	14,73	18,93	10,12	19,67
Na	2,16	0,66	3,22	0,53	1,626
K	1,41	0,91	0,92	1,65	1,37
Ti	0,33	0,47	0,13	0,35	0,17
P	0,03	n. p.	n. p.	0,07	0,035
LOI	29,9	n. p.	37,66	18,02	n. p.

*povprečne vsebnosti
n. p. – ni podano

5.1.5.2 Vsebnost slednih elementov

Koncentracije slednih elementov v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se z globino v splošnem večajo (priloga A). Povprečne vrednosti Ag, Ba, Be, Co, Cr, Hg, Ni, Sc, Sr in Zn v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina ne presegajo koncentracij v površinskem sedimentu srednjega Jadrana, medtem ko so koncentracije As, Cd, Cu, Mo, Pb, U, V in Zr nekoliko višje (priloga A) (Komar in sod., 2015a). To je lahko posledica drugačnega izvornega materiala primerjanih morskih sedimentov (Zr) ter anoksičnih pogojev v recentnih morskih sedimentih v Makirini, katerih rezultat je akumulacija redoks občutljivih elementov, kot so As, Mo, U in V. Glede na predhodne raziskave na povišanje nekaterih slednih elementov (Cu, Pb) v recentnem morskem sedimentu vplivajo tudi antropogene dejavnosti v okolici zaliva (kmetijstvo z uporabo gnojil in škropiv) ter bližina ceste (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005; Vreča in Dolenec, 2005; Miko in sod., 2007; Miko in sod., 2008).

Vertikalna porazdelitev večine slednih elementov se ujema s porazdelitvijo Al, K in Fe, kar kaže na njihovo povezanost z glinenimi minerali. To potrjuje tudi visoka pozitivna korelacija med Al, K in Fe ter večine elementov v sledovih (priloga B) (Komar in sod., 2015a). Zelo visoka pozitivna korelacija je opazna med Al, K, Fe in Ti ter Ba, Co, Ni, V in Zr ($0,84 < r < 0,98$), medtem ko je nekoliko nižja, a vseeno statistično značilna, med elementi glinenih mineralov (Al, K, Fe, Ti) ter Cr, U, Mo, Pb, Zn, As in Cd ($0,49 < r < 0,81$). Sledni elementi (As, Cr, Mo, U in V) imajo statistično značilno korelacijo še s celotnim žveplom (TS) ($0,66 < r < 0,92$) (priloga B); to so redoks občutljivi elementi, ki se obogatijo v anoksičnih sedimentih (Legeleux in sod., 1994). Cu ima najvišjo pozitivno korelacijo s P ($r = 0,45$), kar bi lahko bila posledica uporabe gnojil na obdelovalnih površinah v okolici zaliva.

V primerjavi s predhodnimi multielementnimi raziskavami recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005) so koncentracije slednih elementov, ki smo jih določili v tokratni raziskavi, nekoliko nižje (priloga A). Izjema je zgolj element stroncij (Sr) (priloga A). Glede na to, da večina slednih elementov kaže povezanost z glinenimi minerali, sklepamo, da je razlog za nižje koncentracije slednih elementov najverjetneje vsebnost glinenih mineralov. V tokratni študiji smo določili manjšo vsebnost muljaste frakcije (poglavje 5.1.1), manjšo vsebnost nekarbonatnih mineralov (poglavje 5.1.4) ter manjše koncentracije elementov Al in K, ki sta glavni sestavni komponenti glinenih mineralov (poglavje 5.1.5). Poleg omenjenega smo zabeležili tudi nekoliko manjše koncentracije elementov (Fe in Ti), katerih porazdelitev se ujema s porazdelitvijo Al in K (poglavje 5.1.5). V nasprotju z muljasto frakcijo in glinenimi minerali pa smo tokrat določili višji delež peščene frakcije ter karbonatnih mineralov; s tem se ujemajo tudi višje koncentracije TC, Ca in Sr (priloga A), kar je najverjetneje posledica prisotnosti večje vsebnosti avtohtone biogene komponente.

Koncentracije arzena (As) se v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina gibljejo med 10,3 mg/kg in 24,8 mg/kg, s povprečno vrednostjo 16,2 mg/kg (priloga A). Njegova povprečna

koncentracija v apnencih je 1,7 mg/kg, z razponom med 0,1 in 20 mg/kg (Bradl, 2005). V primerjavi s smernicami (preglednica 11) lahko ugotovimo, da povprečna koncentracija As v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina ne presega mejne imisijske vrednosti za slovenska tla. Koncentracije, določene v sedimentu, pa nekoliko presegajo stopnjo TEL (preglednica 11), kar pomeni, da so lahko toksični učinki arzena na bentoške organizme v zalivu občasno opazni. Koncentracije As so višje tudi od dovoljenih smernic za kozmetične izdelke, v primerjavi s peloidi, ki se trenutno že uporabljajo v velnes centrih, pa ugotavljamo, da njegova celotna koncentracija ne presega 39 mg/kg, ki je bila določena v peloidu, ki se danes uporablja v enem izmed termalnih centrov na Portugalskem (Vale das Furnas) (Quintela in sod., 2012).

Razpon koncentracij kadmija (Cd) je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina med 0,1 mg/kg in 0,5 mg/kg, s povprečjem 0,3 mg/kg (priloga A). Koncentracije Cd se v sedimentnih kamninah gibljejo med 0,05 in 500 mg/kg, s povprečno vrednostjo 3,42 mg/kg (Bradl, 2005). Njegova povprečna koncentracija v recentnem morskem sedimentu ne presega dovoljenih smernic za tla (tako v Republiki Sloveniji, kot tudi na Hrvaškem) (preglednica 11). Koncentracije Cd v recentnem morskem sedimentu prav tako ne presegajo stopnje TEL. Primerljive so s koncentracijami, določenimi v peloidih, ki se trenutno že uporabljajo v velnes centrih, prav tako s smernicami za kakovost kozmetičnih izdelkov.

Vsebnosti kobalta (Co) znašajo od 4,73 mg/kg do 14,9 mg/kg, s povprečno koncentracijo 9,3 mg/kg (priloga A). Njegove koncentracije v apnencih znašajo 0,1 mg/kg (Reimann in Caritat, 1998). Povprečne koncentracije Co v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina ne presegajo mejnih imisijskih vrednosti za tla v Republiki Sloveniji, prav tako so koncentracije primerljive s koncentracijami v peloidih, ki so trenutno že v uporabi (preglednica 11).

Krom (Cr) je v recentnem morskem sedimentu v zalivu Makirina prisoten v koncentracijah 54,7–198,4 mg/kg (priloga A). Njegova povprečna koncentracija je 103,2 mg/kg (priloga A). Razpon koncentracij Cr se v apnencih giblje med < 1 in 120 mg/kg, s povprečno vrednostjo 10 mg/kg (Bradl, 2005). Povprečne koncentracije Cr v recentnem morskem sedimentu nekoliko presegajo mejno imisijsko vrednost za tla v Republiki Sloveniji in na Hrvaškem (preglednica 11). Povprečna koncentracija Cr sicer presega tudi stopnjo TEL, vendar podobno kot pri As ni višja od stopnje PEL. Raziskave kažejo, da je Cr, kljub velikim koncentracijam v tleh, relativno nedostopen za rastline (Bradl, 2005). Mobilnost Cr je odvisna od njegovega oksidacijskega stanja (Bradl, 2005). Adsorpcija Cr(VI) je večja v materialih z nižjim pH, ki je bogat s kaolinitom in kristaliničnimi Fe-oksidi (Bradl, 2005). Cr(III) se adsorbira predvsem na Fe-Mn okside in glinene minerale; njegova adsorpcija narašča z vrednostjo pH in vsebnostjo organske snovi (Bradl, 2005). V primerjavi s peloidi, ki se trenutno uporabljajo v velnes centrih in smernicami za farmacevtske izdelke, je koncentracija Cr v peloidu iz zaliva Makirina višja. Med aplikacijo peloidov esencialni elementi in PTE prehajajo iz peloida v telo,

ter obratno (Carretero in sod., 2010). Carretero in sodelavci (2010) so določevali mobilnost elementov (vključno s Cr) v interakciji peloid-umeten znoj ter ugotovili, da krom ni mobilen oziroma se je v primeru naravnega lagunskega peloida (Lo Pagán, Španija; celotna koncentracija Cr = 42,3 mg/kg) izlužil v zelo majhnih koncentracijah (< 0,05 mg/kg).

Povprečna koncentracija bakra (Cu) v apnencih je 6 mg/kg, z razponom med 0,6 in 13 mg/kg (Bradl, 2005). Njegove koncentracije v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so med 11,8 mg/kg in 53,3 mg/kg, s povprečno koncentracijo 29,5 mg/kg (priloga A). Koncentracije ne presegajo mejnih imisijskih vrednosti za tla v Republiki Sloveniji in na Hrvaškem (preglednica 11). Koncentracije Cu sicer presegajo stopnjo TEL, kar pomeni občasno pojavljanje toksičnih učinkov na organizme. V primerjavi s preostalimi peloidi in smernicami za farmacevtske izdelke, so njegove koncentracije v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina manjše.

Koncentracije mangana (Mn) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 200 in 400 mg/kg (priloga A) in ne presegajo smernic za kozmetične/farmacevtske izdelke, prav tako pa so koncentracije primerljive s koncentracijami v peloidih, ki so trenutno že v uporabi (preglednica 11).

Povprečna koncentracija molibdena (Mo) v apnencih je 0,79 mg/kg, z razponom med < 3 mg/kg in 30 mg/kg (Bradl, 2005). Njegove koncentracije v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so med 10,8 mg/kg in 48,3 mg/kg (priloga A). Povprečna koncentracija znaša 25 mg/kg (priloga A). Koncentracije tako presegajo mejne imisijske vrednosti za tla v Republiki Sloveniji (preglednica 11). V primerjavi s peloidi, ki so trenutno že v uporabi, so njegove koncentracije višje, je pa povprečna vrednost primerljiva s smernicami za kakovost farmacevtskih izdelkov (preglednica 11).

Povprečna koncentracija niklja (Ni) v apnencih je 20 mg/kg (Bradl, 2005). Koncentracije Ni v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina znašajo med 18,8 mg/kg in 57,1 mg/kg (priloga A). Povprečna vsebnost Ni v recentnem morskem sedimentu je 33,2 mg/kg (priloga A) in tako ne presega mejnih imisijskih vrednosti za tla v Republiki Sloveniji in na Hrvaškem (preglednica 11). Koncentracije Ni so sicer višje od stopnje TEL, vendar njegova povprečna koncentracija ne presega stopnje PEL, kar pomeni, da so toksični učinki Ni na bentoške organizme v zalivu lahko opazni občasno. V primerjavi s peloidi, ki se trenutno že uporabljajo v velnes centrih po svetu, so koncentracije primerljive (preglednica 11).

Koncentracije svinca (Pb) v recentnem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 17,20 mg/kg in 37,80 mg/kg, s povprečno vsebnostjo 26,2 mg/kg (priloga A). Njegova povprečna koncentracija v apnencih je 9 mg/kg (Bradl, 2005). Koncentracije Pb v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina ne presegajo mejnih imisijskih vrednosti za tla v Republiki Sloveniji in Republiki Hrvaški. Povprečna koncentracija Pb ne presega stopnje TEL. Tudi v primerjavi s peloidi, ki so trenutno že v

Koncentracije cinka (Zn) se v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina gibljejo med 30 in 75 mg/kg (povprečna koncentracija = 48,9 mg/kg) (priloga A). Vrednosti Zn v apnencih znašajo od < 1 mg/kg do 180 mg/kg, s povprečno vsebnostjo 20 mg/kg (Bradl, 2005). Vrednosti Zn v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so pod mejno imisijsko vrednostjo za tla v Republiki Sloveniji in Republiki Hrvaški. Koncentracije v sedimentu ne presegajo stopnje TEL, so primerljive s peloidi, ki se že uspešno uporabljajo, in so v skladu s smernicami za farmacevtske izdelke (preglednica 11).

Table 11: Threshold limit values for As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn and Potentially Toxic Element (PTE) contents in Makirina Bay peloid, northern Dead Sea mud, the mud of Cappetta, Lo Pagán lagoon sediments and peloid mud from Morinje Bay (concentrations are in mg/kg, empty spaces – informations were not available, DL = detection limit, n.p. = not present)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
Slo (mejna) ¹	20	1	20	100	60		10	50	85	200
Slo (opozorilna) ¹	30	2	50	150	100		40	70	100	300
Slo (kritična) ¹	55	12	240	380	300		200	210	530	720
Hr (peščena tla) ²		0–0,5		0–40	0–60			0–30	0–50	0–60
Hr (meljasta tla) ²		0,5–1		40–80	60–90			30–50	50– 100	60–150
Hr (glinasta tla) ²		1–2		80– 120	90–120			50–75	100– 150	150–200
EC (TEL) ³	7,24	0,68		52,3	18,7			15,9	30,2	124
EC (PEL) ⁴	41,6	4,21		160	108			42,8	112	271
Peloid iz zaliva Makirina♦	16,2	0,3	9,3	103,2	29,5	300	25	33,2	26,1	48,8

»Se nadaljuje ...«

»... nadaljevanje«.										
Blato severnega Mrtvega morja⁵		81	25		2	500			108	72
Jezerski peloid Cappetta⁶	3,9	0,11				500		63	8,2	65
Lagunski peloid Lo Pagán⁷	6,4	< DL	4	42,3	24,7	200	3,1	20	37,5	85,9
Peloid iz zaliva Morinje⁸	12–22	0,5–0,7		84–160	18–48			47–78	9–35	57–95
Peloid iz zaliva Morinje^{8A} (povp.)	2–10 (5,31)	< 0,2–0,4 (0,314)	5–11 (7,9)	48–91 (75,86)	17–62 (26,62)	194–440 (338,8)	0,6–33,6 (10,9)	41–74 (58,09)	11–96 (20,17)	41–81 (63,24)
Quintela in sod., 2012⁹	n.p.–39	n.p. – 0,5	n.p. – 16,8	n.p. – 68,2	n.p. – 601,1	154,9–4725	n.p. – 4,4	n.p. – 67	n.p. – 37,5	n.p. – 160,4
	< 3*	< 3*		< 25**	< 250**	< 250**	< 25**		< 10*	< 1300**

¹ Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (UL RS, št. 68/96)² Pravilnik o zaščiti poljoprivrednog zemljišta od onečiščenja (NN RH, št. 39/13)³ Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life, Threshold effect level (Burton, 2002)⁴ Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life, Probable effect level (Burton, 2002)⁵ Blato severnega Mrtvega morja, Jordanija (Khlaifat in sod., 2010)⁶ Jezerski peloid Cappetta, Italija (Summa in Tateo, 1998)⁷ Lagunski peloid Lo Pagán, Španija (Carretero in sod., 2010)⁸ (Mihelčič in sod., 2012)^{8A} (Lampret, 2001)⁹ Razpon koncentracij v komercialnih peloidih ter peloidih, ki so trenutno že v uporabi na Portugalskem, v Italiji, Španiji in Argentini (Quintela in sod., 2012)

♦ Povprečna (povp.) koncentracija

*Kozmetični izdelki, ** Farmacevtski izdelki (EMA, 2008; HC, 2009; Quintela in sod., 2012)

5.1.5.3 Vsebnost elementov redkih zemelj (REE)

Med REE uvrščamo 15 kemijskih elementov z zelo podobnimi geokemičnimi lastnostmi, kar je predvsem posledica njihove enake elektronske konfiguracije. To so lantan (La), cerij (Ce), praeodim (Pr), neodim (Nd), samarij (Sm), evropij (Eu), gadolinij (Gd), terbij (Tb), disprozij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm), iterbij (Yb) in lutecij (Lu) (Henderson, 1984; Taylor in McLennan, 1985; Tyler, 2004; Tranchida in sod., 2011; Morgan in sod., 2012; Jung in sod., 2012). REE delimo v dve različni skupini, in sicer lahki REE (LREE³⁹), od La do Sm, in težki REE (HREE⁴⁰), med Eu in Lu. REE v resnici niso tako redki, kot namiguje njihovo ime; Ce je pravzaprav enako obilen kot nekoliko bolj proučevana Cu in Zn, nekateri izmed njih, na primer Lu in Tm, pa so celo obilnejši kot Cd in selen (Se) (Tyler, 2004). REE se v naravi večinoma pojavljajo v oksidacijskem stanju +3, z izjemo Ce in Eu, ki lahko nastopata tudi v obliki +4 (Ce) in +2 (Eu) (Tyler, 2004; Mao in sod., 2011; Tranchida in sod., 2011; Mao in sod., 2014). Povprečne koncentracije posameznih REE v apnencih so sledeče [v mg/kg]: La (6), Ce (12), Sm (2), Yb (0,5) in Lu (0,1) (Reimann in Caritat, 1998).

REE so elementi z nizko toksičnostjo; v splošnem toksičnost REE pada z naraščajočim vrstnim številom (Reimann in Caritat, 1998). Čeprav so REE neesencialni elementi (Reimann in Caritat, 1998; Weltje in sod., 2002; Mohd in sod., 2014), so nekatere raziskave pokazale, da lahko imajo REE tako pozitivne, kot tudi negativne fiziološke učinke na nekatere organizme, na primer rastline; v določenih odmerkih namreč spodbujajo kalivost semen, razvoj korenin in rastlinske biomase, medtem ko lahko presežene koncentracije REE onemogočijo rast rastlin ali celo povzročijo njihovo odmiranje (Zhang in sod., 2013). Zaradi pozitivnih učinkov REE na rast rastlin, so v nekaterih državah, kot je na primer Kitajska, že v uporabi različna gnojila in škropiva, ki vsebujejo REE (Weltje in sod., 2002).

REE so zelo pogosto uporabni pri sledenju različnih geoloških in antropogenih procesov v naravnih okoljih (Taylor in McLennan, 1985; Morgan in sod., 2012; Jung in sod., 2012; Prego in sod., 2012). V morskih sedimentih so REE dobro orodje za določitev sedimentacijskih procesov in izvora sedimenta – predvsem zaradi njihove konservativne narave (Taylor in McLennan, 1985; Jung in sod., 2012). Poleg tega so nam lahko v pomoč tudi pri oceni onesnaženja okolja, in sicer kot potencialni indikatorji onesnaženja okolja (Xu in sod., 2012). Porazdelitev REE v morskih sedimentih je odvisna predvsem od materiala, ki je v morsko okolje prinesen s kopnega in je rezultat procesov preperevanja okoliških kamnin, ter biogene/avtigene komponente, ki vgrajuje REE iz morske vode (McLennan, 1989; Tranchida in sod., 2011).

Dosedanje raziskave REE v recentnem morskem zalivu so bile osredotočene na koncentracije La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb in Lu (Vreča, 1998). Rezultati so pokazali, da je njihova povprečna koncentracija 148 mg/kg, da koncentracije z globino sedimenta naraščajo, ter njihovo pozitivno korelacijo z

³⁹ Light Rare Earth Elements

⁴⁰ Heavy Rare Earth Elements

glinenimi minerali (Vreča, 1998). Skupna koncentracija REE v tleh ob zalivu je 212 mg/kg (Vreča, 1998).

Koncentracije REE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina in njihove povprečne koncentracije v zgornji kontinentalni skorji (UCC⁴¹) so podane v prilogi C. Koncentracije REE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 123,9 mg/kg in 188,7 mg/kg ter z globino recentnega morskega sedimenta naraščajo (Komar in sod., 2014b). Najobilnejše REE so Ce, La in Nd (Komar in sod., 2014b). LREE predstavljajo 90 % vseh REE (Komar in sod., 2014b), kar sovпада s trditvijo, da so LREE v tleh in zemeljski skorji ponavadi prisotni v večjih koncentracijah, kot HREE (Tyler, 2004). Razmerje LREE/HREE variira od 8,8 do 9,4 in je podobno razmerju v UCC (Taylor in McLennan, 1985). Pearsonova korelacijska analiza je razkrila visoko pozitivno korelacijo med REE ter med REE, Al in K (priloga D). REE imajo skupen izvor in so najverjetneje povezani z glinenimi minerali, iz česar lahko sklepamo na izvor in donos REE s kopnega. REE so v obalnih okoljih tesno povezani z zrnastostjo sedimentov; višje koncentracije so po navadi prisotne v glineni in meljasti frakciji, medtem ko nekoliko manjše v peščeni frakciji sedimentov (Gromet in sod., 1984; Fleet, 1984; Yang in sod., 2002; Jung in sod., 2012). Slednjo trditev lahko potrdimo tudi na recentnih sedimentih iz zaliva Makirina, saj koncentracije REE, podobno kot muljasta frakcija, z globino recentnega morskega sedimenta naraščajo.

Predhodne raziskave mineralne sestave recentnih morskih sedimentov iz zaliva Makirina (Šparica in sod., 2005) so pokazale tudi prisotnost nekaterih »težkih mineralov«, kot so granati, amfiboli, pirokseni in cirkon. Omenjena težka frakcija bi lahko v recentnih morskih sedimentih predstavljala vir HREE, saj femični minerali prednostno vključujejo HREE (Laveuf in Cornu, 2009).

Za boljše razumevanje porazdelitve REE ter predvsem za odpravo Oddo-Harkinsovega pravila smo podatke normalizirali glede na povprečno koncentracijo v UCC (Taylor in McLennan, 1985) in hondritu (Sun in McDonough, 1989). REE v hondritu predstavljajo naravne vrednosti REE, na katere še niso vplivali biološki ali geološki dejavniki (Evensen in sod., 1978). Vsebnosti REE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina, normalizirane glede na povprečno koncentracijo v UCC in hondritu, so prikazane na sliki 22. Iz slike 22 je razvidno, da so si normalizacijski vzorci v različnih globinah recentnega morskega sedimenta med seboj podobni. Vrednosti, dobljene po normalizaciji na UCC, so < 1 v zgornjih 5 cm sedimenta, kar nakazuje na osiromašenje recentnih morskih sedimentov z REE v primerjavi z UCC, medtem ko se vrednosti z globino recentnega morskega sedimenta zvišajo na > 1 , kar kaže na rahlo obogatitev sedimentov z REE v primerjavi z UCC. Slednje je povezano z zrnastostjo sedimenta, saj se delež muljaste frakcije z globino recentnega morskega sedimenta večja.

⁴¹ Upper Continental Crust

Za izračun Ce in Eu anomalij smo uporabili naslednji enačbi: $Ce/Ce^* = 2Ce_N/La_N + Pr_N$ in $Eu/Eu^* = 2Eu_N/Sm_N + Gd_N$, kjer so Eu_N , Sm_N , Gd_N , Ce_N , La_N in Pr_N normalizirane vrednosti glede na povprečne koncentracije REE v UCC (Taylor in McLennan, 1985) in hondritu (Sun in McDonough, 1989). Omenjeni enačbi se zelo pogosto uporabljata za določitev Ce in Eu anomalij v morskih sedimentih in morski vodi (de Baar in sod., 1985a). Ce/Ce^* vrednosti so v obeh primerih normalizacije ~ 1 , Eu/Eu^* vrednosti pa ~ 1 (normalizacija na UCC) oziroma $\approx 0,7$ (normalizacija na hondrit). Podobna vrednost Eu anomalije (povprečje = 0,71) z normaliziranimi vrednostmi glede na hondrit je bila opažena tudi v površinskih sedimentih srednjega Jadrana (Dolenec in Faganeli, 1996). Negativne Eu anomalije so prisotne v večini morskih sedimentov (Hanningan in sod., 2010). Eu je namreč edini predstavnik REE, ki je v redukcijskem okolju prisoten v divalentni obliki. Negativne Eu anomalije torej izkazujejo redukcijo Eu^{3+} v topnejši Eu^{2+} in posledično remobilizacijo Eu^{2+} iz morskih sedimentov (Hanningan in sod., 2010).

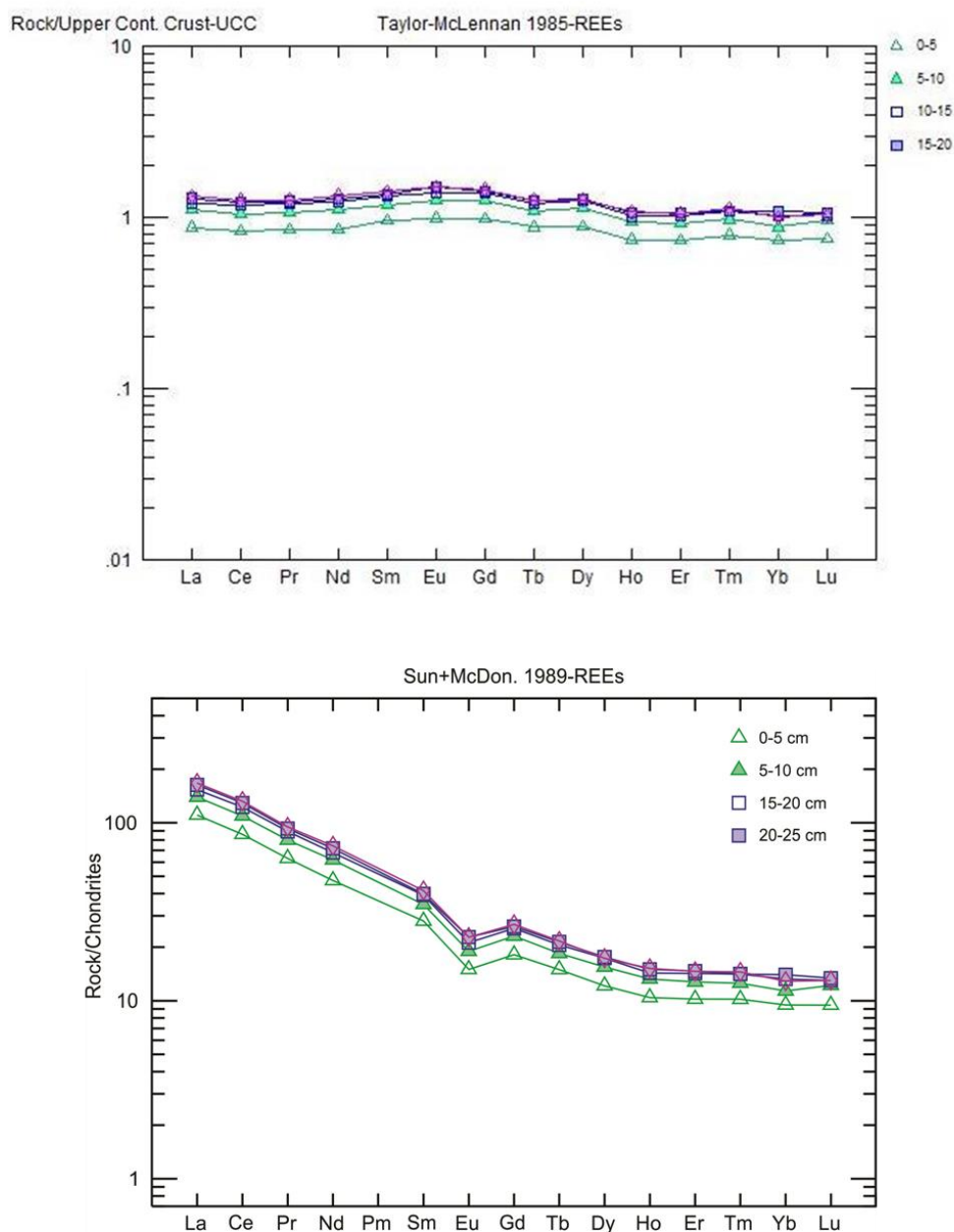
Koncentracije REE smo primerjali s predhodnimi raziskavami (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998); rezultati so podani v preglednici 12. Povprečna koncentracija posameznih REE je v površinskih sedimentih centralnega dela zaliva (položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A in M2/3-A – slika 3) znašala [v mg/kg]: 39,8 (La); 82,3 (Ce); 38,3 (Nd); 6,3 (Sm); 1,4 (Eu); 2,2 (Yb) in 0,34 (Lu) (Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998). Vsebnosti REE so v primerjavi s preteklimi rezultati nekoliko nižje, kar je najverjetneje posledica nižjega deleža glinenih mineralov (poglavje 5.1.4).

Preglednica 12: Primerjava koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina s predhodnimi raziskavami (*Vreča, 1998; **Komar in sod., 2014b (0–5 cm))
Table 12: Comparison of Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments with previous studies (*Vreča, 1998; **Komar et al., 2014b (0–5 cm))

Σ La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb in Lu*	Σ La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb in Lu**
168,4 mg/kg	108 mg/kg

Koncentracije REE v površinskih sedimentih srednjega Jadrana so sledeče [v mg/kg]: 22,3 (La); 44 (Ce); 5,1 (Pr); 19,6 (Nd); 4,2 (Sm); 0,9 (Eu); 3,8 (Gd); 0,5 (Tb); 3,3 (Dy); 0,6 (Ho); 1,8 (Er); 0,3 (Tm); 1,6 (Yb) in 0,2 (Lu), z razmerjem HREE/LREE 0,14 in negativno Eu anomalijo (Dolenec in Faganeli, 1996). V primerjavi z recentnim morskim sedimentom iz zaliva Makirina (HREE/LREE = 0,11) ima površinski sediment srednjega Jadrana nekoliko višje razmerje HREE/LREE (0,14). Nižja razmerja HREE/LREE so značilna za anoksične sedimente (Och in sod., 2014). Nižja vsebnost LREE v površinskih sedimentih srednjega Jadrana (Σ REE = 108,3 mg/kg) v primerjavi z recentnimi morskimi sedimenti zaliva Makirina je najverjetneje posledica zrnivosti primerjanih sedimentov. Površinski

sediment srednjega Jadrana je namreč z REE osiromašen tudi v primerjavi s PAAS⁴², ES⁴³ in NASC⁴⁴, predvsem zaradi bolj grobe zrnivosti (Dolenec in Faganeli, 1996).



Slika 22: Normalizacija koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina glede na povprečno vrednost v zgornji kontinentalni skorji (UCC) – slika zgoraj (Taylor in McLennan, 1985) in hondrit – slika spodaj (Sun in McDonough, 1989)

Figure 22: The average Upper Continental Crust (UCC) – figure above (Taylor and McLennan, 1985) and chondrite – figure below (Sun and McDonough, 1989) normalized patterns for Makirina Bay recent marine sediments

⁴² Post Archean Australian Shale

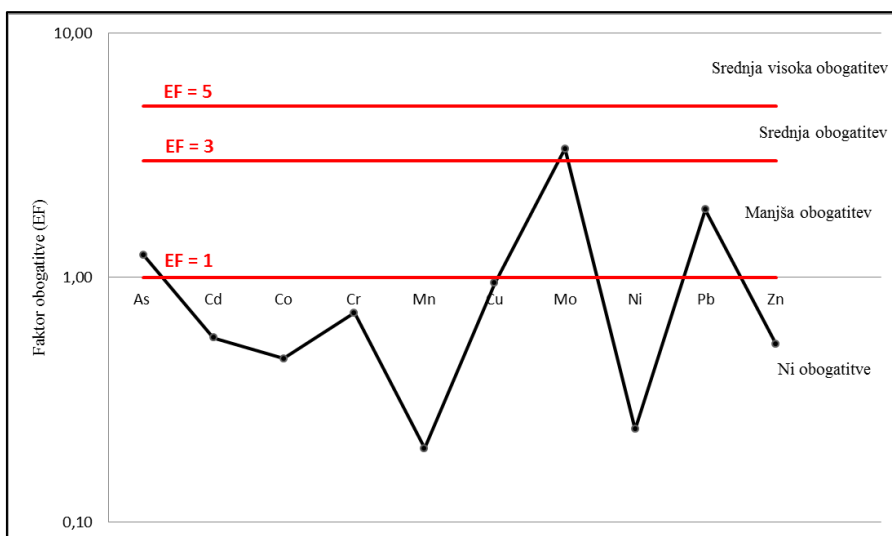
⁴³ European Shale

⁴⁴ North America Shale Composite

5.1.5.4 Faktor obogatitve (EF)

Za določitev stopnje obogatitve recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina z obravnavanimi PTE (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn) in REE ter za oceno njegove onesnaženosti, smo na osnovi pridobljenih rezultatov izračunali EF. EF za PTE so podani na sliki 23 ter v preglednici 13, za REE pa v preglednici 14.

Izračunani EF za Cd, Co, Cr, Mn, Ni in Zn so < 1 , kar pomeni, da recentni morski sediment iz zaliva Makirina z naštetimi PTE ni obremenjen. EF vrednosti za As, Cu in Pb so med 1 in 3, kar kaže na manjšo obogatenost sedimenta z As, Cu in Pb. Najvišje EF vrednosti so za Mo, ki nakazujejo na manjšo do srednjo obogatitev recentnega morskega sedimenta. EF za As, Cu in Pb so najvišje v zgornjih 5 cm recentnega morskega sedimenta in z njegovo globino postopoma padajo, kar je lahko posledica antropogene obremenitve z omenjenimi PTE. As in Cu sta PTE, prisotna v gnojilih in škropivih; vir As in Cu bi lahko bila kmetijska dejavnost v okolici zaliva, medtem ko je vir Pb promet oziroma odtok padavinske vode s cestišča, kot je že bilo ugotovljeno v predhodnih študijah (Vreča, 1998; Šparica in sod., 2005; Vreča in Dolenc, 2005; Miko in sod., 2007; Miko in sod., 2008). Kljub temu so koncentracije Pb pod stopnjo TEL, medtem ko koncentracije As in Cu to presegajo, vendar so nižje od stopnje PEL. V nasprotju z As, Cu in Pb, EF vrednosti za Mo z globino recentnega morskega sedimenta naraščajo. Mo je redoks občutljiv element, za katerega je značilno, da se obogati v redukcijskih pogojih, ki jih spremlja akumulacija organske snovi ter obarjanje Fe sulfidov (Wedepohl, 1978). Posledično so redukcijski sedimenti, v primerjavi z zemeljsko skorjo, z Mo zelo obogateni (Crusius in sod., 1996).



Slika 23: Povprečne vrednosti faktorja obogatitve (EF) za izbrane potencialno toksične elemente (PTE)
Figure 23: Average Enrichment Factor (EF) values for selected Potentially Toxic Elements (PTE)

Table 13: Calculated Enrichment Factor (EF) values for selected Potentially Toxic Elements (PTE)

[cm]	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Mn	Ni	Pb	Zn
0–5	1,4	0,7	0,3	0,7	1,1	2,4	0,2	0,2	2,2	0,7
5–10	1,2	0,5	0,3	0,7	1	3,1	0,1	0,2	2,0	0,5
10–15	1,2	0,6	0,3	0,7	1	3,1	0,2	0,2	1,8	0,5
15–20	1,2	0,6	0,3	0,8	0,9	3,9	0,2	0,2	1,8	0,5
20–25	1,2	0,5	0,3	0,7	0,7	4,2	0,2	0,2	1,7	0,5

Izračunani EF za REE so med 0,9 in 1,4, kar nakazuje na neobogatitev do manjšo obogatitev recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina z REE (preglednica 14). $1 < EF < 3$ velja predvsem za LREE, medtem ko recentni morski sediment s HREE v splošnem ni obogaten ($EF \leq 1$).

Preglednica 14: Izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) za izbrane elemente redkih zemelj (REE)
Table 14: Calculated Enrichment Factor (EF) values for selected Rare Earth Elements (REE)

[illegible]

5.1.6 Metoda zaporednega izluževanja

5.1.6.1 Mobilnost potencialno toksičnih elementov (PTE)

Porazdelitev PTE v sedimentih je močno pogojena s kemičnimi in površinskimi lastnostmi komponent, ki predstavljajo nerezidualne frakcije, kakor tudi s topnostjo in speciacijo posameznega PTE (Liu in sod., 2013). Porazdelitev PTE med posameznimi frakcijami v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je prikazana na slikah 24 do 32 ter v prilogi E. Stopnja povezanosti PTE v posameznih frakcijah uporabljene 5-stopenjske metode zaporednega izluževanja, je podana v prilogi F.

Največ arzena (As) je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina povezanega s preostankom, kateremu sledita oksidativna (F3) (8–32 %) in reducibilna (F4) (10–24 %) frakcija (slika 24). Glede na delež izluženega As si frakcije sledijo: preostanek > F3 > F4 > F5 > F2 > F1. Rezultati uporabljene metode zaporednega izluževanja so pokazali, da sta med nerezidualnimi frakcijami najpomembnejši oksidativna (F3) in reducibilna (F4) frakcija, kar pomeni, da je velik delež As povezan z organsko snovjo in/ali sulfidi ter amorfnimi Mn hidroksidi. Z globino recentnega morskega sedimenta se delež As, ki se izluži v oksidativni frakciji, nekoliko zmanjša. To bi lahko bilo povezano z zmanjšanjem vsebnosti organske snovi z globino recentnega morskega sedimenta (poglavje 5.1.3). V redukcijskih okoljih je porazdelitev arzena nedvomno odvisna tudi od prisotnosti sulfidov (Price in Pichler, 2005), saj se lahko As obarja v obliki netopnih sulfidov (Chaillou in sod., 2003). Najmanj As se je izlužilo v prvih dveh frakcijah, to sta najmobilnejši frakciji – izmenljiva (F2) in vodotopna (F1) (Komar in sod., 2015a). Delež As, ki se izluži v frakciji F1 in F2, z globino recentnega morskega sedimenta postopoma upada. Nekateri raziskovalci (Riba in sod., 2002; Yuan in sod., 2004; Forghani in sod., 2009; Nemati in sod., 2011) navajajo, da bi lahko bilo tovrstno upadanje v mobilnemu deležu povezano z recentno, antropogeno obogatitvijo sedimenta z obravnavanim PTE. Antropogeni PTE se namreč najprej vedno absorbirajo v zgornje dele sedimenta in nato z različnimi kemijskimi izmenjavami tonejo globlje (Nemati in sod., 2011).

Kadmij (Cd): največji delež Cd je povezan z izmenljivo frakcijo (F2) (26–66 %) (slika 25). Prek 50 % Cd je povezanega z nerezidualnimi frakcijami, zaradi česar je Cd eden izmed najmobilnejših PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Frakcije si glede na delež izluženega Cd sledijo: F2 > preostanek > F3 = F5 > F4 > F1. Cd se v tleh in v sedimentih najpogosteje pojavlja v izmenljivi frakciji (Bradl, 2005). Ugotovitve se tako ujemajo z rezultati nekaterih drugih raziskav (Billon in sod., 2002; Yuan in sod., 2004; Bradl, 2005; Ghrefat in Yusuf, 2006; Li in sod., 2007; Gao in sod., 2010; Wang in sod., 2010; Liu in sod., 2011; Zhang in sod., 2012; Liu in sod., 2013). Te domnevajo, da je visok delež Cd v izmenljivi frakciji posledica visokih koncentracij Cl^- v obalnih sedimentih in s tem formiranja topnih Cd-Cl kompleksov (CdCl^+ , $\text{CdCl}_{2(\text{aq})}$, CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}), s čimer se zmanjša količina

prostih Cd ionov, ki bi se lahko adsorbirala na druge komponente sedimenta (Liu in sod., 2013). Cd je neesencialen PTE, brez poznane biološke funkcije in je lahko zelo toksičen za organizme (Ghrefat in Yusuf, 2006). Čeprav so rezultati metode zaporednega izluževanja pokazali visok delež mobilnega Cd, ta najverjetneje nima škodljivih učinkov na vodno bioto, saj je njegova celotna vsebnost v sedimentu majhna (0,1–0,5 mg/kg) (priloga A). PTE z visokim deležem v biodostopnih frakcijah, vendar z nizko celotno koncentracijo, namreč ne predstavljajo resne ogroženosti za vodni ekosistem (Zhang in sod., 2012).

Kobalt (Co): največ Co je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina vezanega v preostanku (78–86 %). Med nerezidualnimi frakcijami prevladujeta oksidativna (F3) (6–13 %) in izmenljiva (F2) (4–9 %) frakcija (slika 26) (Komar in sod., 2015a). Vrstni red frakcij si sledi: preostanek > F3 > F2 > F5 > F1 > F4. Co je v anoksičnih sedimentih povezan predvsem z organsko frakcijo in/ali sulfidi (Kiratli in Ergin, 1996). Podobna porazdelitev Co je bila določena v anoksičnih, sicer jezerskih sedimentih jezera Nainital v Indiji (Purushothaman in sod., 2012) in površinskih sedimentih Črnega morja (Kiratli in Ergin, 1996). Co se lahko v anoksičnih sedimentih v oksidativni fazi pojavlja v obliki Co sulfidov, ali pa se soobarja z železovimi sulfidi (Kiratli in Ergin, 1996). Delež Co, ki se izluži v oksidativni frakciji, z globino recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina postopoma narašča (slika 26).

Baker (Cu): največji del Cu (68–96 %) je vezan v preostanku, medtem ko je med nerezidualnimi frakcijami najpomembnejša oksidativna frakcija (F3), v kateri se izluži med 3 % in 29 % Cu (slika 27). Vrstni red frakcij si glede na delež izluženega Cu sledi: preostanek > F3 > F1 > F2 > F5 = F4. Težnja Cu k oksidativni frakciji je bila opažena tudi v nekaterih drugih raziskavah porazdelitve Cu v sedimentih (Kiratli in Ergin, 1996; Li in sod., 2001; Ngiam in Lim, 2001; Morillo in sod., 2004; Bradl, 2005; Burton in sod., 2005; Caplat in sod., 2005; Gao in sod., 2010; Wang in sod., 2011; Botsou in sod., 2015). Cu je namreč eden izmed PTE, ki zlahka tvori zelo stabilne komplekse z organsko snovjo (Jones in Turki, 1997; Li in sod., 2001; Morillo in sod., 2004; Burton in sod., 2005). Poleg organske snovi so »lovilci« Cu tudi Fe in Mn oksidi, sulfidi in karbonati, medtem ko so na primer glineni minerali nekoliko manj pomembni (Bradl, 2005). V anoksičnih sedimentih je Cu lahko vključen tudi v pirit oziroma tvori svoje sulfide (Botsou in sod., 2012; Botsou in sod., 2015). % Cu, ki se izluži v najmobilnejših frakcijah (F1 in F2), z globino recentnega morskega sedimenta postopoma upada. Podobno kot pri As, bi lahko bilo tovrstno zmanjšanje povezano z recentno, antropogeno obogatitvijo sedimenta s Cu. Cu ima v vodotopni frakciji (F1) visoko pozitivno korelacijo z As ($r = 0,77$) (priloga F), kar kaže na njun skupen izvor. Delež Cu, izlužen v oksidativni frakciji, z globino recentnega morskega sedimenta nekoliko upade, delež Cu, vezan v preostanku, pa z globino postopoma naraste (slika 27). Razlog za to je lahko zmanjšanje vsebnosti organske snovi z globino recentnega morskega sedimenta (poglavje 5.1.3), ki je ena izmed pomembnejših nosilcev PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Cu v preostanku je najverjetneje vezan v obliki Fe-, Mn- ali Mg-

alumosilikatov (na primer klorit), saj lahko nadomešča Fe, Mn in Mg v kristalnih rešetkah posameznih silikatov (Kiratli in Ergin, 1996).

Čeprav je mangan (Mn) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina zaznan v vseh petih frakcijah uporabljene metode zaporednega izluževanja, je največji delež Mn povezan s preostankom (76–89 %) (slika 28). Med nerezidualnimi frakcijami prevladuje izmenljiva frakcija (F2), v kateri se izluži med 3 % in 13 % Mn (slika 28). Frakcije si, glede na delež izluženega Mn, sledijo: preostanek > F2 > F3 > F5 > F4 > F1. Rezultati se ujemajo s posameznimi drugimi raziskavami, ki so velik delež Mn v sedimentih določili v izmenljivi frakciji (Kiratli in Ergin, 1996; Billon in sod., 2002; Yuan in sod., 2004; Caplat in sod., 2005; Øygard in sod., 2008; Gao in sod., 2010; Purushothaman in sod., 2012; Botsou in sod., 2015). Prisotnost organske snovi v anoksičnih pogojih okrepi raztapljanje Mn; sproščen Mn se lahko zatem adsorbira na površine glinenih ali karbonatnih mineralov (Purushothaman in sod., 2012). Predvsem površine glinenih mineralov zelo močno privlačijo Mn (Bradl, 2005), katerih vsebnost z globino recentnega morskega sedimenta narašča. To bi lahko bil vzrok za zmanjšanje mobilnega deleža Mn z globino recentnega morskega sedimenta. Poleg tega prisotnost Mn^{2+} in $(CO_3)^{2-}$ omogoča nastanek Mn karbonatnih mineralov (Kiratli in Ergin, 1996; Purushothaman in sod., 2012). Mn^{2+} lahko nadomešča Mg^{2+} in Ca^{2+} v karbonatnih mineralih, poleg tega pa je verjetna tudi adsorpcija Mn na površino karbonatnih mineralov (Gao in sod., 2010). Delež Mn v preostanku je najverjetneje povezan z manganovimi minerali, kot je na primer klorit.

