

# Geokemijske i mineraloške značajke sitnozrnatog sedimenta gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka

---

Lučić, Mavro

Doctoral thesis / Disertacija

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:146158>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-07**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mavro Lučić

**GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE  
ZNAČAJKE SITNOZRNATOG  
SEDIMENTA GORNJEG TOKA RIJEKE  
SAVE I NJENIH PRITOKA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.





Sveučilište u Zagrebu  
FACULTY OF SCIENCE

Mavro Lučić

**GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL  
CHARACTERISTICS OF FINE-GRAINED  
SEDIMENT OF THE UPPER COURSE IN  
THE SAVA RIVER AND ITS  
TRIBUTARIES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019.





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Mavro Lučić

**GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE  
ZNAČAJKE SITNOZRNATOG  
SEDIMENTA GORNJEG TOKA RIJEKE  
SAVE I NJENIH PRITOKA**

DOKTORSKI RAD

Mentor 1: dr. sc. Neda Vdović

Mentor 2: prof. dr. sc. Goran Kniewald

Zagreb, 2019.





Sveučilište u Zagrebu  
FACULTY OF SCIENCE

Mavro Lučić

**GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL  
CHARACTERISTICS OF FINE-GRAINED  
SEDIMENT OF THE UPPER COURSE IN  
THE SAVA RIVER AND ITS  
TRIBUTARIES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor 1: Dr. Neda Vdović  
Supervisor 2: Dr. Goran Kniewald

Zagreb, 2019.





Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosedimentaciju nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša pod vodstvom dr.sc. Nede Vdović, te prof.dr.sc. Gorana Kniewalda. Istraživanja su provedena u okviru HRZZ projekta pod naslovom *Transport i kemosedimentacija elemenata u tragovima u slatkovodnim i priobalnim sedimentacijskim sustavima*, te Hrvatsko-slovenske bilateralne suradnje pod naslovom *Raspodjela elemenata između vodenog stupca, suspendiranog partikulatnog materijala i sedimenta rijeke Save*.



## Zahvaljujem

...dr.sc. Nedi Vdović na predloženoj temi, vodstvu te savjetima što mi je bilo od velikog značaja. Od srca joj hvala što mi je omogućila biti samostalnim, te je uvijek bila spremna realizirati moje ideje i biti mi potpora.

...prof.dr.sc. Goranu Kniewaldu, drugome mentoru na korisnim savjetima, motivaciji i financijskoj potpori našega istraživanja.

...dr.sc. Nevenki Mikac na neumornom entuzijazmu za znanost koju je prenijela na mene. Hvala joj na svim idejama i pomoći pri izradi doktorske disertacije. Također joj se zahvaljujem na svemu što me naučila o metalima.

...prof.dr.sc. Pedru Dinisu što me jako toplo ugostio u Coimabri i naučio me jako puno o fluvijalnoj sedimentologiji i brojnim načinima istraživanja porijekla sedimentata.

...prof.dr.sc. Nenadu Tomašiću, akademiku Mladenu Juračiću i prof.dr.sc. Darku Tibljašu što su mi tijekom studija uvijek izašli u susret, nesebično darovali svoje znanje i brojne korisne savjete.

...Niki Bačiću na pomoći pri multielementnoj analizi i brojnim terenskim uzorkovanjima. Veliko mu hvala i na prijateljstvu kroz svih ovih 6 godina.

...dr.sc. Radmili Milačić i dr.sc. Janezu Ščančaru na velikoj pomoći pri organizaciji uzorkovanja i svemu što su me naučili o Savi. Zahvaljujem na svim ustupljenim podacima s lokacije Radovljica.

...dr.sc. Jasmini Obhodaš i Andriji Vinkoviću na pomoći pri analizi koncentracija cirkonija EDXRF metodom.

...Ivanu Lizagi za brojne diskusije i pomoć pri modeliranju sastava izvorišnog materijala.

...dr.sc. Ireni Jurini Tokić na prenesenom znanju, a posebno na terenskim uzorkovanjima.

...dr.sc. Jeleni Dautović na analizama ukupnog organskog ugljika u sedimentima.

...dr.sc. Dariu Omanoviću na pomoći oko filtriranja suspendiranog partikulatnog materijala.