Molibden (Mo): največ Mo se izluži v prvi, to je najbolj mobilni, vodotopni frakciji (F1) (32–70 %) (slika 29). Frakcije si glede na delež izluženega Mo sledijo: F1 > preostanek > F3 > F5 > F2 > F4. Mo je med vsemi raziskovanimi PTE v recentnem morskem sedimentu najbolj mobilni oziroma biodostopen. V vodotopni frakciji (F1) ima negativno korelacijo z vsemi obravnavanimi PTE (priloga F). Eden izmed možnih mehanizmov odstranitve Mo iz morske vode je njegovo obarjanje s FeS. Ker pa lahko FeS vsebuje do več 100 mg/kg Mo, FeS₂ pa le nekaj mg/kg, se med prehodom FeS v FeS₂ Mo najverjetneje sprost v sediment, iz katerega se lahko nadalje adsorbira na različne trdne komponente sedimenta (Korolev, 1968, cit. po Calvert, 1976). Mo v nasprotju z večino PTE postane zelo mobilni v nevtralnih do alkalnih pogojih (Reimann in Caritat, 1998; Yu in sod., 2011). Njegova adsorpcija na trdne komponente se namreč povečuje s padanjem pH in obratno (Bradl, 2005). Najverjetneje je visoka mobilnost Mo v recentnem morskem sedimentu povezana s pH le-tega. Visok delež mobilnega Mo (do 60 %) je bil opazen tudi v sedimentih reke Nver na Kitajskem (Yu in sod., 2011) kot posledica alkalnih pogojev (pH > 7,38) v sedimentu (Yu in sod., 2011).

Nikelj (Ni): največji delež Ni je povezan s preostankom (61–87 %) in oksidativno frakcijo (F3) (8–17 %) (slika 30), kar se ujema z rezultati nekaterih drugih študij (Kiratli in Ergin, 1996; Purushothaman in sod., 2012). Vrstni red frakcij si sledi: preostanek > F3 > F2 > F5 > F1 > F4. Ni ima zelo podobno porazdelitev kot Co; v oksidativni frakciji je najverjetneje povezan s sulfidi in/ali z

organsko snovjo, saj lahko tvori močne komplekse tudi z organskimi ligandi (Purushothaman in sod., 2012). V anoksičnih okoljih se Ni lahko pojavlja v obliki Ni sulfidov (NiS), ali pa se soobara s Fe sulfidi (Kiratli in Ergin, 1996). Delež Ni, ki je vezan v oksidativni frakciji, podobno kot pri Co, z globino recentnega morskega sedimenta nekoliko naraste.

Svinec (Pb): največ Pb je prisotnega v preostanku (48–69 %), medtem ko so med nerezidualnimi frakcijami najpomembnejše frakcije F5 (1,9–7 mg/kg), F2 (1,6–5,5 mg/kg) in F3 (1,9–4,9 mg/kg) (slika 31). Frakcije si glede na % izluženega Pb sledijo: preostanek > F5 > F2 = F3 > F4 > F1. Rezultati sovpadajo z ugotovitvami nekaterih drugih raziskav (Morillo in sod., 2004; Li in sod., 2007), ki dodajajo, da so Fe in Mn hidroksidi pomembni »lovilci« Pb (Morillo in sod., 2004; Wang in sod., 2010). Pb je v oksidativni frakciji (F3) povezan z organsko snovjo in/ali sulfidi (Kiratli in Ergin, 1996). PTE, kot so Cu, Zn in Pb, so halkofilni elementi, v anoksičnih pogojih najpogosteje povezani s karbonati, sulfidi in organsko snovjo (Purushothaman in sod., 2012).

Cink (Zn): poleg preostanka, v katerem je vezanega med 54 % in 71 % Zn, je za Zn zelo pomembna oksidativna frakcija (F3) (17–24 %) (slika 32). Frakcije si glede na % vezanega Zn sledijo: preostanek > F3 > F5 > F2 > F4 = F1. Zn je mikronutrient in podobno kot Cu halkofilen; v anoksičnih pogojih je zelo pogosto povezan z organsko snovjo in žveplom (Kiratli in Ergin, 1996). V izmenljivi frakciji (F2) se izluži med 2 % in 12 % Zn. Po globini recentnega morskega sedimenta se delež Zn, izluženega v izmenljivi frakciji (F2), nekoliko zmanjša. V preostanku je Zn najverjetneje vezan v kristalni strukturi glinenih mineralov in sljud.

Čeprav so med individualnimi vzorci recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina vidne nekatere razlike v porazdelitvi PTE, v splošnem mobilnost PTE pada v naslednjem zaporedju: Mo > Cd = Mn > Co > Ni > Pb > Zn > Cu > As. Z izjemo Mo in Cd PTE v recentnem morskem sedimentu niso mobilni, saj se le majhen delež PTE izluži v prvih dveh, najmobilnejših frakcijah (F1 in F2) (Komar in sod., 2015a). Glede na izračunan kriterij RAC, večina PTE (razen Cd in Mo) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina predstavlja nizko do srednjo nevarnost za obravnavano vodno okolje (preglednica 15).

Kot podajajo rezultati metode zaporednega izluževanja, so PTE v recentnih morskih sedimentih iz zaliva Makirina vezani na različne frakcije. Največji delež večine obravnavanih PTE (razen Cd in Mo) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je vezan v preostanku, kar se ujema z ugotovitvijo, da je delež PTE v preostanku navadno višji kot v preostalih frakcijah (Tessier in sod., 1979).

Med obravnavanimi nerezidualnimi frakcijami je za PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina najpomembnejša oksidativna frakcija (F3). PTE v tej frakciji so, glede na izbrano 5-stopenjsko metodo zaporednega izluževanja, povezani z organsko snovjo in/ali sulfidi; posledično

lahko ostanejo v sedimentu daljše obdobje. Biodostopnost PTE je v anaerobnih okoljih nižja kot v aerobnih, saj višanje redoks potenciala vodi do oksidacije sulfidov in razpada organske snovi, kar pospeši »osvoboditev« PTE (Zhang in sod., 2014).

Glede na predstavljene rezultate ne moremo natančno definirati, ali je v oksidativni frakciji (F3) za vezavo PTE pomembnejša organska snov ali so to sulfidi, saj v anaerobnih okoljih na dostopnost in porazdelitev PTE vplivajo tudi slednji, v primeru recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina pirit. Delež organske snovi v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina z globino postopoma upada (poglavje 5.1.3). Podobno z globino sedimenta upada % posameznih PTE, ki se izluži v oksidativni frakciji (F3). Primer takšnih PTE sta As in Cu, ki imata v oksidativni frakciji statistično značilno pozitivno korelacijo ($r = 0,26$) (priloga F). Vsebnost pirita z globino recentnega morskega sedimenta postopoma narašča (poglavje 5.1.4). Z globino narašča tudi % nekaterih PTE, vezanih v oksidativni frakciji, to sta na primer Co in Ni, z zelo močno pozitivno korelacijo v frakciji F3 ($r = 0,94$) (priloga F).

PTE, ki so v anoksičnih sedimentih, med procesom sulfidizacije sproščeni iz sedimentnih komponent (organska snov), se lahko adsorbirajo na ali soobarjajo z železovimi sulfidi; predvsem PTE, kot so Cu, Pb, Zn, Cd, Ni in Cr, reagirajo s sulfidi in tvorijo netopne kovinske sulfide (Yin in sod., 2008; du Laing in sod., 2009). Podobni rezultati so bili pridobljeni pri raziskavah anoksičnih sedimentov Črnega morja (Kiratli in Ergin, 1996), kjer je bilo ugotovljeno, da so eni izmed glavnih nosilcev PTE organske komponente in sulfidi.

Poleg oksidativne frakcije je za nekatere PTE pomembna še izmenljiva frakcija (F2), v kateri se izluži največ Cd in Mn, ter nekoliko manj Co, Ni, Pb in Zn. Pri interpretaciji te frakcije moramo biti sicer nekoliko previdnejši, saj je lahko, glede na rezultate nekaterih raziskav (Kersten in Förstner, 1986; Øygard in sod., 2008), zaradi oksidacije vzorcev med njihovim vzorčenjem, pripravo in analizami, delež PTE v biodostopnih frakcijah višji v primerjavi z dejanskim stanjem. PTE, ki so v sedimentu primarno vezani na oksidativno frakcijo, lahko med pripravo sedimenta zaradi oksidacije preidejo v lažje dostopne oblike in se posledično izlužijo v izmenljivi frakciji (Kersten in Förstner, 1986; Øygard in sod., 2008). Oksidacija vzorcev med pripravo teh sicer ne vpliva na razmerje preostanek/nerezidualni PTE, ampak povzroči le prerazporeditev PTE v nerezidualnih frakcijah, to so mobilne oziroma potencialno biodostopne frakcije (Filgueiras in sod., 2002; Joksič in sod., 2004). Ker pa je recentni morski sediment iz zaliva Makirina, zaradi uporabe v obliki zdravilnega blata ali peloida, pogosto izpostavljen oksidacijskim pogojem, so lahko pridobljeni rezultati boljši kazalniki obnašanja PTE in njihove mobilnosti v sedimentu. Izmenljiva frakcija (F2) vsebuje slabo adsorbirane elemente, ki so na površino delcev vezani z relativno šibko elektrostatično interakcijo, elemente, ki se lahko sprostijo s procesi ionske izmenjave, ter elemente, ki se lahko soobarjajo s karbonati (Filgueiras in sod., 2002; Dean, 2007). Ker je pH morja bazičen ($\text{pH} \approx 8,2$), ima večina delcev (suspendirana

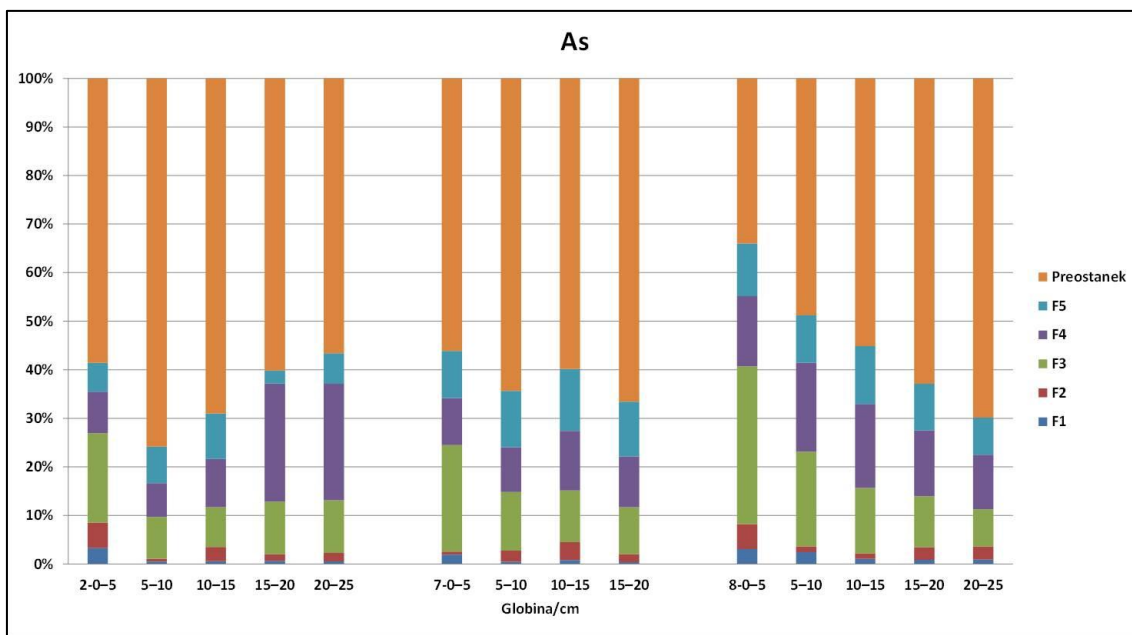
organska snov, glineni minerali, kovinski oksihidroksidi) celoten negativen naboj, ki elektrostatično privlači pozitivno nabite PTE (Libes, 1992). Adsorpcija PTE je lahko specifična ali nespecifična. Pri nespecifični adsorpciji so sile, s katerimi se PTE vežejo, elektrostatične; merilo za vezavo PTE na površino komponent je kationska izmenjevalna kapaciteta (*CEC*), ki je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina zelo velika, in sicer znaša 63,82 cmol(+)/kg (poglavje 5.1.2) (Komar in sod., 2014a; Komar in sod., 2015b).

Za določitev PTE, ki se izlužijo v vodotopni frakciji, je bila v uporabljeni 5-stopenjski metodi zaporednega izluževanja kot izluževalno sredstvo uporabljena destilirana voda (preglednica 2). Zelo verjetno je, da delež mobilnih PTE (predvsem Mo) v naravnem okolju s slano vodo, ki ima višjo ionsko moč, nekoliko odstopa od dobljenih rezultatov.

Preglednica 15: Vrednosti kriterija RAC ($F1+F2$), izračunanega na osnovi rezultatov metode zaporednega izluževanja

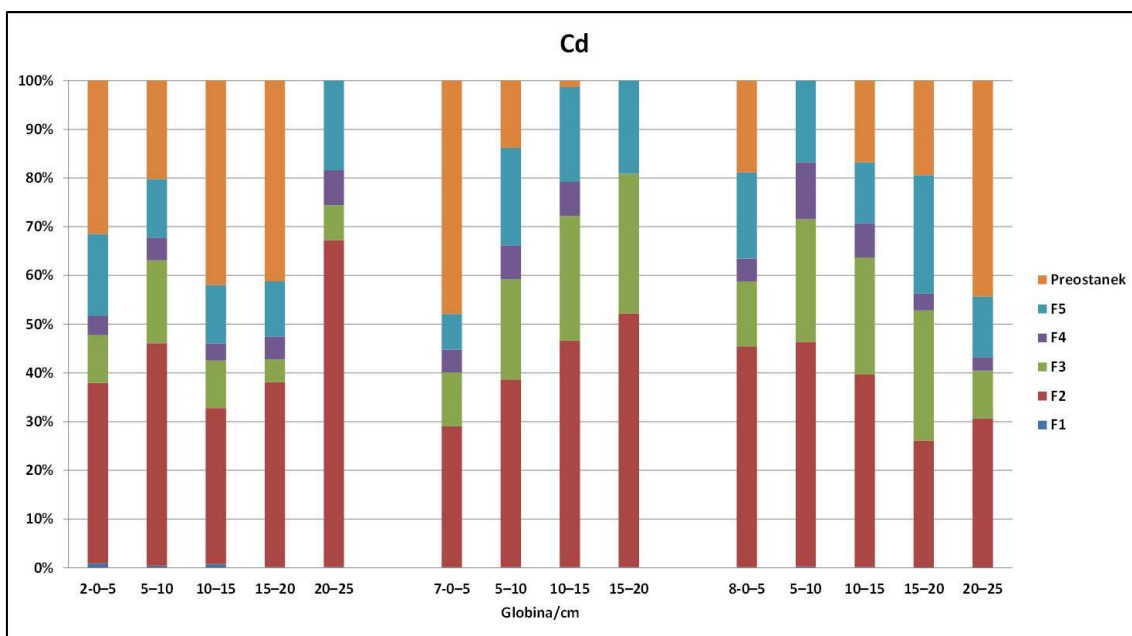
Table 15: Risk Assessment Code (RAC) values ($F1+F2$), based on sequential extraction method results

	As [%]	Cd [%]	Co [%]	Cu [%]	Mn [%]	Mo [%]	Ni [%]	Pb [%]	Zn [%]
2-0-5	9	37	9	3	11	49	11	22	11
2-5-10	1	46	8	1	5	39	5	17	5
2-10-15	4	32	7	1	7	42	8	17	5
2-15-20	2	38	9	1	7	71	19	17	4
2-20-25	2	65	8	1	8	73	17	14	4
7-0-5	3	29	6	2	12	45	3	7	10
7-5-10	3	38	6	1	8	51	3	8	3
7-10-15	5	46	4	1	6	52	3	5	3
7-15-20	2	54	4	1	4	44	2	5	2
8-0-5	8	45	7	2	14	52	4	10	12
8-5-10	4	55	6	1	8	47	5	10	6
8-10-15	2	39	5	1	5	43	3	7	3
8-15-20	3	26	5	1	4	39	3	6	3
8-20-25	4	31	6	1	3	33	3	7	4



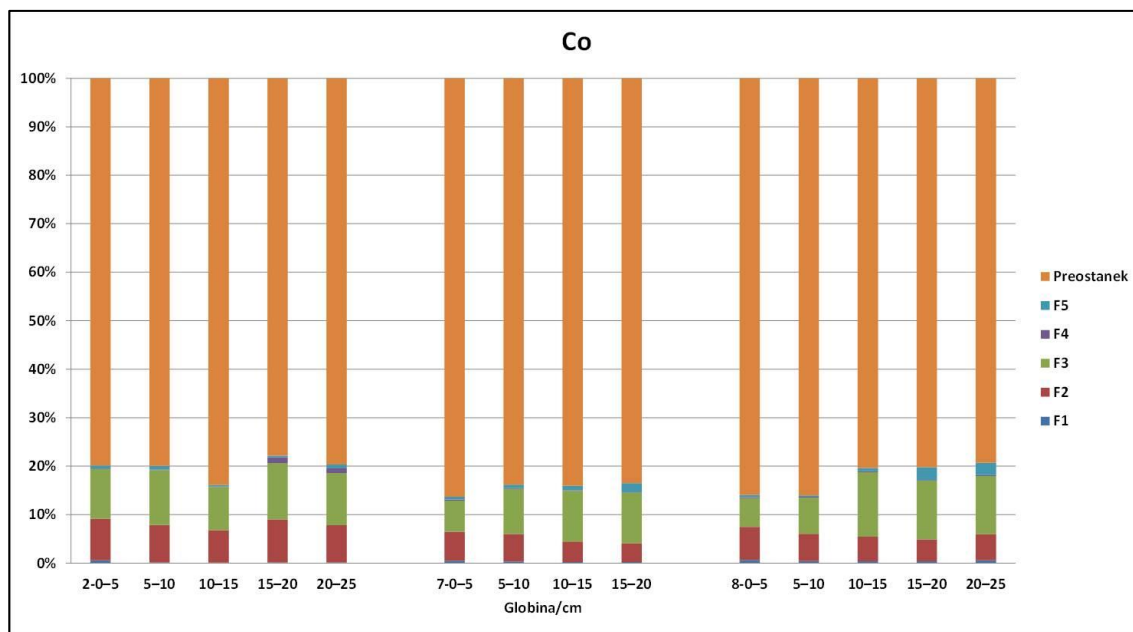
Slika 24: Rezultati metode zaporednega izluževanja za arzen (As). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 24: Sequential extraction method results for Arsenic (As). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



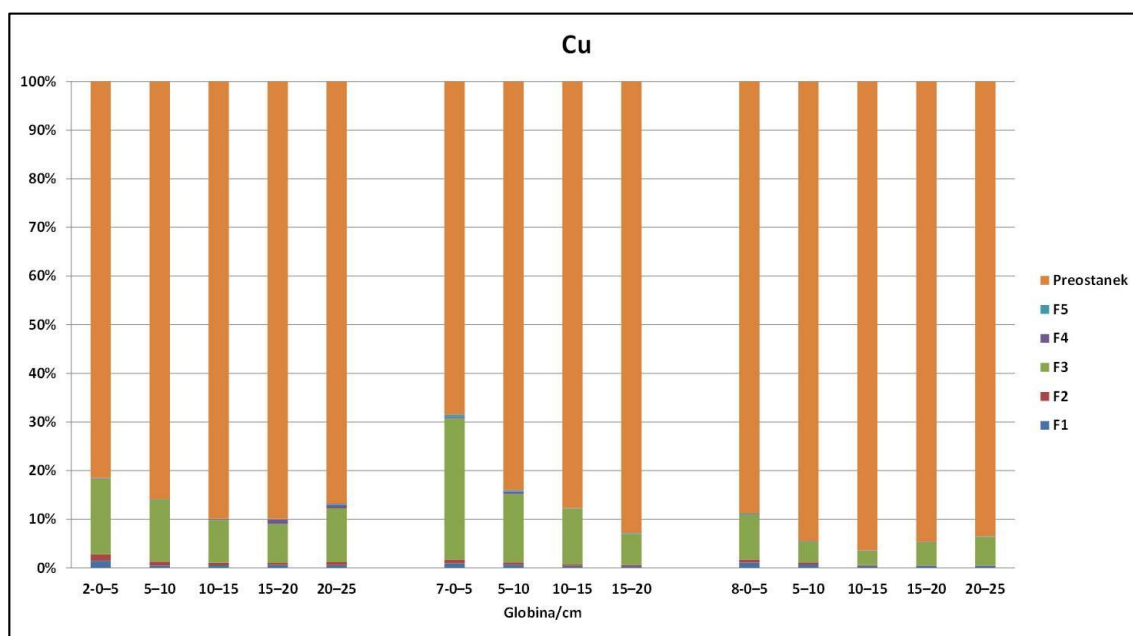
Slika 25: Rezultati metode zaporednega izluževanja za kadmij (Cd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 25: Sequential extraction method results for Cadmium (Cd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



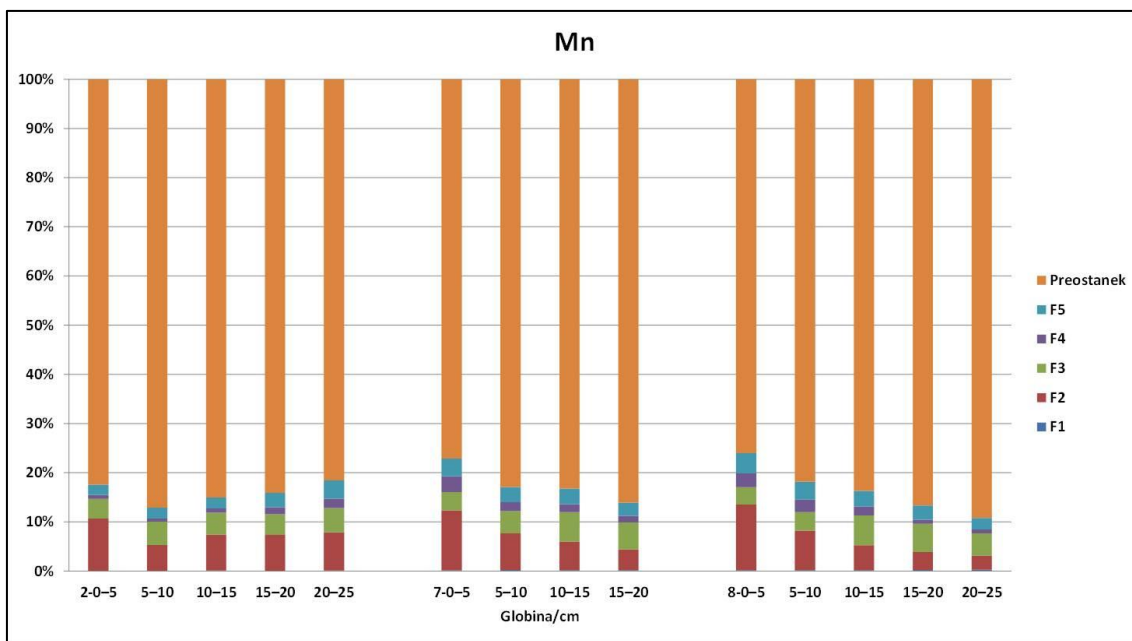
Slika 26: Rezultati metode zaporednega izluževanja za kobalt (Co). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 26: Sequential extraction method results for Cobalt (Co). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



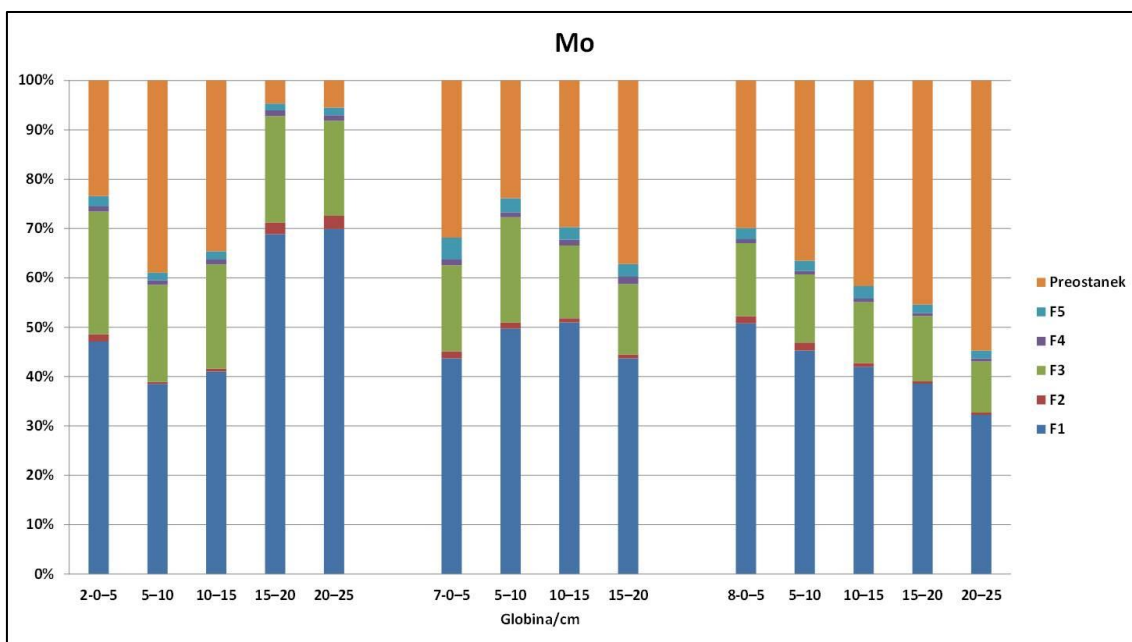
Slika 27: Rezultati metode zaporednega izluževanja za baker (Cu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 27: Sequential extraction method results for Copper (Cu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



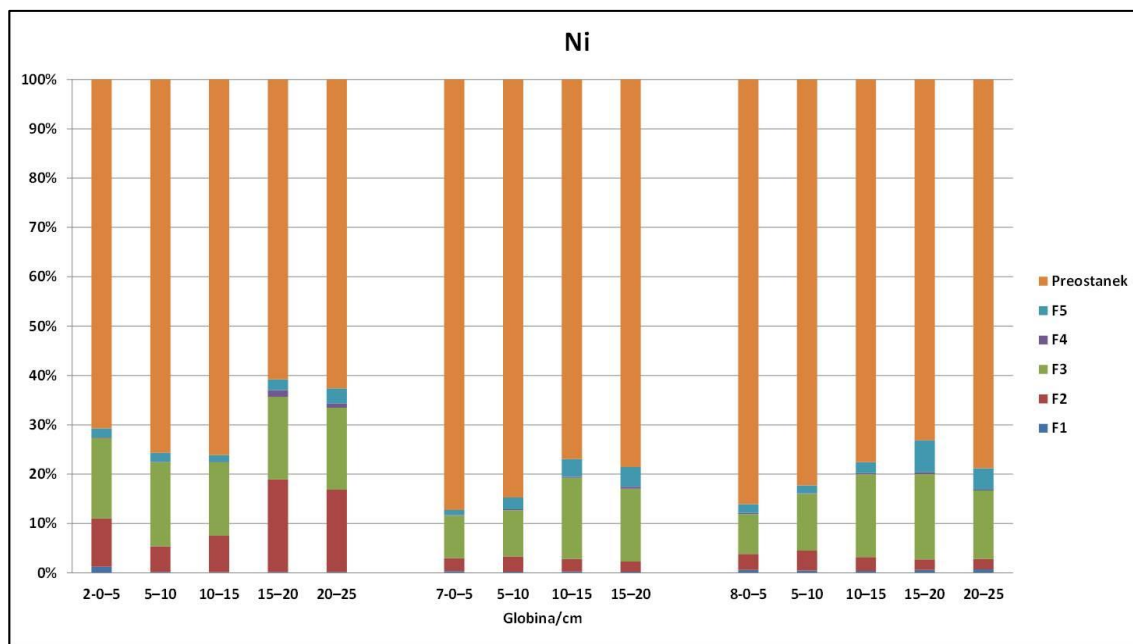
Slika 28: Rezultati metode zaporednega izluževanja za mangan (Mn). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 28: Sequential extraction method results for Manganese (Mn). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



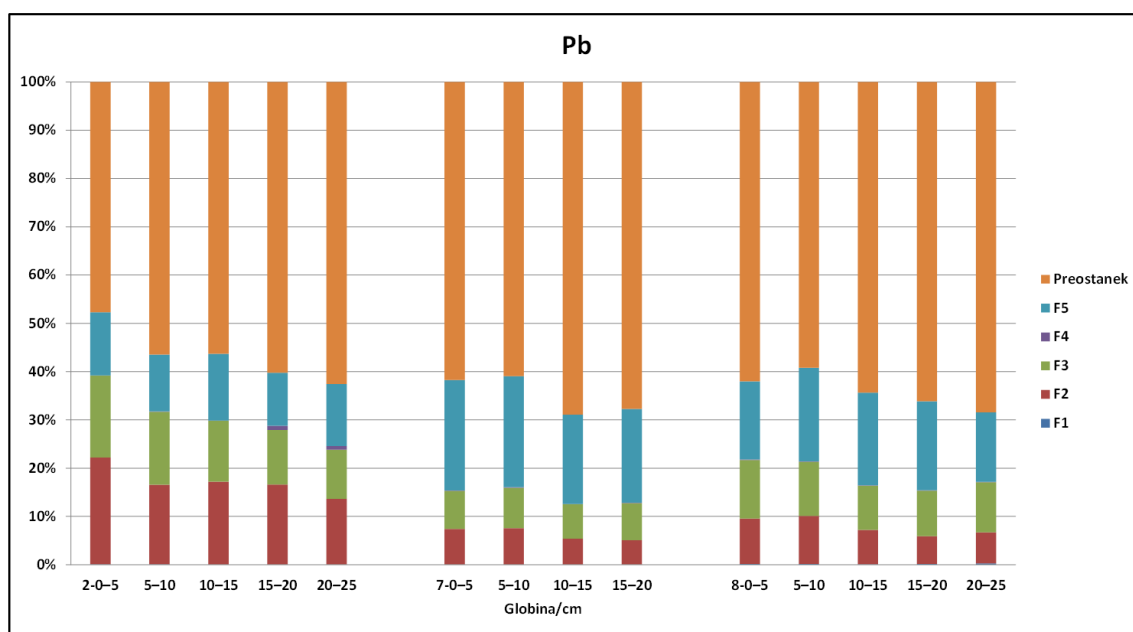
Slika 29: Rezultati metode zaporednega izluževanja za molibden (Mo). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 29: Sequential extraction method results for Molybdenum (Mo). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



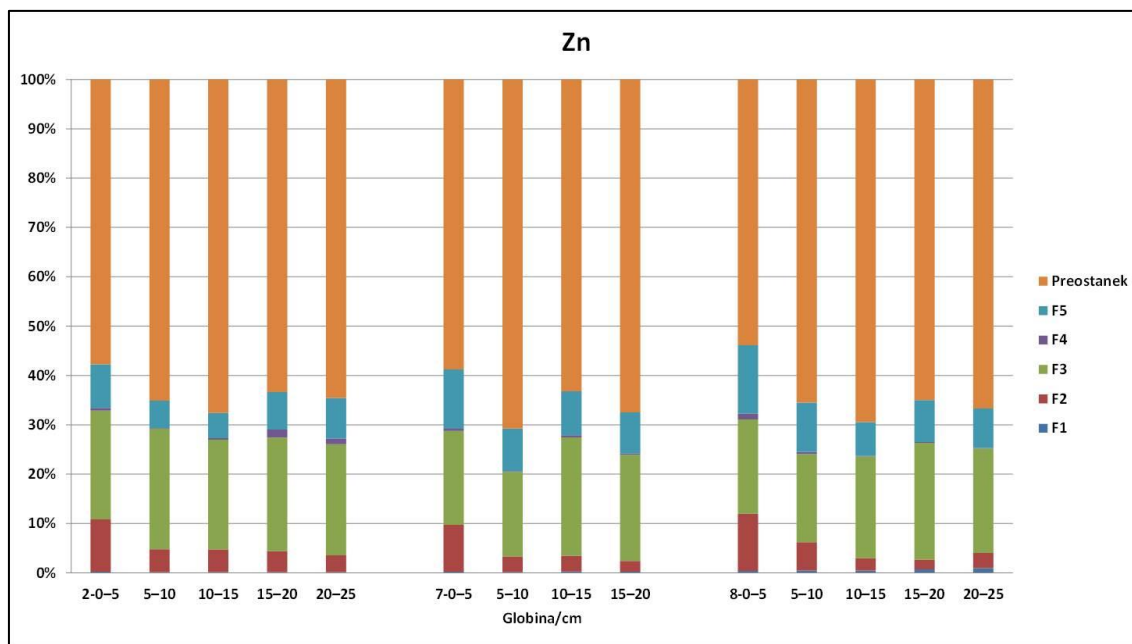
Slika 30: Rezultati metode zaporednega izluževanja za nikelj (Ni). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 30: Sequential extraction method results for Nickel (Ni). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



Slika 31: Rezultati metode zaporednega izluževanja za svinec (Pb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfnе Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfnе Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 31: Sequential extraction method results for Lead (Pb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



Slika 32: Rezultati metode zaporednega izluževanja za cink (Zn). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 32: Sequential extraction method results for Zinc (Zn). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.

5.1.6.2 Mobilnost elementov redkih zemelj (REE)

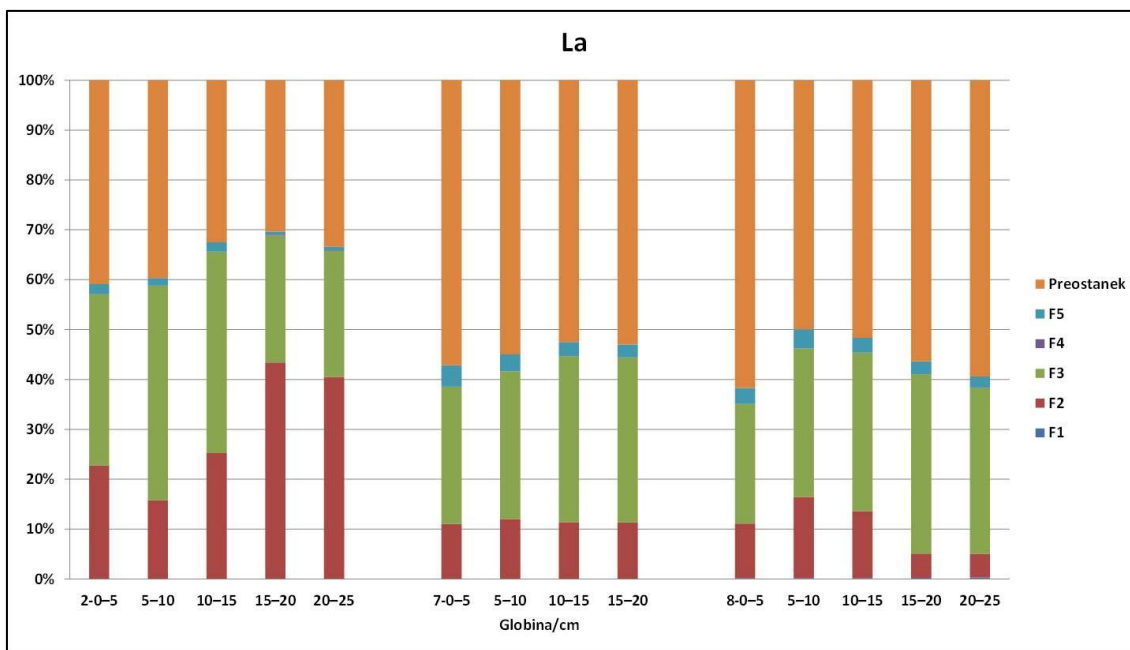
Porazdelitev REE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je prikazana na slikah od 33 do 46 ter v prilogi G. Vsi obravnavani REE imajo v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina zelo podobno vezavo (Komar in sod., 2014b). REE so večinoma vezani v preostanku ($> 50 \%$), kateremu sledita oksidativna (F3) in izmenljiva (F2) frakcija. Frakcije si glede na % izluženih REE sledijo: preostanek $> F3 > F2 > F5 > F1 \approx F4$.

Najpomembnejša nerezidualna frakcija za REE je oksidativna frakcija (F3) (Komar in sod., 2014b). REE so v omenjeni frakciji lahko povezani z organsko snovjo in/ali sulfidi. Rezultati se ujemajo z nekaterimi drugimi raziskavami (Tyler, 2004; Morgan in sod., 2012), ki ugotavljajo, da REE težijo k adsorpciji na organsko snov, ki posledično vpliva na njihovo porazdelitev v sedimentih. REE pri nevtralnem pH tvorijo močne komplekse s huminskimi snovmi (Pourret in sod., 2007; Morgan in sod., 2012). V anoksičnih sedimentih je možno tudi soobarjanje REE s kovinskimi sulfidi (Chaillou in sod., 2006); to podpira tudi zelo visoka pozitivna korelacija med REE in celotnim žveplom (TS) ($0,97 < r < 1$) (priloga D).

Izmenljivo frakcijo (F2), drugo najpomembnejšo nerezidualno frakcijo za REE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina (Komar in sod., 2014b), predstavljajo REE, ki so elektrostatično adsorbirani na površine glinenih mineralov (Och in sod., 2014). Adsorpcija REE na glinene minerale je odvisna od narave glinenega minerala, pH in ionske moči (Coppin in sod., 2002; Laveuf in Cornu, 2009; Och in sod., 2014). REE se v nevtralnih pogojih hitro adsorbirajo na površine glinenih mineralov, vendar se v primeru padca pH s površine sprostijo in postanejo mobilni (Fleet, 1984; Morgan in sod., 2012).

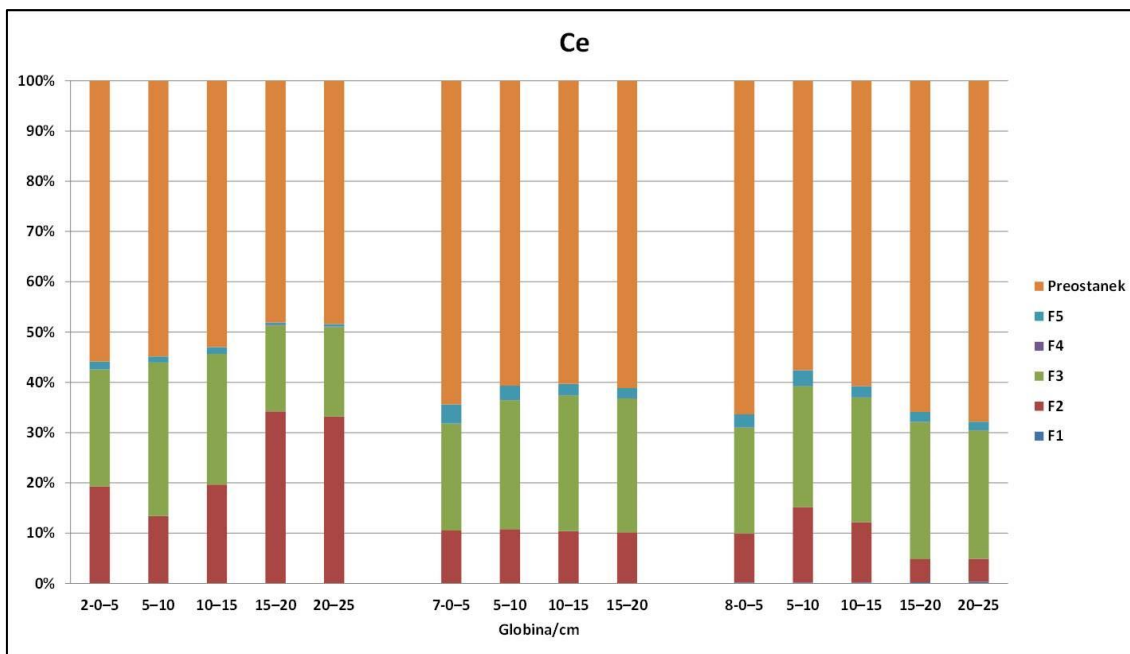
Delež REE, ki se izluži v izmenljivi frakciji (F2) metode zaporednega izluževanja, v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina z globino recentnega morskega sedimenta nekoliko naraste (slike 33 do 46). Z globino recentnega morskega sedimenta se znižata njegov pH in Eh (poglavje 5.1.2). Mobilnost REE je odvisna od pH sedimenta in narašča s padanjem le-tega; mobilnost REE izrazito naraste v pH območju $< 3,5$ (Cao in sod., 2001), prav tako pa na mobilnost posameznih REE vpliva tudi Eh ; nižji kot bo, mobilnejše bodo REE (Cao in sod., 2001).

Povprečne vrednosti kriterija RAC se gibljejo med 5 % in 17 %, kar pomeni, da REE predstavljajo nizko do srednjo nevarnost za vodno okolje zaliva Makirina. Izračunan kriterij RAC je manjši za HREE ($\leq 10 \%$), kot so Dy, Er, Ho, Yb, Lu in Tm, iz česar lahko sklepamo, da so le-ti nekoliko manj mobilni. HREE imajo manjši ionski radij in se posledično lažje vključujejo v kristalne rešetke kamninotvornih mineralov (Potter in sod., 2005).



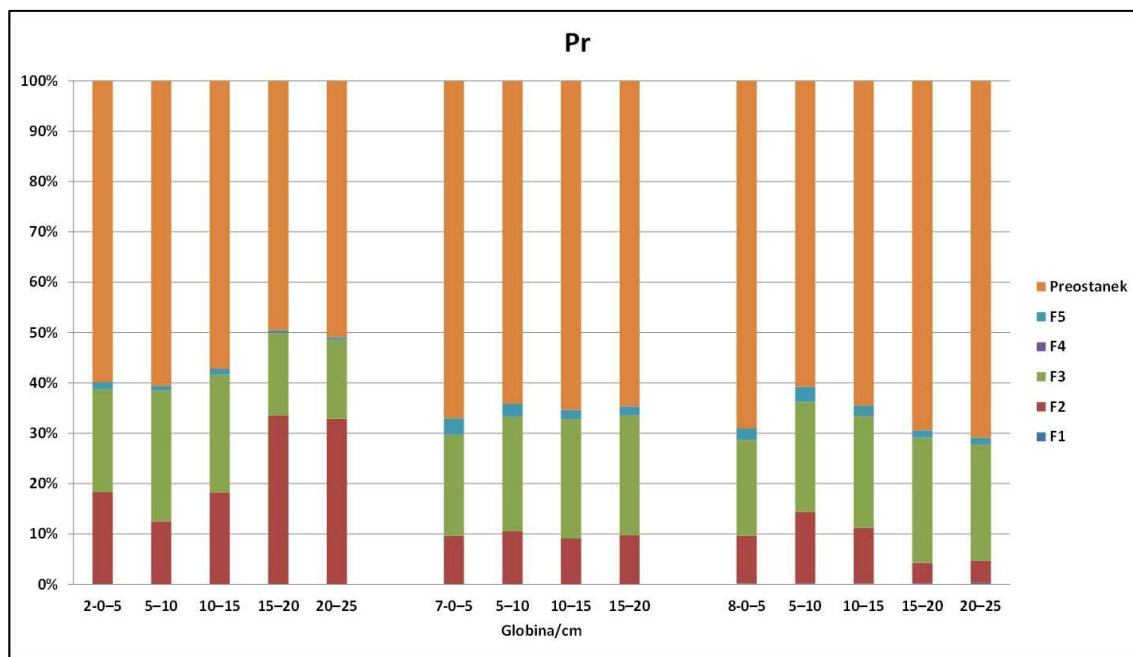
Slika 33: Rezultati metode zaporednega izluževanja za lantan (La). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 33: Sequential extraction method results for Lanthanum (La). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



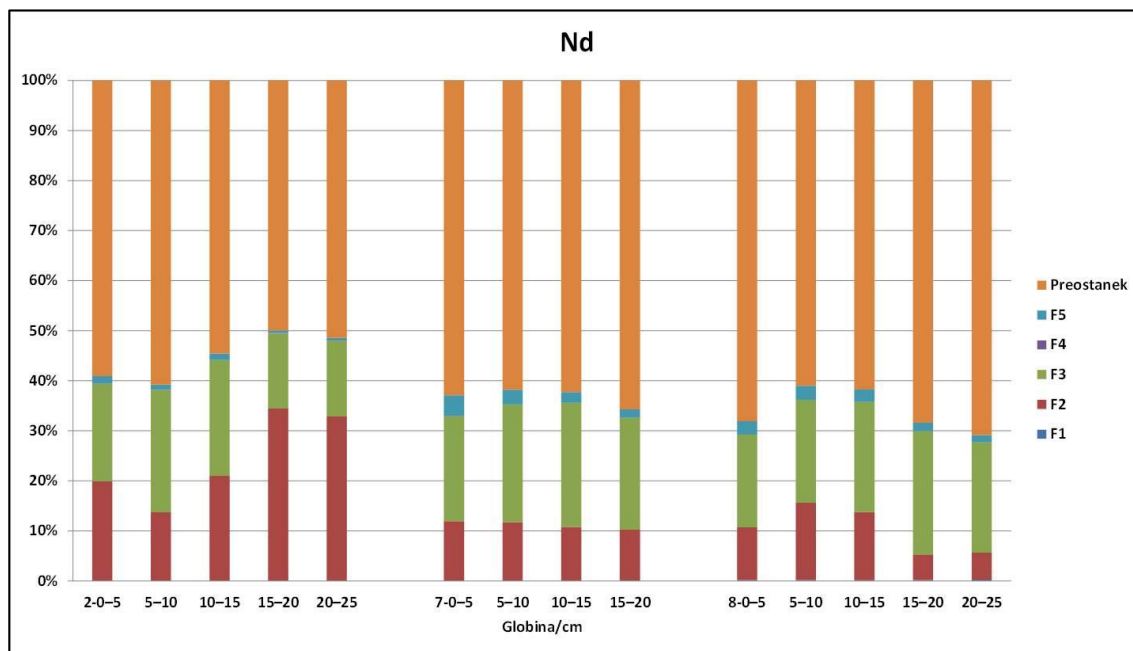
Slika 34: Rezultati metode zaporednega izluževanja za cerij (Ce). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 34: Sequential extraction method results for Cerium (Ce). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



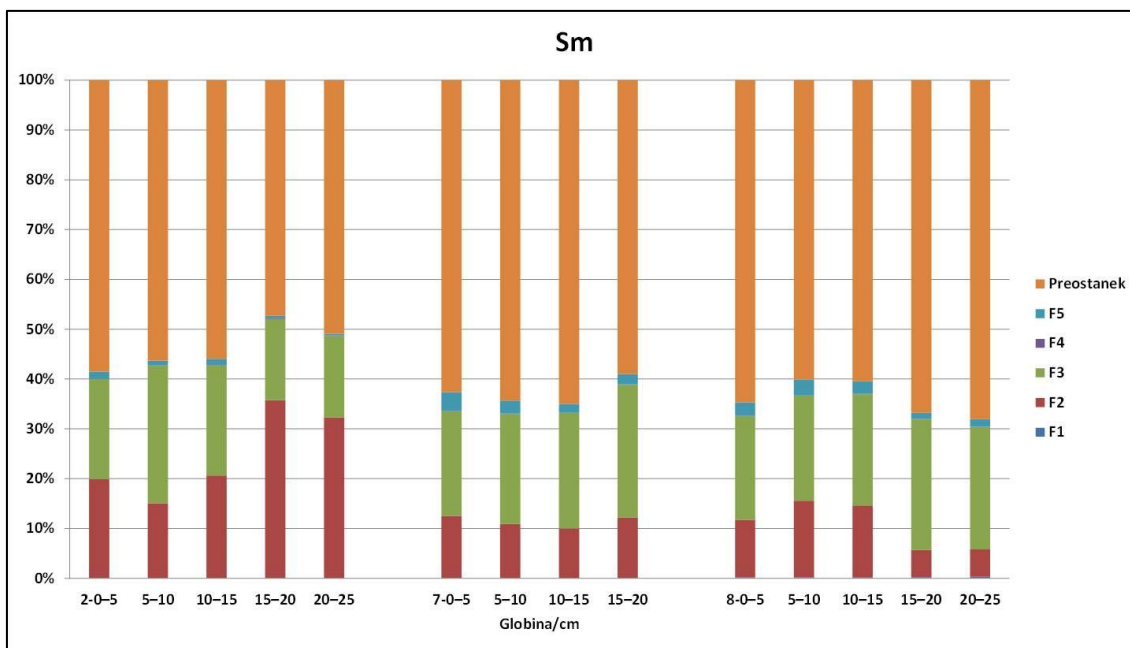
Slika 35: Rezultati metode zaporednega izluževanja za prazeodim (Pr). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 35: Sequential extraction method results for Praseodymium (Pr). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



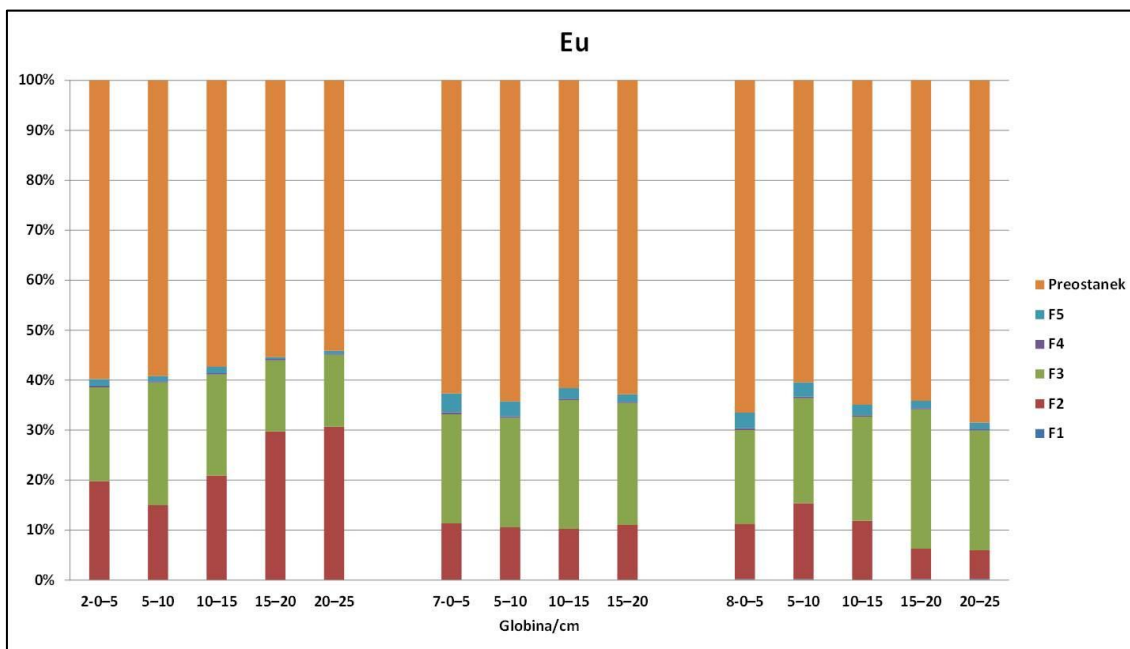
Slika 36: Rezultati metode zaporednega izluževanja za neodim (Nd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 36: Sequential extraction method results for Neodymium (Nd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



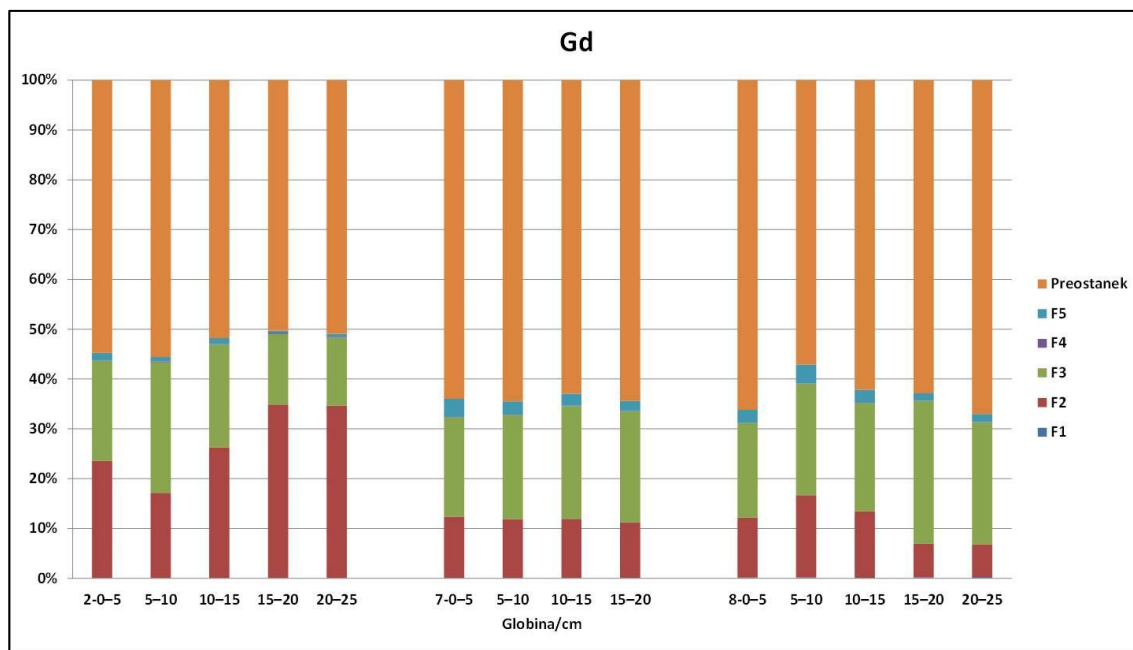
Slika 37: Rezultati metode zaporednega izluževanja za samarij (Sm). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 37: Sequential extraction method results for Samarium (Sm). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



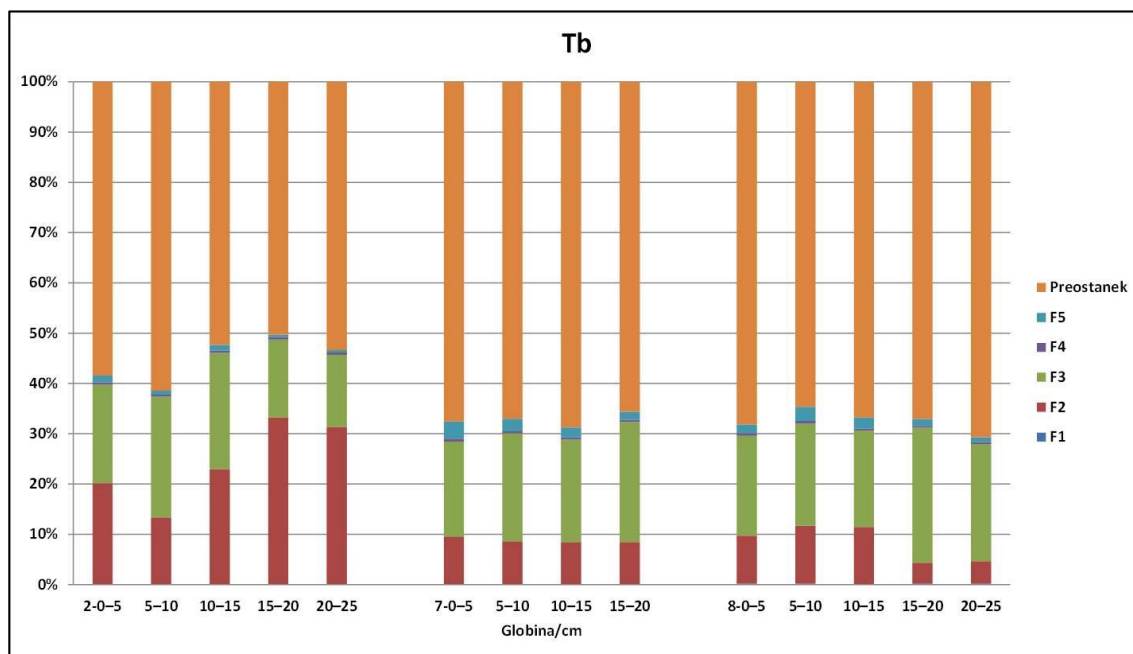
Slika 38: Rezultati metode zaporednega izluževanja za evropij (Eu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 38: Sequential extraction method results for Europium (Eu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



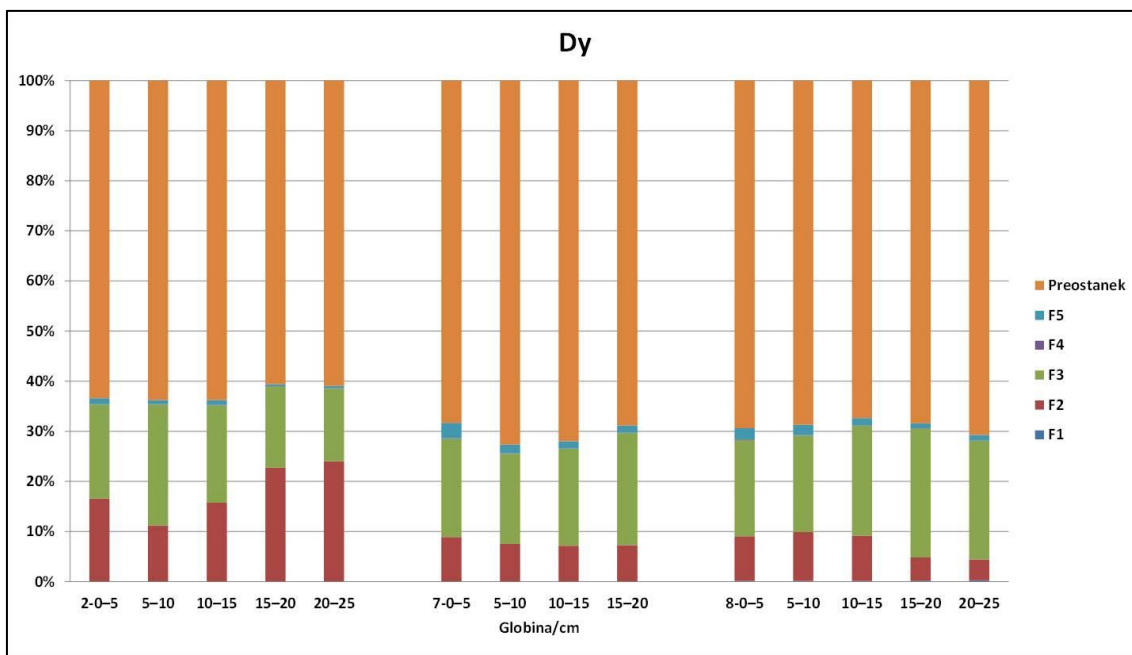
Slika 39: Rezultati metode zaporednega izluževanja za gadolinij (Gd). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 39: Sequential extraction method results for Gadolinium (Gd). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



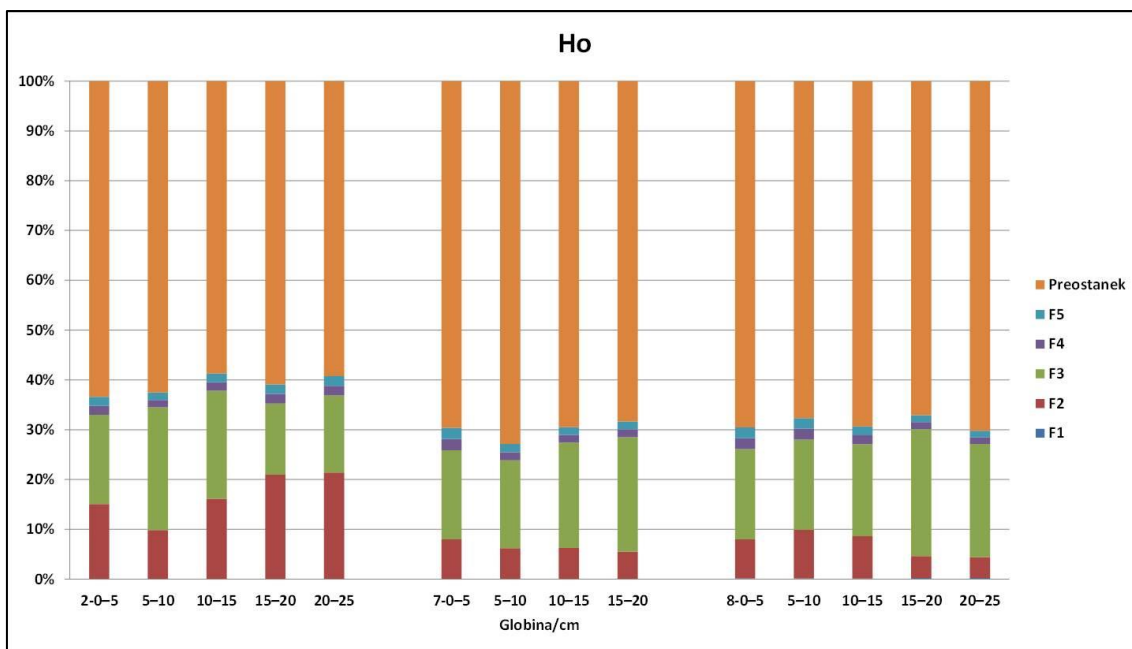
Slika 40: Rezultati metode zaporednega izluževanja za terbij (Tb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 40: Sequential extraction method results for Terbium (Tb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



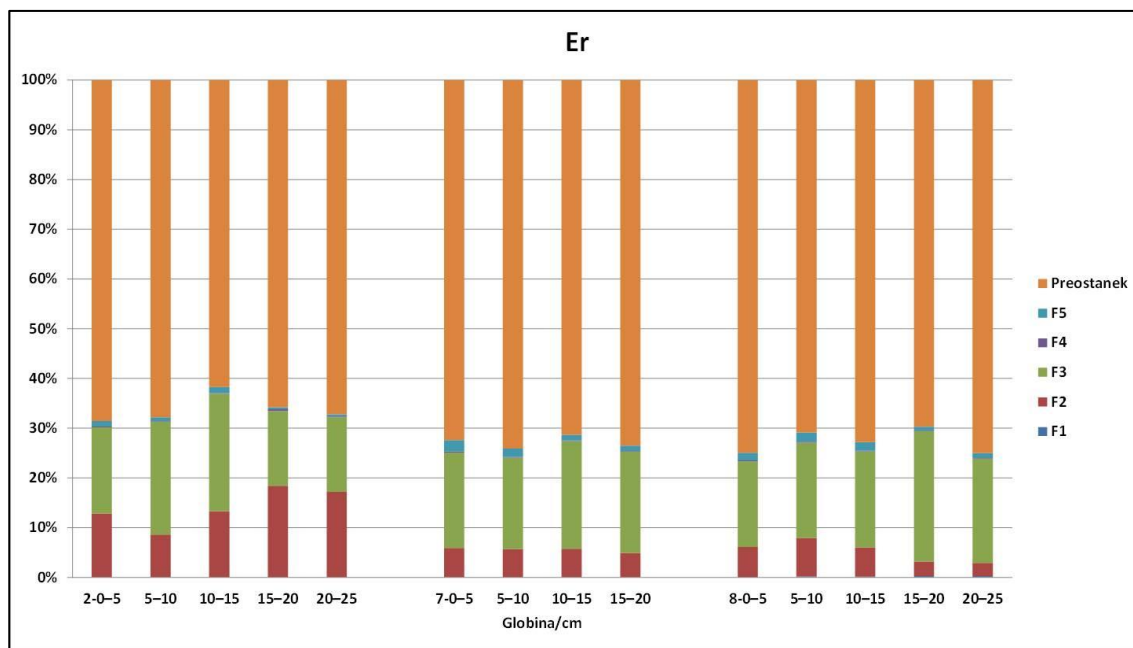
Slika 41: Rezultati metode zaporednega izluževanja za disprozij (Dy). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 41: Sequential extraction method results for Dysprosium (Dy). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



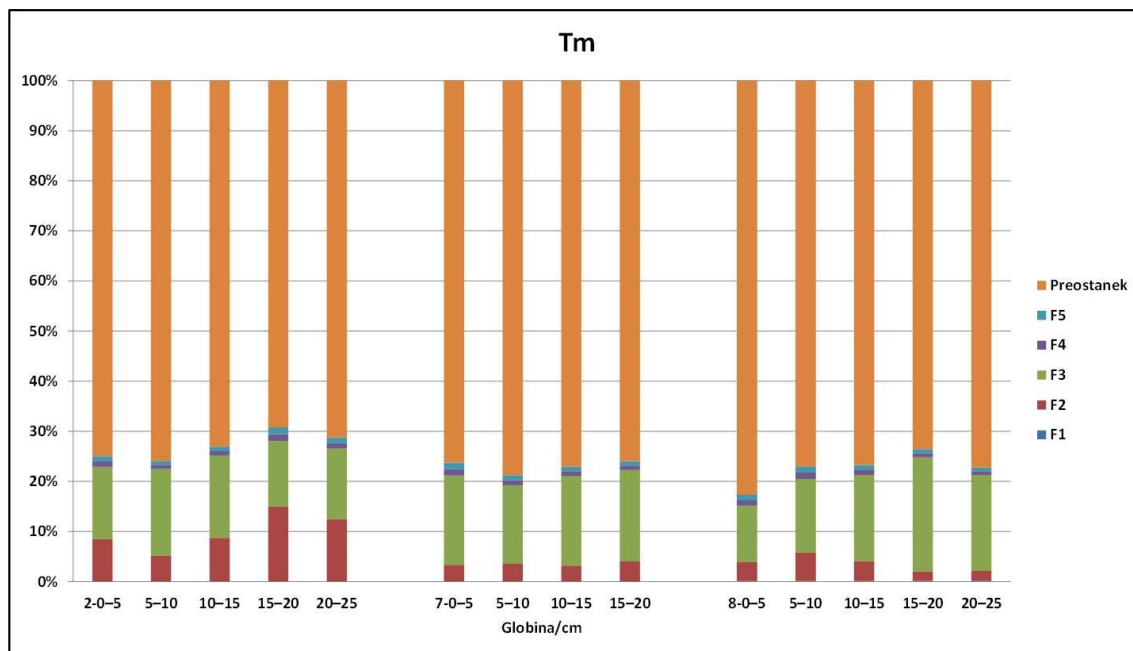
Slika 42: Rezultati metode zaporednega izluževanja za holmij (Ho). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 42: Sequential extraction method results for Holmium (Ho). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



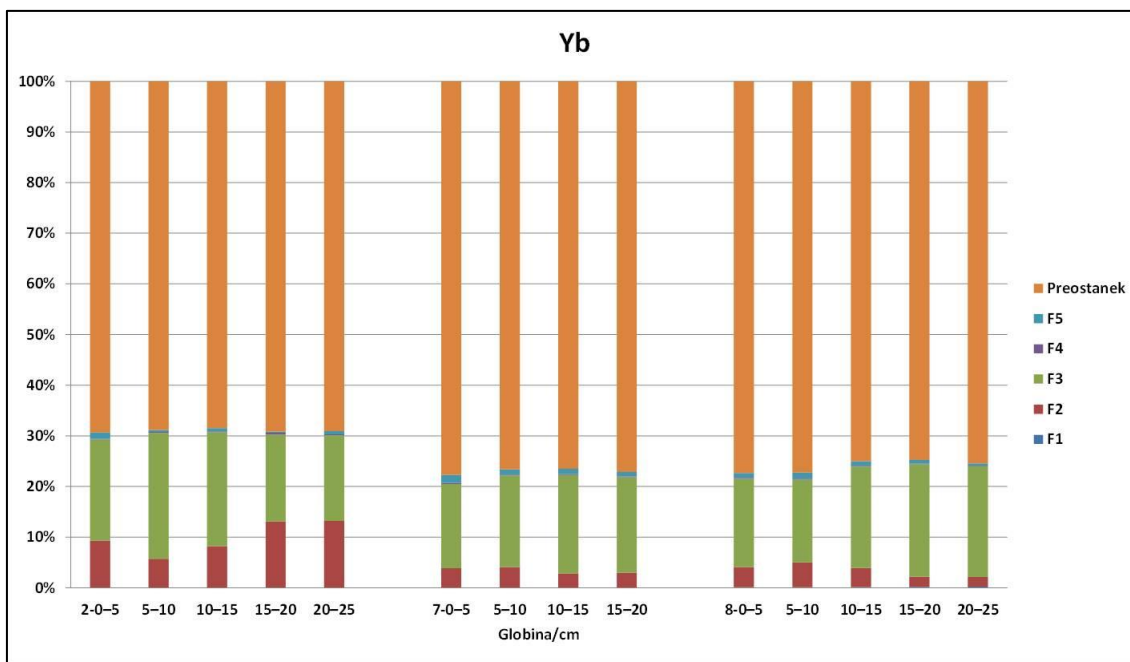
Slika 43: Rezultati metode zaporednega izluževanja za erbij (Er). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 43: Sequential extraction method results for Erbium (Er). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



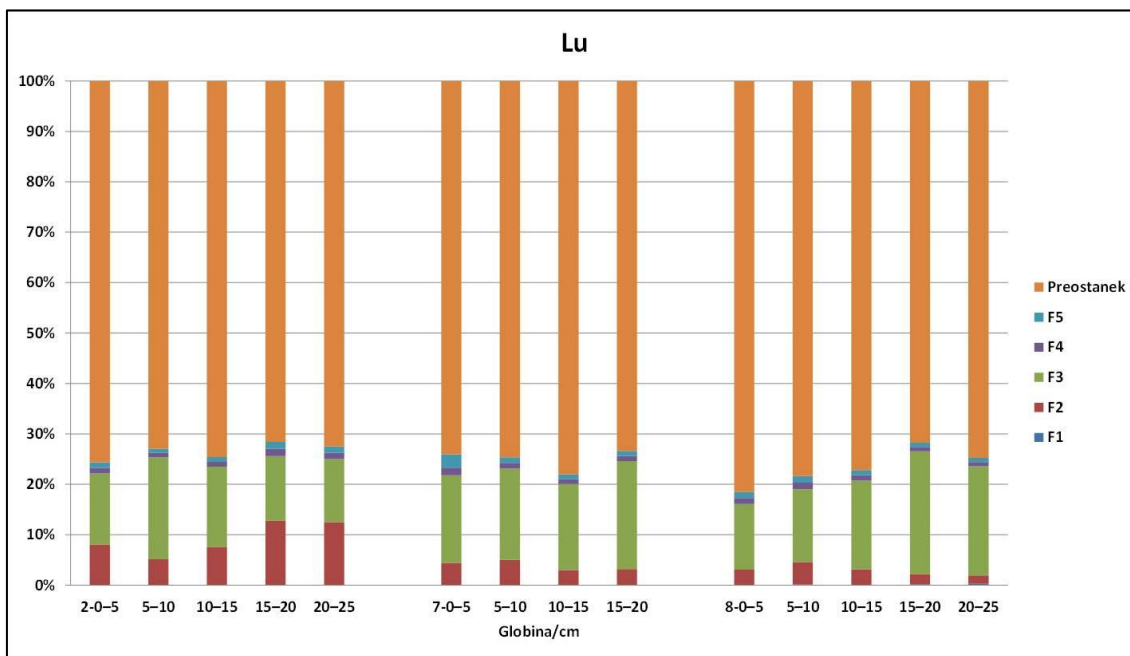
Slika 44: Rezultati metode zaporednega izluževanja za tulij (Tm). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 44: Sequential extraction method results for Thulium (Tm). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



Slika 45: Rezultati metode zaporednega izluževanja za iterbij (Yb). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 45: Sequential extraction method results for Ytterbium (Yb). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.



Slika 46: Rezultati metode zaporednega izluževanja za lutecij (Lu). F1 (vodotopna frakcija), F2 (izmenljiva+vezana na karbonate), F3 (oksidativna), F4 (reducibilna, vezana na amorfne Mn hidrokside), F5 (reducibilna, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside), preostanek = celotna konc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 in 8: mesta vzorčenja.

Figure 46: Sequential extraction method results for Lutetium (Lu). F1 (water soluble fraction), F2 (exchangeable+carbonate fraction), F3 (oxidizable fraction), F4 (reducible, linked to amorphous Mn hydroxides), F5 (reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides), residual = total conc. – (F1+F2+F3+F4+F5). 2, 7 and 8: sampling sites.

5.1.7 Mikrobiološka sestava recentnega morskega sedimenta

Sedimenti služijo kot rezervoar za številne mikroorganizme. Veliko število mikroorganizmov se po izpustu v morsko okolje usede na morsko dno. Vsebnost mikroorganizmov je po navadi višja v sedimentih kot pa v morski vodi; v sedimentih so namreč pogoji preživetja ustrežnejši, saj sediment nudi mikroorganizmom zaščito ter hkrati višjo vsebnosti hranilnih snovi (Jimenez, 2009). Prav zaradi tega je pri oceni kakovosti določenega vodnega okolja, poleg mikroorganizmov v vodi, pomembna tudi določitev mikroorganizmov, fekalnih indikatorjev v sedimentu (Jimenez, 2009). *Escherichia coli* in druge koliformne bakterije so pomembni indikatorji fekalnega onesnaženja okolja; predvsem *Escherichia coli*, prisotnost katere nakazuje na nedavno fekalno onesnaženje (Jimenez, 2009).

Rezultati mikrobioloških analiz recentnega morskega sedimenta so potrdili odsotnost mikroorganizmov, kot so *Salmonella spp.*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, koliformne bakterije in *Candida albicans*. Število aerobnih mezofilnih mikroorganizmov se giblje od 285 CFU⁴⁵/g v centralnem delu zaliva, do 959 in 1286 CFU/g na obali. Število plesni in kvasovk je v vseh odvzetih vzorcih < 100 CFU/g.

Med patogene mikroorganizme, ki se lahko pojavijo v peloidu, ESPA poleg bakterije *Escherichia coli* in drugih koliformnih bakterij uvršča še bakterije *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Salmonella* in *Aspergillus niger* (ESPA, 2006). Mikrobiološki pogoji za kozmetične izdelke so prav tako podani v 7. členu Uredbe o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (UL RS, št. 61/13), ki pravi, da kozmetični izdelki ne smejo vsebovati mikroorganizmov, kot so *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* in *Candida albicans*.

7. člen Uredbe o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih (UL RS, št. 61/13) dodaja, da v kozmetičnih izdelkih v 1 g ali v 1 ml vzorca skupno število živih aerobnih mezofilnih mikroorganizmov ne sme biti večje kot 1000, oziroma 100 v primeru, da gre za kozmetični izdelek, namenjen za nego otrok, mlajših od treh let, za uporabo na koži v predelu oči ali v stiku s sluznico. Podobno razdelitev kozmetičnih izdelkov določa Pravilnik o zdravstveni ispravnosti predmeta široke potrošnje (NN RH, št. 125/09). Ta v 67. členu odreja, da mora v kozmetičnih izdelkih skupno število živih aerobnih mezofilnih mikroorganizmov (v 1 g ali 1 ml) znašati < 1000 CFU/g ali ml, skupno število kvasovk in plesni pa ne sme presegati 100 CFU/g ali ml. Skupno število živih aerobnih mezofilnih mikroorganizmov, kvasovk in plesni v kozmetičnih izdelkih, namenjenih negi otrok, mlajših od treh let, pri uporabi na koži v predelu oči ali v stiku s sluznico v 0,5 g ali 0,5 ml, ne sme biti višje od 100 CFU/g ali ml. Kozmetični izdelki morajo izpolnjevati zahteve glede mikrobiološke sestave in ne smejo vsebovati mikroorganizmov, kot so *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* in *Candida albicans*.

⁴⁵ Colony Forming Unit (Kolonijsko število)

Skupno število aerobnih mezofilnih organizmov v recentnem morskem sedimentu ob obali zaliva Makirina sicer rahlo presega navedene smernice za kozmetične izdelke, ampak se njihovo število izrazito zmanjša v smeri proti centralnem delu zaliva.

Ugotovitve mikrobioloških preiskav se ujemajo s preteklimi raziskavami, ki v peloidu iz zaliva Makirina niso potrdile prisotnosti obravnavanih patogenih bakterij. Iz rezultatov preteklih (Šparica in sod., 1989; Miko in sod., 2008) in sedanjih raziskav lahko zaključimo, da se obravnavane patogene bakterije v peloidu iz zaliva Makirina ne pojavljajo, kar potrjuje kakovost peloida.

5.2 Morska voda

5.2.1 Osnovni fizikalno-kemijski parametri morske vode iz zaliva Makirina

Iz meritev osnovnih fizikalno-kemijskih parametrov morske vode iz zaliva Makirina (preglednica 16) je razvidno, da so izmerjene pH vrednosti nekoliko nižje maja 2013, medtem ko so *Eh* vrednosti nižje v avgustu. To je posledica različne količine padavin v obeh terminih vzorčenja. Po podatkih DHMZ⁴⁶ naj bi bilo maja 2013 na obravnavanem območju⁴⁷ 73 mm padavin, avgusta istega leta pa 30 mm (DHMZ, 2015). Deževnica ima zaradi raztopljene ogljikove kisline nižji pH ($\approx 5,6$), medtem ko je njen *Eh* pozitiven in znaša med 200 in 400 mV. Poleg tega je meseca maja v zalivu visoka stopnja fotosinteze, konec poletja pa prevladuje remineralizacija organske snovi, ki niža *Eh* v okolju.

Preglednica 16: Fizikalno-kemijski parametri morske vode iz zaliva Makirina
Table 16: Physical-chemical parameters of Makirina Bay seawater

	Fizikalno-kemijski parameter		
	pH	<i>Eh</i> [mV]	<i>T</i> [°C]
Morska voda (maj 2013)	8	120	20
Morska voda (avgust 2013)	8,3	109	24

⁴⁶ Državni hidrometeorološki zavod Republike Hrvaške

⁴⁷ Meteorološka postaja Šibenik

5.2.2 Vsebnost glavnih elementov, potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina

Vsebnost glavnih elementov v morski vodi iz zaliva Makirina je prikazana v preglednici 17. Iz preglednice 17 je razvidno, da so koncentracije večine glavnih elementov v morski vodi iz zaliva Makirina nekoliko višje v avgustu, kar je povezano s povišano slanostjo morske vode in manjšo količino padavin. Šest glavnih ionov v morski vodi (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} in K^+) pomembno prispeva k slanosti morske vode in predstavlja kar 99 % vseh raztopljenih snovi v morski vodi (Libes, 1992). Čeprav se slanost morske vode spreminja, so omenjeni glavni ioni v morski vodi vedno prisotni v stalnih razmerjih (konservativno obnašanje); na njihovo koncentracijo vplivajo fizikalni procesi, kot sta redčenje in izhlapevanje (Libes, 1992). Izjema v morski vodi iz zaliva Makirina je element kalij (K), katerega koncentracije so rahlo povišane maja 2013 (preglednica 17). K je element, prisoten v številnih gnojilih (K_2CO_3 , KNO_3) (Reimann in Caritat, 1998), zato bi lahko bile povišane koncentracije K povezane s spomladanskim gnojenjem kmetijskih površin v okolici zaliva in spiranjem prsti v deževnih obdobjih.

PTE se v morski vodi pojavljajo kot rezultat antropogenih in naravnih dejavnikov (Srikanth in sod., 2014). Koncentracije PTE so v morskih vodah po navadi nizke, vendar se lahko te povečajo zaradi antropogenih dejavnikov (izpusti komunalnih in/ali industrijskih odpadnih vod) in s tem posledično ogrozijo vodno bioto (Srikanth in sod., 2014).

Vsebnosti PTE v morski vodi iz zaliva Makirina so prikazane v preglednici 18. Koncentracije PTE v morski vodi iz zaliva Makirina v maju padajo v naslednjem vrstnem redu: $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{As} = \text{Cr}$, medtem ko v avgustu: $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr} = \text{Co}$. Iz pridobljenih podatkov (preglednica 18) lahko opazimo, da med meritvami koncentracij PTE v morski vodi iz zaliva Makirina v maju in avgustu ni bistvenih sprememb. Izjema so koncentracije Zn, ki so bistveno višje v maju. Vzrok za povišane koncentracije Zn v pomladnem mesecu je lahko, podobno kot pri K, uporaba gnojil. Eden izmed glavnih virov Zn v okolju je namreč prav uporaba gnojil, kot so ZnO , ZnCO_3 , $\text{Zn(NO}_3)_2$, ZnCl_2 in Zn-amonijeve kompleksi (Bradl, 2005). Vzrok nižjih koncentracij Zn v morski vodi avgusta pa je lahko tudi bioakumulacija le-tega s strani morskih organizmov.

Porazdelitev PTE v morski vodi je podobna porazdelitvi PTE v recentnem morskem sedimentu, kjer si PTE sledijo: $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Co} > \text{Cd}$ (Priloga A). Glede na primerjavo izstopajo koncentracije Cr, ki so v recentnem morskem sedimentu najvišje, medtem ko so v morski vodi pod DL ($< 5 \mu\text{g/L}$). Cr je eden izmed PTE, ki se zelo hitro odstrani iz morske vode, predvsem zaradi težnje k adsorpciji na železove okside oziroma tvorjenju kompleksov z organsko snovjo (Oana, 2006).

Koncentracije PTE v morski vodi iz zaliva Makirina smo primerjali s smernicami za kakovost morske vode (US EPA, 1999). Ugotovimo lahko, da PTE z izjemo Cu in Zn ne presegajo uporabljenih smernic. Ker je antropogeni vir Cu v okolju, podobno kot pri Zn, uporaba različnih gnojil, fungicidov in baktericidov (Bradl, 2005), lahko povišane koncentracije Cu in Zn v morski vodi pripišemo kmetijski dejavnosti v okolici zaliva Makirina.

Koncentracije REE v morski vodi iz zaliva Makirina so prikazane v preglednici 18. Podatki so podani za samo za maj 2013, saj je bila vsebnost večine REE v avgustu pod DL ($< 0,01 \mu\text{g/L}$). ΣREE v maju 2013 znaša $1,03 \mu\text{g/L}$ ($\Sigma\text{LREE} = 0,78 \mu\text{g/L}$, $\Sigma\text{HREE} = 0,25 \mu\text{g/L}$), z razmerjem $\text{LREE/HREE} = 3,1$.

Podobno kot pri recentnem morskem sedimentu smo za boljše razumevanje porazdelitve REE v morski vodi ter predvsem za odpravo Oddo-Harkinsovega pravila podatke normalizirali glede na povprečno koncentracijo v UCC (Taylor in McLennan, 1985) in hondritu (Sun in McDonough, 1989). Vsebnost REE v morski vodi iz zaliva Makirina, normaliziranih glede na povprečno koncentracijo v UCC in hondritu, je prikazana na sliki 47.

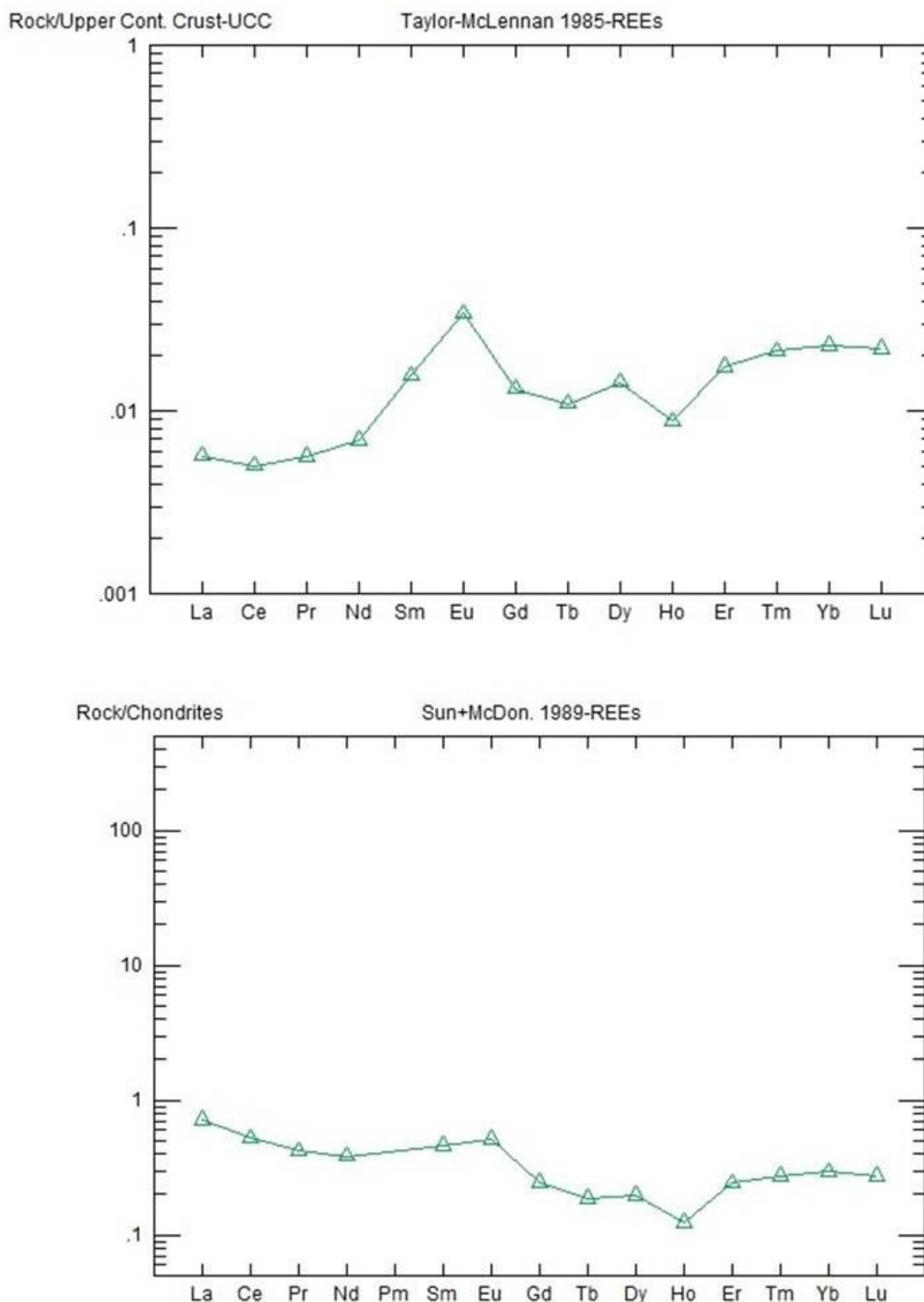
Za izračun Ce in Eu anomalij smo uporabili enačbi $\text{Ce/Ce}^* = 2\text{Ce}_\text{N}/\text{La}_\text{N} + \text{Pr}_\text{N}$ in $\text{Eu/Eu}^* = 2\text{Eu}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} + \text{Gd}_\text{N}$, kjer so Eu_N , Sm_N , Gd_N , Ce_N , La_N in Pr_N normalizirane vrednosti glede na povprečno koncentracijo REE v UCC (Taylor in McLennan, 1985) in hondritu (Sun in McDonough, 1989). Omenjeni enačbi se zelo pogosto uporabljata za določitev Ce in Eu anomalij v morskih sedimentih in morski vodi (de Baar in sod., 1985a).