...dr.sc. Pieteru Vermeeschu i dr.sc. Lauri Stutenbecker na pomoći pri radu u R programskom jeziku.

...članovima Laboratorija za akvakulturu i patologiju akvatičkih organizama na posuđenoj terenskoj opremi, te članovima Laboratorija za biološke učinke metala na korištenju laboratorijske opreme.

...Romanu Trčeku iz ARSO-a na pomoći pri pronalasku odgovarajuće lokacije za postavljanje uzorkovala u rijeci Savinji.

...DHMZ-u i ARSO-u na ustupljenim hidrološkim podacima.

...dr.sc. Martini Furdek, dr.sc. Željki Fiket i dr.sc. Maji Ivanić na poticajnim razgovorima i druženju kroz sve vrijeme moga rada na Ruđeru.

...mojim roditeljima, posebno ocu koji je podnio veliki teret terenskog rada i bio velika psihološka i logistička potpora.

...mojoj supruzi Ivani na beskrajnom razumijevanju i ljubavi kroz vrijeme terenskog istraživanja i pisanja rada...i na kraju, hvala ti Marijo...



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Doktorska disertacija

### GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE ZNAČAJKE SITNOZRNATOG SEDIMENTA GORNJEG TOKA RIJEKE SAVE I NJENIH PRITOKA

MAVRO LUČIĆ

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

**Sažetak:** Rijeke imaju važnu ulogu u životu na Zemlji te čine važan prostor za proučavanje raznih utjecaja i procesa na mineralni i geokemijski sastav njihovih sedimenata. Među glavnima ističe se utjecaj litologije, kemijskog trošenja i erozije, hidrauličkog sortiranja i veličine čestica, te antropogeni utjecaj. Gornji tok rijeke Save karakterizira velika količina oborina, strme padine, te česta erozija materijala čime je utjecaj kemijskog trošenja sveden na minimum te prevladavaju procesi fizičkog trošenja i recikliranja. U takvim uvjetima modeliranje sastava izvorišnog materijala i kvantifikacija njegovih krajnjih članova pokazala se kao dobra metoda za bolje razumijevanje nastanka sedimenata. U kombinaciji s dijagramima koji se zasnivaju na teorijskoj osnovi, navedenom je metodom utvrđen prevladavajući doprinos kvartarnih sedimenata. U sklopu istraživanja prvi put su upotrijebljena pasivna uzorkovala za prikupljanje suspendiranog materijala u rijeci srednje veličine kakva je Sava. Prednost pasivnih uzorkovala je mogućnost prikupljanja značajnije količine uzorka, ali problem predstavljaju razdoblja jakog protoka pri kojima dolazi do gubitka najsitnijih čestica – Fe-Mn (oksi)hidroksida, minerala glina, organske tvari, čime se umanjuje reprezentativnost uzorka. Sastav površinskih voda rijeke Save odražava geološku podlogu, ali i antropogeni utjecaj. Većina analiziranih elemenata nema korelaciju s hidrološkim parametrima ili je ona slaba. Raspodjela antropogenih elemenata u sedimentima i tlima ukazala je na tri središta pod najvećim antropogenim opterećenjem: prvo područje vezano za je tvornicu čelika Acroni Jesenice, drugo obuhvaća područje Celja i proizvodnju cinka, dok je treće vezano za poljoprivredne aktivnosti i kanalizacijske ispuste okolice Zaprešića.

**Ključne riječi:** geokemijske značajke, rijeka Sava, porijeklo sedimenta, kemijsko trošenje, uzorkovalo SPM-a, antropogeni utjecaj

**Rad sadrži:** 231 stranica, 112 slika, 17 tablica, 222 literaturnih navoda, 40 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu

**Mentori:** dr.sc. Neda Vdović, prof.dr.sc. Goran Kniewald

**Ocjenjivači:** prof.dr.sc. Nenad Tomašić, prof.dr.sc. Darko Tibljaš, akademik Mladen Juračić

**Rad prihvaćen:** 7.6.2019.



## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

Doctoral Thesis

### GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF FINE- GRAINED SEDIMENT OF THE UPPER COURSE IN THE SAVA RIVER AND ITS TRIBUTARIES