Frakcionacija REE v morski vodi je odvisna predvsem od dveh mehanizmov, in sicer vključevanja REE v (kalcitne) skelete organizmov in njihove adsorpcije na toneče delce v morski vodi (de Baar in sod., 1985b).

Izračunane vrednosti Ce anomalije v morski vodi iz zaliva Makirina so $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{HONDRIIT}} = 0,88$ in $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{UCC}} = 0,88$, medtem ko znašajo vrednosti Eu anomalije $(\text{Eu/Eu}^*)_{\text{HONDRIIT}} = 1,48$ in $(\text{Eu/Eu}^*)_{\text{UCC}} = 2,37$. Ce anomalija je torej v obeh primerih negativna (< 1), nasprotno pa velja za Eu anomalijo, ki je v obeh primerih normalizacije pozitivna (> 1) (slika 47).

Negativne Ce anomalije so značilne za morska okolja, saj je morska voda po navadi osiromašena s Ce, predvsem zaradi oksidacije Ce^{3+} v netopen Ce^{4+} in posledične odstranitve iz morske vode (de Baar in sod., 1985a).

Eden izmed možnih vzrokov za pozitivno Eu anomalijo v morski vodi iz zaliva Makirina bi lahko bila prednostna mobilizacija Eu^{2+} v času interakcije med mineralnimi fazami in vodo v primerjavi s trivalentnimi REE pod redukcijskimi pogoji (Guo in sod., 2010). Negativne Eu anomalije v morskih sedimentih odražajo redukcijo Eu^{3+} v topnejši Eu^{2+} in posledično remobilizacijo Eu^{2+} iz morskih sedimentov v vodni stolpec (Hanningan in sod., 2010).



Slika 47: Normalizacija koncentracij elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina glede na povprečne vrednosti v zgornji kontinentalni skorji (UCC) – slika zgoraj (Taylor in McLennan, 1985) in hondrit – slika spodaj (Sun in McDonough, 1989)

Figure 47: Average Upper Continental Crust (UCC) – figure above (Taylor and McLennan, 1985) and chondrite – figure below (Sun and McDonough, 1989) normalized patterns of Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay seawater

Preglednica 17: Vsebnosti glavnih elementov v morski vodi zaliva iz Makirina
 Table 17: Major elements concentrations in Makirina Bay seawater

	Glavni elementi [mg/L]															
	Si	Al	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Ti	Na	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄
Morska voda (maj 2013)	<DL	0,15	548	391	1160	0,52	0,01	0,01	10600	<DL	19200	<DL	64,1	<DL	<DL	2610
Morska voda (avgust 2013)	<DL	<DL	512	483	1440	0,27	0,001	0,007	11900	<DL	23400	<DL	85	<DL	<DL	3240

DL = meja zaznave

Preglednica 18: Vsebnosti potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v morski vodi iz zaliva Makirina
 Table 18: Potentially Toxic Elements (PTE) and Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay seawater

	PTE [µg/L]								
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
PTE (maj 2013)	<DL	0,17	0,74	<DL	7,6	13,2	41,8	0,4	286
PTE (avgust 2013)	1,5	0,17	<DL	<DL	9,6	14,2	59	0,1	14,8
CMC ⁴⁸ (US EPA, 1999)	69	42	n.p.	1100*	4,8	n.p.	74	210	90
CCC ⁴⁹ (US EPA, 1999)	36	9,3	n.p.	50*	3,1	n.p.	8,2	8,1	81
REE [µg/L]	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
(maj 2013)	0,17	0,32	0,04	0,18	0,07	0,03	0,05	<DL	0,05
REE [µg/L]	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	n.p. = ni podano *Cr(VI) DL = meja zaznave			
(maj 2013)	<DL	0,04	<DL	0,05	<DL				

⁴⁸ Criteria Maximum Concentration
⁴⁹ Criteria Continuous Concentration

5.2.3 Mikrobiološke analize morske vode iz zaliva Makirina

Kot indikatorje fekalne mikrobne onesnaženosti okolja uporabljamo tiste vrste mikroorganizmov, ki so prisotni v relativno velikem številu v črevesju in blatu ljudi ter toplokrvnih živali. Ena izmed takšnih skupin mikroorganizmov so koliformne bakterije, kamor uvrščamo tudi bakterijo *Escherichia coli* (Klun, 2002; Fink in sod., 2009). *Escherichia coli* je lahko v človeškem blatu prisotna tudi v koncentracijah $10^9/\text{g}$ in jo zato zanesljivo najdemo v odpadnih vodah in vodah, ki so izpostavljene onesnaževanju s fekalijami (človeka, divjih živali, uporabe v kmetijstvu) (Fink in sod., 2009). Zanesljivi fekalni indikatorji so tudi enterokoki. Ker so odporni na izsuševanje, so uporabni za ugotavljanje onesnaženosti podtalnice s spiranjem iz zgornjih površinskih slojev zemlje (Klun, 2002; Fink in sod., 2009).

Fekalni mikroorganizmi se sicer v vodi ne razmnožujejo, kljub temu pa voda na njih ne deluje škodljivo. Poleg tega je voda idealni medij za njihov prenos (Bonde, 1977). Izpostavljenost kontaminirani morski vodi lahko povzroči različna trebušna obolenja, vnetja dihalnih poti, očesnih sluznic in ušes (Dufour in Wymer, 2006).

Fekalni organizmi so v morskem okolju najštevilčnejši v neposredni bližini izlivov odpadnih vod, medtem ko se z razdaljo od virov njihova pogostost manjša (Hrenović in Ivanković, 2009). To je posledica faktorja redčenja, kakor tudi »naravnega samoočiščenja« morske vode zaradi različnih fizikalnih, kemičnih in bioloških dejavnikov (Hrenović in Ivanković, 2009). Na preživetje fekalnih organizmov v morskem okolju vplivajo številni faktorji, med njimi slanost, razpoložljivost hranil, mikrobni antagonizem in antibiotične snovi (Hrenović in Ivanković, 2009). Preživetje fekalnih organizmov v morski vodi je odvisno tudi od posamezne vrste mikroorganizma in lahko variira od ene ure do nekaj tednov (Hrenović in Ivanković, 2009).

Rezultati mikrobioloških analiz morske vode so podani v preglednici 19.

Preglednica 19: Mikrobiološki parametri morske vode iz zaliva Makirina
Table 19: Microbiological parameters of Makirina Bay seawater

	Mikrobiološki parametri	
	<i>Escherichia coli</i> [CFU/100 ml]	Enterokoki [CFU/100 ml]
Morska voda (avgust 2013)	3	0

Rezultate mikrobioloških analiz morske vode iz zaliva Makirina smo primerjali z obstoječimi smernicami za kakovost kopalnih voda. Glede na vsebnost mikrobioloških parametrov (*Escherichia coli* in intestinalni enterokoki) se kopalne vode delijo na slabe, zadostne, dobre in odlične, pri čemer so za kopanje primerne le tiste kopalne vode, ki so razvrščene vsaj v razred zadostno – slovenska Uredba o upravljanju kakovosti kopalnih voda (UL RS, št. 25/08) ter hrvaška Uredba o kakvoči voda za kupanje (NN RH, št. 51/14). Po predpisih iz Uredbe o upravljanju kakovosti kopalnih voda (UL RS, št. 25/08) je v 100 ml morske vode lahko največ 1000 enot bakterij *Escherichia coli* in največ 370 intestinalnih enterokokov, da je ta v skladu s priporočili NIJZ⁵⁰. Meje za intestinalne enterokoke in bakterijo *Escherichia coli* sicer niso določene na osnovi ocene tveganja za zdravje, ampak so to meje zadostnega kakovostnega razreda preoblikovane v 95-percentil (NIJZ, 2010).

Podobne kriterije določa hrvaška Uredba o kakvoči voda za kupanje (NN RH, št. 51/14), ki loči dobre (intestinalni enterokoki ≤ 400 CFU/100 ml in *Escherichia coli* ≤ 1000 CFU/100 ml) in izvrstne (intestinalni enterokoki ≤ 200 CFU/100 ml in *Escherichia coli* ≤ 500 CFU/100 ml) kopalne vode.

Na osnovi primerjave z obstoječimi smernicami lahko zaključimo, da je bila morska voda iz zaliva Makirina v času vzorčenja skladna s predpisi, ki urejajo kakovost kopalnih voda. Ugotovitve se ujemajo tudi s predhodnimi raziskavami morske vode iz zaliva Makirina, in sicer da vzorci te odговarjajo zahtevam za kakovost morskih voda v naravi, ki se koristijo za kopanje in rekreacijo (Šparica in sod., 1989; Miko in sod., 2008).

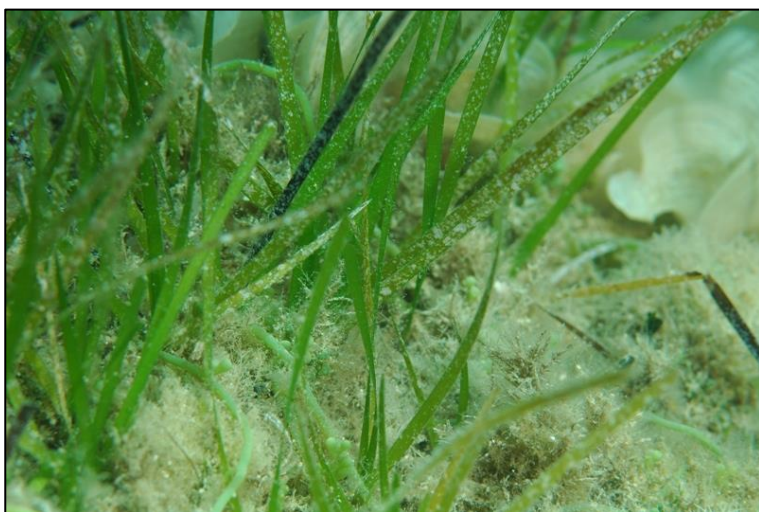
⁵⁰ Nacionalni inštitut za javno zdravje Republike Slovenije

5.3 Biota (flora in favna)

Ker so obalni ekosistemi po navadi izpostavljeni različnim virom onesnaženja, se bentoški organizmi, kot so morske trave in morske alge, zelo pogosto uporabljajo kot bioindikatorji onesnaženosti morskega okolja s PTE (Catsiki in Panayotidis, 1993; Malea in Haritonidis, 1994; Nicolaidou in Nott, 1998; Malea in Haritonidis, 1999; Conti in Cecchetti, 2003; Llagostera in sod., 2011; Li in Huang, 2012; Malea in Kevrekidis, 2013). Bioindikatorji so vsi organizmi, ki z vsebnostjo elementov v svoji biomasi izkazujejo koncentracije elementov v okolju, oziroma akumulirajo elemente sorazmerno z njihovo biodostopnostjo; predvsem so kot bioindikatorji primerni mehkužci (polži in školjke), saj so sposobni akumulirati visoke koncentracije esencialnih in neesencialnih PTE (Kumar Gupta in Singh, 2011; Yap in Cheng, 2013; Manavi, 2013; Duysak in Ersoy, 2014).

5.3.1 Flora (morska trava kolenčasta cimodoceja *Cymodocea nodosa* in zelena morska alga *Cladophora cf. echinus*)

Morska trava kolenčasta cimodoceja (*Cymodocea nodosa*) (slika 48) spada v družino *Cymodoceaceae* (Turk, 2007). Uspeva v plitvih, obalnih predelih (Turk, 2007) in je ena izmed najpomembnejših in najbolj razširjenih vrst morskih trav v Sredozemskem morju (Malea in Kevrekidis, 2013). Morska trava kolenčasta cimodoceja je zelo odporna vrsta, ki prenese tudi onesnaženo in stoječo vodo (Turk, 2007). Naseli se na peščeno ali sedimentno dno, v globini med 0,5 in 10 m. Je pionirska vrsta morskih trav, ki pripravi teren za naseljevanje drugih vrst, zlasti pozejdonk (Turk, 2007).



Slika 48: Morska trava kolenčasta cimodoceja (*Cymodocea nodosa*) (avtor fotografije: dr. Andrej Jaklin)
Figure 48: Seagrass *Cymodocea nodosa* (photo by: dr. Andrej Jaklin)

V rod *Cladophora*, med zelene alge (slika 49), uvrščamo številne težko določljive vrste, ki v dolžino zrastejo tudi več kot 1 m in tvorijo vatasta naselja (Turk, 2007). Vrste se med seboj razlikujejo predvsem po različni razraslosti in velikosti celic (Turk, 2007).



Slika 49: Zelena morska alga kladofora (*Cladophora* cf. *echinus*) (avtorica fotografije: Darja Komar)
Figure 49: Green algae *Cladophora* cf. *echinus* (photo by: Darja Komar)

Ker imajo morske trave v nasprotju z morskimi algami razvit tudi koreninski sistem, smo koncentracije PTE in REE v morski travi kolenčasti cimodoceji določili v dveh različnih delih rastline, to je v podzemnem (koreninskem) in nadzemnem (stebelnem) delu.

Koncentracije PTE v morski travi kolenčasti cimodoceji ter zeleni morski algi kladofori so prikazane v prilogi I ter na slikah 50 in 51. Iz rezultatov je razvidno, da so koncentracije PTE v morski travi kolenčasti cimodoceji, z izjemo Cu in Zn, višje v njenem nadzemnem delu. Koncentracije PTE si v nadzemnem delu morske trave kolenčaste cimodoceje sledijo $Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb > Mo > Co > As > Cd$, v podzemnem pa $Mn > Zn > Cr > Cu > Ni > Mo > Pb = As > Co > Cd$ (slika 50).

Dobljene ugotovitve se ujemajo z rezultati nekaterih drugih raziskav; koncentracije PTE so z nekaterimi izjemami navadno višje v nadzemnih delih oziroma fotosintetskih tkivih morskih trav, kar je predvsem posledica višje metabolne (presnovne) aktivnosti v nadzemnih tkivih (Catsiki in Panayotidis, 1993; Malea in Haritonidis, 1999; Llagostera in sod., 2011). Izjema v naših rezultatih sta Cu in Zn, koncentracija katerih je višja v koreninskem oziroma podzemnem delu morske trave kolenčaste cimodoceje.

Morska trava PTE iz okolja privzema na dva različna načina – glavni poti vnosa PTE sta morski sediment-podzemni del morske trave in morska voda-nadzemni del morske trave (Sanz-Lázaro in sod.,

2012). Pozneje se lahko elementi v organizmu tudi premestijo oziroma translocirajo v različne organe (Sanz-Lázaro in sod., 2012); translokacija je lahko bazipetalna⁵¹ ali akropetalna⁵². PTE s koncentracijo višjo v fotosintetskih tkivih se najverjetneje prednostno asimilirajo iz morske vode; to velja predvsem za Mn, Co, Ni, Mo, Cd in Pb (Luy in sod., 2012).

Zelo podobno zaporedje PTE smo določili v zeleni morski algi kladofori, kjer si PTE sledijo: $Mn > Cr > Zn > Ni > Cu > Pb > As > Co > Mo > Cd$ (slika 51). V obeh rastlinah prevladujejo Mn, Cr in Cu. Koncentracije večine PTE (razen Mo in Mn) so višje v zeleni morski algi kladofori. Različne vrednosti PTE v zeleni morski algi kladofori in morski travi kolenčasti cimodoceji bi lahko bile posledica različne zgradbe obravnavanih organizmov. Morske alge namreč vsebujejo višji delež polisaharidov ($\approx 40\%$), ki lahko vežejo PTE, medtem ko je ta delež pri morskih travah znatno nižji ($\approx 20\%$) (Khristoforova in Chernova, 2005). Posledično je nižja tudi njihova sposobnost akumulacije PTE (Khristoforova in Chernova, 2005).

Koncentracije PTE v morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori so v splošnem nižje od koncentracij v recentnem morskem sedimentu (priloga A). Izjema je le Mn. V primerjavi s koncentracijami PTE v morski vodi (preglednica 18) so vrednosti v morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori višje.

Koncentracije PTE v morski travi kolenčasti cimodoceji iz zaliva Makirina smo primerjali z vrednostmi, ki so bile v kolenčastih cimodocejah določene drugod po svetu (Nicolaidou in Nott, 1998; Li in Huang, 2012; El Din in El-Sherif, 2013; Malea in Kevrekidis, 2013). Primerjava je podana v preglednici 20. Večina PTE v morskih travah kolenčastih cimodocejah dosega podobne vrednosti, razen Mn. Morska trava kolenčasta cimodoceja iz zaliva Makirina ima namreč v primerjavi z ostalimi bistveno višje koncentracije Mn (slika 50, priloga I in preglednica 20).

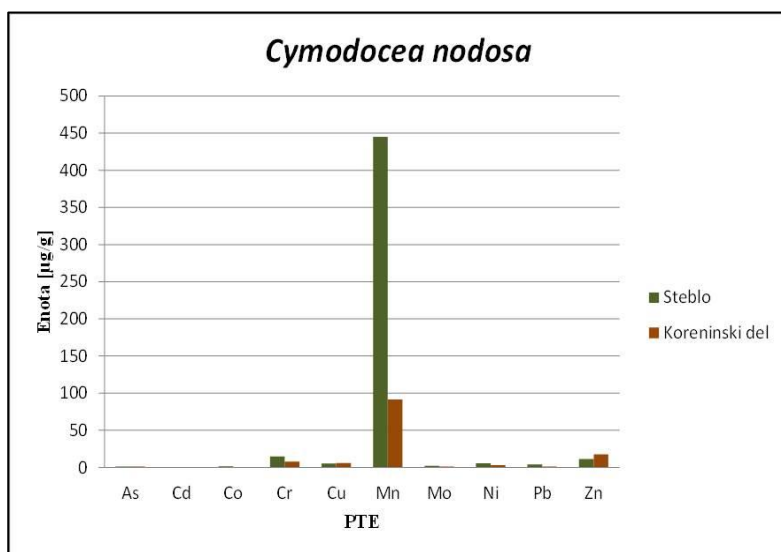
Izračunani BSAF so prikazani v preglednicah 21 in 22. Najvišji BSAF je bil v obeh primerih izračunan za Mn. Iz preglednic 21 in 22 je razvidno, da rastlini obravnavanih PTE ne akumulirata ($BSAF < 1$). Izjema je Mn ($BSAF \approx 2$). Večina PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori ni dostopna ($BSAF < 1$). Ugotovitve delno sovpadajo z rezultati metode zaporednega izluževanja, ki so pokazali, da je največji delež PTE v recentnem morskem sedimentu vezan v preostanku, in se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, ne more izlužiti iz sedimentov (poglavje 5.1.6.1). Izjema je Mn ($BSAF > 1$). Prisotnost organske snovi v anoksičnih pogojih okrepi raztapljanje Mn, sproščen Mn pa se lahko zatem adsorbira na površine glinenih ali karbonatnih mineralov. Mn se tako pod redukcijskimi pogoji lahko sprostí iz morskih sedimentov in se nato preko listov akumulira v morske trave (Malea in Haritonidis, 1999). Akumulacija Mn v morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi

⁵¹ Po rastlini navzdol

⁵² Po rastlini navzgor

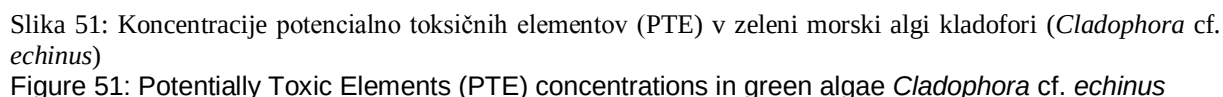
kladofori je zelo verjetno povezana z njegovo esencialnostjo, saj je Mn bistveni element večih encimov (Thangaradjou in sod., 2010). Čeprav je metoda zaporednega izluževanja pokazala, da sta med mobilnimi PTE tudi Mo in Cd (poglavje 5.1.6.1), izračunani BSAF kažejo, da morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori nista dostopna. Mo v anoksičnem okolju nastopa v obliki Mo(IV), medtem ko je rastlinam dostopen le Mo(VI) (Zimmer in Mendel, 1998). Rastline privzemajo Cd večinoma v obliki kationa, tvorba Cd-Cl kompleksov pa lahko vpliva oziroma zmanjša koncentracije Cd v rastlinah, predvsem pri višjih koncentracijah NaCl v morski vodi (Ozawa in sod., 2009).

Vsebnosti REE v morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori so nižje od koncentracij v recentnem morskem sedimentu ($\Sigma\text{REE} = 123,9 \text{ mg/kg}$) (poglavje 5.1.5.3) ter višje od koncentracij v morski vodi ($\Sigma\text{REE} = 1,03 \text{ } \mu\text{g/L}$) (poglavje 5.2.2). Koncentracije REE (priloga I) so, podobno kot večina koncentracij PTE, višje v nadzemnem ($\Sigma\text{REE} = 7,1 \text{ mg/kg}$) kot v podzemnem delu ($\Sigma\text{REE} = 4,17 \text{ mg/kg}$) morske trave kolenčaste cimodoceje (slika 52). REE si, glede na zastopanost v morski travi kolenčasti cimodoceji, sledijo: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Tb} > \text{Ho} > \text{Tm} > \text{Lu}$, z razmerjem $\text{LREE/HREE} = 9,6$ (nadzemni del) in $10,3$ (podzemni del). Zelo podobno zaporedje REE smo določili v zeleni morski algi kladofori (slika 53), kjer znaša $\Sigma\text{REE} = 38,1 \text{ mg/kg}$, z razmerjem $\text{LREE/HREE} = 12,2$. Koncentracije REE so, podobno kot koncentracije večine PTE, bistveno višje v zeleni morski algi kladofori kot v morski travi kolenčasti cimodoceji. Izračunani BSAF so podani v preglednicah 23 in 24. Ugotovimo lahko, da REE izbrani rastlini ne akumulirata ($\text{BSAF} < 1$), kar se ujema z rezultati metode zaporednega izluževanja, ki so pokazali, da je največji delež REE v recentnem morskem sedimentu vezan v preostanku (poglavje 5.1.6.2).



Slika 50: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*)

Figure 50: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in seagrass *Cymodocea nodosa*



	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
<i>C. nodosa</i> , korenina (Malea in Kevrekidis, 2013)*	1,726			13,23			0,976	1,564		
<i>C. nodosa</i> , steblo (Malea in Kevrekidis, 2013)*	1,668			12,06			0,971	2,332		
<i>C. nodosa</i> , korenina (Nicolaidou in Nott, 1998)**		2,1	1,1	5,1	12,8	12,4		5,2		22,92
<i>C. nodosa</i> , steblo (Nicolaidou in Nott, 1998)**		2,1	1,1	3,28	7,7	20,4		1,2		23

»Se nadaljuje ...«

»... nadaljevanje«.											
<i>C. nodosa</i> , listi (El Din in El-Sherif, 2013)***									10,65	27,98	42,08
<i>C. rotundata</i> , steblo (Li in Huang, 2012)****		1,5– 2,9			10,6– 19,1					10– 15,5	32,7– 54,6

*Thessaloniki, Grčija

** Larymna, Grčija

*** Egipt

**** Xincun-Hainan, Kitajska

Preglednica 21: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*)

Table 21: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in seagrass *Cymodocea nodosa*

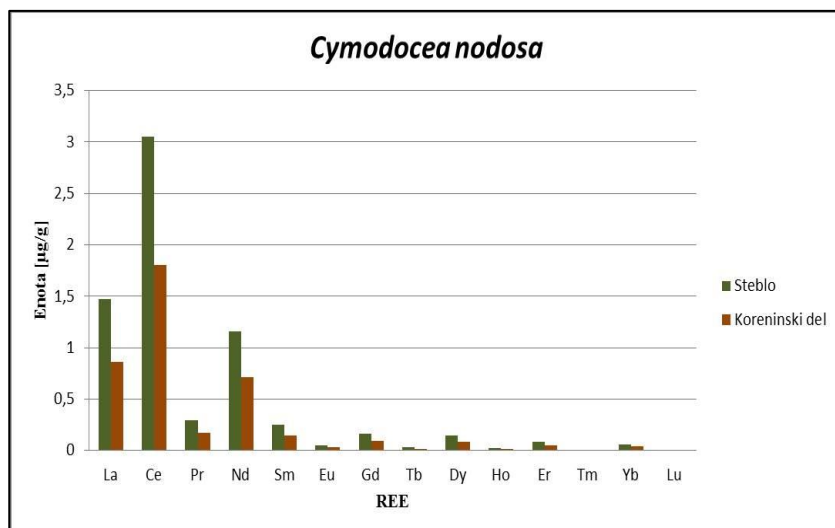
mg/kg	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
*	14,47	0,27	7,05	82,1	27,64	200	13,82	26,51	23,74	47,67
BSAF₁	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2	0,5	0,1	0,1	0,1	0,4
BSAF₂	0,1	0,9	0,2	0,2	0,2	2,2	0,2	0,2	0,2	0,2

*Površinski recentni morski sediment [mg/kg]; BSAF₁: BSAF recentni morski sediment-podzemni del
BSAF₂: BSAF recentni morski sediment-nadzemni del

Preglednica 22: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v zeleni morski algi kladofori (*Cladophora cf. echinus*)

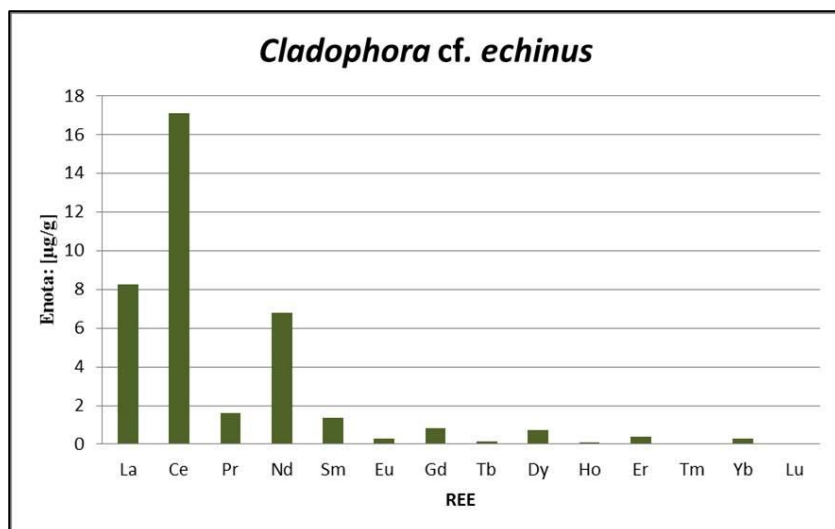
Table 22: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in green algae *Cladophora cf. echinus*

mg/kg	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
BSAF	0,4	0,7	0,5	0,6	0,5	2,0	0,04	0,8	0,4	0,7



Slika 52: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*)

Figure 52: Rare Earth Elements (REE) concentrations in seagrass *Cymodocea nodosa*



Slika 53: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v zeleni morski algi kladofori (*Cladophora cf. echinus*)

Figure 53: Rare Earth Elements (REE) concentrations in green algae *Cladophora cf. echinus*

Preglednica 23: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*)

Table 23: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in seagrass *Cymodocea nodosa*

REE	*	BSAF ₁	BSAF ₂
La	26,2	0,03	0,06
Ce	52,72	0,03	0,06
Pr	5,99	0,03	0,05
Nd	22,11	0,03	0,05
Sm	4,29	0,03	0,06
Eu	0,87	0,04	0,06
Gd	3,73	0,03	0,04
Tb	0,56	0,03	0,06
Dy	3,08	0,03	0,05
Ho	0,59	0,03	0,04
Er	1,69	0,03	0,05
Tm	0,26	0,02	0,03
Yb	1,61	0,03	0,04
Lu	0,24	0,02	0,03

*Površinski recentni morski sediment [mg/kg]; BSAF₁: BSAF recentni morski sediment-podzemni del
BSAF₂: BSAF recentni morski sediment-nadzemni del

Preglednica 24: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v zeleni morski algi kladofori (*Cladophora cf. echinus*)

Table 24: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in green algae *Cladophora cf. echinus*

REE	BSAF
La	0,3
Ce	0,3
Pr	0,3
Nd	0,3
Sm	0,3
Eu	0,3
Gd	0,2
Tb	0,3
Dy	0,2
Ho	0,2
Er	0,2
Tm	0,2
Yb	0,2
Lu	0,2

5.3.1.1 Izotopska sestava morske trave kolenčaste cimodoceje (*Cymodocea nodosa*) in zelene morske alge kladofore (*Cladophora cf. echinus*)

Izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) in dušika ($\delta^{15}\text{N}$) morske trave kolenčaste cimodoceje ter zelene morske alge kladofore je podana v preglednici 25. Ugotovitve se ujemajo s predhodnimi raziskavami (Vreča, 1998), ki so pokazale, da ima morska trava v zalivu Makirina v primerjavi z morskó algo višje vrednosti $\delta^{13}\text{C}$.

Preglednica 25: Izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) in dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v morski travi kolenčasti cimodoceji (*Cymodocea nodosa*) in zeleni morski algi kladofori (*Cladophora cf. echinus*)
Table 25: Isotopic composition of Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) and Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in seagrass *Cymodocea nodosa* and green algae *Cladophora cf. echinus*

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$
Kolenčasta cimodoceja (nadzemni del)	-9,5	3,8
Kolenčasta cimodoceja (podzemni del)	-8,6	3,7
Kladofora	-14	5,4

$\delta^{13}\text{C}$ vrednosti v morskih travah se gibljejo med -23 ‰ in 3 ‰ (Hemminga in Mateo, 1996; Lepoint in sod., 2004), z najpogostejšimi vrednostmi okoli -10 ‰ (Hemminga in Mateo, 1996; Lepoint in sod., 2004). Te vrednosti so sicer nekoliko višje od preostalih morskih primarnih producentov, čeprav lahko nekatere morske alge dosegajo podobne vrednosti (Lepoint in sod., 2004). Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ rastlin je določena med procesom fotosinteze. Visoke vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ v morskih travah so lahko posledica uporabe bikarbonata kot vira anorganskega ogljika; bikarbonat ima namreč manj negativne vrednosti $\delta^{13}\text{C}$, kot CO_2 , to je med 0 in -9 ‰ (Lepoint in sod., 2004).

Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ se v morskih travah gibljejo med -2 ‰ in 12,3 ‰, vendar so najpogostejše vrednosti med 0 in 8 ‰ (Lepoint in sod., 2004). Variacije $\delta^{15}\text{N}$ so v morskih travah povezane z vključevanjem anorganskega N ter geokemično sestavo sedimenta in morske vode (Lepoint in sod., 2004). Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ so nekoliko višje v zeleni morski algi kladofori. V primeru, da vsebuje morska voda visoke koncentracije DIN^{53} , bodo morske trave nutriende asimilirale neposredno iz obdajajočega vodnega stolpca; posledično bodo vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v morskih travah podobne tistim v morskih algah (Swart in sod., 2013). V območjih z manjšimi vsebnostmi nutrientov bodo vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v morskih travah nekoliko nižje, saj bodo te DIN pridobivale iz sedimentov, kjer pa nitrifikacija vodi do osiromašenja s $\delta^{15}\text{N}$ (Swart in sod., 2013).

⁵³ Dissolved Inorganic Nitrogen (Raztopljeni anorganski dušik)

Izotopsko sestavo dušika $\delta^{15}\text{N}$ v organizmih, kot so morske trave, lahko uporabimo za sledenje različnih virov onesnaženja; morski organizmi, ki so izpostavljeni antropogenemu onesnaženju imajo višje $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti, saj so po navadi bolj obogateni s težkim dušikovim izotopom ^{15}N (Dolenec in sod., 2006a). $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti morskih trav pozejdonk (*Posedonia oceanica*), ki raste na relativno neonesnaženih delih Jadranskega morja⁵⁴, znašajo $2,5 \pm 0,4$ ‰ (Dolenec in sod., 2006a). $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti v morski travi kolenčasti cimodoceji v zalivu Makirina tako nekoliko presegajo vrednosti iz referenčnega območja. V pozejdonkah v bližini Pirovaškega zaliva se vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ gibljejo med $4,2 \pm 0,4$ ‰ in $4,7 \pm 0,3$ ‰ (Dolenec in sod., 2006a) in so višje od vrednosti, ki je bila določena za morsko travo kolenčasto cimodocejo v zalivu Makirina.

5.3.2 Favna (pegavka *Monodonta turbinata* in obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus*)

Monodonta turbinata oziroma pegavka (slika 54) spada v razred polžev (Gastropoda) in je ena izmed najpogostejših prebivalk Sredozemskega morja; je rastlinojeda (herbivor) in predstavlja drugi trofični nivo prehranjevalne verige (Cubadda in sod., 2001; Conti in sod., 2010). Je zelo tolerantna do slanosti in visokih temperatur, prav tako pa lahko zunaj vode preživi do nekaj ur (Conti in sod., 2010).



Slika 54: *Monodonta turbinata*, pegavka (avtor fotografije: dr. Matej Dolenec)

Figure 54: Gastropod *Monodonta turbinata* (photo by: dr. Matej Dolenec)

Obrežna rakovica (*Carcinus mediterraneus*, *Carcinus aestuarii*) (slika 7) spada v razred višjih rakov (*Malacostrata*), v red deseteronožcev (*Decapoda*) (Turk, 2007). Je olivno zelene barve in zraste do 6 cm. Živi na peščenem dnu, do 10 m globoko. Pogosto se pojavlja tudi na peščenih in blatnih obalah ter

⁵⁴ Plitvina Lumbarda, Kornati

v livadah morskih trav (Turk, 2007). Nekateri raziskovalci jo štejejo za podvrsto svoje atlantske različice, to je *Carcinus maenas* (Turk, 2007).

Vsebnost PTE smo določili v skeletu in mehkem tkivu pegavke ter obrežne rakovice. Rezultati so prikazani v prilogi I ter na slikah 55 in 56. Ugotovili smo, da si PTE glede na koncentracije v skeletu pegavke sledijo: $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{As}$, v njenem mehkem tkivu pa: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Mo} = \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cd}$. Z izjemo kroma (Cr), ki se najverjetneje lažje vključuje v skelet (Heungtae in Kim, 2007), so koncentracije vseh PTE višje v mehkem tkivu pegavke.

V splošnem se PTE bolj akumulirajo v mehkih tkivih mehkužcev kot v njihovih skeletih (Cravo in sod., 2004). Mehka tkiva in skeleti mehkužcev se po navadi razlikujejo v kemični sestavi (Ravera in sod., 2007). Nekateri PTE se v skelet vključujejo kot zamenjava za Ca^{2+} ion, ali pa so povezani s prisotnostjo organske snovi (Yap, 2014). Poleg tega pa lahko skelet deluje tudi kot ponor⁵⁵ za škodljive PTE, ki obvaruje metabolno aktivnejšo mehko tkivo, in s tem prepreči prenos PTE po prehranjevalni verigi (Walsh in sod., 1994; Cravo in sod., 2004; Amin in sod., 2006).

Preobrat⁵⁶ istega PTE je pogosto krajši v mehkih tkivih kot v skeletih. Zaradi tega je kemična sestava mehkega tkiva odsev trenutne situacije v okolju, medtem ko kemična sestava skeleta okoljskega stanja v daljši periodi, ki odgovarja starosti mehkužcev (Ravera in sod., 2007). Kot posledica omenjenega se po navadi mehka tkiva mehkužcev uporabljajo za monitoring recentnega stanja onesnaženosti s PTE v okolju (Ravera in sod., 2005).

Podobne ugotovitve kot pri pegavki so opažene pri obrežni rakovici. Koncentracije vseh PTE so višje v mehkem tkivu in si glede na prisotnost sledijo: $\text{Cu} > \text{As} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cd}$. Koncentracije PTE v njenem skeletu padajo v zaporedju: $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cd}$.

V mehkih tkivih obeh vrst organizmov prevladujejo Cu, As, Zn, Cr in Mn. Z izjemo Cr in Ni so koncentracije vseh PTE višje v obrežni rakovici, kar je najverjetneje posledica njenega višjega nivoja v prehranjevalni verigi (Jakimska in sod., 2011a); obrežna rakovica je namreč predator in vsejed (omnivor). Podobno je v skeletih obeh vrst organizmov, v katerih so razen Cr in Ni koncentracije višje v skeletu obrežne rakovice.

Izračunani BSAF za PTE so prikazani v preglednicah 26 in 27. Iz rezultatov BSAF je razvidno, da je pegavka makrokoncentrator As in Cu ter mikrokoncentrator Cd in Zn. Ostalih PTE pegavka ne akumulira. Podobno smo določili za obrežno rakovico, katere mehko tkivo je makrokoncentrator As in Cu ter mikrokoncentrator Cd in Zn; poleg tega obrežna rakovica PTE akumulira tudi v skeletu, in sicer: As (makrokoncentrator) ter Cu (mikrokoncentrator).

⁵⁵ Toxic waste sink

⁵⁶ Turnover time

Morski polži in raki akumulirajo ter uporabljajo Cu za sintezo hemocianina, dihalnega (respiratornega) pigmenta, medtem ko je Zn bistvena sestavina številnih encimov, kot so karboanhidraza, karboksipeptidaza in dehidrogenaza (Jakimska in sod., 2011b; Kazemi in sod., 2013; Yap in Cheng, 2013; Abdel Salam in Hamdi, 2014). Akumulacija Cu in Zn v morskih polžih in raki je tako najverjetneje povezana z esencialno vlogo omenjenih PTE v obravnavanih organizmih (Heungtae in Kim, 2007; Kazemi in sod., 2013; Duysak in Ersoy, 2014).

As in Cd sta neesencialna elementa brez poznanih bioloških funkcij. Morski organizmi, še posebno mehkužci in raki, v primerjavi s kopensko in sladkovodno bioto vsebujejo bistveno višje koncentracije As (Maher in Butler, 1988) in Cd (Avelar in sod., 2000; Ponnusamy in sod., 2014). Čeprav je Cd zelo toksičen, se koncentrira v vseh morskih organizmih; njegove koncentracije v morski bioti so lahko tudi več 1000-krat višje kot v obdajajoči morski vodi (Avelar in sod., 2000; Ponnusamy in sod., 2014). V nasprotju s sladkovodnimi organizmi so morski organizmi nekoliko manj občutljivi na povišane koncentracije Cd; ti so namreč sposobni brez vidnih škodljivih učinkov akumulirati zelo velike koncentracije Cd (Engel in Fowler, 1979). Nekateri morski organizmi lahko škodljive PTE, kot je Cd, vežejo v tako imenovane metalotioneine, ki so neke vrste zaščita pred toksičnimi učinki PTE (Bustamante in sod., 2002; Jakimska in sod., 2011b). Toksičnost Cd je odvisna tudi od slanosti morske vode. Z višanjem slanosti se namreč manjša količina prostih Cd ionov (Engler in Fowler, 1979). Zadostna slanost morske vode v zalivu Makirina⁵⁷ najverjetneje vpliva na količino prostih Cd ionov in s tem na njegovo toksičnost.

Podobno kot pri Cd so tudi koncentracije As v morskih organizmih nekoliko višje kot v sladkovodnih in kopenskih; v morskih organizmih se koncentracije As gibljejo med 1 in 80 µg/g, medtem ko v kopenskih redko presežejo vrednost 1,5 µg/g (Schroeder in Balassa, 1996, cit. po Maher, 1984; Maher in Butler, 1988). Morski organizmi imajo sposobnost pretvorbe anorganskega arzena v manj toksično ali netoksično organsko obliko (Šlejkovec in sod., 2006; Šlejkovec in sod., 2014). Najpogostejša oblika arzena v morskih organizmih je tako imenovan arzenobetain, ki po navadi predstavlja od 50 % do več kot 95 % celotnega arzena v tkivih morskih rakov, ter 10–95 % v morskih mehkužcih (Neff, 1997).

Koncentracije PTE v pegavkah iz zaliva Makirina smo primerjali z vrednostmi, ki so bile v pegavkah in podobnih rastlinojedih mehkužcih določene drugod po svetu (Nicolaidou in Nott, 1989; Campanella in sod., 2001; Cubadda in sod., 2001; Conti in Cecchetti, 2003; Conti in sod., 2010; Jakimska in sod., 2011a; Duysak in Ersoy, 2014). Primerjava je podana v preglednici 28. V primerjavi s koncentracijami PTE v pegavkah, ki prebivajo v neonesnaženih predelih Sredozemskega morja⁵⁸ (Campanella in sod.,

⁵⁷ 40 ‰ in 41 ‰ (Lojen in sod., 2000)

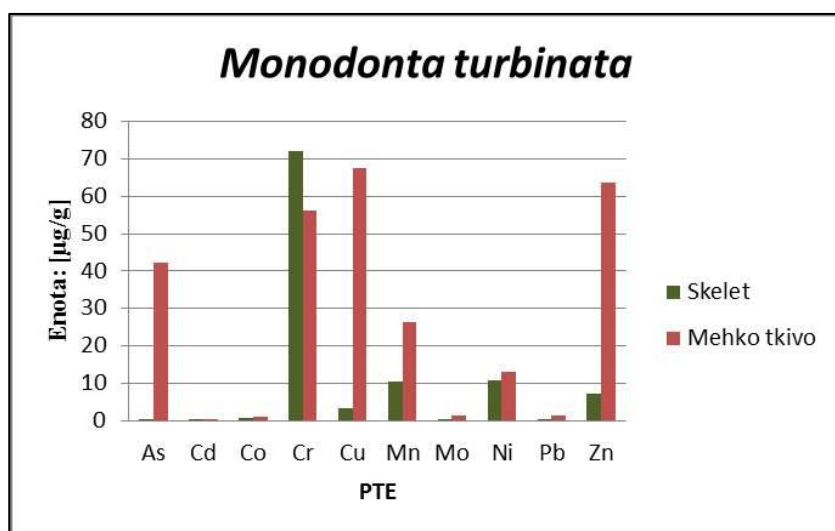
⁵⁸ Otoka Linosa in Favignana, Sicilija, Italija

2001; Conti in sod., 2010), so koncentracije Cd, Pb in Zn v pegavkah iz zaliva Makirina primerljive, medtem ko koncentracije Cr in Cu nekoliko presegajo omenjene referenčne vrednosti (preglednica 28).

Raziskave PTE v pegavkah na območju Iskenderunskega zaliva v Turčiji (severovzhodno Sredozemsko morje) so pokazale, da je vsebnost PTE v pegavkah bistveno višja v spomladanskih mesecih kot v jesenskih (Duysak in Ersoy, 2014). Razlika v koncentracijah PTE je predvsem posledica spomladanskega deževja in spiranja prsti iz kmetijskih območij v deževnih obdobjih, kar viša koncentracije PTE v morski vodi (Duysak in Ersoy, 2014).

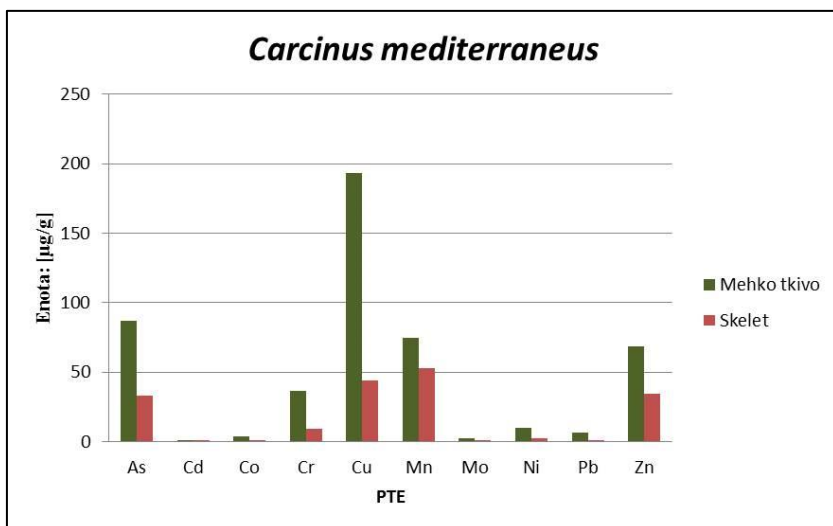
Koncentracije REE v pegavki (slika 57) so, podobno kot vsebnosti večine PTE, višje v njenem mehkem tkivu, kar se ujema z dosedanjimi raziskavami porazdelitve REE v mehkužcih; rezultati so pokazali, da so vsebnosti REE višje v mehkih tkivih kot pa v skeletih mehkužcev (Weltje in sod., 2002; Mohd in sod., 2014). Glede na koncentracije si porazdelitev REE v mehkem tkivu ($\Sigma\text{REE} = 4,8 \text{ mg/kg}$; $\text{LREE/HREE} = 11,2$) in skeletu ($\Sigma\text{REE} = 0,5 \text{ mg/kg}$; $\text{LREE/HREE} = 10,2$) pegavke sledi: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Tb} > \text{Ho} > \text{Lu} > \text{Tm}$. Skeleti mehkužcev sicer vsebujejo nižje koncentracije REE, vendar je za njih značilna obogatitev z Eu (Weltje in sod., 2002).

Vsebnosti REE v obrežni rakovici so podobno kot pri pegavki višje v njenem mehkem tkivu ($\Sigma\text{REE} = 7,9 \text{ mg/kg}$; $\text{LREE/HREE} = 10,1$), kot pa v skeletu ($\Sigma\text{REE} = 3,1 \text{ mg/kg}$; $\text{LREE/HREE} = 8,4$). Koncentracije REE padajo v naslednjem zaporedju: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Tb} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Tm} > \text{Lu}$ (slika 58). Iz izračunanih BSAF lahko vidimo, da pegavka in obrežna rakovica ne akumulirata obravnavanih REE ($\text{BSAF} < 1$) (preglednici 29 in 30).



Slika 55: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v pegavki (*Monodonta turbinata*)

Figure 55: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in gastropod *Monodonta turbinata*



Slika 56: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) v obrežni rakovici (*Carcinus mediterraneus*)
Figure 56: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations in shore crab *Carcinus mediterraneus*

Preglednica 26: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v pegavki (*Monodonta turbinata*)

Table 26: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in gastropod *Monodonta turbinata*

mg/kg	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
*	14,47	0,27	7,05	82,1	27,64	200	13,82	26,51	23,74	47,67
BSAF ₁	0,0002	0,03	0,1	0,9	0,1	0,05	0,03	0,4	0,01	0,2
BSAF ₂	2,9	1,3	0,1	0,7	2,4	0,1	0,1	0,5	0,1	1,3

*Površinski recentni morski sediment [mg/kg];
BSAF₁ = recentni morski sediment-skelet; BSAF₂ = recentni morski sediment-mehko tkivo

Preglednica 27: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za potencialno toksične elemente (PTE) v obrežni rakovici (*Carcinus mediterraneus*)

Table 27: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Potentially Toxic Elements (PTE) in shore crab *Carcinus mediterraneus*

mg/kg	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
*	14,47	0,27	7,05	82,1	27,64	200	13,82	26,51	23,74	47,67
BSAF ₁	2,3	0,5	0,2	0,1	1,6	0,3	0,04	0,09	0,05	0,7
BSAF ₂	6,0	1,7	0,6	0,4	7,0	0,4	0,1	0,4	0,3	1,4

*Površinski recentni morski sediment [mg/kg];
BSAF₁ = recentni morski sediment-skelet; BSAF₂ = recentni morski sediment-mehko tkivo

Preglednica 28: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) [v µg/g] v pegavkah (*Monodonta turbinata*) – različne lokacije po svetu; prazni prostori – informacija ni bila na voljo

Table 28: Potentially Toxic Elements (PTE) concentrations [in µg/g] in gastropod *Monodonta turbinata* – literature data from various geographical areas; empty spaces – informations were not available

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
<i>Monodonta turbinata</i> – mišično tkivo (Duysak in Ersoy, 2014)*		2,15– 9,01	1,73– 6,63	0,46– 45,06	11,05 – 40,61	1,67– 49,4		2,93– 16,89	1,44– 90,8	15,87 – 101,4 2
<i>Monodonta turbinata</i> – mehko tkivo (Cubadda in sod., 2001)**		0,1– 5,89		0,07– 0,74	3,1– 28,3				0,06– 0,87	10,1– 61,2
<i>Monodonta turbinata</i> – mehko tkivo (Conti in Cecchetti, 2003)***		0,86– 1,41		0,26– 0,72	50,5– 83				0,44– 0,67	77,7– 129,3
<i>Monodonta turbinata</i> – mehko tkivo (Campanella in sod., 2001****)		1,44		0,31	10,9				0,24	31
<i>Monodonta turbinata</i> (Nicolaidou in Nott, 1989)*****			2,3	5,6	109,1	36,4		12		65,7
<i>Monodonta turbinata</i> – mehko tkivo (Conti in sod., 2010)*****		1,09		0,64	20,18				1,17	55,4
Rastlinojedi mehkužci (Jakimska in sod., 2011a)		0,08– 6,3			1,4– 16				61	7,3– 123

*Iskenderunski zaliv, Turčija

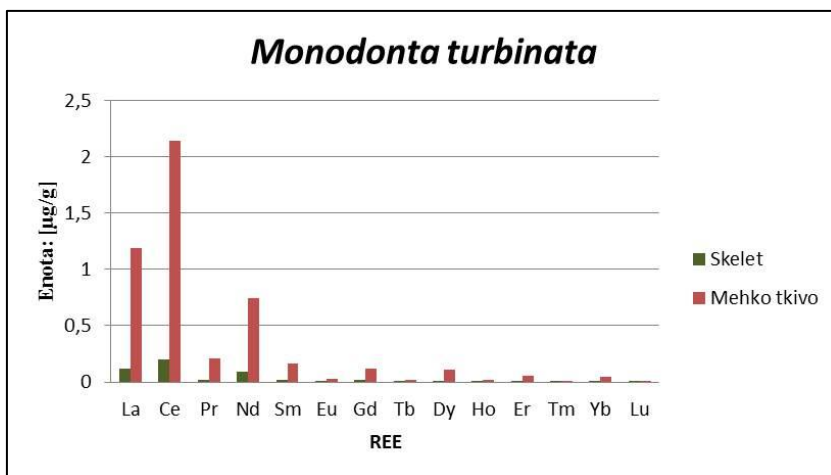
**otok Favignana, Sicilija, Italija

***Gaeta, Italija

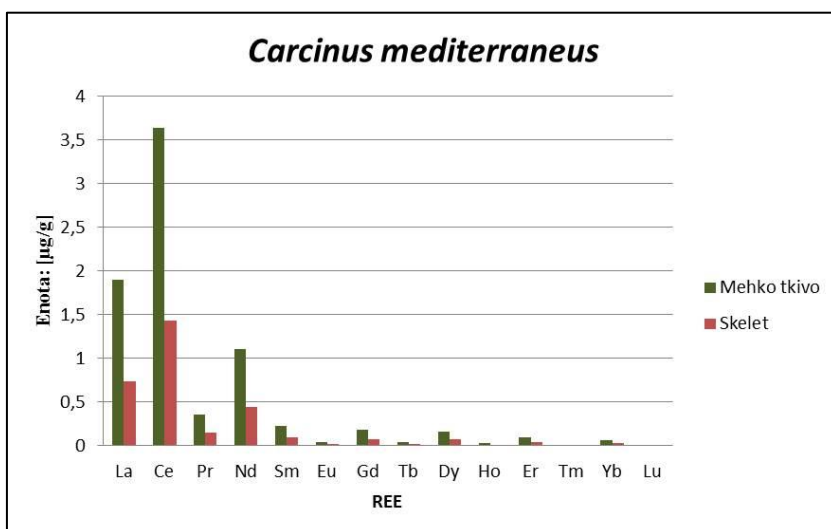
****otok Favignana, Sicilija, Italija

*****Larymna, Grčija

*****otok Linosa, Sicilija, Italija



Slika 57: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v pegavki (*Monodonta turbinata*)
Figure 57: Rare Earth Elements (REE) concentrations in gastropod *Monodonta turbinata*



Slika 58: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v obrežni rakovici (*Carcinus mediterraneus*)
Figure 58: Rare Earth Elements (REE) concentrations in shore crab *Carcinus mediterraneus*

Preglednica 29: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v pegavki (*Monodonta turbinata*)

Table 29: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in gastropod *Monodonta turbinata*

REE	Površinski recentni morski sediment [mg/kg]	BSAF ₁	BSAF ₂
La	26,2	0,005	0,05
Ce	52,72	0,004	0,04
Pr	5,99	0,003	0,04
Nd	22,11	0,004	0,03
Sm	4,29	0,004	0,04
Eu	0,87	0,005	0,04
Gd	3,73	0,004	0,03
Tb	0,56	0,005	0,04
Dy	3,08	0,004	0,03
Ho	0,59	0,004	0,03
Er	1,69	0,004	0,03
Tm	0,26	0,003	0,02
Yb	1,61	0,003	0,03
Lu	0,24	0,004	0,02

BSAF₁ = recentni morski sediment-skelet; BSAF₂ = recentni morski sediment-mehko tkivo

Preglednica 30: Izračunani biota-sediment akumulacijski faktorji (BSAF) za elemente redkih zemelj (REE) v obrežni rakovici (*Carcinus mediterraneus*)

Table 30: Calculated Biota-Sediment Accumulation Factors (BSAF) for Rare Earth Elements (REE) in shore crab *Carcinus mediterraneus*

REE	BSAF ₁	BSAF ₂
La	0,03	0,07
Ce	0,03	0,07
Pr	0,02	0,06
Nd	0,02	0,05
Sm	0,02	0,05
Eu	0,02	0,05
Gd	0,02	0,05
Tb	0,03	0,08
Dy	0,02	0,05
Ho	0,02	0,05
Er	0,02	0,06
Tm	0,02	0,04
Yb	0,02	0,04
Lu	0,02	0,04

BSAF₁ = recentni morski sediment-skelet, BSAF₂ = recentni morski sediment-mehko tkivo

Iz izračunanih BSAF je razvidno, da organizmi v zalivu Makirina akumulirajo različne PTE; pegavka in obrežna rakovica akumulirata As, Cd, Cu in Zn, kolenčasta cimdodeja in kladofora pa Mn. Akumulacija Cu, Zn in Mn v organizmih je najverjetneje povezana z njihovo esencialnostjo. As in Cd sta sicer PTE brez poznanih bioloških funkcij, vendar jih morski organizmi v primerjavi s kopenskimi in sladkovodnimi akumulirajo v zelo velikih količinah, brez vidnih škodljivih učinkov.

Pri raziskavah bioakumulacije PTE je nujna sočasna obravnava večih različnih organizmov, saj se vsaka vrsta odzove na določeno frakcijo PTE v okolju; mehkužci in raki na PTE v trdnih delcih, morske alge in morske trave pa predvsem na PTE v raztopini (Conti in sod., 2010). Poleg tega lahko koncentracije PTE v rastlinah vplivajo tudi na vsebnost PTE v rastlinojedih mehkužcih; to je tako imenovan proces biomagnifikacije oziroma kopičenje PTE v organizmih po prehranjevalni verigi navzgor (Conti in Cecchetti, 2003; Conti in sod., 2010). Rezultati posameznih študij so pokazali, da se na primer As v organizmih prednostno akumulira z zaužitjem hrane (Maher in Butler, 1988).

5.3.2.1 Izotopska sestava pegavke (*Monodonta turbinata*) in obrežne rakovice (*Carcinus mediterraneus*)

Izotopska sestava karbonatnega skeleta pegavke je podana v preglednici 31. V pretekli raziskavi (Dolenec in sod., 2002) so se vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ v karbonatnem skeletu pegavke gibale med 1,24 ‰ in 1,53 ‰, vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ pa med -2,34 ‰ in -2,40 ‰.

Dobljeni rezultati so tako v tokratni raziskavi nekoliko višji. Na izotopsko sestavo kisika ($\delta^{18}\text{O}$) in ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) v karbonatnih skeletih vpliva dotok sladke vode, in sicer: nižje vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ odražajo večji vpliv sladke vode, medtem ko so na območjih, kjer je vpliv sladke vode minimalen, vrednosti obravnavanih parametrov ($\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$) višje (Kanduč in sod., 2006). $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{18}\text{O}$ vrednosti v biogenem karbonatu iz zaliva Morinje so znašale $-2,69 < \delta^{13}\text{C} < -0,5$ oziroma $1,26 < \delta^{18}\text{O} < 2,82$ (Lampret, 2001).

V primerjavi z izotopsko sestavo skeleta pegavke iz zaliva Kosirina so vrednosti $\delta^{18}\text{O}$ in $\delta^{13}\text{C}$ v skeletih pegavk v zalivu Makirina nižje (preglednica 31). To je najverjetneje zaradi vpliva organskega ogljika, ki je posledica razpada organske snovi in ki niža vrednost $\delta^{13}\text{C}$ v karbonatnih skeletih organizmov (Dolenec in sod., 2002; Kanduč in sod., 2006).

V primerjavi z izotopsko sestavo rastlin v zalivu Makirina (preglednica 25) so $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti v obrežni rakovici in pegavki nekoliko višje (preglednica 31). To je posledica različnega nivoja organizmov v prehranjevalni verigi; izotopska sestava posameznega organizma namreč izkazuje izotopsko sestavo njegove hrane in po navadi obogatitev s težkim dušikovim izotopom ^{15}N znaša med 2,5 ‰ in 3,4 ‰ na trofični nivo (Perkins in sod., 2014).

Preglednica 31: Izotopska sestava ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) in kisika ($\delta^{18}\text{O}$) v karbonatnem skeletu pegavke (*Monodonta turbinata*) ter dušika ($\delta^{15}\text{N}$) in ogljika ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) v obrežni rakovici (*Carcinus mediterraneus*) in pegavki [v ‰]
Table 31: Isotopic composition of Carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) in carbonate shell of gastropod (*Monodonta turbinata*) and isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and Carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) in shore crab (*Carcinus mediterraneus*) and gastropod (*Monodonta turbinata*) [in ‰]

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$
<i>Monodonta turbinata</i> Makirina (karbonat)	1,94	-1,35
<i>Monodonta turbinata</i> Kosirina (karbonat)	2,65	0,47
		$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$
<i>Carcinus mediterraneus</i> (skelet)		7,4
<i>Carcinus mediterraneus</i> (mehko tkivo)		7,1
<i>Monodonta turbinata</i> (skelet)		6,8
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$
<i>Carcinus mediterraneus</i> (skelet)		-17,65
<i>Carcinus mediterraneus</i> (mehko tkivo)		-16,8
<i>Monodonta turbinata</i> (skelet)		-17,6

5.3.3 Suspendirana organska snov (POM) v morski vodi

Snov v vodnih sistemih delimo glede na velikostni razred, to je na suspendirano⁵⁹ in raztopljeno⁶⁰. Pri filtriranju skozi filter z velikostjo por 0,45 μm ostane suspendirana snov na filtru, ki jo dogovorno opredelimo z velikostnim razredom 0,45–250 μm (Bajt in Kovač, 2012). POM z večjim deležem predvsem v priobalnih delih je sestavljena iz nežive (detritus) in žive (fitoplankton, mikrozooplankton, bakterije) komponente. Neživa komponenta prevladuje nad živo, z razmerjem detritus : plankton = 10 : 1, čeprav se lahko ta delež časovno in prostorsko spreminja (Volkman in Tanoue, 2002).

Raziskave so pokazale, da je izotopska sestava dušika v POM odličen parameter za sledenje in monitoring komunalnih in drugih odpadnih vod v morskih priobalnih ekosistemih, saj ima POM v antropogeno bolj obremenjenih območjih višje vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ (Dolenec in sod., 2006b; Dolenec in sod., 2011; Žvab Rožič, 2013; Žvab Rožič in sod., 2015). To je predvsem posledica vnosa snovi z višjimi vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ (Fogg in sod., 1998) in procesov, kot so nitrifikacija, denitrifikacija in fiksacija dušika (Kendall, 1998).

⁵⁹ Particulate Matter

⁶⁰ Dissolved Matter

Rezultati izotopske sestave dušika v POM morske vode zaliva Makirina so prikazani v preglednici 32. Vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ variirajo med 3,7 in 5,7 ‰ in so nekoliko višje od vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v relativno neonesnaženih delih Jadranskega morja, odprtega morja v bližini Kornatov (plitvina Lumbarda), kjer znaša vrednost $\delta^{15}\text{N}$ 2,7 ‰ in predstavlja naravno variabilnost izotopske sestave dušika (Dolenec in sod. 2006b). Iz rezultatov je razvidno, da ima POM najnižjo izotopsko sestavo dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v maju 2012 (3,7 ‰). V letu 2014 ima POM najvišjo izotopsko sestavo dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v avgustu, kar se ujema s predhodnimi raziskavami izotopske sestave POM na širšem območju Pirovaškega zaliva (Dolenec in sod., 2006b; Dolenec in sod., 2011), ki ugotavljajo generalne trende obogatitve POM s težkim izotopom dušika ^{15}N od junija proti avgustu (Dolenec in sod., 2011). V primerjavi z referenčno točko (plitvina Lumbarda, Kornati) so vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v polzaprtim Pirovaškemu zalivu višje, kar je najverjetneje posledica vtoka neobdelanih komunalnih odpadnih vod iz bližnjih mest (Pirovac, Murter, Betina, Tisno, Jezera) ter povečanega turizma v poletnih mesecih (marine, sezonski avtokampi) (Dolenec in sod., 2006b; Dolenec in sod., 2011).

Vzporedno z izotopsko sestavo dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v morski vodi v zalivu Makirina smo to določili tudi na drugih mestih Pirovaškega zaliva (preglednica 33). Čeprav zaliv Makirina predstavlja južni krak Pirovaškega zaliva, so vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v primerjavi s preostalimi vzorčnimi točkami v Pirovaškemu zalivu v Makirini najnižje. Podobno so določili tudi Dolenec in sod. (2006b); vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ so se v Pirovaškemu zalivu gibale med 5,1 ‰ in 9,7 ‰, z najnižjo vrednostjo $\delta^{15}\text{N}$ v zalivu Makirina (5,1 ‰) (Dolenec in sod., 2006b). Podobno smo določili za vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v morskih travah zaliva Makirina, ki so v primerjavi z vrednostmi $\delta^{15}\text{N}$ v pozejdonkah Pirovaškega zaliva najnižje v Makirini (poglavje 5.3.1.1).

Avgusta 2014 so vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v primerjavi z julijem 2013 nižje (preglednici 32 in 33). To je zelo verjetno posledica različne količine padavin, ki lahko spremenijo kroženje nutrientov v obravnavanem območju (Dolenec in sod., 2011). Po podatkih DHMZ naj bi julija 2013 na območju meteorološke postaje Šibenik padlo 3,4 mm padavin, avgusta leta 2014 pa 40,5 mm (preglednica 32).

Zelo pomemben faktor, ki vpliva na mobilnost in porazdelitev suspendirane organske snovi, je izpostavljenost vetrovom in morskim tokovom (Dolenec in sod., 2006b). Podatki kažejo, da je transport neobdelanih komunalnih odpadnih vod iz mest na obravnavanem območju (Pirovaški zaliv in Murtersko morje) usmerjen predvsem proti severozahodu in zahodu oziroma jugozahodu (Dolenec in sod., 2006b). Vpliv teh je viden 6 km SZ od Pirovaškega zaliva. Kot posledica burje in tramontane se ob obalah Pirovaškega zaliva in Murterskega morja izoblikujejo morski tokovi s smerjo jugozahod in severovzhod, ki so sposobni prerazporeditve neobdelanih komunalnih odpadnih vod, obogatenih s težkim dušikovim izotopom ^{15}N (Dolenec in sod., 2006b).

Glede na rezultate predhodne študije (Dolenec in sod., 2006b) lahko zaključimo, da na izotopsko sestavo $\delta^{15}\text{N}$ v zalivu Makirina ne vplivajo komunalne odpadne vode iz mesta Pirovac, obogatene s ^{15}N , oziroma je njihov vpliv minimalen.

Povišane vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v POM in njihove sezonske variacije so med drugim pogojene z dinamiko fitoplanktona; v pomladnih mesecih fitoplankton prednostno vključuje lažji dušikov izotop (^{14}N), in zaradi tega je vrednost $\delta^{15}\text{N}$ v fitoplanktonu nižja (Savoye in sod., 2003; Montoya, 2007). Preostala hranila v morski vodi se tako obogatijo s težkim dušikovim izotopom (^{15}N), kar se kaže v poznejšem zvišanju vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v fitoplanktonu (Savoye in sod., 2003; Montoya, 2007; Žvab Rožič in sod., 2015).

Poleg dinamike fitoplanktona na sezonske variacije vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v POM vpliva tudi delež kopenske organske snovi, katere DIN je lahko obogaten s ^{15}N in je v primerjavi s pomladnimi meseci, višji v jeseni (Savoye in sod., 2003; Montoya, 2007; Žvab Rožič in sod., 2015).

Preglednica 32: Izotopska sestava dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v suspendirani organski snovi (POM) v morski vodi iz zaliva Makirina

Table 32: Isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) in Particulate Organic Matter (POM) in Makirina Bay seawater

	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ v POM [‰]	Količina padavin (DHMZ, 2015)
Avgust 2005 (Dolenec in sod., 2006b)	5,1	/
Maj 2012	3,7	16,1 mm
Julij 2013	5,4	3,4 mm
Julij 2014	4,5	98,7 mm
Avgust 2014	5,2	40,5 mm

Preglednica 33: Izotopska sestava dušika ($\delta^{15}\text{N}$) v suspendirani organski snovi (POM) v morski vodi iz Pirovaškega zaliva

Table 33: Isotopic composition of Nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) of Particulate Organic Matter (POM) in Pirovac Bay seawater

	$\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}}$ v POM [‰]		
	Maj 2012	Julij 2013	Avgust 2014
Drage	4,8	5,5	/
Prosika	6,2	8,4	/
Pirovac (marina)	5,9	7	6,7
Tisno	5,5	7,3	6,5
Murter	5,7	6,7	6,3
Betina (kopališče)	6,2	8,1	6,8
Murter (Gradina)	5,8	7,9	7,1

6 ZAKLJUČKI

6.1 Recentni morski sediment (peloid)

Glede na rezultate vseh opravljenih analiz recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina lahko podamo naslednje zaključke:

- recentni morski sediment iz zaliva Makirina gradi peščen mulj oziroma peščen melj. V vseh vzorcih prevladuje muljasta frakcija nad peščeno, kar je posledica relativno mirnega in polzaprtga sedimentacijskega okolja. Srednja vrednost velikosti zrn se z globino recentnega morskega sedimenta manjša;
- izmerjene *Eh* vrednosti recentnega morskega sedimenta kažejo na zelo anoksično okolje na meji recentni morski sediment-morska voda v obeh mesecih vzorčenja (avgust 2012 in maj 2013). Recentni morski sediment ima v poletnih mesecih nekoliko nižje *Eh* vrednosti, kar je rezultat intenzivnejše razgradnje organske snovi v recentnem morskem sedimentu in s tem aktivnejše sulfatne redukcije. pH vrednosti recentnega morskega sedimenta z globino padajo vse od alkalnih, nevtralnih do nekoliko kislih, kar je povezano s procesi, ki spremljajo razgradnjo organske snovi;
- vrednost kationske izmenjevalne kapacitete (*CEC*) recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina znaša 63,82 cmol(+)/kg in je posledica visoke vsebnosti organske snovi v recentnem morskem sedimentu;
- vsebnosti celotnega ogljika (*TC*) se v recentnem morskem sedimentu gibljejo med 5,47 % in 12,32 % ter z globino recentnega morskega sedimenta postopoma upadajo. Koncentracije celotnega žvepla (*TS*) se gibljejo med 1,22 % in 2,59 % ter z globino postopoma naraščajo. Porazdelitev *TS* je skladna s porazdelitvijo pirita v recentnem morskem sedimentu;
- vsebnosti organskega ogljika (*C_{org}*) se v recentnem morskem sedimentu gibljejo med 4,08 % in 5,53 % ter so relativno visoke v primerjavi z referenčnim materialom (površinski sediment srednjega Jadrana). Vsebnosti se z globino recentnega morskega sedimenta zmanjšajo za približno 1,5 %, kar je rezultat sprememb, ki nastajajo pri diagenezi organske snovi. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ organske snovi variirajo med -14,05 in -16,6 ‰. Z globino recentnega morskega sedimenta prihaja do osiromašenja s $\delta^{13}\text{C}$;
- v mineralni sestavi recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina prevladujeta dolomit in kremen, katerima sledijo glineni minerali (illit/muskovit, v manjšem deležu klinoklor in kaolinit), aragonit, kalcit, halit in pirit. Karbonatnih mineralov je v povprečju 53 %, preostalih 47 % pripada nekarbonatnim mineralom. Prevlada karbonatnih mineralov nad nekarbonatnimi sovпада z geološko sestavo ozadja zaliva Makirina, ki je zgrajeno predvsem iz dolomitov in apnencev spodnje- in zgornjekredne starosti. Vsebnosti kremenca, glinenih mineralov in pirita

z globino recentnega morskega sedimenta naraščajo, medtem ko vsebnosti halita, aragonita in kalcita z globino postopoma padajo;

- koncentracije **silicija (Si)** se v recentnem morskem sedimentu gibljejo med 9,3 % in 21,8 % ter se z globino postopoma povečajo. Vsebnost Si je posledica visoke vsebnosti kremenca v recentnem morskem sedimentu, kateri najverjetneje izvira iz eocenskega fliša, ki se nahaja 6 km severovzhodno od zaliva Makirina;
- vsebnosti **aluminija (Al)** so v recentnem morskem sedimentu med 3 % in 8,3 %, medtem ko se vsebnosti **kalija (K)** gibljejo med 1 % in 2 %. Koncentracije obeh elementov se z globino recentnega morskega sedimenta nekoliko povečajo. Porazdelitev Al in K sovpada s porazdelitvijo glinenih mineralov v sedimentu;
- koncentracije **kalcija (Ca)** in **magnezija (Mg)** v recentnem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 3,7 % in 14,8 % oziroma med 2,1 % in 3,9 %. Zaradi pomanjkanja korelacije med Ca in Mg je vsebnost Ca najverjetneje bolj povezana z avtohtono biogeno frakcijo v recentnem morskem sedimentu, ki jo predstavljajo skeleti mehkužcev, školjk in polžev. Ca ima močno pozitivno korelacijo s stroncijem (Sr), kar je posledica njunega nadomeščanja v kristalni rešetki karbonatnih mineralov zaradi podobnega ionskega radija;
- koncentracije **železa (Fe)** so v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina med 1,6 % in 4,3 %. Vertikalna porazdelitev Fe se ujema s porazdelitvijo Al in K, prav tako je med njimi močna pozitivna korelacija, kar kaže na povezanost Fe z glinenimi minerali. Železo je prisotno tudi v sulfidni obliki (pirit), kar nakazuje na redukcijske pogoje v sedimentu. To prav tako potrjuje močna pozitivna korelacija med Fe in celotnim žveplom (TS);
- v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se vsebnosti **natrija (Na)** gibljejo med 0,8 % in 3,8 %. Koncentracije Na z globino postopoma upadajo. Glede na negativno korelacijo med Na, Al in K lahko sklepamo na različen izvor teh elementov;
- koncentracije **mangana (Mn)** v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 0,02 % in 0,04 %; nizke koncentracije Mn (v primerjavi s površinskimi sedimenti srednjega Jadrana) so posledica redukcijskega okolja v sedimentu, saj raztapljanje Mn oksidov povzroči sprostitve le-tega v porne vode sedimenta;
- vsebnosti **fosforja (P)** v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina so med 0,02 % in 0,05 %. Med P in preostalimi elementi, ki so prisotni v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina ni značilnih korelacij. Najvišja se pojavi z bakrom (Cu), kar lahko pripišemo uporabi gnojil na kmetijskih površinah v okolici zaliva. Uporaba fosforjevih gnojil bi lahko bila vzrok tudi nekoliko višjim koncentracijam P v površinskem (0–5 cm) recentnem morskem sedimentu;
- izmerjene koncentracije **titana (Ti)** v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se gibljejo med 0,2 % in 0,5 %. Močna pozitivna korelacija med Ti, Al in K nakazuje na njegovo

- povezanost z glinenimi minerali, kar potrjuje tudi vertikalna porazdelitev Ti, ki se ujema s porazdelitvijo glinenih mineralov v recentnem morskem sedimentu;
- vertikalna porazdelitev večine slednih elementov se ujema s porazdelitvijo Al, K in Fe, kar kaže na njihovo povezanost z glinenimi minerali. To potrjuje tudi visoka pozitivna korelacija med Al, K, Fe in večino elementov v sledovih. Vsebnosti posameznih elementov v sledovih (As, Cd, Cu, Mo, Pb, U, V in Zr) so višje kot v referenčnem materialu (površinski sediment srednjega Jadrana). Slednje je lahko posledica drugačnega izvornega materiala primerjanih morskih sedimentov ter anoksičnih pogojev v recentnih morskih sedimentih v zalivu Makirina, rezultat katerih je akumulacija redoks občutljivih elementov, kot so Mo, U in V. Koncentracije PTE, kot so As, Cr, Cu, Mo in Ni, nekoliko presegajo stopnjo TEL (Threshold Effect Level), vendar so nižje od stopnje PEL (Probable Effect Level), kar pomeni, da so lahko toksični učinki omenjenih PTE na bentoške organizme opazni občasno. V primerjavi z dovoljenimi mejnimi vrednostmi snovi v tleh v Republiki Sloveniji in na Hrvaškem smernice presegajo koncentracije Cr in Mo. Izračun faktorja obogatitve (EF) je pokazal obogatitev recentnega morskega sedimenta z As, Cu, Mo in Pb. Vir As in Cu bi lahko bila kmetijska dejavnost v okolici zaliva, vir Pb pa odtok padavinske vode s cestišča v bližini zaliva. Molibden (Mo), katerega EF vrednosti z globino naraščajo, je redoks občutljiv element, za katerega je značilno, da se obogati v redukcijskih pogojih, ki jih spremlja akumulacija organske snovi ter obarjanje železovih sulfidov;
 - koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina variirajo med 123,9 mg/kg in 188,7 mg/kg in z globino recentnega morskega sedimenta postopoma naraščajo. LREE predstavljajo 90 % vseh REE. Pearsonova korelacijska analiza je razkrila visoko pozitivno korelacijo med REE ter med REE, Al in K. REE imajo skupen izvor in so najverjetneje povezani z glinenimi minerali, iz česar lahko sklepamo na izvor in donos REE s kopnega. Normalizacija podatkov glede na povprečno koncentracijo REE v hondritu je pokazala negativne Eu/Eu* vrednosti, kar je najverjetneje posledica redukcijskih pogojev v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Negativne Eu anomalije kažejo na redukcijo Eu³⁺ v topnejši Eu²⁺ in posledično remobilizacijo Eu²⁺ iz morskih sedimentov. Izračunani EF za REE nakazujejo na neobogatitev do manjšo obogatitev recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina z REE;
 - v splošnem mobilnost potencialno toksičnih elementov (PTE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina pada v naslednjem vrstnem redu: Mo > Cd = Mn > Co > Ni > Pb > Zn > Cu > As. Z izjemo Mo in Cd, PTE v recentnem morskem sedimentu niso mobilni, saj se le majhen % PTE izluži v prvih dveh, najmobilnejših, frakcijah. Glede na izračunan kriterij RAC večina PTE (razen Cd in Mo) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina predstavlja nizko do srednjo nevarnost za obravnavano vodno okolje. Med vsemi obravnavanimi nerezidualnimi frakcijami je najpomembnejša oksidativna frakcija (F3). PTE v

- tej frakciji so, glede na izbrano 5-stopenjsko metodo zaporednega izluževanja, povezani z organsko snovjo in/ali sulfidi. Poleg oksidativne frakcije je za nekatere PTE pomembna še izmenljiva frakcija (F2), v kateri se izluži največ Cd in Mn, ter nekoliko manj Co, Ni, Pb in Zn;
- obravnavani REE imajo v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina zelo podobno vezavo; predvsem so vezani v preostanku, oksidativni (F3) in izmenljivi (F2) frakciji. Nerezidualne frakcije si glede na % izluženih REE sledijo: $F3 > F2 > F5 > F4 > F1$. REE v sedimentih težijo k adsorpciji na organsko snov (F3), medtem ko izmenljivo frakcijo (F2) predstavljajo REE, ki so elektrostatično adsorbirani na površine glinenih mineralov;
 - mikrobiološke analize recentnega morskega sedimenta (peloida) iz zaliva Makirina so pokazale, da obravnavane patogene bakterije v peloidu niso prisotne. Skupno število aerobnih mezofilnih organizmov v peloidu ob obali zaliva Makirina sicer rahlo presega smernice za kozmetične izdelke, ampak se njihovo število izrazito zmanjša v smeri proti centralnemu delu zaliva.

6.2 Morska voda

- Izmerjene pH vrednosti morske vode so nekoliko nižje v maju 2013, medtem ko so *Eh* vrednosti nižje v avgustu leta 2013. To je posledica različne količine padavin v obeh terminih vzorčenja. Poleg tega je v zalivu maja visoka stopnja fotosinteze, konec poletja pa prevladuje remineralizacija organske snovi, ki niža *Eh* obravnavanega okolja;
- koncentracije večine glavnih elementov v morski vodi iz zaliva Makirina so nekoliko višje v mesecu avgustu, kar je povezano s povišano slanostjo in manjšo količino padavin. Izjema je K, katerega koncentracije so višje v maju;
- koncentracije PTE v morski vodi iz zaliva Makirina padajo v naslednjem vrstnem redu: $Zn > Ni > Mo > Cu > Co > Pb > Cd > As = Cr$ (maj 2013), oziroma $Ni > Zn > Mo > Cu > As > Cd > Pb > Cr = Co$ (avgust 2013). Iz pridobljenih podatkov lahko opazimo, da med meritvami koncentracij PTE v morski vodi iz zaliva Makirina maja in avgusta 2013 ni bistvenih sprememb, z izjemo koncentracij Zn, ki so bistveno višje maja 2013;
- porazdelitev PTE v morski vodi je podobna porazdelitvi PTE v recentnem morskem sedimentu. Glede na primerjavo izstopajo koncentracije Cr, ki so v recentnem morskem sedimentu najvišje, v morski vodi pa pod mejo zaznave (DL) ($< 5 \mu\text{g/L}$);
- koncentracije PTE v morski vodi, z izjemo Cu in Zn, ne presegajo uporabljenih smernic za kakovost morske vode;
- povišane koncentracije K, Cu in Zn v morski vodi iz zaliva Makirina lahko pripišemo kmetijski dejavnosti v okolica zaliva, saj so to elementi, ki so zelo pogosto prisotni v različnih gnojilih in škropivih;

- ΣREE v morski vodi zaliva Makirina v mesecu maju 2013 znaša $1,03 \mu\text{g/L}$ ($\Sigma\text{LREE} = 0,78 \mu\text{g/L}$, $\Sigma\text{HREE} = 0,25 \mu\text{g/L}$), z razmerjem $\text{LREE/HREE} = 3,1$. V primerih normalizacije koncentracij REE na povprečne vrednosti v UCC in hondritu je Ce anomalija negativna (< 1), nasprotno velja za Eu anomalijo, ki je v morski vodi iz zaliva Makirina pozitivna (> 1). Negativne Ce anomalije so značilne za morska okolja, saj je morska voda po navadi osiromašena s Ce, predvsem zaradi oksidacije Ce^{3+} v netopen Ce^{4+} in posledične odstranitve iz morske vode. Eden izmed možnih vzrokov za pozitivno Eu anomalijo v morski vodi iz zaliva Makirina bi lahko bila prednostna mobilizacija Eu^{2+} v času interakcije med mineralnimi fazami in vodo, v primerjavi s trivalentnimi REE pod redukcijskimi pogoji;
- morska voda iz zaliva Makirina je bila v času vzorčenja skladna s predpisi, ki urejajo mikrobiološko kakovost kopalnih voda tako v Sloveniji kot tudi na Hrvaškem.

6.3 Biota

Na osnovi pridobljenih rezultatov analiz morske biote iz zaliva Makirina, ki jo predstavljajo morska trava kolenčasta cimodoceja *Cymodocea nodosa*, zelena morska alga kladofora *Cladophora* cf. *echinus*, pegavka *Monodonta turbinata* in obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus*, lahko podamo naslednje zaključke:

- koncentracije večine PTE so višje v zeleni morski algi kladofori kot v morski travi kolenčasti cimodoceji, kar je posledica različne zgradbe organizmov. PTE dosegajo višje koncentracije v nadzemnih delih morske trave kolenčaste cimodoceje. To dejstvo je povezano predvsem z višjo metabolno aktivnostjo v nadzemnih tkivih. Z izjemo Mn so koncentracije PTE v obravnavanih rastlinah nižje kot koncentracije v recentnem morskem sedimentu. V primerjavi s koncentracijami PTE v morski vodi pa so vrednosti v morski travi kolenčasti cimodoceji in zeleni morski algi kladofori višje;
- koncentracije PTE v pegavki in obrežni rakovici so v splošnem višje v njunih mehkih tkivih. V obeh organizmih prevladujejo Cu, As, Zn, Cr in Mn. Razen Cr in Ni so koncentracije vseh PTE višje v obrežni rakovici, kar je posledica njenega višjega nivoja v prehranjevalni verigi;
- morski organizmi v zalivu Makirina akumulirajo različne PTE; pegavka in obrežna rakovica akumulirata As, Cd, Cu in Zn, medtem ko kolenčasta cimodoceja in kladofora Mn. Akumulacija Cu, Zn in Mn v organizmih je najverjetneje povezana z esencialnostjo omenjenih PTE, medtem ko sta As in Cd sicer PTE brez poznanih bioloških funkcij, vendar jih morski organizmi, v primerjavi s kopenskimi in sladkovodnimi, akumulirajo v zelo velikih količinah, brez vidnih škodljivih učinkov;

- morska trava kolenčasta cimodoceja je v primerjavi z zeleno morskó algo kladoforo bogatejša z $\delta^{13}\text{C}$. Vrednost $\delta^{13}\text{C}$ rastlin je določena med procesom fotosinteze; visoke vrednosti morskih trav so lahko posledica uporabe bikarbonata kot vira anorganskega ogljika. Nasprotno velja za vrednosti $\delta^{15}\text{N}$, ki so, v primerjavi z vrednostmi v morski travi kolenčasti cimodoceji, višje v zeleni morski algi kladofori;
- v primerjavi z izotopsko sestavo morske trave kolenčaste cimodoceje in zelene morske alge kladofore so vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v obrežni rakovici in pegavki nekoliko višje, kar je rezultat različnega nivoja organizmov v prehranjevalni verigi;
- $\delta^{15}\text{N}$ v morski travi kolenčasti cimodoceji v zalivu Makirina nekoliko presegajo vrednosti iz referenčnega območja (plitvina Lumbarda, Kornati), vendar so nižje od vrednosti, ki so bile določene za pozejdónke v bližini Pirovaškega zaliva;
- povišane vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v POM in njihove sezonske variacije so pogojene z dinamiko fitoplanktona; v pomladnih mesecih fitoplankton prednostno vključuje lažji dušikov izotop (^{14}N), zaradi tega pa je vrednost $\delta^{15}\text{N}$ v fitoplanktonu nižja. Preostala hranila v morski vodi se tako obogatijo s težkim dušikóvim izotopom (^{15}N), kar se kaže v poznejšem zvišanju vrednosti $\delta^{15}\text{N}$ v fitoplanktonu. Na vrednost $\delta^{15}\text{N}$ v POM vpliva tudi delež kopenske organske snovi, katere raztopljeni anorganski dušik (DIN) je lahko obogaten s ^{15}N in je v primerjavi s pomladnimi meseci višji v jeseni.

6.4 Ocena recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina za balneo- oziroma peloterapevtske namene

Ker je zakonodaja na področju kakovosti peloidov zelo pomanjkljiva, je ocena recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina za uporabo v balneo- oziroma peloterapevtske namene podana na osnovi primerjave s peloidi, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v velnes centrih po svetu.

Glede na primerjane peloide ima peloid iz zaliva Makirina nekoliko višji delež peščne frakcije; ker pa v peščeni frakciji peloida prevladuje razred drobnega peska, predvidevamo, da ta ne prispeva bistveno k abrazivnosti peloida. Za potrditev te domneve bi morali določiti indeks abrazivnosti peloida.

Peloid iz zaliva Makirina odlikuje visoka vrednost kationske izmenjevalne kapacitete (CEC), ki je zelo pomembna z vidika uporabe le-tega v balneoterapevtske namene, saj omogoča izmenjavo hranilnih snovi ko je peloid v stiku s kožo, čisti telo z adsorpcijo toksinov in bakterij, ne nazadnje pa znotraj peloida zadrži morebitne PTE, ki bi lahko bili škodljivi za zdravje uporabnika.

V peloidu iz zaliva Makirina prevladujejo karbonatni minerali, predvsem mineral dolomit, kar je posledica geološke zgradbe ozadja zaliva. Posledično so koncentracije Mg v peloidu iz zaliva

Makirina višje kot v peloidih, ki smo jih vzeli za primerjavo. Koncentracije preostalih glavnih in stranskih elementov so primerljive, ali v peloidu iz zaliva Makirina celo manjše.

Koncentracije PTE so, z izjemo Cr in Mo, manjše od koncentracij v peloidih, ki se trenutno že uporabljajo v velnes centrih, čeprav te ne sovpadajo vedno s smernicami, določenimi za farmacevtske in/ali kozmetične izdelke (As, Pb). To je eden izmed razlogov, ki potrjuje, kako nujna je izdelava smernic za kakovost peloidov. Cr in Mo sta redoks občutljiva elementa, ki se obogatita v anoksičnih okoljih. Oba sta esencialna elementa⁶¹ nujno potrebna za nemoten potek različnih procesov v organizmih, vendar lahko v prevelikih koncentracijah postaneta toksična. Raziskave mobilnosti PTE so sicer pokazale, da večina PTE v peloidu iz zaliva Makirina ni mobilna/biodostopna, saj je velik delež PTE vezan v preostanku in se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, iz recentnega morskega sedimenta ne more izlužiti. Izjema sta Cd in Mo. Glede na izračunan BSAF je razvidno, da se Cd v morskih organizmih sicer akumulira, medtem ko se Mo kljub veliki mobilnosti ne. To bi lahko bilo povezano z njegovim oksidacijskim stanjem, saj v obliki, v kateri se pojavlja v anoksičnih okoljih, organizmom ni dostopen.

Kakovost peloida iz zaliva Makirina potrjuje tudi odsotnost patogenih bakterij. In čeprav je peloid iz zaliva Makirina primerljiv s peloidi, ki se trenutno že uporabljajo v velnes centrih, predlagamo, da se pred dejansko uporabo peloida v balneo- oziroma peloterapevtske namene opravijo še dodatne raziskave (poglavje 6.5), kot je na primer raziskava mobilnosti PTE v interakciji peloid-umetni znoj, oziroma *in vivo* ali *in vitro* študije mobilnosti PTE.

6.5 Predlogi za nadaljnje raziskave

Glede na rezultate, ki smo jih pridobili v okviru doktorske disertacije, predlagamo nadaljnje raziskave recentnega morskega sedimenta in morske vode iz zaliva Makirina:

- ponovitev vzorčenja recentnega morskega sedimenta in morske vode v zimskih mesecih za pridobitev podatka o vplivu slanosti na vsebnost PTE v recentnem morskem sedimentu ter njegove fizikalno-kemijske lastnosti;
- določitev parametrov, kot je na primer indeks abrazivnosti peloida, ki je zelo pomemben z vidika uporabe le-tega v balneo- oziroma peloterapevtske namene;
- določitev speciacije PTE, kot sta arzen (As) in krom (Cr) v recentnem morskem sedimentu, saj so nekatere oblike omenjenih PTE (na primer Cr⁶⁺ in anorganske trivalentne arzenove spojine) bolj toksične od drugih;

⁶¹ Cr v obliki Cr(III)

- raziskava mobilnosti PTE v interakciji peloid-umetni znoj oziroma *in vivo* ali *in vitro* študije mobilnosti PTE, s čimer bi pridobili podatek o mobilnosti PTE med samo aplikacijo peloida;
- ponovitev metode zaporednega izluževanja s shemo, ki bo vključevala tudi določitev mobilnosti Cr ter merjenje koncentracij PTE v preostanku, ki so bile tokrat določene samo računsko (preostanek = razlika med celotno koncentracijo PTE v recentnem morskem sedimentu in vsoto (Σ) $F_1+F_2+F_3+F_4+F_5$);
- merjenje bentoških tokov PTE na meji recentni morski sediment-morska voda, izvedeno v zimskem in poletnem času, s čimer bi ugotovili, kolikšna koncentracija PTE prehaja iz morske vode v recentni morski sediment oziroma obratno.