MAVRO LUČIĆ

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

**Abstract:** Rivers have a key role in life on the Earth and make an important environment for the investigation of different processes and features that may impact the mineralogical and geochemical composition of the fine-grained sediments. The most important impact derives from lithology, chemical weathering and erosion, hydrodynamic sorting, particle size and anthropogenic influence. The upper course of the Sava River is characterized by a large amount of rainfall, steep slopes, and frequent erosion of the material, causing minimal influence of chemical weathering, and prevailing influence of physical weathering and recycling. In such conditions, sediment source modelling and its quantification turned out to be a good method for a better understanding sediment generation processes. The model, combined with theoretically based diagrams, led to the conclusion that Quaternary sediments contribute most to the sediment balance. This research also implemented a new sampling method – this was the first use of *time integrated mass flux samplers* (TIMS) for collecting the suspended particulate material (SPM) in medium sized river, such as the Sava River. The main advantage of TIMS is the possibility of collecting considerable amount of the SPM, but the problem occurs during flood events. High discharges cause loss of the finest sediment particles – Fe-Mn oxide/hydroxides, clay minerals, organic particles, by which the representativeness of the sample is diminished. The composition of surface water of the Sava River reflects the geological background, but also the anthropogenic influence. Vast majority of elements have no correlation with hydrological parameters, or very weak negative correlation. Spatial distribution of anthropogenic elements in soils and sediments pointed out three main areas under the anthropogenic pressure; the first one is related to steel factory Acroni at Jesenice, the second one includes Celje area and zinc production, while the third is related to agricultural activities and sewage discharges in Zaprešić area.

**Keywords:** geochemical characteristics, Sava River, sediment provenance, chemical weathering, time integrated mass flux sampler, anthropogenic impact

**Thesis contains:** 231 pages, 112 figures, 17 tables, 222 references, 40 annexes

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** National and University Library in Zagreb

**Supervisors:** Dr. Neda Vdović, Dr. Goran Kniewald

**Reviewers:** Dr. Nenad Tomašić, Dr. Darko Tibljaš, Academician Mladen Juračić

**Thesis accepted:** 7.6.2019.





# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI PREGLED .....	4
2.1. Dosadašnja istraživanja rijeke Save .....	5
2.2. Glavni elementi .....	5
2.3. Elementi u tragovima .....	6
2.4. Elementi rijetkih zemalja.....	7
2.5. Indeksi kemijskog trošenja silikatnih minerala.....	9
2.6. Određivanje porijekla sedimenta .....	14
2.7. Kompozitni podaci .....	16
2.8. Minerali glina u rijekama .....	18
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA .....	20
3.1. Geografske i hidrološke značajke istraživanog područja .....	21
3.2. Geološke značajke istraživanog područja.....	22
3.3. Pedološke značajke istraživanog područja .....	25
4. MATERIJALI I METODE .....	28
4.1. Terenski rad .....	29
4.2. Laboratorijski rad .....	38
4.2.1. Priprema uzoraka .....	38
4.2.2. Referentni materijali i standardne otopine .....	39
4.2.3. Instrumentalne metode .....	40
4.2.3.1. Sedimentološke analize.....	40
4.2.3.2. Mineraloške analize .....	40
4.2.3.3. Morfološke analize uzoraka .....	43
4.2.3.4. Kemijske analize.....	43
4.2.3.5. Statističke analize.....	46
5. REZULTATI .....	48
5.1. Hidrološke karakteristike rijeke Save i pritoka.....	49
5.1.1. Hidrologija Save.....	49