7 POVZETEK

Zaliv Makirina v Severni Dalmaciji (Republika Hrvaška) je omejeno, mirno, plitvomorsko sedimentacijsko okolje, znotraj katerega se akumulirajo recentni morski sedimenti, bogati z organsko snovjo. Na osnovi določenih organoleptičnih lastnosti jih lahko opredelimo kot zdravilno blato ali peloid, ki ga nekateri domačini in turisti že uporabljajo v obliki blatnih oblog. Osnovni cilj doktorske disertacije je podati oceno onesnaženosti celotnega zaliva Makirina. Posledično smo poleg recentnega morskega sedimenta podrobno raziskali še kakovost morske vode in morsko bioto (morska trava kolenčasta cimodoceja *Cymodocea nodosa*, zelena morska alga kladofora *Cladophora* cf. *echinus*, polž pegavka *Monodonta turbinata* in obrežna rakovica *Carcinus mediterraneus*) v zalivu Makirina.

Recentni morski sediment iz zaliva Makirina gradi peščen mulj (diagram prod-pesek-mulj) oziroma peščen melj (diagram pesek-melj-glina). Rezultati metode rentgenske praškovne difrakcije (XRD) so pokazali, da v mineralni sestavi recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina prevladujeta dolomit in kremen, katerima sledijo glineni minerali (illit/muskovit, v manjšem deležu klinoklor ter kaolinit), aragonit, kalcit, halit in pirit. Prevlada karbonatnih mineralov nad nekarbonatnimi sovpada z geološko sestavo ozadja zaliva Makirina, ki je zgrajeno predvsem iz karbonatnih kamnin, to so dolomiti in apnenci spodnje- ter zgornjekredne starosti.

Na mineralno sestavo recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina vplivajo tudi redukcijski pogoji v sedimentu (prisotnost avtigenega pirita). Izmerjene *Eh* (redoks potencial) vrednosti potrjujejo zelo anoksično okolje na meji recentni morski sediment-morska voda, kar je rezultat razgrajevanja organske snovi v recentnem morskem sedimentu. Vsebnosti organskega ogljika (C_{org}) v recentnem morskem sedimentu se v centralnem delu zaliva Makirina gibljejo med 4,08 % in 5,53 % in se z globino recentnega morskega sedimenta postopoma zmanjšajo za okoli 1,5 %. Vsebnosti C_{org} so v primerjavi z referenčnim materialom (površinski sediment srednjega Jadrana) relativno visoke, kar je posledica razpada morskih rastlin, ki so v zalivu zelo razširjene.

Razgradnja organske snovi vpliva tudi na *Eh* morske vode v zalivu Makirina. *Eh* morske vode je nižji v poletnih mesecih, ko v zalivu prevladuje remineralizacija organske snovi.

Porazdelitev elementov v recentnem morskem sedimentu je pogojena predvsem z mineralno sestavo sedimenta. Koncentracije slednih elementov v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina se z globino v splošnem večajo. Vertikalna porazdelitev večine slednih elementov se ujema s porazdelitvijo aluminija (Al), kalija (K) in železa (Fe), kar kaže na njihovo povezanost z glinenimi minerali. Povprečne koncentracije arzena (As), kadmija (Cd), bakra (Cu), molibdena (Mo), svinca (Pb), urana (U), vanadija (V) in cirkonija (Zr) so višje od koncentracij v referenčnem materialu (površinski sediment srednjega Jadrana), kar je posledica drugačnega izvornega materiala, anoksičnih pogojev v recentnem morskem sedimentu ter antropogene dejavnosti v okolici zaliva Makirina.

Izračunane vrednosti faktorja obogatitve (EF) so pokazale na manjšo do srednjo obogatitev sedimenta z As, Cu, Mo in Pb. Vrednosti EF za As, Cu in Pb z globino recentnega morskega sedimenta postopoma padajo, kar bi lahko bila posledica antropogene obremenitve recentnega morskega sedimenta z omenjenimi PTE (potencialno toksičnimi elementi). Koncentracije As in Cu so nekoliko višje od stopnje TEL (*Threshold Effect Level*), kar pomeni, da so toksični učinki na bentoške organizme lahko opazni občasno, medtem ko so koncentracije Pb manjše od vrednosti, ki jo predpisuje stopnja TEL. Kljub temu povprečne vrednosti As, Cu in Pb ne presegajo mejnih vrednosti v tleh, ki so predpisane v Republiki Sloveniji in na Hrvaškem, poleg tega so koncentracije večine PTE v sedimentu nižje, kot so bile določene v predhodnih raziskavah recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina.

Porazdelitev PTE v morski vodi iz zaliva Makirina je podobna porazdelitvi PTE v recentnem morskem sedimentu. Glede na primerjavo izstopajo koncentracije kroma (Cr), ki so v recentnem morskem sedimentu med najvišjimi, medtem ko so v morski vodi pod DL (mejo zaznave). To je posledica narave elementa, saj je Cr eden izmed PTE, ki se zelo hitro odstrani iz morske vode, predvsem zaradi težnje k adsorpciji na železove okside, oziroma tvorjenju kompleksov z organsko snovjo.

Kot podajajo rezultati metode zaporednega izluževanja, so PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina vezani na različne frakcije. Največji delež večine obravnavanih PTE (razen Cd in Mo) je v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina vezan v preostanku, kar se ujema z ugotovitvijo, da je delež PTE v preostanku navadno višji kot v preostalih frakcijah. PTE v preostanku za bioto ne predstavljajo potencialne nevarnosti, saj so vezani v kristalni strukturi primarnih in sekundarnih mineralov in se pod pogoji, ki so običajno prisotni v naravi, ne morejo izlužiti iz sedimentov.

V splošnem mobilnost PTE pada v naslednjem zaporedju: $\text{Mo} > \text{Cd} = \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As}$. Z izjemo kadmija (Cd) in molibdena (Mo) PTE v recentnem morskem sedimentu niso mobilni, saj se le majhen % PTE izluži v prvih dveh, najmobilnejših, frakcijah. Glede na izračunan kriterij RAC (*Risk Assessment Code*) večina PTE (razen Cd in Mo) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina predstavlja nizko do srednjo nevarnost za obravnavano vodno okolje.

Med obravnavanimi nerezidualnimi frakcijami je za PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina najpomembnejša oksidativna frakcija (F3). PTE v tej frakciji so, glede na izbrano 5-stopenjsko metodo zaporednega izluževanja, povezani z organsko snovjo in/ali sulfidi. Biodostopnost PTE je v anaerobnih okoljih nižja, saj višanje redoks potenciala vodi do oksidacije sulfidov in razpada organske snovi.

Najmobilnejša PTE v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina sta Cd in Mo, ki glede na izračunan kriterij RAC predstavljata tudi zelo visoko tveganje za vodno okolje v zalivu Makirina ($\text{RAC} > 50\%$). Visok delež Cd v izmenljivi frakciji (F2) je posledica visokih koncentracij Cl^- v obalnih sedimentih in s tem formiranja topnih Cd-Cl kompleksov (CdCl^+ , $\text{CdCl}_{2(\text{aq})}$, CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}),

s čimer se zmanjša količina prostih Cd ionov, ki bi se lahko adsorbirala na druge komponente sedimenta. Največ Mo se izluži v prvi, to je najbolj mobilni, vodotopni frakciji (F1). Molibden v nasprotju z večino PTE postane zelo mobilan v nevtralnih do alkalnih pogojih. Njegova adsorpcija na trdne komponente se povečuje s padanjem pH in obratno. Visoka mobilnost Mo v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina je tako najverjetneje povezana s pH le-tega.

Rezultati metode zaporednega izluževanja delno sovpadajo z ugotovitvami, ki smo jih pridobili z izračunom BSAF (biota-sediment akumulacijski faktor). S pomočjo BSAF podajamo razmerje med medijem (recentnim morskim sedimentom) in živimi organizmi v zalivu. Organizmi v zalivu Makirina akumulirajo različne PTE; pegavka (*Monodonta turbinata*) in obrežna rakovica (*Carcinus mediterraneus*) akumulirata As, Cd, Cu in cink (Zn), medtem ko morska trava kolenčasta cimodoceja (*Cymodocea nodosa*) in zelena morska alga kladofora (*Cladophora* cf. *echinus*) mangan (Mn). Akumulacija Cu, Zn in Mn v organizmih je povezana z esencialnostjo omenjenih PTE. As in Cd sta sicer PTE brez generalno poznanih bioloških funkcij, vendar jih morski organizmi, v primerjavi s kopenskimi in sladkovodnimi, lahko akumulirajo v zelo velikih količinah, brez vidnih škodljivih učinkov.

Čeprav koncentracije večine PTE ne presegajo dovoljenih vrednosti, poleg tega pa so te nižje kot v preteklih študijah, moramo biti pri koncentracijah nekaterih PTE (As, Cu, Pb, Zn) previdni, saj ne moremo popolnoma izključiti vpliva antropogenih dejavnosti v okolici zaliva, kot je uporaba gnojil in škropiv ter bližina ceste. Zaradi tega predlagamo, da se v okolici zaliva Makirina vzpostavi okoljevarstvena politika, ki bi omejevala uporabo gnojil in škropiv na bližnjih kmetijskih površinah.

Ocena recentnega morskega sedimenta iz zaliva Makirina za uporabo v balneo- oziroma peloterapevtske namene, podana na osnovi primerjave s peloidi, ki se trenutno že uspešno uporabljajo v velnes centrih po svetu, je pokazala, da je peloid iz zaliva Makirina primerljiv s peloidi, ki se trenutno že uporabljajo v tovrstne namene. Kljub temu priporočamo, da se pred dejansko uporabo peloida iz zaliva Makirina opravijo še dodatne raziskave, kot je na primer raziskava mobilnosti PTE v interakciji peloid-umetni znoj, oziroma *in vivo* ali *in vitro* študije mobilnosti PTE.

8 SUMMARY

Makirina Bay, situated in Northern Dalmatia, Republic of Croatia, is a restricted, calm, shallow-marine ecosystem, in which organic-rich sediments accumulate. These sediments, according to their organoleptic properties, could be treated as a healing mud or peloid, already frequently used by tourists and local people as pomades. The primary aim of the doctoral dissertation is to estimate the pollution status of the entire Makirina Bay. In addition to recent marine sediment, quality of seawater and marine biota (seagrass *Cymodocea nodosa*, green algae *Cladophora* cf. *echinus*, gastropod *Monodonta turbinata* and shore crab *Carcinus mediterraneus*) of Makirina Bay have also been analyzed.

Makirina Bay recent marine sediments are represented mostly by sandy mud (gravel-sand-mud diagram) or sandy silt (sand-silt-clay diagram), respectively. According to XRD analysis, the mineral composition of the Makirina Bay sediments is characterized by high quantities of dolomite and quartz, followed by clay minerals (illite/muscovite, kaolinite, clinochlore), aragonite, halite, calcite, and pyrite. In some sediment samples, magnesium (Mg) calcite, plagioclase, gypsum, and clinochlore were also determined. Carbonate minerals predominate among the established mineral assemblage, which is in accordance with the catchment geology of the Makirina Bay, built mostly of Early and Late Cretaceous carbonate rocks (dolomites and limestones).

Mineral composition of Makirina Bay sediments is influenced also by reductive conditions in the sediments (presence of authigenic pyrite). The results of *Eh* (redox potential) measurements showed a highly reductive sedimentary environment even at the sediment-water interface, attributed to the decomposition of sedimentary organic matter. The organic carbon (C_{org}) content in the Makirina Bay sediments varies from 4.08 % to 5.53 % and it is reduced with the depth of sediment core by approximately 1.5 %. In the surface sediments of the Central Adriatic (reference material), the value of C_{org} is estimated to be 0.95 %. Relatively high C_{org} concentrations in the Makirina Bay sediments are related to the accumulation of organic material associated with the decomposition of aquatic plants abundant in the Makirina Bay.

The decomposition of organic matter also affects the *Eh* values of seawater; *Eh* values are lower in the summer period, when the remineralization of organic matter is prevalent.

The distribution of elements in Makirina Bay sediments is a consequence of sediment mineral composition. The concentrations of trace elements generally increase towards the depth of sediment core. The majority of trace elements exhibit similar vertical distribution as aluminium (Al), potassium (K) and iron (Fe), suggesting their associations with clay minerals. Mean concentrations of arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), molybdenum (Mo), lead (Pb), uranium (U), vanadium (V), and zirconium (Zr) exceed their respective concentrations in reference materials (surficial sediments of the

Central Adriatic). This is related to the different source materials of the sediments, anoxic conditions in Makirina Bay sediments, and anthropogenic activity in the surroundings of Makirina Bay. The calculated EF (*Enrichment Factor*) values showed minor to moderate enrichment of recent marine sediments with As, Cu, Mo, and Pb. EF values for As, Cu, and Pb decrease with the depth of the sediment core, which might be a result of anthropogenic activity in the bay surroundings. Concentrations of As and Cu slightly exceed TEL (*Threshold Effect Level*) value meaning that adverse effects on benthic organisms could occasionally occur, while Pb concentrations are below TEL value. Nevertheless, the average values of As, Cu, and Pb do not exceed the threshold values for soil in Slovenia and Croatia. In addition, the concentration of most PTE (*Potentially Toxic Elements*) is lower than those established in the previous studies of the Makirina Bay sediments.

The abundance of PTE in Makirina Bay seawater is similar to those in recent marine sediments. By comparison, only the concentrations of chromium (Cr) stand out. The concentrations of Cr are very high in recent marine sediments, whereas in seawater they are below DL (*Detection Limit*). This is due to the nature of Cr, as it is very quickly removed from the seawater, mainly because of its adsorption tendency on iron oxides and/or complexation with organic matter.

As provided by the results of the sequential extraction method, the PTE in Makirina Bay recent marine sediments are bound to different fractions. The most important fraction for majority of PTE (except Mo and Cd) is residual, which is in line with the realization that PTE concentrations found in residual are higher than those observed in any other fractions. PTE in residual are retained within the crystal lattices of minerals, and thus PTE bound to this component are regarded as stable and are not susceptible to remobilization under normal environmental conditions.

In general, the mobility of PTE decreases in the following order: Mo > Cd = Mn > Co > Ni > Pb > Zn > Cu > As. With the exceptions of Cd and Mo, PTE in recent marine sediment are not mobile, since only a small percentage of PTE is extracted in the first two, most mobile fractions. The calculated RAC (*Risk Assessment Code*) values show that most of the PTE (except Cd and Mo) pose a low to moderate risk to the aquatic environment.

Among the non-residual fractions, the oxidative fraction (F3) is the most important. PTE in this fraction are, depending on the 5-step sequential extraction method, associated with organic matter and/or sulfides. In anaerobic environments, the PTE bioavailability is lower, since the increase of redox potential leads to the oxidation of sulfides and the decay of organic matter.

The most mobile PTE in Makirina Bay sediments are Cd and Mo. According to the calculated RAC values, Cd and Mo pose a very high risk to the aquatic environment (RAC > 50 %). The high content of Cd in the exchangeable fraction (F2) could result from the high concentration of Cl⁻ in coastal sediments and the formation of soluble Cd-Cl complexes (CdCl⁺, CdCl_{2(aq)}, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻). This

might induce Cd desorption from the sediments. The highest content of Mo is associated with the water soluble fraction (F1). The mobility of Mo is largely dependent on the sediment pH and is greater under neutral and alkaline conditions than under acidic ones. Adsorption of Mo increases with decreasing pH. The ready mobility of Mo could be related to neutral and alkaline conditions in the Makirina Bay sediments.

The results of the sequential extraction methods coincide partly with the findings we have obtained from BSAF (*Biota-Sediment Accumulation Factor*) calculations. BSAF describe the relationship between media (recent marine sediment) and living organisms. Organisms in Makirina Bay accumulate a variety of PTE; the gastropod (*Monodonta turbinata*) and shore crab (*Carcinus mediterraneus*) accumulate As, Cd, Cu, and zinc (Zn), while seagrass (*Cymodocea nodosa*) and green algae (*Cladophora* cf. *echinus*) accumulate manganese (Mn). The accumulation of Cu, Zn, and Mn in organisms is associated with their essential function. As and Cd are PTE with no biological functions. Marine organisms, unlike freshwater and terrestrial biota, can accumulate As and Cd in large quantities, without visible adverse effects.

Although the concentrations of the majority of PTE do not exceed the permissible levels, what is more, they are lower than in previous studies, the concentrations of some PTE (As, Cu, Pb, Zn) require additional attention, because we cannot completely exclude the impact of anthropogenic activities in the surrounding bay (use of fertilizers and pesticides, vicinity of the main road). Therefore, we propose that an environmental policy be implemented for the Makirina Bay region. It should restrict the use of fertilizers and pesticides in nearby agricultural areas.

The assessment of the recent marine sediments from Makirina Bay for their use in balneo-, peliotherapeutic purposes, based on a comparative study with peloids already used in various spas, showed an adequate comparability of Makirina Bay peloids. In spite of this we recommend additional research (*in vivo* or *in vitro* studies of PTE mobility, PTE mobility in the interaction peloid-artificial sweat) prior to putting the Makirina Bay peloid into actual use.

9 VIRI IN LITERATURA

- Abadin, H., Ashizawa, A., Stevens, YW. 2007. Toxicological profile for lead. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf (pridobljeno: 29. februar 2016).
- Abdel Fattah, A., Pingitore, NE. Jr. 2009. Low levels of toxic elements in Dead Sea black mud and mud-derived cosmetic products. *Environmental Geochemistry and Health* 31: 487–492.
- Abdel Salam, HA., Hamdi, SAH. 2014. Heavy metals monitoring using commercially important crustaceans and mollusks collected from Egyptian and Saudi Arabia coasts. *Animal and Veterinary Sciences* 2 (3): 49–61.
- Abraham, GMS., Parker, RJ. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment* 136: 227–238.
- Ahmed, F., Hawa Bibi, M., Seto, K., Ishiga, H., Fukushima, T., Roser BP. 2010. Abundances, distribution, and sources of trace metals in Nakaumi-Honjo coastal lagoon sediments, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment* 167: 473–491.
- Aloupi, M., Angelidis, MO. 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution* 113: 211–219.
- Amin, B., Ismail, A., Arshad, A., Yap, CK., Kamarudin, MS. 2006. A comparative study of heavy metal concentrations in *Nerita lineata* from the intertidal zone between Dumai Indonesia and Johor Malaysia. *Journal of Coastal Development* 10/1: 19–32.
- Avelar, WEP., Mantelatto, FLM., Tomazelli, AC., Silva, DML., Shuhama, T., Lopes, JLC. 2000. The marine mussel *Perna perna* (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) as an indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba Bay, São Paulo, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 118: 65–72.
- Badr, NBE., El-Fiky, AA., Mostafa, AR., Al-Mur, BA. 2009. Metal pollution records in core sediments of some Red Sea coastal areas, Kingdom of Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment* 155: 509–526.
- Bajt, O., Kovač, N. 2012. Biogeokemijske značilnosti in onesnaženost slovenskega morja. V: Ogrin, D. (ur.). *Geografija stika Slovenske Istre in Tržaškega zaliva*. Ljubljana, Znanstvena založba FF Univerze v Ljubljani: 115–134.
- Bakran-Petricioli, T. 2007. Morska staništa. Priručnik za inventarizacijo i pračenje stanja. Zagreb, Državni zavod za zaščito prirode: 60 str.
- Ben-Yaakov, S. 1973. pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography* 18/1: 86–94.
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A. 2002. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 55: 167–181.
- Birth, GA. 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. V: Woodcoffe, CD., Furness, RA. (ur.). *Coastal GIS 2003*. Australia, Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, 14.
- Bish, DL., Reynolds, R. 1989. Sample preparation for X-ray diffraction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 20/1: 73–99.
- Blott, SJ., Pye, K. 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26: 1237–1248.

- Bonde, GJ. 1977. Bacterial indication of water pollution. V: Droop, MR. (ur.), Jannash, HW. (ur.). *Advances in Aquatic Microbiology*, Vol. 1. London, Academic Press: 273–364.
- Botsou, F., Godelitsas, A., Kaberi, H., Mertzimekis, TJ., Goettlicher, J., Steininger, R., Scoullou, M. 2015. Distribution and partitioning of major and trace elements in pyrite-bearing sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Chemie der Erde*, *article in press*.
- Botsou, F., Godelitsas, A., Kaya, K., Paraskevopoulou, B., Scoullou, M. 2012. Fractionation of metals in diagenetically active, pyrite-bearing lagoon sediments. http://www.symposia.gr/wp-content/uploads/2014/11/10S2012_042_Botsou.pdf (pridobljeno: 26. februar 2015).
- Bradl, HB. 2005. *Heavy Metals in the Environments: Origin, Interaction and Remediation*. 1st edn. Amsterdam, Elsevier: 269 str.
- Brenner, M., Whitmore, J., Curtis, JH., Hodell, DA., Schelske, CL. 1999. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) signatures of sedimented organic matter as indicators of historic lake trophic state. *Journal of Paleolimnology* 22: 205–221.
- Brown, GT., Brindley, G. 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society: 305–359.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Di Leo, A., Maci, A. 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry* 99: 227–235.
- Burton, ED., Phillips, IR., Hawker, DW. 2005. Geochemical partitioning of copper, lead and zinc in benthic, estuarine sediment profiles. *Journal of Environmental Quality* 34 (1): 263–273.
- Burton, GA. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3: 65–75.
- Bustamante, P., Cosson, RP., Gallien, I., Caurant, F., Miramand, P. 2002. Cadmium detoxification processes in the digestive gland of cephalopods in relation to accumulated cadmium concentrations. *Marine Environmental Research* 53: 227–241.
- Calvert, SE. 1976. The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. V: Riley, JP., Chester, R. (ur.). *Chemical Oceanography*. 2nd edn. London, Academic Press: 187–280.
- Campanella, L., Conti, ME., Cubadda, F., Sucapane, C. 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental Pollution* 111: 117–126.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X., Deng, X. 2001. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44: 655–661.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C. 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin* 50: 504–511.
- Carretero, MI., Pozo, M., Martín-Rubi, JA., Pozo, E., Maraver, F. 2010. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Applied Clay Science* 48: 506–515.
- Carretero, MI., Gomes, CSI., Tateo, F. 2006. Clays and human health. V: Bergaya, F., Theng, BKG., Lagaly, G. (ur.). *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Amsterdam, Elsevier Ltd. 1: 717–441.
- Catsiki, VA., Panayotidis, P. 1993. Copper, chromium and nickel in tissues of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* & *Cymodocea nodosa* (Potamogetonaceae) from Greek coastal areas. *Chemosphere* 26/5: 963–978.
- CCME. 2001. Canadian Environmental Quality Guidelines. <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html> (pridobljeno: 2. februar 2016).
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G. 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry* 100: 39–52.

- Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G. 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of The Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (16): 2993–3003.
- Chatterjee, M., Silva Filho, EV., Sarkar, SK., Sella, SM., Bhattacharya, A., Satpathy, KK., Prasad, MVR., Chakraborty, S., Bhattacharya, BD. 2007. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International* 33: 346–356.
- Chen, CW., Kao, CM., Chen, CF., Dong, CD. 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 66: 1431–1440.
- Chester, R. 2003. *Marine geochemistry*. United Kingdom, Blackwell Science Ltd: 506 str.
- Conti, ME., Bocca, B., Iacobucci, M., Finoia, MG., Mecozzi, M., Pino, A., Alimonti, A. 2010. Baseline Trace Metals in Seagrass, Algae, and Mollusks in a Southern Tyrrhenian Ecosystem (Linosa Island, Sicily). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58: 79–95.
- Conti, ME., Cecchetti, G. 2003. A biomonitoring study: trace metals in algae and molluscs from Tyrrhenian coastal areas. *Environmental Research* 93: 99–112.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M. 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182: 57–68.
- Cravo, A., Bebianno, MJ., Foster, P. 2004. Partitioning of trace metals between soft tissues and shells of *Patella aspera*. *Environment International* 30: 87–98.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulphidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145: 65–78.
- Cubadda, F., Conti, ME., Campanella, L. 2001. Size-dependent concentrations of trace metals in four mediterranean gastropods. *Chemosphere* 45: 561–569.
- Černe, K. 2009. Toksikologija (težkih) kovin. *Medicinski razgledi* 48: 83–100.
- da Silva, IS., Abate, G., Lichtig, J., Masini, JC. 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry* 17: 105–116.
- Dallinger, R. 1993. Strategies of metal detoxification in terrestrial invertebrates. V: Dallinger, R. (ur.), Rainbow, PS. (ur.). *Ecotoxicology of metals in invertebrates*. Boca Raton, Lewis Publisher: 245–289.
- Dean, JR. 2007. Bioavailability, bioaccessibility and mobility of environmental contaminants. London, Wiley: 292 str.
- Dean, WE. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology* 44: 242–248.
- de Baar, HJW., Bacon, MP., Brewer, PG., Bruland, KW. 1985a. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1943–1959.
- de Baar, HJW., Brewer, PG., Bacon, MP. 1985b. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49: 1961–1969.
- DHMZ. 2015. Ukupne mjesečne i godišnje količine oborine.
http://klima.hr/klima.php?id=k2¶m=k2_1&elmet=oborina (pridobljeno: 20. april 2015).
- Dolenc, M., Žvab, P., Mihelčić, G., Lambaša Belak, Ž., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenc, T., Rogan Šmuc, N. 2011. Use of stable nitrogen isotope signatures of anthropogenic organic matter in the coastal environment: A case study of the Kosirina Bay (Murter Island, Croatia). *Geologia Croatica* 64: 143–152.

- Dolenec, M., Lojen, S., Ogrinc, N., Lambaša, Ž. 2002. Environmentally controlled variations of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in mollusc shells from Makirina Bay, the Murter sea and Pirovac Bay (Central Adriatic). *RMZ – Materials and Geoenvironment* 49/1: 85–99.
- Dolenec, T., Lojen, S., Lambaša, Ž., Dolenec, M. 2006a. Effects of fish loading on sea grass *Posidonia oceanica* at Vrgada Island (Central Adriatic): a nitrogen stable isotope study. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 42: 77–85.
- Dolenec, T., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenec, M., Rogan, N. 2006b. $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter and *Anemonia sulcata* as a tracer of sewage effluent transport in the marine coastal ecosystem of Pirovac Bay and the Murter Sea (Central Adriatic). *RMZ – Materials and Geoenvironment* 53/1: 1–13.
- 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.
- Dolenec, T., Vreča, P., Lojen, S., Pirc, S., Herlec, U., Dolenec, M., Kanduč, T., Šparica, M., Pandža, M., Šparica, M., Lambaša, Ž., Mihelčič, V. 1997. Makirina 1997. Preliminary report. Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 43 str.
- Dolenec, T., Faganeli, J. 1996. Rare earth element geochemistry of the surficial sediments from the Adriatic sea. *Journal of Conference Abstracts* 1 (1): 135–136.
- du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, FMG. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment* 407/13: 3972–3985.
- Dufour, AP., Wymer, LJ. 2006. Microbes, monitoring and human health. *Oceanography* 19/2: 73–80.
- Duysak, Ö., Ersoy, B. 2014. A Biomonitoring Study: Heavy Metals in *Monodonta turbinata* (Mollusca: Gastropoda) from Iskenderun Bay, North-Eastern Mediterranean. *Pakistan Journal of Zoology* 46 (5): 1317–1322.
- Ebrahimpour, M., Mushrifah, I. 2008. Heavy metal concentrations in water and sediments in Tasik Chini, a freshwater lake, Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment* 141: 297–307.
- El Din, NGS., El-Sherif, ZM. 2013. Nutritional value of *Cymodocea nodosa* and *Posidonia oceanica* along the western Egyptian Mediterranean coast. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 39: 153–165.
- EMEA. 2008. Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents.
http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC50003586.pdf (pridobljeno: 21. april 2014).
- Engler, DW., Fowler, BA. 1979. Factors influencing cadmium accumulation and its toxicity to marine organisms. *Environmental Health Perspectives* 28: 81–88.
- EPA. 2000. Chromium compounds.
<http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/chromium.html> (pridobljeno: 13. oktober 2014).
- ESPA. 2006. Quality Criteria.
<http://voda.kmw.kz/PDF/news/4.kriterii.pdf> (pridobljeno: 4. december 2014).
- Evans, LJ. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology* 23/9: 1046–1056.
- Evensen, NM., Hamilton, PJ., O’Nions, RK. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 1199–1212.
- Filgueiras, AV., Lavilla, I., Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823–857.

- Fink, R., Oder, M., Godič Torkar, K. 2009. Mikrobiološka kakovost vode iz individualnih zajetij in vodnjakov. V: Rugelj, D. (ur.), Sevšek, F. (ur.). Raziskovalni dan Zdravstvene fakultete: zbornik predavanj, 4. december 2009. Ljubljana: Zdravstvena fakulteta: 135–146.
- Fleet, A.J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. V: Henderson, P. (ur.). Rare earth element geochemistry, 1st edn. Amsterdam, Elsevier: 343–373.
- Fogg, G.E., Rolston, D.E., Decker, D.L., Louie, D.T., Grismer, M.E. 1998. Spatial variations in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water* 36/3: 418–426.
- Forghani, G., Moore, F., Lee, S., Qishlaqi, A. 2009. Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake. *Environmental Earth Sciences* 59: 173–184.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Germany, Springer Verlag: 486 str.
- Gao, X., Chen, C.A., Wang, G., Xue, Q., Tang, C., Chen, S. 2010. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 86: 369–378.
- GESAMP. 1991. *Global Strategies for Marine Environmental Protection*. http://www.gesamp.org/data/gesamp/files/media/Publications/Reports_and_studies_45/gallery_1289/object_1308_large.pdf (pridobljeno: 2. februar 2016).
- Ghrefat, H.A., Abu-Rukah, Y., Rosen, M.A. 2011. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment* 178: 95–109.
- Ghrefat, H., Yusuf, N. 2006. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere* 65: 2114–2121.
- Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. 2013. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science* 75–76: 28–38.
- Gomes, C.S.F., Silva, J.B.P. 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science* 36: 4–21.
- Gonzáles, I., Águila, E., Galán, E. 2007. Partitioning, bioavailability and origin of heavy metals from the Nador Lagoon sediments (Morocco) as a basis for their management. *Environmental Geology* 52: 1581–1593.
- Gromet, P.L., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. 1984. The »North American shale composite«: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2469–2482.
- Guo, H., Zhang, B., Wang, G., Shen, Z. 2010. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Chemical Geology* 270: 117–125.
- Hannigan, R., Dorval, E., Jones, C. 2010. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. *Chemical Geology* 272: 20–30.
- Harikumar, P.S., Nasir, U.P. 2010. Ecotoxicological impact assessment of heavy metal in core sediments of a tropical estuary. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 1742–1747.
- Health Canada (HC). 2009. *Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics*. http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php (pridobljeno: 24. april 2014).
- Hemminga, M.A., Mateo, M.A. 1996. Stable carbon isotopes in seagrasses: variability in ratios and use in ecological studies. *Marine Ecology Progress Series* 140: 285–298.
- Henderson, P. 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. V: Henderson, P. (ur.). *Rare earth element geochemistry*, 1st edn. Amsterdam Elsevier: 1–32.

- Heungtae, K., Kim, JG. 2007. Heavy metal accumulation in *Oxyloma hirasei* from the Upo wetland. *Journal of Ecology and Field Biology* 30 (1): 81–86.
- Hrenović, J., Ivanković, T. 2009. Survival of *Escherichia coli* and *Acinetobacter junii* at various concentrations of sodium chloride. *EurAsian Journal of BioSciences* 3: 144–151.
- Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K., Namieśnik, J. 2011a. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part II: Metal concentrations in animal tissues. *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (5): 1127–1146.
- Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K., Namieśnik, J. 2011b. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, part I: the role and impact of heavy metals on organisms. *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (5): 1117–1125.
- Janaki-Raman, D., Jonathan, MP., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, JS., Mohan, SP., Ram-Mohan, V. 2007. Trace metal enrichments in core sediments in Muthupet mangroves, SE coast of India: Application of acid leachable technique. *Environmental Pollution* 145: 245–257.
- Jimenez, B. 2009. Comparison between Total Fecal Coliform and *E. coli* Concentrations in Water And Sediment.
<http://structurallab.egr.uh.edu/sites/structurallab.egr.uh.edu/files/files/reu-rj-report.pdf>
(pridobljeno 13. oktobra 2014).
- Jobstraibizer, P. 2002. Bioprecipitazione di silice e pirite nei fanghi termali euganei. *Plinius* 27: 189–194.
- Joksič, AŠ., Katz, SA., Horvat, M., Milačič, R. 2004. Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 162: 265–283.
- Jones, B., Turki, A. 1997. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. *Marine Pollution Bulletin* 34 (10): 768–779.
- Jung, HS., Lim, D., Choi, JY., Yoo, HS., Rho, KC., Lee, HB. 2012. Rare earth element compositions of core sediments from the shelf of the South Sea, Korea: Their controls and origins. *Continental Shelf Research* 48: 75–86.
- Kabata Pendias, A. 2010. Trace elements in soils and plants, 4th edn. Boca Raton, CRC Press: 548 str.
- Kalkan, E., Canbolat, MY., Yarbaşı, N., Özgül, M. 2012. Evaluation of thermal mud characteristics of Erzurum (Köprüköy) clayey raw materials (NE Turkey). *International Journal of Physical Sciences* 7/40: 5566–5576.
- Kanduč, T., Medaković, D., Dolenec, T. 2006. Izotopske značilnosti lupin školjke *Mytilus galloprovincialis* z vzhodne Jadranske obale. *Geologija* 49/1: 133–140.
- Karadede-Akin, H., Ünlü, E. 2007. Heavy metal concentrations in water, sediment, fish and some benthic organisms from Tigris river, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 131: 323–337.
- Karakaya, MÇ., Karakaya, N., Sarioğlu, Ş., Koral, M. 2010. Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Applied Clay Science* 48/3: 531–537.
- Kazemi, A., Bakhtiari, AR., Karami, AM., Haidari, B., Kheirabadi, N. 2013. Bioavailability and variability of Cd, Pb, Zn, and Cu pollution in soft tissues and shell of *Saccostrea cucullata* collected from the coast of Qeshm Island, Persian Gulf, Iran. *Iranian Journal of Toxicology* 7 (21): 836–841.
- Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. V: Kendall, C. (ur.), McDonnell, JJ. (ur.). *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. New York, Elsevier: 519–576.
- Kersten, M., Förstner, U. 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology* 18: 121–130.

- Khlaifat, A., Al-Khashman, O., Qutob, H. 2010. Physical and chemical characterization of Dead Sea mud. *Materials Characterization* 61: 564–568.
- Khristoforova, NK., Chernova, EN. 2005. Comparison of the Content of Heavy Metals in Brown Algae and Seagrasses. *Doklady Biological Sciences* 400: 61–63.
- Kiratli, N., Ergin, M. 1996. Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. *Applied Geochemistry* 11: 775–788.
- Klun, N. 2002. Mikrobiologija pitne vode in kriteriji zdravstvene ustreznosti. V: HACCP v oskrbi s pitno vodo, zbornik. Moravske Toplice, 12.–13. 9. 2002. Ljubljana, Gospodarska zbornica Slovenije, Združenje za varstvo okolja: 13–22.
- Komar, D., Dolenec, M., Lambaša Belak, Ž., Matešić, SS., Lojen, S., Kniewald, G., Vrhovnik, P., Dolenec, T., Rogan Šmuc, N. 2015a. Geochemical characterization and environmental status of Makirina Bay sediments (northern Dalmatia, Republic of Croatia). *Geologia Croatica* 68/1: 79–92.
- Komar, D., Dolenec, T., Dolenec, M., Vrhovnik, P., Lojen, S., Lambaša Belak, Ž., Kniewald, G., Rogan Šmuc, N. 2015b. Physico-chemical and geochemical characterization of Makirina Bay peloid mud (N Dalmatia, Republic of Croatia) and its evaluation for potential use in balneotherapy. *Indian Journal of Traditional Knowledge* 14 (1): 5–12.
- Komar, D., Dolenec, T., Vrhovnik, P., Rogan Šmuc, N., Lojen, S., Kniewald, G., Matešić, SS., Lambaša Belak, Ž., Dolenec, M. 2014a. Peloid iz zaliva Makirina (S Dalmacija, Republika Hrvaška) – njegova potencialna uporaba v balneoterapiji. *Geologija* 57/2: 167–175.
- Komar, D., Rogan Šmuc, N., Lambaša Belak, Ž., Matešić, SS., Lojen, S., Kniewald, G., Vrhovnik, P., Dolenec, T., Dolenec, M. 2014b. Geochemical characteristics and distribution of Rare Earth Elements in Makirina Bay sediments (N. Dalmatia, Republic of Croatia). *Geologica Macedonica* 28/2: 127–137.
- Košak, U., Obreza, A. 2012. Nikelj kot pomemben element v sledovih? *Farmacevtski vestnik* 63: 297–304.
- Krešić-Jurić, L. 2014. Umrežavanjem i suradnjom do cilja: Hrvatska – zemlja zdravlja. V: Turistički forum »Crikvenica za dušu i tijelo«, knjiga sažetaka. Crikvenica, 25. September 2014. Crikvenica, Turistička zajednica Grada Crikvenice: 4.
- Kumar Gupta, S., Singh, J. 2011. Evaluation of mollusc as sensitive indicator of heavy metal pollution in aquatic system: a review. *The Official Journal of Institute of Integrative Omics and Applied Biotechnology (IIOAB)* 2/1: 49–57.
- Lalah, JO., Ochieng, EZ., Wandiga, SO. 2008. Sources of heavy metal input into Winam gulf, Kenya. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81: 277–284.
- Lampret, T. 2001. Izotopske in geokemične značilnosti recentnega morskega sedimenta iz severnega dela Morinjskega zaliva. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 80 f.
- Laveuf, C., Cornu, S. 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154: 1–12.
- Legeleux, F., Reyss, JL., Bonte, P., Organo, C. 1994. Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediments. *Oceanologica Acta* 17 (4): 417–429.
- Lepoint, G., Dauby, P., Gobert, S. 2004. Applications of C and N stable isotopes to ecological and environmental studies in seagrass ecosystems. *Marine Pollution Bulletin* 49/11–12: 887–891.
- Leslie, KS., Millington, GWM., Levell, NJ. 2004. Sulphur and skin: from Satan to Saddam! *Journal of Cosmetic Dermatology* 3: 94–98.

- Li, L., Huang, X. 2012. Three tropical seagrasses as potential bio-indicators to trace metals in Xincun Bay, Hainan Island, South China. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 30/2: 212–224.
- Li, Q., Wu, Z., Chu, B., Zhang, N., Cai, S., Fang, J. 2007. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution* 149: 158–164.
- Li, X., Shen, Z., Wai, OWH., Li, Y. 2001. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 42/3: 215–232.
- Libes, SM. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. New York, John Wiley & Sons: 734 str.
- Liu, B., Hu, K., Jiang, Z., Yang, J., Luo, X., Liu, A. 2011. Distribution and enrichment of heavy metals in a sediment core from the Pearl River Estuary. *Environmental Earth Sciences* 62: 265–275.
- Liu, HC., You, CF., Huang, BJ., Huh, CA. 2013. Distribution and accumulation of heavy metals in carbonate and reducible fractions of marine sediment from offshore mid-western Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 73: 37–46.
- Llagostera, I., Perez, M., Romero, J. 2011. Trace metal content in the seagrass *Cymodocea nodosa*: differential accumulation in plant organs. *Aquatic Botany* 95: 124–128.
- Lojen, S., Ogrinc, N., Dolenec, T., Vokal, B., Szaran, J., Mihelčić, G., Branica, M. 2004. Nutrient fluxes and sulfur cycling in the organic-rich sediment of Makirina Bay (Central Dalmatia, Croatia). *Science of the Total Environment* 327: 265–284.
- Lojen, S., Vokal, B., Szaran, J., Ogrinc, N., Dolenec, T., Mihelčić, G., Branica, M. 2001. Sulphur geochemistry in organic-rich recent sediment (Makirina Bay, Croatia). *Rapports et Proces Verbaux des Réunions – Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée* 36: 143.
- Lojen, S., Ogrinc, N., Dolenec, T., Mihelčić, G., Branica, M. 2000. Decomposition of sedimentary organic matter in the recent sediment of Makirina bay. V: Vlahović, I. (ur.), Biondić, R. (ur.). Zbornik 2. hrvatskega geološkega kongresa. Cavtat-Dubrovnik, 17.–20. maj 2000. Zagreb, Institut za geološka istraživanja: 293–297.
- Lojen, S., Ogrinc, N., Dolenec, T., Vreća, P., Mihelčić, G., Šparica, M. 1998. Diffusive fluxes of dissolved nutrients at the sediment/water interface in Makirina Bay (Central Dalmatia, Croatia). *Mineralogical Magazine* 62A: 895–896.
- Luy, N., Gobert, S., Sartoretto, S., Biondo, R., Bouqueneau, JM., Richir, J. 2012. Chemical contamination along the Mediterranean French coast using *Posidonia oceanica* (L.) Delile above-ground tissues: a multiple trace element study. *Ecological Indicators* 18: 269–277.
- Maher, W., Butler, E. 1988. Arsenic in the marine environment. *Applied Organometallic Chemistry* 2: 191–214.
- Maher, W. 1984. Characteristics of arsenic in a marine mollusc and crustacean. *Marine Biology Letters* 5: 47–53.
- Malea, P., Kevrekidis, T. 2013. Trace element (Al, As, B, Ba, Cr, Mo, Ni, Se, Sr, Tl, U and V) distribution and seasonality in compartments of the seagrass *Cymodocea nodosa*. *Science of the Total Environment* 463–464: 611–623.
- Malea, P., Haritonidis, S. 1999. *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. as a Bioindicator of Metals in Thermaikos Gulf, Greece, during Monthly Samplings. *Botanica Marina* 42: 419–430.
- Malea, P., Haritonidis, S. 1994. Local distribution and seasonal variations of Fe, Pb, Zn, Cu, Cd, Na, K, Ca, and Mg concentrations in the seagrass *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. In the Antikyra Gulf, Greece. *Marine Ecology* 16/1: 41–56.
- Mamužić, P. 1975a. Osnovna geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Šibenik (K 33-8). Beograd: Zvezni geološki zavod.