5.1.2. Hidrologija rijeke Ljubljanice .....	51
5.1.3. Hidrologija rijeke Savinje.....	52
5.1.4. Hidrologija rijeke Krapine .....	53
5.2. Granulometrijske značajke.....	54
5.2.1. Granulometrijske značajke sedimenata .....	54
5.2.2. Granulometrijske značajke suspendiranog partikulatnog materijala (SPM) ....	55
5.2.3. Granulometrijske značajke tala .....	59
5.3. Mineraloške značajke uzoraka.....	60
5.3.1. Mineralni sastav tala i izvorišnog materijala .....	60
5.3.2. Suspendirani partikulatni materijal (SPM).....	61
5.3.3. Sitnozrnati sedimenti.....	63
5.4. Organska tvar u sedimentima .....	65
5.5. Geokemijske značajke površinskih voda .....	65
5.6. Geokemijske značajke sedimenata i tala.....	67
5.6.1. Silikatna analiza.....	67
5.6.2. Glavni elementi i elementi u tragovima .....	68
5.6.2.1. Raspodjela glavnih i elemenata u tragovima u tlima.....	68
5.6.2.2. Raspodjela glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentu .....	74
5.6.2.3. Geokemijska klasifikacija uzoraka.....	86
5.6.3. Normalizacija geokemijskih podataka .....	87
5.6.3.1. Glavni elementi i elementi u tragovima .....	87
5.6.3.2. Elementi rijetkih zemalja (ERZ).....	90
6. RASPRAVA .....	92
6.1. Sedimentološke i hidrološke značajke gornjeg toka rijeke Save.....	93
6.2. Mineralni sastav istraživanih uzoraka .....	95
6.2.1. Mineralni sastav cjelokupnog uzorka.....	95
6.2.2. Mineralogija glina.....	96
6.3. Indeksi kemijskog trošenja .....	98
6.3.1. Konvencionalni indeksi kemijskog trošenja .....	98
6.3.2. Alfa ( $\alpha$ ) indeksi kemijskog trošenja .....	101
6.3.3. Utjecaj recikliranja na indekse trošenja .....	104
6.4. Određivanje porijekla sedimenta .....	106
6.4.1. Omjeri elemenata .....	106

6.4.2. Modeliranje sastava izvorišnog materijala .....	110
6.4.3. Tektonika izvornog područja .....	120
6.4.3.1. Empirijski pristup .....	120
6.4.3.2. Pristup temeljen na teorijskoj osnovi .....	124
6.5. Statističke analize podataka .....	127
6.5.1. Statističke metode temeljene na geogenim elementima .....	128
6.5.2. Statističke metode temeljene na antropogenim elementima .....	133
6.5.3. Statističke analize elemenata u tragovima u vodi .....	138
6.6. Procjena učinkovitosti pasivnih uzorkovala (TIMS) .....	140
6.7. Hidrodinamsko ponašanje čestica u rijeci .....	151
7. ZAKLJUČCI .....	158
8. SUMMARY .....	162
9. LITERATURNI IZVORI .....	166
10. ŽIVOTOPIS .....	186
11. PRILOZI .....	190



*„Visoki, strmi, mrki dižu se oko nas vrhovi, kao mračna vojska divova koja čuva taj čarobni tajanstveni kut. Iz rebara, nad glavom, iznikla je divovima tisućljetna šuma, gdje nema sunca ni svjetla. A više nad njima ljeskaju se o suncu vječni snježnici kao ogromni srebrni štitovi proti tuđemu bijesu. Sad smo pristali na drugom kraju jezera. Ribar nas vodi stoljetnim hladom u goru. Ide i šuti, šuti i ide. Nema tu puta. Samo je bura među šumskim stupovljem utrla kukavnu stazu. Šuma ori se gromom, lišće dršće. Dalje ne možeš. Visoka pukne pred tobom stijena, a sred stijene mrke i glatke probješnjuje, grmeći s visoka, sjajan slap i baca se u dubinu, u kamenu kotlinu. Srebro je, misliš. Užas te grabi. Kako neće! Ta i ono cvijeće i drveće oko slapa dršće od straha. Sad zabljesnu i sunce nad gorom. Milijuni alema sinuše zrakom, milijuni kapljica trepte poput zvijezde na cvijeću i drveću. Uskliknuo bi, ali se kameniš. Divota je to i strahota. To je Savica, mlada Sava. Srebrna šumeći, kipeći baca se među drevnom šumom preko razmravljenog krša, bijesna provali u Bohinjsko jezero, pa iz njeg teče k jugu - jugu. Tu sam čitao Prešernov Krst pri Savici, tu sam ga oćutio do dna srca, do najdublje dubine moje duše. Sveti strah mi potrese tijelo. U veličajnom zakutku prirode bijahu slobodni Slovenci zadnji oćajni boj proti tuđem bijesu...“*