- Mamužić, P. 1975b. Osnovna geološka karta SFRJ. K 33-8, Šibenik [Kartografsko gradivo]. 1: 100.000. Beograd: Zvezni geološki zavod.
- Manavi, PN. 2013. Heavy Metals in Water, Sediment and Macrobenthos in the Interdidal Zone of Hormozgan Province, Iran. *Marine Science* 3 (2): 39–47.
- Mao, L., Mo, D., Yang, J., Guo, Y., Lv, H. 2014. Rare earth elements geochemistry in surface floodplain sediments from the Xiangjiang River, middle reach of Changjiang River, China. *Quaternary International* 336: 80–88.
- Mao, L., Mo, D., Li, M., Zhou, K., Yang, J., Guo, W. 2011. The rare earth element compositions of sediments from the loess tableland in the Liyang Plain, southern China: implications for provenance and weathering intensity. *Environmental Earth Sciences* 62: 1609–1617.
- Marguš, D., Ajduk, AB., Zekanović, H., Dragutin, T. 2011. Zaštićene prirodne vrijednosti Šibensko-Kninske županije. Šibenik, Javna ustanova za upravljanje zaštićenim područjima i drugim zaštićenim prirodnim vrijednostima na području Šibensko-kninske županije: 144 str.
- Mascolo, N., Summa, T., Tateo, F. 1999. Characterization of toxic elements in clays for human healing use. *Applied Clay Science* 15: 491–500.
- Matike, DME., Ekosse, GIE., Ngole, VM. 2011. Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa. *International Journal of Physical Sciences* 6/33: 7557–7566.
- McLennan, SM. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. V: Lipin, BR., McKay, GA. (ur.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America*: 169–200.
- Mihelčić, G., Kniewald, G., Ivanišević, G., Čepelak, R., Mihelčić, V., Vdović, N. 2012. Physico-chemical characteristics of the peloid mud from Morinje Bay (eastern Adriatic coast, Croatia): suitability for use in balneotherapy. *Environmental Geochemistry and Health* 34: 191–198.
- Miko, S., Koch, G., Mesić, S., Šparica-Miko, M., Šparica, M., Čepelak, R., Bačani, A., Vreča, P., Dolenec, T., Bergant, S. 2008. Anthropogenic influence on trace element geochemistry of healing mud (peloid) from Makirina Cove (Croatia). *Environmental Geology* 55: 517–537.
- Miko, S., Koch, G., Mesić, S., Šparica Miko, M., Šparica, M., Vreča, P., Dolenec, T. 2007. Influence of land use in small karst watersheds on the chemical status of peloid sediments on the eastern Adriatic coast. *Journal of Soils and Sediments* 7 (5): 303–312.
- Miko, S., Šparica, M., Prohić, E. 1998. Some problems of selenium analysis in the organic-rich recent marine sediments (pelloids), Pirovac Bay, Croatia. 4. Arbeitstagung des Bereiches Umwelt: Erdwissenschaftliche Aspekte des Umweltschutzes. UG' 98, Vienna: 297–302.
- Ministarstvo kulture RH. 2014. Tisno, Arheološko nalazište Ivinj s crkvom sv. Martina. Središnji državni portal. Kulturna baština, Registar kulturnih dobara. Zagreb, RH, Ministarstvo kulture.
<http://www.min-kulture.hr/default.aspx?id=6212> (pridobljeno: 26. novembra 2014).
- Mohd, FM., Faudzi, F., Mokhlesur, RM., Yunus, K. 2014. Rare earth elements determination in rocky shore gastropod *Thais clavigera*. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering* 75: 6–10.
- Monteiro, FF., Cordeiro, RC., Santelli, RE., Machado, W., Evangelista, H., Villar, LS., Viana, LCA., Bidone, ED. 2012. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environmental Earth Sciences* 65: 1661–1669.

- Montoya, JP. 2007. Natural abundance of ^{15}N in marine planktonic ecosystems. V: Michener, R. (ur.), Lajtha, K. (ur.). Stable isotopes in ecology and environmental science. Oxford, Blackwell Publishing: 176–201.
- Moore, DM., Reynolds, RC. 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York, Oxford University Press: 332 str.
- Morgan, B., Rate, AW., Burton, ED., Smirk, MN. 2012. Enrichment and fractionation of rare earth elements in FeS- and organic-rich estuarine sediments receiving acid sulfate soil drainage. Chemical Geology 308–309: 60–73.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere 55: 431–442.
- Müller, A. 1999. Distribution of heavy metals in recent sediments in the Archipelago Sea of southwestern Finland. Boreal Environment Research 4: 319–330.
- natura2000.dzsp.hr (pridobljeno: 14. december 2015).
- Neff, JM. 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. Environmental Toxicology and Chemistry 16 (5): 917–927.
- Nemati, K., Abu Bakar, NK., Abas, MR., Sobhanzadeh, E. 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sunghai Buloh, Malaysia. Journal of Hazardous Materials 192: 402–410.
- NF X31-108:2002. Qualité des sols - Détermination des cations Ca^{++} , Mg^{++} , K^{+} , Na^{+} extractibles par l'acétate d'ammonium - Méthode par agitation.
- Ngiam, LS., Lim, PE. 2001. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. Science of the Total Environment 275: 53–61.
- Nicolaidou, A., Nott, JA. 1998. Metals in sediment, seagrass and gastropods near a nickel smelter in Greece: Possible Interactions. Marine Pollution Bulletin 36/5: 360–365.
- Nicolaidou, A., Nott, JA. 1989. Heavy metal pollution induced by a ferro-nickel smelting plant in Greece. The Science of the Total Environment 84: 113–117.
- NIJZ. 2010. Priporočila o varnosti kopanja s smernimi vrednostmi zaradi prepovedi ali odsvetovanja kopanja na naravnih kopališčih oziroma kopalnih območjih. http://www.nijz.si/sites/www.nijz.si/files/datoteke/priporocila_o_varnosti_kopanja_naravna_kopalisca.pdf (pridobljeno: 27. maj 2015).
- Novak, R. 1963. Peloid. Medicinska enciklopedija. 7. Zagreb, Leksikografski zavod: str. 646–650.
- Oana, MP. 2006. Chromium impact on marine ecosystem. Buletin USAMV-CN 63: 379–384.
- Obreza, A. 2008. Molibden kot pomemben element v sledovih. Farmacevtski vestnik 59: 16–20.
- Och, LM., Müller, B., Wichser, A., Ulrich, A., Vologina, EG., Strum, M. 2014. Rare earth elements in the sediments of Lake Baikal. Chemical Geology 376: 61–75.
- Ozawa, T., Miura, M., Fukuda, M., Kakuta, S. 2009. Cadmium Tolerance and Accumulation in a Halophyte *Salicornia europaea* as a New Candidate for Phytoremediation of Saline Soils. Scientific report of the Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University 60: 1–8.
- Øygard, JK., Gjengedal, E., Mobbs, HJ. 2008. Trace element exposure in the environment from MSW landfill leachate sediments measured by a sequential extraction technique. Journal of Hazardous Materials 153: 751–758.
- Öztürk, M., Özözen, G., Minareci, O., Minareci, E. 2009. Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam lake in Turkey, Iran. Journal of Environmental Health Science and Engineering 6 (2): 73–80.

- Majer, AP., Varella Petti, MA., Navajas Corbisier, T., Portella Ribeiro, A., Sawamura Theophilo, CY., Alves De Lima Ferreira, P., Lopes Figueira, RC. 2014. Bioaccumulation of potentially toxic trace elements in benthic organisms of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin* 79: 321–325.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, ML., Orio, AA. 1985. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. *Proceeding of International Conference »Heavy Metals in the Environment«* 2: 454–456.
- Perkins, MJ., McDonald, RA., Frank van Veen, FJ., Kelly, SD., Rees, G., Bearhop, S. 2014. Application of Nitrogen and Carbon Stable Isotopes ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) to Quantify Food Chain Length and Trophic Structure. *PLoS One* 9 (3): 1–10.
- Ponnusamy, K., Sivaperumal, P., Suresh, M., Arularasan, S., Munilkumar, S., Pal, AK. 2014. Heavy metal concentration from biologically important edible species of bivalves (*Perna viridis* and *Modiolus metcalfei*) from Vellar estuary, south east coast of India. *Journal of Aquaculture Research & Development* 5 (5): 1–5.
- Potter, PE., Maynard, JB., Depetris, PJ. 2005. Mud and mudstones. Introduction and overview. Berlin, Springer Verlag: 296 str.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A. 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243: 128–141.
- Pozo, M., Carretero, MI., Maraver, F., Pozo, E., Gómez, I., Armijo, F., Martín Rubí, JA. 2013. Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: A comparative study. *Applied Clay Science* 83–84: 270–279.
- Pravilnik o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ugroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova. NN RH št. 07/06.
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti predmeta široke potrošnje. NN RH št. 125/09.
- Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja. NN RH št. 39/13.
- Prego, R., Caetano, M., Bernárdez, P., Brito, P., Ospina-Alvarez, N., Vale, C. 2012. Rare earth elements in coastal sediments of the northern Galician shelf: Influence of geological features. *Continental Shelf Research* 35: 75–85.
- Price, RE., Pichler, T. 2005. Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chemical Geology* 224: 122–135.
- Priju, CP., Narayana, AC. 2007. Heavy and trace metals in Vembanad lake sediments. *International Journal of Environmental Research* 1 (4): 280–289.
- Purushothaman, P., Mishra, S., Das, A., Chakrapani, GJ. 2012. Sediment and hydro biogeochemistry of Lake Nainital, Kumaun Himalaya, India. *Environmental Earth Sciences* 65: 775–788.
- Qui, YW., Yu, KF., Zhang, G., Wang, WX. 2011. Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China. *Journal of Hazardous Materials* 190: 631–638.
- Quintela, A., Terroso, D., Ferreira da Silva, E., Rocha, F. 2012. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Minerals* 47/2: 441–451.
- Rao, CRM., Sahuquillo, A., Lopez Sanches, JF. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soil and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 189: 291–333.
- Rautar, I. 1991. Peloidoterapija in zorenje peloida. *Zdravstveni vestnik* 60: 233–235.

- Ravera, O., Beone, GM., Trincherini, PR., Riccardi, N. 2007. Seasonal variations in metal content of two *Unio pictorum* *manus* (Mollusca, Unionidae) populations from two lakes of different trophic state. *Journal of Limnology* 66 (1): 28–39.
- Ravera, O., Trincherini, PR., Beone, GM., Maiolini, B. 2005. The trend from 1934 to 2001 of metal concentrations in bivalve shells (*Unio pictorum*) from two small lakes: Lake Levico and Lake Caldonazzo (Trento Province, Northern Italy). *Journal of Limnology* 64 (2): 113–118.
- Rebelo, M., Viseras, C., López-Galindo, A., Rocha, F., Ferreira da Silva, E. 2011. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Applied Clay Science* 52: 219–227.
- Rebelo, M., Rocha, F., Ferreira da Silva, E. 2010. Mineralogical and physicochemical characterization of selected Portuguese Mesozoic-Cenozoic muddy/clayey raw materials to be potentially used as healing clays. *Clay Minerals* 45/2: 229–240.
- Reimann, C., Caritat, P. 1998. Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Berlin, Springer Verlag: 398 str.
- Riba, I., Delvalls, TA., Forja, JM., Gómez-Parra, A. 2002. Influence of the Aznalcóllar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 44: 39–47.
- Roney, N., Smith, C., Williams, M., Osier, M., Paikoff, S. 2005. Toxicological profile for zinc. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=302&tid=54> (pridobljeno: 16. december 2015).
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (3): 152–159.
- Santisteban, J., Mediavilla, R., López-Pamo, E., Dabrio, CJ., Ruiz Zapata, MB., Gil García, MJ., Castaño, S. Martínez-Alfaro, PE. 2004. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? *Journal of Paleolimnology* 32: 287–299.
- Sanz-Lázaro, C., Malea, P., Apostolaki, ET., Kalantzi, I., Marín, A., Karakassis, I. 2012. The role of the seagrass *Posidonia oceanica* in the cycling of trace elements. *Biogeosciences* 9: 2497–2507.
- Satpathy, KK., Mohanty, AK., Prasad, MVR., Natesan, U., Sarkar, SK. 2012. Studies on the variations of heavy metals in the marine sediments off Kalpakkam, east coast of India. *Environmental Earth Sciences* 65: 89–101.
- Savoye, N., Aminot, A., Tréguer P., Fontugne, M., Naulet, N., Kérouel R. 2003. Dynamics of particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France). *Marine Ecology Progress Series* 255: 27–41.
- Seshan, BRR., Natesan, U., Deepthi, K. 2010. Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollution in core sediments in southeast coast of India. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7/2: 291–306.
- Srikanth, K., Ahmad, I., Rao, JV. 2014. Seasonal trend of potential toxic elements in seawater and sediments from Tuticorin coast. *Water, Air, and Soil Pollution* 225: 1–10.
- Summa, V., Tateo, F. 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching tests. Examples from the Lucania area (southern Italy). *Applied Clay Science* 12: 403–417.
- Sun, SS., McDonough, WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle compositions and processes. V: Saunders, AD. (ur.), Norry, MJ. (ur.). *Magmatism in the ocean basins*. London, Geological Society: 313–345.

- Swart, PK., Anderson, WT., Altabet, MA., Drayer, C., Bellmund, S. 2013. Sources of dissolved inorganic nitrogen in a coastal lagoon adjacent to a major metropolitan area, Miami Florida (USA). *Applied Geochemistry* 38: 134–146.
- Szefer, P., Ali, AA., Ba-Haroon, AA., Rajeh, AA., Geldon, J., Nabrzyski, M. 1999. Distribution and relationships of selected trace metals in molluscs and associated sediments from the Gulf of Aden, Yemen. *Environmental Pollution* 106: 299–314.
- Szefer, P., Skwarzec, B. 1988. Distribution and possible sources of some elements in the sediment cores of the southern Baltic. *Marine Chemistry* 23: 109–129.
- Šlejkovec, Z., Stajanko, A., Falnoga, I., Lipej, L., Mazej, D., Horvat, M., Faganeli, J. 2014. Bioaccumulation of Arsenic Species in Rays from the Northern Adriatic Sea. *International Journal of Molecular Sciences* 15: 22073–22091.
- Šlejkovec, Z., Kápolna, E., Ipolyi, I., Eltern, J. 2006. Arsenosugars and other arsenic compounds in littoral zone algae from the Adriatic Sea. *Chemosphere* 63: 1098–1105.
- Šparica, M., Koch, G., Belak, M., Miko, S., Šparica-Miko, M., Viličić, D., Dolenc, T., Bergant, S., Lojen, S., Vreča, P., Dolenc, M., Ogrinc, N., Ibrahimpašić, H. 2005. Recent sediments of Makirina cove (Northern Dalmatia, Croatia): Their origin viewed through a multidisciplinary approach. *Geologia Croatica* 58/1: 21–72.
- Šparica, M., Belak, M., Crnko, J. 1995. Recentni sedimenti uvala Makirina u Pirovačkom zaljevu (Dalmacija). V: Vlahović, I. (ur.), Velić, I. (ur.), Šparica, M. (ur.). Zbornik 1. hrvatskega geološkega kongresa. Opatija, 18.–21. oktober 1995. Zagreb, Institut za geološka istraživanja in Hrvatsko geološko društvo: 595–600.
- Šparica, M., Crnko, J., Belak, M. 1989. Peloid uvala Makirina (Pirovački zaljev). *Elaborat*. Zagreb, Institut za geološka istraživanja, OOUR za geologijo, Br. 28/89: 64 str.
- Taylor, SR., McLennan, SM. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell: 312 str.
- Tessier, A., Campbell, PGC., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51 (7): 844–851.
- Thangaradjou, T., Nobi, EP., Dilipan, E., Sivakumar, K., Susila, S. 2010. Heavy metal enrichment in seagrasses of Andaman Islands and its implication to the health of the coastal ecosystem. *Indian Journal of Marine Sciences* 39 (1): 85–91.
- Torres, IC., Inglett, PW., Brenner, M., Kenney, FW., Reddy, KR. 2012. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) values of sediment organic matter in subtropical lakes of different trophic status. *Journal of Paleolimnology* 47: 693–706.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S. 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin* 62: 182–191.
- Turk, T. 2007. *Pod gladino Mediterana*. Ljubljana, Modrijan: 592 str.
- Tyler, G. 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil* 267: 191–206.
- Uredba (ES) št. 1223/2009 Evropskega parlamenta in sveta z dne 30. novembra 2009 o kozmetičnih izdelkih. UL EU št. L 342: 59–209.
- Uredba o ekološki mreži. NN RH št. 124/13.
- Uredba o izvajanju Uredbe (ES) o kozmetičnih izdelkih. UL RS št. 61/13: 7310.
- Uredba o kakvoči voda za kupanje. NN RH št. 51/14.
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. UL RS št. 68/96: 5773.
- Uredba o upravljanju kakovosti kopalnih voda. UL RS št. 25/08: 2424.

- US EPA. 1999. National Recommended Water Quality Criteria - correction. EPA 822-Z-99-001: 25 str.
- Varol, M. 2011. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials* 195: 355–364.
- Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, PG., Setti, M. 2007. Thermal muds: Perspectives of innovations. *Applied Clay Science* 36: 141–147.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessier, D. 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of »maturation« by different mineral waters. *Applied Clay Science* 25/3–4: 135–148.
- Verbovšek, T. 2011. A comparison of parameters below the limit of detection in geochemical analyses by substitution methods. *RMZ – Materials and geoenvironment* 58 (4): 393–404.
- Vidmar, G. 2001. Odnos med zrnastostjo in izotopsko sestavo organskega ogljika v recentnem sedimentu iz zaliva Makirina. II. seminarska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 43 f.
- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., López-Galindo, A. 2007. Use of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science* 36: 37–50.
- Volkman, JK., Tanoue, E. 2002. Chemical and Biological Studies of Particulate Organic Matter in the Ocean. *Journal of Oceanography* 58: 265–279.
- Vreča, P., Dolenc, T. 2005. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. *Environment International* 31: 53–61.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M. 2000a. Evaluation of metal pollution in coastal sediment from Makirina Bay in the central Adriatic. V: Vlahović, I. (ur.), Biondić, R. (ur.). Zbornik 2. hrvatskega geološkega kongresa. Cavtat-Dubrovnik, 17.–20. maj 2000. Zagreb, Institut za geološka istraživanja: 475–478.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M., Pandža, M., Lojen, S., Ogrinc, N., Lambaša, Ž. 2000b. V: Vlahović, I. (ur.), Biondić, R. (ur.). Zbornik 2. hrvatskega geološkega kongresa. Cavtat-Dubrovnik, 17.–20. maj 2000. Zagreb, Institut za geološka istraživanja: 479–481.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M., Lambaša, Ž. 1999a. Distribution of copper in healing marine sediment (peloid) from Makirina Bay in central Adriatic. *RMZ – Materials and Geoenvironment* 46/3: 635–640.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M., Mišić, M. 1999b. Geochemical investigations of healing mud from the Makirina Bay (central Adriatic). *RMZ – Materials and Geoenvironment* 46/3: 641–650.
- Vreča, P. 1998. Izotopske in geokemične značilnosti recentnega sedimenta iz zaliva Makirina, otok Murter (srednji Jadran). Magistrska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 93 f.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M., Pandža, M., Lojen, S., Ogrinc, N. 1998a. Origin of sedimentary organic matter in the surficial sediment of the Bay of Makirina. *RMZ – Materials and Geoenvironment* 45/1–2: 202–206.
- Vreča, P., Dolenc, T., Šparica, M. 1998b. Interpretation of heavy metal concentrations in the surficial sediment from the Makirina Bay using aluminium as reference element. *Mineralogical Magazine* 62A: 1615–1616.
- Walsh, K., Dunstan, RH., Murdoch, RN., Conroy, BA., Roberts, TK., Lake, P. 1994. Bioaccumulation of Pollutants and Changes in Population Parameters in the Gastropod Mollusc *Austrocochlea constricta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 26: 367–373.

- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B. 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 22 (1): 23–31.
- Wang, XS., Zhu, GC., Wang, SJ., Wan, WY., Tan, YB. 2011. Distribution and chemical partitioning of heavy metals in marine near-shore sediment cores: a case study from the Xugou, Lianyungang, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 177: 263–272.
- Weaver, CE., Pollard, LD. 1973. The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*. Amsterdam, Elsevier: 213 str.
- Wedepohl, KH. 1978. *Handbook of geochemistry: elements Si (14) to V (23)*, Vol. II/2. Berlin, Springer Verlag.
- Weltje, W., Heidenreich, H., Zhu, W., Wolterbeek, HT., Korhammer, S., de Goeij, JJM., Markert, B. 2002. Lanthanide concentrations in freshwater plants and molluscs, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *Science of the Total Environment* 286: 191–214.
- Xu, Y., Song, J., Duan, L., Li, X., Yuan, H., Li, N., Zhang, P., Zhang, Y., Xu, S., Zhang, M., Wu, X., Yin, X. 2012. Fraction characteristics of rare earth elements in the surface sediment of Bohai Bay, North China. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 7275–7292.
- Yang, SY., Jung, HS., Choi, MS., Li, CX. 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201: 407–419.
- Yap, CK. 2014. Shells of *Telescopium Telescopium* as Biomonitoring Materials of Ni Pollution in the Tropical Intertidal Area. *International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS)* 3 (1): 11–18.
- Yap, CK., Cheng, WH. 2013. Distributions of heavy metal concentrations in different tissues of the mangrove snail *Nerita lineata*. *Sains Malaysiana* 42 (5): 597–603.
- Yin, HB., Fan, CX., Ding, SM., Zhang, L., Zhong, JC. 2008. Geochemistry of iron, sulphur and related heavy metals in metal-polluted Thihu lake sediments. *Pedosphere* 18 (5): 564–573.
- Yu, CH., Xu, SH., Gang, M., Chen, G., Zhou, L. 2011. Molybdenum pollution and speciation in Nver River sediments impacted with Mo mining activities in western Liaoning, northeast China. *International Journal of Environmental Research* 5/1: 205–212.
- Yu, KC., Tsai, LJ., Chen, SH., Ho, ST. 2001. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research* 35/17: 4086–4094.
- Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G. 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International* 30: 769–783.
- Zajc, M. 2010. Mineraloška karakterizacija sedimentov Sečoveljskih solin in zaliva Makirina na Hrvaškem. Diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 114 f.
- Zakon o provedbi Uredbe (EZ) br. 1223/2009 Evropskog Parlamenta i Vijeća od 20. studenog 2009. o kozmetičkim proizvodima. NN RH št. 18/13.
- Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih (ZNZS). UL SRS št. 36/64.
- Zhang, C., Yu, ZG., Zeng, GM., Jiang, M., Yang, ZZ., Cui, F., Zhu, MY., Shen, LQ., Hu, L. 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73: 270–281.
- Zhang, C., Li, Q., Zhang, M., Zhang, N., Li, M. 2013. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 3 (1): 20–24.

- Zhang, J., Liu, CL. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54: 1051–1070.
- Zhang, W., Liu, X., Cheng, H., Zeng, EY., Hu, Y. 2012. Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. *Marine Pollution Bulletin* 64: 712–720.
- Zimmer, W., Mendel, R. 1999. Molybdenum metabolism in plants. *Plant Biology* 1: 160–168.
- Zorič, M. 1999. Ivinj, ranokršćanska bazilika s krstionicom. *Obavijesti HAD (Hrvatsko arheološko društvo)* 31: 103–108.
- Žvab Rožič, P., Dolenec, T., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenec, M. 2015. Use of stable isotope composition variability of particulate organic matter to assess the anthropogenic organic matter in coastal environment (Istra Peninsula, Northern Adriatic). *Environmental Earth Sciences* 73/7: 3109–3118.
- Žvab Rožič, P. 2013. Izotopske, geokemične in sedimentološke karakteristike sedimenta in biote v okolici ribjih farm otoka Vrgade, srednji Jadran, Hrvaška. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo: 214 str.
- Žvab Rožič, P., Dolenec, T., Baždarić, B., Karamarko, V., Kniewald, G., Dolenec, M. 2012. Major, minor and trace element content derived from aquacultural activity of marine sediments (Central Adriatic, Croatia). *Environmental Science and Pollution Research* 19: 2708–2721.

PRILOGE (Appendices)

**PRILOGA A: Koncentracije glavnih, stranskih in slednih elementov v recentnem
morskem sedimentu iz zaliva Makirina.**

**APPENDIX A: Major, minor and trace elements contents in Makirina Bay recent
marine sediments.**

	Globina [cm]	n	Si [%]	Al [%]	K [%]	Ca [%]	Mg [%]	Fe [%]	Na [%]	Mn [%]	P [%]	Ti [%]	LOI [%]
	DL		0,01 (SiO ₂)	0,01 (Al ₂ O ₃)	0,01 (K ₂ O)	0,01 (CaO)	0,01 (MgO)	0,04 (Fe ₂ O ₃)	0,01 (Na ₂ O)	0,01 (MnO)	0,01 (P ₂ O ₅)	0,01 (TiO ₂)	0,1
	0–5	8	12,6± 2,4	4,3±0,9	1,2±0,2	11,3± 1,9	3,1±0,5	2,3±0,4	2,5±1	0,02±0	0,04± 0,01	0,2±0,1	35
	5–10	8	14,7± 1,8	5,3±0,9	1,4±0,2	9,1±2,8	3,3±0,2	2,8±0,5	2,5±0,9	0,03± 0,01	0,03±0	0,3±0	30,5
	10–15	8	15,7± 1,6	5,9±0,9	1,5±0,2	8,2±2,2	3,2±0,2	3,1±0,4	2,1±0,7	0,03± 0,01	0,03± 0,01	0,4±0	28,5
	15–20	8	15,5± 2,6	5,9±1,4	1,5±0,3	8,6±4,1	3±0,5	3,2±0,7	1,9±0,5	0,03± 0,01	0,03± 0,01	0,4±0,1	27,9
	20–25	7	16±3,2	5,9±1,1	1,5±0,3	9,3±4	3±0,7	3,1±0,5	1,9±0,4	0,03± 0,01	0,03± 0,01	0,4±0,1	27,3
	AS+SD		14,9± 2,5	5,5±1,2	1,4±0,2	9,3±3,1	3,1±0,4	2,9±0,6	2,2±0,7	0,03± 0,01	0,03± 0,06	0,3± 0,06	29,9± 4,7
	Min.		9,3	3	1	3,7	2,1	1,6	0,8	0,02	0,02	0,2	19
	Max.		21,8	8,3	2	14,8	3,9	4,3	3,8	0,04	0,05	0,5	42,6
Srednji Jadran*				4,35	1,41	12,56	2,32	2,62		0,12	0,05	0,2	
Srednji Jadran**			3,73	0,77					1,23				
»Se nadaljuje ...«													

»... nadaljevanje«.

	Globina [cm]	n	Ag [mg/kg]	As [mg/kg]	Au [μg/kg]	Ba [mg/kg]	Be [mg/kg]	Bi [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Co [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cs [mg/kg]	Ga [mg/kg]	Hf [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Ni [mg/kg]
	DL		0,1	0,5	0,5	1	1	0,1	0,1	0,2	0,002 % (Cr ₂ O ₃)	0,1	0,1	0,5	0,1	0,01	0,1	0,1
	0–5	8	0,1±0	14,5± 2,5	1,6±0,9	142,9± 27,5	1,5±1,1	0,2±0,1	0,3±0,1	7,1±1,7	82,1± 16,4	27,6± 7,7	4,9±1,2	8,3±1,5	3,4±0,9	0,07± 0,02	13,8±2,3	26,5±5,3
	5–10	8	0,1±0	15,6± 3,3	1,6±1,1	168,3± 28,7	1,5±0,9	0,3±0,1	0,3±0,1	8,8±2	96,6± 14,4	30,7± 8,6	5,5±1,1	10,1±2	4,2±0,7	0,06± 0,01	22,6±6,8	31,9±6,5
	10–15	8	0,1±0	16,5±4	2,2±2,4	185,6± 26,9	2,1±1,8	0,3±0,1	0,3±0,1	10±2,3	105,2± 8,9	34,1± 14,9	6,2±1,2	11,4± 1,7	4,3±0,6	0,07± 0,01	25,1±8,4	34,9±6,2
	15–20	8	0,1±0	17,4± 4,6	1,9±1,4	189± 39,6	3±1,3	0,3±0,1	0,3±0,1	10,8± 3,2	119,7± 38,4	31,3± 13,7	6,4±1,8	11,8± 3,5	4,3±0,7	0,07± 0,009	31,5± 12,6	37,9± 11,2
	20–25	7	0,1±0	17,4± 3,1	3,5±3,5	184,4± 36,6	2,1±0,8	0,3±0,1	0,3±0,1	10±2,3	113,4± 21,2	23,1±8	6,1±1,1	10,9± 2,6	4,4±1,1	0,07± 0,02	32,7±9,8	35,3±8,7
	AS+SD		0,1±0	16,2± 3,6	2,1±2	173,8± 35,1	2,1±1,3	0,3±0,1	0,3±0,1	9,3±2,6	103,2± 25	29,5± 11,1	5,8±1,4	10,5± 2,6	4,1±0,8	0,067± 0,015	25±10,7	33,2±8,4
	Min.		0,1	10,3	0,4	105	0,7	0,1	0,1	4,7	54,7	11,8	2,9	6,2	1,9	0,04	10,8	18,8
	Max.		0,1	24,8	9,7	254	6	0,5	0,5	14,9	198,4	53,3	9,7	16,9	6,5	0,11	48,3	57,1
Srednji Jadran*			0,8	10,5		190	1,9			16	115	24,7				0,113		111
Srednji Jadran**							<5		0,07								1,06	
Makirina površinski sed.*** (min.–max.)			<0,4– 0,5	5–26	<0,5–19	97–335			<0,5– 0,6	6–21	74–170	12–68	1,5–12		3,5–8,7		<5–47	15–61
Makirina centralni del, površinski sediment (0–5 cm) ****			<0,4	21	<5	170		<5	0,5	14,3	109,6	44,3	6,7		4,8	<1	27	40,6

»Se nadaljuje ...«

»... nadaljevanje«																		
	Globina [cm]	n	Pb [mg/kg]	Rb [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Sc [mg/kg]	Se [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Ta [mg/kg]	Th [mg/kg]	Tl [mg/kg]	U [mg/kg]	V [mg/kg]	W [mg/kg]	Y [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Zr [mg/kg]
	DL		0,1	0,1	0,1	1	0,5	1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1	8	0,5	0,1	1	0,1
	0–5	8	23,7± 5,8	68,9± 14,3	0,3±0	7,2±1,4	1,2±0,4	2,4±0,5	496,4± 141,1	0,7±0,2	8,6±1,7	0,5±0,1	6,2±1,1	80,2± 16,5	1±0,6	17,2±3,3	47,7±8,8	120,3± 29,6
	5–10	8	27±3,9	84,8± 16,2	0,3±0,1	8,9±1,5	1,1±0,3	2,8±0,5	335,3± 110,1	0,9±0,1	10,9± 1,9	0,6±0,1	9±1,8	103,4± 19,1	1,5±0,5	21,3±3,9	48,5±5,8	150±19,5
	10–15	8	27,3± 3,2	93,4± 14,3	0,3±0,1	10±1,3	1,2±0,4	2,6±0,7	300,2± 95,6	0,9±0,2	11,8± 1,5	0,6±0,2	9,7±1,8	111,1± 16,8	1,6±0,5	23,6±3,3	50,6±5,8	160,6± 19,3
	15–20	8	27,4± 6,4	96,7± 24,8	0,4±0,1	9,9±2,4	1±0,4	2,8±0,5	329± 171,2	0,9±0,3	12,1±2	0,7±0,2	10,8± 2,9	113,9± 21,3	1,6±0,5	23,9±4,1	50,6± 13,9	161±22,9
	20–25	7	25,3± 4,8	92,1± 19,4	0,4±0,1	10±1,8	0,9±0,2	3,7±2,4	368,9± 215,3	0,9±0,2	11,8± 1,9	0,7±0,1	10,9± 1,8	110± 14,9	1,5±0,6	24,4±4,2	46,6± 11,8	166,9±33
	AS+SD		26,2± 4,9	87±20	0,4±0,1	9,2±2	1,1±0,3	2,8±1,1	365,9± 159	0,9±0,2	11±2,1	0,6±0,2	9,3±2,6	103,6± 21,1	1,4±0,5	22±4,5	48,9±9,3	151,4± 29,2
	Min.		17,2	49,1	0,2	5	0,6	1	148,6	0,5	5,7	0,3	4,9	60	0,4	13,1	30	72,1
	Max.		37,8	139,4	0,5	14	2,1	9	792,5	1,3	15,1	1	15,3	149	2,7	31,6	75	234,4
Srednji Jadran*			11			9,6			584		6,4		2,1	89			73	38,9
Makirina površinski sed. *** (min.–max.)			13–42	30–198	0,4–4,2	4,8–17			102– 578	<1–3	5,8–20		0,5–11	37–133	<3–5	16–33	25–87	111–261
Makirina centralni del, površinski sediment (0–5 cm) ****			33	56	1,3	10,4	<3		340,6	<1	11,6		8,1	101	<3	24	65,7	143

Koncentracije, zapisane v ležeči pisavi, predstavljajo minimalno vrednost, koncentracije, označene s krepko, pa maksimalno vrednost. / Concentrations in italic letters represent minimum values, concentrations in bold letters represent maximum values.

*Dolenec in sod., 1998; ** Žvab Rožič in sod., 2012; ***Dolenec in sod., 1997; Šparica in sod., 2005; ****Dolenec in sod., 1997; Vreča, 1998 – položaj vzorčnih točk M1/2-A, M1/3-A, M2/3-A (slika 3)

n = število vzorcev / Number of samples
AS ± SD = aritmetična sredina ± standardni odklon / Arithmetic mean ± Standard deviation
DL = meja zaznave / Detection Limit

PRILOGA B: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med elementi v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina. Podčrtane vrednosti so statistično značilne.

APPENDIX B: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between elements in Makirina Bay recent marine sediments. Marked correlations are statistically significant.

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	Cr	LOI	Ba	Co	Sr	U	V	Zr	TOT C	TOT S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd
Si	1,00																										
Al	<u>0,95</u>	1,00																									
Fe	<u>0,94</u>	<u>0,99</u>	1,00																								
Mg	<u>-0,09</u>	<u>-0,17</u>	<u>-0,21</u>	1,00																							
Ca	<u>-0,84</u>	<u>-0,88</u>	<u>-0,83</u>	0,09	1,00																						
Na	<u>-0,55</u>	<u>-0,48</u>	<u>-0,50</u>	<u>-0,08</u>	0,12	1,00																					
K	<u>0,94</u>	<u>0,98</u>	<u>0,96</u>	<u>-0,24</u>	<u>-0,90</u>	<u>-0,43</u>	1,00																				
Ti	<u>0,98</u>	<u>0,99</u>	<u>0,98</u>	<u>-0,11</u>	<u>-0,86</u>	<u>-0,52</u>	<u>0,96</u>	1,00																			
P	0,07	0,16	0,10	0,02	<u>-0,37</u>	0,22	0,17	0,09	1,00																		
Mn	<u>0,72</u>	<u>0,81</u>	<u>0,80</u>	<u>-0,33</u>	<u>-0,76</u>	<u>-0,24</u>	<u>0,81</u>	<u>0,78</u>	<u>0,38</u>	1,00																	
Cr	<u>0,75</u>	<u>0,72</u>	<u>0,75</u>	<u>-0,22</u>	<u>-0,55</u>	<u>-0,49</u>	<u>0,73</u>	<u>0,74</u>	<u>-0,17</u>	<u>0,52</u>	1,00																
LOI	<u>-0,95</u>	<u>-0,91</u>	<u>-0,93</u>	0,07	<u>0,68</u>	<u>0,68</u>	<u>-0,86</u>	<u>-0,95</u>	0,13	<u>-0,66</u>	<u>-0,77</u>	1,00															
Ba	<u>0,95</u>	<u>0,98</u>	<u>0,98</u>	<u>-0,20</u>	<u>-0,88</u>	<u>-0,49</u>	<u>0,96</u>	<u>0,98</u>	0,15	<u>0,81</u>	<u>0,72</u>	<u>-0,92</u>	1,00														
Co	<u>0,88</u>	<u>0,93</u>	<u>0,94</u>	<u>-0,33</u>	<u>-0,84</u>	<u>-0,36</u>	<u>0,91</u>	<u>0,92</u>	0,22	<u>0,84</u>	<u>0,70</u>	<u>-0,83</u>	<u>0,94</u>	1,00													
Sr	<u>-0,80</u>	<u>-0,83</u>	<u>-0,78</u>	<u>-0,20</u>	<u>0,93</u>	0,16	<u>-0,81</u>	<u>-0,83</u>	<u>-0,31</u>	<u>-0,66</u>	<u>-0,50</u>	<u>0,68</u>	<u>-0,80</u>	<u>-0,74</u>	1,00												
U	<u>0,72</u>	<u>0,72</u>	<u>0,77</u>	<u>-0,39</u>	<u>-0,51</u>	<u>-0,48</u>	<u>0,70</u>	<u>0,73</u>	<u>-0,28</u>	<u>0,43</u>	<u>0,76</u>	<u>-0,77</u>	<u>0,72</u>	<u>0,70</u>	<u>-0,44</u>	1,00											
V	<u>0,82</u>	<u>0,88</u>	<u>0,90</u>	<u>-0,32</u>	<u>-0,73</u>	<u>-0,43</u>	<u>0,84</u>	<u>0,87</u>	<u>-0,06</u>	<u>0,67</u>	<u>0,63</u>	<u>-0,84</u>	<u>0,90</u>	<u>0,87</u>	<u>-0,63</u>	<u>0,83</u>	1,00										
Zr	<u>0,95</u>	<u>0,90</u>	<u>0,90</u>	<u>-0,04</u>	<u>-0,75</u>	<u>-0,58</u>	<u>0,87</u>	<u>0,94</u>	<u>-0,12</u>	<u>0,62</u>	<u>0,76</u>	<u>-0,97</u>	<u>0,92</u>	<u>0,82</u>	<u>-0,74</u>	<u>0,76</u>	<u>0,84</u>	1,00									
TOT C	<u>-0,91</u>	<u>-0,90</u>	<u>-0,91</u>	0,00	<u>0,73</u>	<u>0,49</u>	<u>-0,83</u>	<u>-0,93</u>	0,02	<u>-0,69</u>	<u>-0,68</u>	<u>0,94</u>	<u>-0,89</u>	<u>-0,85</u>	<u>0,76</u>	<u>-0,64</u>	<u>-0,78</u>	<u>-0,92</u>	1,00								
TOT S	<u>0,85</u>	<u>0,93</u>	<u>0,95</u>	<u>-0,40</u>	<u>-0,81</u>	<u>-0,32</u>	<u>0,91</u>	<u>0,90</u>	0,10	<u>0,80</u>	<u>0,66</u>	<u>-0,82</u>	<u>0,92</u>	<u>0,94</u>	<u>-0,71</u>	<u>0,77</u>	<u>0,92</u>	<u>0,81</u>	<u>-0,81</u>	1,00							
Mo	<u>0,48</u>	<u>0,50</u>	<u>0,57</u>	<u>-0,60</u>	<u>-0,28</u>	<u>-0,30</u>	<u>0,49</u>	<u>0,50</u>	<u>-0,38</u>	0,27	<u>0,62</u>	<u>-0,56</u>	<u>0,50</u>	<u>0,55</u>	<u>-0,16</u>	<u>0,90</u>	<u>0,69</u>	<u>0,53</u>	<u>-0,43</u>	<u>0,67</u>	1,00						
Cu	0,18	0,29	0,24	<u>0,39</u>	<u>-0,34</u>	<u>-0,05</u>	0,20	0,26	<u>0,45</u>	<u>0,32</u>	<u>-0,05</u>	<u>-0,14</u>	0,26	0,31	<u>-0,45</u>	<u>-0,09</u>	0,17	0,16	<u>-0,30</u>	0,16	<u>-0,35</u>	1,00					
Pb	<u>0,79</u>	<u>0,81</u>	<u>0,76</u>	0,07	<u>-0,74</u>	<u>-0,57</u>	<u>0,81</u>	<u>0,80</u>	0,16	<u>0,58</u>	<u>0,58</u>	<u>-0,74</u>	<u>0,80</u>	<u>0,68</u>	<u>-0,71</u>	<u>0,55</u>	<u>0,71</u>	<u>0,75</u>	<u>-0,65</u>	<u>0,64</u>	0,25	<u>0,40</u>	1,00				
Zn	<u>0,74</u>	<u>0,74</u>	<u>0,69</u>	<u>-0,05</u>	<u>-0,68</u>	<u>-0,57</u>	<u>0,78</u>	<u>0,72</u>	0,26	<u>0,57</u>	<u>0,59</u>	<u>-0,65</u>	<u>0,73</u>	<u>0,63</u>	<u>-0,59</u>	<u>0,50</u>	<u>0,57</u>	<u>0,65</u>	<u>-0,53</u>	<u>0,56</u>	0,21	0,30	<u>0,93</u>	1,00			
Ni	<u>0,90</u>	<u>0,94</u>	<u>0,94</u>	<u>-0,29</u>	<u>-0,76</u>	<u>-0,60</u>	<u>0,94</u>	<u>0,93</u>	0,05	<u>0,75</u>	<u>0,81</u>	<u>-0,90</u>	<u>0,94</u>	<u>0,88</u>	<u>-0,67</u>	<u>0,79</u>	<u>0,85</u>	<u>0,88</u>	<u>-0,81</u>	<u>0,87</u>	<u>0,60</u>	0,14	<u>0,84</u>	<u>0,83</u>	1,00		
As	<u>0,71</u>	<u>0,69</u>	<u>0,73</u>	<u>-0,36</u>	<u>-0,46</u>	<u>-0,63</u>	<u>0,71</u>	<u>0,70</u>	<u>-0,07</u>	<u>0,47</u>	<u>0,73</u>	<u>-0,75</u>	<u>0,70</u>	<u>0,68</u>	<u>-0,33</u>	<u>0,75</u>	<u>0,69</u>	<u>0,71</u>	<u>-0,57</u>	<u>0,68</u>	<u>0,68</u>	<u>-0,15</u>	<u>0,63</u>	<u>0,66</u>	<u>0,83</u>	1,00	
Cd	<u>0,50</u>	<u>0,55</u>	<u>0,49</u>	<u>-0,13</u>	<u>-0,64</u>	<u>-0,14</u>	<u>0,53</u>	<u>0,53</u>	<u>0,37</u>	<u>0,66</u>	0,14	<u>-0,41</u>	<u>0,59</u>	<u>0,60</u>	<u>-0,55</u>	0,26	<u>0,54</u>	<u>0,47</u>	<u>-0,45</u>	<u>0,54</u>	0,06	<u>0,51</u>	<u>0,53</u>	<u>0,50</u>	<u>0,48</u>	0,18	1,00

PRILOGA C: Koncentracije elementov redkih zemelj (REE) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

APPENDIX C: Rare Earth Elements (REE) concentrations in Makirina Bay recent marine sediments.

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	LREE/ HREE
	Enota	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg				
DL		0,1	0,1	0,02	0,3	0,05	0,02	0,05	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05	0,01				
Globina [cm]																			
0–5	n=8	26,2±6,1	52,7±12,9	6±1,4	22,1±5,2	4,3±0,9	0,9±0,2	3,7±0,7	0,6±0,1	3,1±0,7	0,6±0,1	1,7±0,4	0,3±0,1	1,6±0,3	0,2±0,1	123,9	111,3	12,6	8,8
5–10	n=8	33±6	66,9±12	7,6±1,3	28,9±5	5,3±0,9	1,1±0,2	4,7±0,7	0,7±0,1	3,9±0,7	0,7±0,1	2,1±0,4	0,3±0,1	1,9±0,4	0,3±0,1	157,7	141,8	15,9	8,9
10–15	n=8	36,4±6,4	75±12,4	8,5±1,4	31,8±5,3	6±1	1,2±0,2	5,2±0,8	0,8±0,1	4,4±0,5	0,8±0,1	2,4±0,4	0,4±0,1	2,2±0,3	0,3±0	175,4	157,7	17,8	8,9
15–20	n=8	38,7±6,2	79±10,9	8,8±1,2	33,5±4,9	6,1±0,9	1,3±0,2	5,4±0,8	0,8±0,1	4,5±0,7	0,8±0,1	2,4±0,4	0,4±0,1	2,4±0,4	0,3±0,1	184,4	166,1	18,3	9,1
20–25	n=7	39,6±6	80,9±11,9	9±1,2	34,6±4,8	6,4±0,8	1,3±0,2	5,5±0,9	0,8±0,1	4,4±0,7	0,9±0,1	2,4±0,5	0,4±0,1	2,2±0,5	0,3±0,1	188,7	170,5	18,2	9,4
AS±SD		34,7±7,6	70,7±15,4	8±1,7	30,1±6,6	5,6±1,1	1,2±0,2	4,9±1	0,7±0,1	4±0,8	0,8±0,2	2,2±0,5	0,3±0,1	2,1±0,4	0,3±0,1	165,4	148,9	16,5	9
Min.		18,4	35,3	4,2	15,3	3,1	0,6	2,8	0,4	2,3	0,5	1,2	0,2	1,1	0,2	85,5	76,3	9,3	8,2
Max.		46	93,4	10,3	39,8	7,5	1,5	6,5	1	5,2	1,1	3,3	0,5	3,1	0,4	219,5	197	22,6	8,7
UCC*		30,00	64,00	7,10	26,00	4,50	0,88	3,80	0,64	3,50	0,80	2,30	0,33	2,20	0,32	146,37	131,60	14,77	8,91
Hondrit**		0,237	0,612	0,095	0,467	0,153	0,058	0,2055	0,0374	0,254	0,0566	0,1655	0,0255	0,170	0,0254	2,56	1,56	1	1,56

n = število vzorcev / Number of samples

AS ± SD = aritmetična sredina ± standardni odklon / Arithmetic mean ± Standard deviation

DL = meja zaznave / Detection Limit

*Povprečna koncentracija v UCC¹ / Average concentration in UCC (Taylor in McLennan, 1985)

** (Sun in McDonough, 1989)

¹ Upper Continental Crust

PRILOGA D: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med elementi redkih zemelj (REE), aluminijem (Al), kalijem (K) in celotnim žveplom (TS) v recentnem morskem sediment iz zaliva Makirina. Odebeljene vrednosti so statistično značilne.

APPENDIX D: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between Rare Earth Elements (REE), Aluminium (Al), Potassium (K) and Total Sulphur (TS) in Makirina Bay recent marine sediments. Marked correlations are statistically significant.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Al	K	TS
La	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,97	1,00	0,99	0,99	0,95	0,96	0,96	0,95	0,97
Ce	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99	0,99	0,95	0,96	0,97	0,96	0,98
Pr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,95	0,97	0,98	0,97	0,98
Nd	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99	0,99	0,94	0,96	0,96	0,95	0,97
Sm	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	0,98	0,99	0,99	0,99	0,94	0,96	0,97	0,96	0,98
Eu	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98	1,00	0,99	0,99	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
Gd	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,95	0,98	0,98	0,97	0,99
Tb	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,99	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
Dy	0,97	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	0,97	0,99	1,00	0,99	1,00
Ho	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,99	0,95	0,98	0,97	0,96	0,98
Er	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	0,97	0,99	0,99	0,99	1,00
Tm	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00
Yb	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,96	0,95	0,96	0,97	0,95	0,97	0,97	1,00	0,97	0,98	0,99	0,98
Lu	0,96	0,96	0,97	0,96	0,96	0,97	0,98	0,97	0,99	0,98	0,99	0,98	0,97	1,00	1,00	0,99	0,99
Al	0,96	0,97	0,98	0,96	0,97	0,97	0,98	0,97	1,00	0,97	0,99	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00
K	0,95	0,96	0,97	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97	0,99	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
TS	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,99	0,98	1,00	0,98	1,00	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00

PRILOGA E: Rezultati metode zaporednega izluževanja za potencialno toksične elemente (PTE – As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb in Zn) v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.

APPENDIX E: Sequential extraction method results for several Potentially Toxic Elements (PTE – As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn) in Makirina Bay recent marine sediments.

Globina	Celotna c	F1	F2	F3	F4	F5	Preostanek *
[cm]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Arzen (As)							
DL		0,005	0,1	0,1	0,1	0,1	
2-0-5	15,2	0,5	0,8	2,8	1,3	0,9	8,9
2-5-10	18,6	0,1	0,1	1,6	1,3	1,4	14,1
2-10-15	17,1	0,1	0,5	1,4	1,7	1,6	11,8
2-15-20	14,8	0,1	0,2	1,6	3,6	0,4	8,9
2-20-25	17,5	0,1	0,3	1,9	4,2	1,1	9,9
7-0-5	15,5	0,3	<0,1	3,4	1,5	1,5	8,7
7-5-10	21,6	0,1	0,5	2,6	2,0	2,5	13,9
7-10-15	24,4	0,2	0,9	2,6	3,0	3,1	14,6
7-15-20	24,8	0,1	0,4	2,4	2,6	2,8	16,5
8-0-5	19,4	0,6	1,0	6,3	2,8	2,1	6,6
8-5-10	16,4	0,4	0,2	3,2	3,0	1,6	8,0
8-10-15	18,5	0,2	0,2	2,5	3,2	2,2	10,2
8-15-20	22,9	0,2	0,6	2,4	3,1	2,2	14,4
8-20-25	22,2	0,2	0,6	1,7	2,5	1,7	15,5
Kadmij (Cd)							
DL		0,5 µg/kg	0,02	0,02	0,02	0,02	
2-0-5	0,4	3,3 µg/kg	0,133	0,035	<0,02	0,061	0,11
2-5-10	0,3	1,3 µg/kg	0,137	0,051	<0,02	0,036	0,06
2-10-15	0,4	3,2 µg/kg	0,128	0,039	<0,02	0,048	0,17
2-15-20	0,3	<0,5 µg/kg	0,114	<0,02	<0,02	0,034	0,12
2-20-25	0,2	<0,5 µg/kg	0,131	<0,02	<0,02	0,036	0,00
7-0-5	0,3	<0,5 µg/kg	0,087	0,033	<0,02	0,022	0,14
7-5-10	0,2	<0,5 µg/kg	0,077	0,041	<0,02	0,040	0,03
7-10-15	0,2	<0,5 µg/kg	0,093	0,051	<0,02	0,039	0,00
7-15-20	0,2	<0,5 µg/kg	0,109	0,068	<0,02	0,040	0,00
8-0-5	0,3	<0,5 µg/kg	0,136	0,040	<0,02	0,053	0,06
8-5-10	0,1	<0,5 µg/kg	0,055	0,030	<0,02	0,020	0,00
8-10-15	0,2	<0,5 µg/kg	0,079	0,048	<0,02	0,025	0,03
8-15-20	0,4	<0,5 µg/kg	0,104	0,107	<0,02	0,097	0,08
8-20-25	0,5	<0,5 µg/kg	0,153	0,049	<0,02	0,062	0,22
Kobalt (Co)							
DL		0,001	0,02	0,02	0,02	0,02	
2-0-5	10,3	0,06	0,89	1,05	<0,02	0,07	8,2
2-5-10	12,3	0,02	0,95	1,39	<0,02	0,09	9,8
2-10-15	11,3	0,014	0,76	1,00	<0,02	0,04	9,5
2-15-20	7,3	0,013	0,65	0,85	0,08	0,03	5,7
2-20-25	9,3	0,016	0,71	1,00	0,09	0,08	7,4
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«.							
7-0-5	6,7	0,04	0,40	0,43	<0,02	0,04	5,8
7-5-10	9,6	0,03	0,54	0,89	<0,02	0,07	8,0
7-10-15	10,2	0,02	0,44	1,06	<0,02	0,09	8,6
7-15-20	12,9	0,03	0,50	1,35	<0,02	0,24	10,8
8-0-5	7,2	0,048	0,491	0,426	<0,02	0,032	6,2
8-5-10	7,7	0,033	0,432	0,574	<0,02	0,022	6,6
8-10-15	8,2	0,033	0,414	1,091	<0,02	0,055	6,6
8-15-20	14,9	0,061	0,669	1,805	<0,02	0,396	12,0
8-20-25	13,9	0,084	0,748	1,666	0,025	0,35	11,0
Baker (Cu)							
DL		0,005	0,02	0,02	0,02	0,02	
2-0-5	43,1	0,64	0,57	6,70	0,03	0,04	35,1
2-5-10	34,9	0,19	0,27	4,44	0,03	<0,02	30,0
2-10-15	17,6	0,10	0,09	1,55	0,03	<0,02	15,8
2-15-20	11,8	0,08	0,05	0,94	0,11	<0,02	10,6
2-20-25	14,7	0,09	0,09	1,63	0,11	0,03	12,8
7-0-5	28,2	0,27	0,22	8,19	0,07	0,14	19,3
7-5-10	21,8	0,15	0,10	3,06	0,10	0,07	18,3
7-10-15	21,6	0,10	0,07	2,45	<0,02	0,02	18,9
7-15-20	23,3	0,10	0,05	1,46	<0,02	0,05	21,6
8-0-5	33,7	0,37	0,22	3,06	0,02	0,09	29,9
8-5-10	20,6	0,15	0,09	0,85	<0,02	0,03	19,5
8-10-15	19,4	0,09	0,03	0,56	<0,02	<0,02	18,7
8-15-20	26,7	0,12	<0,02	1,27	0,02	<0,02	25,3
8-20-25	25,6	0,12	<0,02	1,49	<0,02	<0,02	23,9
Mangan (Mn)							
DL		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
2-0-5	309,8	0,26	32,82	12,42	2,39	6,47	255,4
2-5-10	387,3	0,39	20,14	18,35	2,48	8,57	337,4
2-10-15	309,8	0,38	22,53	13,85	2,65	6,93	263,5
2-15-20	232,4	0,22	16,90	9,76	3,29	6,81	195,4
2-20-25	232,4	0,25	18,07	11,50	4,40	8,64	189,5
7-0-5	232,4	0,3	28,4	8,6	7,5	8,5	179,2
7-5-10	232,4	0,5	17,3	10,4	4,3	7,1	192,7
7-10-15	232,4	0,5	13,5	13,8	3,8	7,4	193,4
7-15-20	309,8	0,6	13,1	16,9	4,2	8,4	266,6
8-0-5	232,4	0,4	31,0	8,2	6,5	9,7	176,6
8-5-10	232,4	0,4	18,7	8,7	5,9	8,4	190,3
8-10-15	232,4	0,5	11,8	14,1	4,2	7,3	194,6
8-15-20	387,3	1,0	14,0	22,3	3,1	11,2	335,6
8-20-25	387,3	1,1	11,1	17,6	2,9	9,1	345,5
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«.							
Molibden (Mo)							
DL		0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	
2-0-5	17	8,02	0,25	4,23	0,17	0,36	4,0
2-5-10	17,4	6,70	0,07	3,44	0,16	0,27	6,8
2-10-15	25,9	10,62	0,16	5,48	0,26	0,43	9,0
2-15-20	41,8	28,79	0,98	9,02	0,47	0,58	2,0
2-20-25	48,3	33,78	1,29	9,29	0,53	0,75	2,7
7-0-5	10,8	4,7	0,2	1,9	0,1	0,5	3,4
7-5-10	32,3	16,1	0,4	6,9	0,3	0,9	7,7
7-10-15	43,9	22,4	0,4	6,5	0,5	1,1	13,0
7-15-20	46,7	20,4	0,4	6,7	0,7	1,2	17,4
8-0-5	12	6,1	0,2	1,8	0,1	0,3	3,6
8-5-10	18,3	8,3	0,3	2,5	0,1	0,4	6,7
8-10-15	28,5	12,0	0,2	3,5	0,2	0,7	11,9
8-15-20	45,5	17,5	0,2	6,0	0,3	0,8	20,7
8-20-25	36,3	11,7	0,2	3,8	0,2	0,6	19,9
Nikelj (Ni)							
DL		0,005	0,05	0,05	0,05	0,05	
2-0-5	32	0,4	3,1	5,2	0,05	0,6	22,6
2-5-10	42	0,1	2,2	7,2	<0,05	0,8	31,8
2-10-15	34,6	0,1	2,5	5,2	<0,05	0,5	26,3
2-15-20	26,3	0,1	4,9	4,4	0,4	0,6	16,0
2-20-25	30	0,1	5,0	5,0	0,3	0,9	18,8
7-0-5	29,1	0,1	0,8	2,5	<0,05	0,3	25,4
7-5-10	37,7	0,1	1,2	3,5	0,1	0,9	32,0
7-10-15	41,1	0,1	1,1	6,7	0,1	1,5	31,6
7-15-20	48,1	0,1	1,0	7,1	0,2	1,9	37,8
8-0-5	34,4	0,2	1,1	2,8	0,1	0,6	29,6
8-5-10	32,8	0,2	1,3	3,8	<0,05	0,5	27,0
8-10-15	39,6	0,2	1,1	6,6	0,1	0,9	30,7
8-15-20	57,1	0,3	1,2	9,9	0,2	3,7	41,8
8-20-25	53,4	0,4	1,1	7,4	0,1	2,3	42,1
Svinec (Pb)							
DL		0,003	0,02	0,02	0,02	0,02	
2-0-5	25,0	0,02	5,52	4,23	0,02	3,26	11,9
2-5-10	32,1	0,02	5,28	4,86	<0,02	3,79	18,1
2-10-15	24,9	0,01	4,27	3,13	<0,02	3,44	14,0
2-15-20	17,3	0,01	2,86	1,95	0,15	1,89	10,4
2-20-25	18,9	0,01	2,56	1,92	0,14	2,42	11,8
7-0-5	28,8	0,01	2,12	2,28	<0,02	6,60	17,8
7-5-10	28,4	0,01	2,14	2,37	0,03	6,53	17,3
7-10-15	30,8	0,01	1,65	2,19	<0,02	5,69	21,2
7-15-20	30,8	0,01	1,55	2,37	<0,02	6,00	20,9
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«.							
8-0-5	33,7	0,05	3,16	4,09	0,04	5,44	20,9
8-5-10	26,5	0,05	2,63	2,98	<0,02	5,15	15,7
8-10-15	27,6	0,03	1,97	2,53	<0,02	5,31	17,8
8-15-20	37,8	0,06	2,16	3,57	0,02	6,97	25,0
8-20-25	33,7	0,09	2,17	3,50	0,03	4,86	23,1
Cink (Zn)							
DL		0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	
2-0-5	47,7	0,1	5,1	10,5	0,3	4,2	27,5
2-5-10	55	0,1	2,5	13,5	<0,1	3,0	35,8
2-10-15	44	0,1	2,0	9,8	0,1	2,3	29,7
2-15-20	30	0,04	1,3	6,9	0,5	2,3	19,0
2-20-25	36	0,1	1,2	8,1	0,4	3,0	23,2
7-0-5	54	0,1	5,1	10,3	0,2	6,5	31,7
7-5-10	50	0,1	1,5	8,6	<0,1	4,3	35,4
7-10-15	57	0,2	1,8	13,7	0,2	5,1	36,0
7-15-20	60	0,1	1,3	12,9	0,1	5,0	40,5
8-0-5	65	0,3	7,5	12,4	0,7	9,0	35,0
8-5-10	51	0,3	2,9	9,1	0,2	5,1	33,4
8-10-15	56	0,3	1,4	11,5	<0,1	3,8	38,9
8-15-20	75	0,5	1,5	17,8	0,1	6,4	48,7
8-20-25	70	0,7	2,2	14,8	<0,1	5,6	46,7

F1 = vodotopna frakcija / Water Soluble fraction;

F2 = izmenljiva+vezana na karbonate / Exchangeable+Carbonate bound;

F3 = oksidativna frakcija / Oxidizable fraction;

F4 = reducibilna frakcija, vezana na amorfne Mn hidrokside / Reducible, linked to amorphous Mn hydroxides;

F5 = reducibilna frakcija, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside / Reducible, linked to amorphous Fe hydroxides
and more crystalline Mn hydroxides;

Preostanek* = celotna koncentracija – (F1+F2+F3+F4+F5) / Residual = Total Concentration – (F1+F2+F3+F4+F5).

Koncentracije pod mejami zaznave (DL) smo nadomestili z vrednostjo (DL/ $\sqrt{2}$) (Verbovšek, 2011).

PRILOGA F: Pearsonovi korelacijski koeficienti r ($p \leq 0,05$) med potencialno toksičnimi elementi (PTE) v posameznih frakcijah uporabljene metode zaporednega izluževanja. Podčrtane vrednosti so statistično značilne.

APPENDIX F: Pearson's correlation coefficients r ($p \leq 0,05$) between Potentially Toxic Elements (PTE) in the individual fractions of the applied 5-step sequential extraction method. Marked correlations are statistically significant.

Frakcija F1 (Vodotopna frakcija)

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	0,14	0,46	0,77	-0,11	-0,56	0,50	0,38	0,21
Cd	0,14	1,00	-0,03	0,53	-0,31	-0,33	0,17	-0,22	-0,29
Co	0,46	-0,03	1,00	0,41	0,73	-0,39	0,94	0,84	0,79
Cu	0,77	0,53	0,41	1,00	-0,27	-0,52	0,51	0,07	-0,12
Mn	-0,11	-0,31	0,73	-0,27	1,00	-0,11	0,61	0,79	0,88
Mo	-0,56	-0,33	-0,39	-0,52	-0,11	1,00	-0,33	-0,35	-0,23
Ni	0,50	0,17	0,94	0,51	0,61	-0,33	1,00	0,76	0,72
Pb	0,38	-0,22	0,84	0,07	0,79	-0,35	0,76	1,00	0,95
Zn	0,21	-0,29	0,79	-0,12	0,88	-0,23	0,72	0,95	1,00

Frakcija F2 (Izmenljiva+vezana na karbonate)

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	0,33	0,02	0,21	0,23	-0,20	-0,21	0,04	0,39
Cd	0,33	1,00	0,74	0,28	0,22	0,06	0,37	0,49	0,20
Co	0,02	0,74	1,00	0,44	0,18	0,03	0,50	0,78	-0,07
Cu	0,21	0,28	0,44	1,00	0,82	-0,23	0,16	0,77	0,65
Mn	0,23	0,22	0,18	0,82	1,00	-0,18	0,13	0,62	0,86
Mo	-0,20	0,06	0,03	-0,23	-0,18	1,00	0,80	-0,20	-0,39
Ni	-0,21	0,37	0,50	0,16	0,13	0,80	1,00	0,38	-0,22
Pb	0,04	0,49	0,78	0,77	0,62	-0,20	0,38	1,00	0,35
Zn	0,39	0,20	-0,07	0,65	0,86	-0,39	-0,22	0,35	1,00

Frakcija F3 (Oksidativna frakcija)

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	-0,01	-0,59	0,26	-0,49	-0,55	-0,50	0,21	0,07
Cd	-0,01	1,00	0,68	-0,14	0,80	-0,12	0,76	0,34	0,89
Co	-0,59	0,68	1,00	-0,33	0,96	0,29	0,94	0,26	0,68
Cu	0,26	-0,14	-0,33	1,00	-0,25	-0,42	-0,38	0,28	-0,06
Mn	-0,49	0,80	0,96	-0,25	1,00	0,13	0,96	0,35	0,80
Mo	-0,55	-0,12	0,29	-0,42	0,13	1,00	0,22	-0,56	-0,28
Ni	-0,50	0,76	0,94	-0,38	0,96	0,22	1,00	0,23	0,76
Pb	0,21	0,34	0,26	0,28	0,35	-0,56	0,23	1,00	0,48
Zn	0,07	0,89	0,68	-0,06	0,80	-0,28	0,76	0,48	1,00

Frakcija F4 (Reducibilna frakcija, vezana na amorfne Mn hidrokside)

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	-0,01	0,65	0,23	0,13	0,49	0,71	0,65	0,37
Cd	-0,01	1,00	0,12	0,21	-0,02	-0,62	-0,20	0,14	0,20
Co	0,65	0,12	1,00	0,73	-0,09	0,47	0,83	0,98	0,48
Cu	0,23	0,21	0,73	1,00	0,13	0,26	0,57	0,76	0,32
Mn	0,13	-0,02	-0,09	0,13	1,00	-0,24	-0,16	-0,04	0,35
Mo	0,49	-0,62	0,47	0,26	-0,24	1,00	0,67	0,43	-0,04
Ni	0,71	-0,20	0,83	0,57	-0,16	0,67	1,00	0,84	0,36
Pb	0,65	0,14	0,98	0,76	-0,04	0,43	0,84	1,00	0,59
Zn	0,37	0,20	0,48	0,32	0,35	-0,04	0,36	0,59	1,00

Frakcija F5 (Reducibilna frakcija, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside)

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	0,10	0,30	0,09	0,22	0,67	0,42	0,78	0,43
Cd	0,10	1,00	0,74	-0,26	0,53	0,01	0,76	0,18	0,30
Co	0,30	0,74	1,00	-0,29	0,64	0,34	0,95	0,38	0,27
Cu	0,09	-0,26	-0,29	1,00	0,10	-0,09	-0,35	0,43	0,55
Mn	0,22	0,53	0,64	0,10	1,00	-0,06	0,66	0,46	0,64
Mo	0,67	0,01	0,34	-0,09	-0,06	1,00	0,45	0,37	-0,06
Ni	0,42	0,76	0,95	-0,35	0,66	0,45	1,00	0,44	0,28
Pb	0,78	0,18	0,38	0,43	0,46	0,37	0,44	1,00	0,68
Zn	0,43	0,30	0,27	0,55	0,64	-0,06	0,28	0,68	1,00

PREOSTANEK

	As	Cd	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
As	1,00	0,00	0,84	0,03	0,65	0,79	0,73	0,56	0,62
Cd	0,00	1,00	0,17	0,11	0,43	0,09	0,07	0,00	0,05
Co	0,84	0,17	1,00	0,32	0,88	0,82	0,76	0,57	0,68
Cu	0,03	0,11	0,32	1,00	0,45	0,13	0,38	0,36	0,40
Mn	0,65	0,43	0,88	0,45	1,00	0,64	0,63	0,43	0,57
Mo	0,79	0,09	0,82	0,13	0,64	1,00	0,90	0,78	0,88
Ni	0,73	0,07	0,76	0,38	0,63	0,90	1,00	0,92	0,98
Pb	0,56	0,00	0,57	0,36	0,43	0,78	0,92	1,00	0,93
Zn	0,62	0,05	0,68	0,40	0,57	0,88	0,98	0,93	1,00

**PRILOGA G: Rezultati metode zaporednega izluževanja za elemente redkih zemelj (REE)
v recentnem morskem sedimentu iz zaliva Makirina.**

**APPENDIX G: Sequential extraction method results for Rare Earth Elements
(REE) in Makirina Bay recent marine sediments.**

Globina	Celotna c	F1	F2	F3	F4	F5	Preostanek *
[cm]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Lantan (La)							
DL		0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	34,97	0,03	7,95	11,98	0,01	0,70	14,30
2-5-10	41,5	0,03	6,52	17,86	0,01	0,63	16,46
2-10-15	42,9	0,02	10,82	17,31	0,01	0,80	13,95
2-15-20	41,9	0,02	18,17	10,65	0,10	0,25	12,72
2-20-25	43,3	0,02	17,53	10,94	0,04	0,29	14,48
7-0-5	31	0,03	3,39	8,54	<0,005	1,33	17,71
7-5-10	38,5	0,03	4,59	11,41	0,01	1,30	21,16
7-10-15	41,3	0,04	4,66	13,75	0,01	1,16	21,67
7-15-20	44,8	0,04	5,05	14,81	0,01	1,15	23,75
8-0-5	30,6	0,06	3,35	7,33	0,01	0,97	18,88
8-5-10	36,2	0,08	5,89	10,75	0,02	1,39	18,08
8-10-15	39,4	0,07	5,30	12,51	0,01	1,17	20,35
8-15-20	42,2	0,10	2,06	15,17	0,01	1,09	23,77
8-20-25	44,5	0,14	2,11	14,81	0,02	0,99	26,44
Cerij (Ce)							
DL		0,001	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	71,77	0,05	13,79	16,70	0,02	1,10	40,10
2-5-10	82,8	0,05	11,04	25,31	0,02	0,97	45,41
2-10-15	89	0,05	17,45	23,13	0,03	1,19	47,15
2-15-20	85,1	0,04	29,11	14,55	0,13	0,36	40,92
2-20-25	85,2	0,04	28,28	15,14	0,07	0,43	41,24
7-0-5	62,2	0,06	6,49	13,24	0,01	2,36	40,05
7-5-10	75,8	0,05	8,12	19,46	0,02	2,15	45,99
7-10-15	81,8	0,08	8,42	22,11	0,02	1,85	49,33
7-15-20	88,3	0,08	8,90	23,51	0,01	1,83	53,97
8-0-5	60,4	0,1	5,9	12,7	0,03	1,6	40,07
8-5-10	72,2	0,2	10,8	17,4	0,01	2,2	41,57
8-10-15	79,6	0,2	9,6	19,8	0,01	1,8	48,34
8-15-20	86,3	0,2	4,0	23,6	0,02	1,7	56,85
8-20-25	92,2	0,3	4,2	23,5	0,04	1,6	62,54
Prazodim (Pr)							
DL		0,5 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	7,84	0,01	1,43	1,60	<0,005	0,11	4,69
2-5-10	9,56	0,01	1,19	2,49	<0,005	0,09	5,79
2-10-15	9,93	0,004	1,80	2,32	<0,005	0,12	5,68
2-15-20	8,91	0,003	2,98	1,46	0,014	0,04	4,42
2-20-25	9,47	0,004	3,11	1,48	0,01	0,04	4,82
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«.							
7-0-5	6,96	0,01	0,66	1,40	<0,005	0,23	4,67
7-5-10	8,5	0,01	0,89	1,93	<0,005	0,22	5,45
7-10-15	9,56	0,01	0,86	2,27	<0,005	0,18	6,24
7-15-20	9,89	0,01	0,96	2,34	<0,005	0,18	6,40
8-0-5	7,05	0,01	0,67	1,34	<0,005	0,16	4,87
8-5-10	8,11	0,02	1,15	1,78	<0,005	0,24	4,93
8-10-15	8,99	0,02	0,99	2,00	<0,005	0,18	5,80
8-15-20	10,01	0,02	0,41	2,48	<0,005	0,15	6,95
8-20-25	10,32	0,03	0,46	2,38	<0,005	0,14	7,31
Neodim (Nd)							
DL		0,001	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	30,3	0,02	6,01	5,89	0,01	0,46	17,90
2-5-10	37,5	0,02	5,12	9,17	0,01	0,38	22,79
2-10-15	37,2	0,02	7,79	8,59	0,01	0,50	20,29
2-15-20	35,1	0,01	12,08	5,27	0,05	0,16	17,53
2-20-25	37,2	0,02	12,21	5,63	0,04	0,20	19,12
7-0-5	23,6	0,02	2,80	4,96	<0,005	0,97	14,84
7-5-10	30,3	0,02	3,55	7,12	<0,005	0,89	18,73
7-10-15	34,9	0,03	3,74	8,64	0,01	0,76	21,73
7-15-20	39,5	0,03	4,02	8,84	<0,005	0,65	25,95
8-0-5	25,5	0,05	2,69	4,71	<0,005	0,69	17,36
8-5-10	31,1	0,07	4,80	6,38	<0,005	0,88	18,97
8-10-15	32,5	0,06	4,42	7,15	0,01	0,80	20,07
8-15-20	36,7	0,08	1,87	9,03	0,01	0,61	25,10
8-20-25	39,8	0,11	2,14	8,78	0,01	0,54	28,22
Samarij (Sm)							
DL		0,5 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	5,60	0,004	1,11	1,12	<0,005	0,08	3,28
2-5-10	6,66	0,004	1,00	1,84	0,01	0,07	3,75
2-10-15	6,87	0,003	1,42	1,52	<0,005	0,08	3,85
2-15-20	5,97	0,003	2,13	0,97	0,01	0,03	2,82
2-20-25	6,41	0,003	2,07	1,05	0,01	0,02	3,26
7-0-5	4,74	0,004	0,59	0,99	<0,005	0,18	2,97
7-5-10	5,94	0,004	0,65	1,31	<0,005	0,16	3,82
7-10-15	6,52	0,006	0,65	1,51	<0,005	0,11	4,24
7-15-20	6,76	0,005	0,82	1,80	<0,005	0,14	3,99
8-0-5	4,89	0,01	0,57	1,02	<0,005	0,13	3,16
8-5-10	5,68	0,01	0,87	1,20	<0,005	0,18	3,41
8-10-15	6,07	0,01	0,88	1,35	<0,005	0,15	3,67
8-15-20	7,01	0,02	0,38	1,84	<0,005	0,09	4,68
8-20-25	7,46	0,02	0,41	1,83	<0,005	0,12	5,08
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«							
Evropij (Eu)							
DL		0,1 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	1,17	0,0006	0,2313	0,2193	<0,005	0,0157	0,70
2-5-10	1,37	0,0005	0,2050	0,3360	<0,005	0,0140	0,81
2-10-15	1,43	0,0003	0,2990	0,2890	<0,005	0,0180	0,82
2-15-20	1,34	0,0003	0,3980	0,1910	<0,005	0,0050	0,74
2-20-25	1,34	0,0004	0,4110	0,1930	<0,005	0,0070	0,73
7-0-5	0,93	0,001	0,105	0,203	<0,005	0,035	0,58
7-5-10	1,2	0,001	0,126	0,263	<0,005	0,036	0,77
7-10-15	1,28	0,001	0,130	0,330	<0,005	0,027	0,79
7-15-20	1,46	0,001	0,160	0,356	<0,005	0,022	0,92
8-0-5	0,94	0,002	0,10	0,18	<0,005	0,03	0,63
8-5-10	1,12	0,002	0,17	0,24	<0,005	0,03	0,68
8-10-15	1,33	0,002	0,16	0,28	<0,005	0,03	0,86
8-15-20	1,49	0,003	0,09	0,42	<0,005	0,02	0,96
8-20-25	1,5	0,004	0,09	0,36	<0,005	0,02	1,03
Gadolinij (Gd)							
DL		0,1 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	4,86	0,004	1,14	0,98	<0,005	0,07	2,66
2-5-10	5,97	0,004	1,02	1,56	0,01	0,05	3,32
2-10-15	5,93	0,003	1,55	1,23	<0,005	0,07	3,07
2-15-20	5,62	0,003	1,96	0,80	0,01	0,02	2,83
2-20-25	5,48	0,003	1,90	0,75	0,01	0,03	2,79
7-0-5	4,16	0,003	0,51	0,83	<0,005	0,15	2,66
7-5-10	5,27	0,003	0,62	1,10	<0,005	0,14	3,40
7-10-15	5,67	0,004	0,67	1,28	<0,005	0,14	3,57
7-15-20	6,06	0,004	0,68	1,35	<0,005	0,12	3,90
8-0-5	4,26	0,007	0,51	0,81	<0,005	0,11	2,82
8-5-10	4,55	0,009	0,75	1,02	<0,005	0,17	2,60
8-10-15	5,49	0,008	0,73	1,19	<0,005	0,14	3,41
8-15-20	6,16	0,014	0,42	1,76	<0,005	0,09	3,87
8-20-25	6,51	0,018	0,43	1,60	<0,005	0,10	4,36
Terbij (Tb)							
DL		0,05 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	0,72	0,0003	0,15	0,14	<0,005	0,01	0,42
2-5-10	0,9	0,0003	0,12	0,22	<0,005	0,01	0,55
2-10-15	0,79	0,0002	0,18	0,18	<0,005	0,01	0,41
2-15-20	0,71	0,0002	0,24	0,11	<0,005	<0,005	0,36
2-20-25	0,74	0,0001	0,23	0,11	<0,005	<0,005	0,39
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«							
7-0-5	0,62	0,0004	0,06	0,12	<0,005	0,02	0,42
7-5-10	0,77	0,0003	0,07	0,17	<0,005	0,02	0,52
7-10-15	0,81	0,0005	0,07	0,17	<0,005	0,02	0,56
7-15-20	0,87	0,0005	0,07	0,21	<0,005	0,01	0,57
8-0-5	0,64	0,001	0,06	0,13	<0,005	0,01	0,44
8-5-10	0,67	0,001	0,08	0,14	<0,005	0,02	0,43
8-10-15	0,83	0,001	0,09	0,16	<0,005	0,02	0,55
8-15-20	0,95	0,002	0,04	0,26	<0,005	0,01	0,64
8-20-25	1	0,003	0,04	0,23	<0,005	0,01	0,71
Disprozij (Dy)							
DL		0,1 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	4,23	0,003	0,70	0,79	<0,005	0,05	2,68
2-5-10	4,97	0,003	0,55	1,20	<0,005	0,04	3,17
2-10-15	4,97	0,002	0,78	0,97	<0,005	0,05	3,17
2-15-20	4,27	0,002	0,97	0,69	<0,005	0,02	2,59
2-20-25	4,26	0,002	1,02	0,62	<0,005	0,02	2,60
7-0-5	2,88	0,002	0,25	0,57	<0,005	0,09	1,97
7-5-10	4,28	0,002	0,32	0,77	<0,005	0,07	3,11
7-10-15	4,73	0,003	0,34	0,92	<0,005	0,07	3,40
7-15-20	4,51	0,003	0,33	1,01	<0,005	0,06	3,11
8-0-5	3,29	0,005	0,29	0,63	<0,005	0,07	2,28
8-5-10	3,8	0,007	0,37	0,73	<0,005	0,08	2,61
8-10-15	4,21	0,007	0,38	0,92	<0,005	0,06	2,83
8-15-20	5,23	0,011	0,24	1,35	<0,005	0,05	3,58
8-20-25	5,24	0,014	0,22	1,24	<0,005	0,06	3,70
Holmij (Ho)							
DL		0,05 µg/kg	0,02	0,02	0,02	0,02	
2-0-5	0,78	0,0004	0,12	0,14	<0,02	<0,02	0,49
2-5-10	0,96	0,0005	0,09	0,24	<0,02	<0,02	0,60
2-10-15	0,82	0,0002	0,13	0,18	<0,02	<0,02	0,48
2-15-20	0,74	0,0001	0,16	0,11	<0,02	<0,02	0,45
2-20-25	0,73	0,0003	0,16	0,11	<0,02	<0,02	0,43
7-0-5	0,63	0,0003	0,05	0,11	<0,02	<0,02	0,44
7-5-10	0,86	0,0003	0,05	0,15	<0,02	<0,02	0,63
7-10-15	0,92	0,0006	0,06	0,20	<0,02	<0,02	0,64
7-15-20	0,9	0,0006	0,05	0,21	<0,02	<0,02	0,62
8-0-5	0,65	0,001	0,05	0,12	<0,02	<0,02	0,45
8-5-10	0,66	0,001	0,06	0,12	<0,02	<0,02	0,45
8-10-15	0,8	0,001	0,07	0,15	<0,02	<0,02	0,55
8-15-20	1	0,002	0,04	0,26	<0,02	<0,02	0,67
8-20-25	1,07	0,003	0,05	0,24	<0,02	<0,02	0,75
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«							
Erbij (Er)							
DL		0,1 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	2,26	0,001	0,29	0,39	<0,005	0,03	1,55
2-5-10	2,85	0,001	0,25	0,65	<0,005	0,02	1,93
2-10-15	2,27	0,001	0,30	0,54	<0,005	0,03	1,40
2-15-20	1,99	0,001	0,37	0,30	0,01	0,01	1,31
2-20-25	2,18	0,001	0,37	0,33	<0,005	0,01	1,47
7-0-5	1,77	0,001	0,10	0,34	<0,005	0,04	1,28
7-5-10	2,44	0,001	0,14	0,45	<0,005	0,04	1,81
7-10-15	2,57	0,002	0,15	0,56	<0,005	0,03	1,83
7-15-20	2,86	0,002	0,14	0,58	<0,005	0,03	2,10
8-0-5	1,92	0,002	0,12	0,33	<0,005	0,03	1,44
8-5-10	1,93	0,004	0,15	0,37	<0,005	0,04	1,37
8-10-15	2,39	0,004	0,14	0,46	<0,005	0,04	1,74
8-15-20	2,88	0,008	0,08	0,75	<0,005	0,02	2,01
8-20-25	3,25	0,009	0,09	0,68	<0,005	0,03	2,44
Tulij (Tm)							
DL		0,05 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	0,33	<0,05 µg/kg	0,03	0,05	<0,005	<0,005	0,25
2-5-10	0,44	<0,05 µg/kg	0,02	0,08	<0,005	<0,005	0,33
2-10-15	0,39	<0,05 µg/kg	0,03	0,06	<0,005	<0,005	0,28
2-15-20	0,26	<0,05 µg/kg	0,04	0,03	<0,005	<0,005	0,18
2-20-25	0,32	<0,05 µg/kg	0,04	0,05	<0,005	<0,005	0,23
7-0-5	0,27	0,0001	0,01	0,05	<0,005	<0,005	0,21
7-5-10	0,34	0,0002	0,01	0,05	<0,005	<0,005	0,27
7-10-15	0,38	0,0002	0,01	0,07	<0,005	<0,005	0,29
7-15-20	0,4	0,0002	0,02	0,07	<0,005	<0,005	0,30
8-0-5	0,32	0,0004	0,01	0,04	<0,005	<0,005	0,26
8-5-10	0,28	0,0003	0,02	0,04	<0,005	<0,005	0,22
8-10-15	0,35	0,0005	0,01	0,06	<0,005	<0,005	0,27
8-15-20	0,43	0,0008	0,01	0,10	<0,005	<0,005	0,32
8-20-25	0,47	0,0011	0,01	0,09	<0,005	<0,005	0,36
Iterbij (Yb)							
DL		0,05 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	1,94	0,001	0,18	0,39	<0,005	0,02	0,60
2-5-10	2,66	0,001	0,15	0,66	0,01	0,01	0,83
2-10-15	2,28	0,001	0,19	0,51	<0,005	0,01	0,72
2-15-20	1,77	0,001	0,23	0,30	0,01	<0,005	0,55
2-20-25	1,89	0,001	0,25	0,32	<0,005	0,01	0,59
»Se nadaljuje ...«							

»... nadaljevanje«.							
7-0-5	1,74	0,001	0,07	0,29	<0,005	0,03	1,35
7-5-10	2,15	0,001	0,09	0,39	<0,005	0,02	1,65
7-10-15	2,43	0,002	0,07	0,47	<0,005	0,03	1,86
7-15-20	2,55	0,002	0,07	0,48	<0,005	0,02	1,97
8-0-5	1,84	0,002	0,07	0,32	<0,005	0,02	1,42
8-5-10	1,88	0,002	0,09	0,31	<0,005	0,02	1,45
8-10-15	2,2	0,003	0,08	0,44	<0,005	0,02	1,65
8-15-20	2,84	0,006	0,06	0,63	<0,005	0,02	2,12
8-20-25	3,08	0,008	0,06	0,68	<0,005	0,01	2,32
Lutecij (Lu)							
DL		0,05 µg/kg	0,005	0,005	0,005	0,005	
2-0-5	0,32	<0,05 µg/kg	0,03	0,05	<0,005	<0,005	0,24
2-5-10	0,41	<0,05 µg/kg	0,02	0,08	<0,005	<0,005	0,30
2-10-15	0,37	<0,05 µg/kg	0,03	0,06	<0,005	<0,005	0,28
2-15-20	0,25	<0,05 µg/kg	0,03	0,03	<0,005	<0,005	0,18
2-20-25	0,28	<0,05 µg/kg	0,04	0,04	<0,005	<0,005	0,20
7-0-5	0,23	0,0002	0,01	0,04	<0,005	0,01	0,17
7-5-10	0,32	0,0001	0,02	0,06	<0,005	<0,005	0,24
7-10-15	0,37	0,0002	0,01	0,06	<0,005	<0,005	0,29
7-15-20	0,35	0,0002	0,01	0,08	<0,005	<0,005	0,26
8-0-5	0,3	0,0003	0,01	0,04	<0,005	<0,005	0,24
8-5-10	0,27	0,0004	0,01	0,04	<0,005	<0,005	0,21
8-10-15	0,33	0,0003	0,01	0,06	<0,005	<0,005	0,25
8-15-20	0,41	0,0009	0,01	0,10	<0,005	<0,005	0,29
8-20-25	0,42	0,0011	0,01	0,09	<0,005	<0,005	0,31

F1 = vodotopna frakcija / Water Soluble fraction;

F2 = izmenljiva+vezana na karbonate / Exchangeable+Carbonate bound;

F3 = oksidativna frakcija / Oxidizable fraction;

F4 = reducibilna frakcija, vezana na amorfne Mn hidrokside / Reducible, linked to amorphous Mn hydroxides;

F5 = reducibilna frakcija, vezana na amorfne Fe in kristalinične Mn hidrokside / Reducible, linked to amorphous Fe hydroxides and more crystalline Mn hydroxides;

Preostanek* = celotna koncentracija – (F1+F2+F3+F4+F5) / Residual = Total Concentration – (F1+F2+F3+F4+F5).

Koncentracije pod mejami zaznave (DL) smo nadomestili z vrednostjo (DL/√2) (Verbovšek, 2011).

PRILOGA H: Vsebnosti elementov v morski vodi iz zaliva Makirina – meje zaznav (DL).

APPENDIX H: Elements concentrations in Makirina Bay seawater – Detection Limits (DL).

	DL [mg/L]		DL [µg/L]
Si	0,2	As	0,03
Al	0,002	Cd	0,01
K	0,1	Co	0,005
Ca	0,1	Cr	0,5
Mg	0,1	Cu	0,2
Fe	0,01	Mn	0,1
Mn	0,0001	Mo	0,1
Ti	0,0001	Ni	0,3
Na	0,1	Pb	0,01
F	0,01	Zn	0,5
Cl	0,03		
NO₂	0,01	La	0,001
Br	0,03	Ce	0,001
NO₃	0,01	Pr	0,001
PO₄	0,02	Nd	0,001
SO₄	0,03	Sm	0,001
		Eu	0,001
		Gd	0,001
		Tb	0,001
		Dy	0,001
		Ho	0,001
		Er	0,001
		Tm	0,001
		Yb	0,001
		Lu	0,001

DL = meja zaznave / Detection Limit

PRILOGA I: Koncentracije potencialno toksičnih elementov (PTE) in elementov redkih zemelj (REE) v bioti (flori in favni) zaliva Makirina.

APPENDIX I: Potentially Toxic Elements (PTE) and Rare Earth Elements (REE) concentrations in biota (flora and fauna) of Makirina Bay.

	DL*	Kolenčasta cimodoceja (steblo)	Kolenčasta cimodoceja (korenina)	Kladofora	Pegavka (skelet)	Pegavka (mehko tkivo)	Obrežna rakovica (skelet)	Obrežna rakovica (mehko tkivo)
PTE [µg/g]								
As	5	1,4	1,3	5,5	< DL	42,3	32,8	86,9
Cd	0,1	0,3	0,13	0,2	0,009	0,4	0,1	0,5
Co	0,5	1,5	0,6	3,3	0,7	1	1,1	3,98
Cr	10	14,9	7,7	47,5	72	56,3	8,8	36,3
Cu	20	5,3	6,1	13,4	3,3	67,5	44,1	193
Mn	10	445	91,4	397	10,4	26,4	52,9	74,3
Mo	1	2,3	1,4	0,6	0,4	1,2	0,5	2
Ni	100	5,8	3,1	20	10,7	13	2,5	9,8
Pb	10	4	1,3	8,7	0,2	1,2	1,1	6,4
Zn	200	11,5	17,8	31	7,3	63,5	34,6	68,6
REE [µg/g]								
La	0,2	1,5	0,9	8,3	0,1	1,2	0,7	1,9
Ce	0,5	3,1	1,8	17,1	0,2	2,1	1,4	3,6
Pr	0,5	0,3	0,2	1,6	0,02	0,2	0,15	0,4
Nd	0,2	1,2	0,7	6,8	0,1	0,7	0,4	1,1
Sm	0,1	0,3	0,2	1,4	0,02	0,2	0,1	0,2
Eu	0,1	0,05	0,03	0,3	0,005	0,03	0,02	0,04
Gd	1	0,2	0,1	0,8	0,01	0,1	0,1	0,2
Tb	0,02	0,03	0,02	0,2	0,003	0,02	0,02	0,05
Dy	0,05	0,2	0,1	0,7	0,01	0,1	0,1	0,2
Ho	0,01	0,03	0,02	0,1	0,002	0,02	0,01	0,03
Er	0,05	0,08	0,05	0,4	0,006	0,06	0,04	0,1
Tm	0,05	0,01	0,005	0,04	0,001	0,006	0,004	0,01
Yb	0,4	0,06	0,04	0,3	0,005	0,05	0,03	0,07
Lu	0,2	0,01	0,005	0,04	0,001	0,006	0,004	0,01
ΣREE		7,07	4,17	38,08	0,483	4,792	3,078	7,91
ΣLREE		6,4	3,8	35,2	0,44	4,4	2,75	7,2
ΣHREE		0,67	0,37	2,88	0,043	0,392	0,328	0,71
LREE/HREE		9,6	10,3	12,2	10,2	11,2	8,4	10,1

*DL = meja zaznave [v ng/g] / Detection Limit [in ng/g]