*August Šenoa, Karanfil s pjesnikova groba.*



## 1. UVOD

Rijeke su temelj života na Zemlji i iako je u njima samo 0.0001 % ukupne količine vode smatraju se glavnim resursom za održavanje života na Zemlji. Milliman i Syvitski (1992) navode da svjetske rijeke godišnje donose  $35 \times 10^3 \text{ km}^3$  slatke vode te  $20\text{-}22 \times 10^9 \text{ t}$  partikulatnog i otopljenog materijala u oceane, pa je njihovo istraživanje od širokog znanstvenog značaja. Na svom putu do mora i oceana rijeke imaju važnu ulogu u procesima trošenja i erozije koji se smatraju glavnim geološkim čimbenicima koji povezuju Zemljinu površinu, oblike, krajolik te reguliraju globalni ciklus ugljika i klimu (Berner i sur., 1983; Guo i sur., 2018).

Rijeka Sava povezuje Sloveniju, Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu i Srbiju te se ulijeva u Dunav u Beogradu. Aluvij rijeke Save sadrži 80 % svih zaliha slatke vode za sve navedene države. Također, rijeka Sava duž svoga vodotoka uključuje područja velikih aluvijalnih močvara pri čemu je njih šest obuhvaćeno Ramsarskom konvencijom (Babić-Mladenović i sur., 2013). U svom gornjem toku u Sloveniji, Sava prolazi kroz litološki i pedološki izrazito heterogeno područje koje je stoga izvrstan prirodni laboratorij za proučavanje mineraloškog i geokemijskog sastava suspendiranog partikulatnog materijala (SPM) i sitnozrnatog sedimenta te procesa koji na njih utječu.

U posljednje vrijeme sve je češća upotreba geokemijskih istraživanja kao alata za utvrđivanje porijekla sedimenata i sedimentnih stijena. Terigeni riječni materijal je kompleksna smjesa pojedinačnih minerala i dijelova stijena erodiranih s različitih lito-tektonskih jedinica koje u različitim količinama brojni manji pritoci unose u rijeku. Poznavanje sastava izvornih članova pomaže u određivanju doprinosa svakog od njih, što na koncu doprinosi utvrđivanju porijekla materijala kojeg rijeka donosi do krajnje točke istraživanja (Garzanti i sur., 2012).

Osim porijekla materijala, geokemijski sastav sedimenata ovisi još i o kemijskom trošenju i eroziji, hidrauličkom sortiranju i veličini čestica, dijagenezi te antropogenom utjecaju, čime istraživanje porijekla materijala postaje vrlo kompleksan posao. Procesi trošenja mogu izmijeniti geokemijski sastav sedimenata u tolikoj mjeri da se potpuno razlikuje od izvorišnog materijala (Fralick i Kronberg, 1997). Također, poznato je da procesi kemijskog trošenja mogu uzrokovati mobilnost pojedinih elemenata kao što su elementi rijetkih zemalja (ERZ) koji se obično smatraju nemobilnima (Sharma i Ramajani, 2000a). Linn i De Paolo (1993) navode da se znatno kemijsko trošenje može pojaviti i u područjima s povećanom fizičkom erozijom, te se može nastaviti tijekom transporta materijala dalje od izvorišta. Prilikom transporta sedimenti se sortiraju na osnovi hidrodinamskih svojstava. Neznatno



kemijsko trošenje minimalno će utjecati na hidrodinamsko sortiranje dok bi jače kemijsko trošenje moglo izazvati znatnije promjene kemijskog sastava pa time i drugačije sortiranje unutar različitih veličinskih frakcija.

Unutar riječnih slivova, posebno u orogenim pojasovima, sedimentne i metamorfne stijene mogu biti sastavljene od minerala koji su prošli nekoliko sedimentnih ciklusa (Cox, 1995; Gaillardet i sur., 1999). Mineraloški i kemijski sastav novoformiranog detritusa odražava sadašnji režim trošenja, ali i utjecaj prethodnih ciklusa trošenja i dijageneze. Stoga je odvajanje sadašnjeg produkta trošenja od prijašnjih sedimentacijskih ciklusa najzahtjevniji dio istraživanja geokemijskog sastava sedimenata.

Uz navedene probleme pri istraživanju geokemijskog sastava sedimenata svakako treba navesti i porast koncentracije kemijskih elemenata koji su posljedica ljudske aktivnosti i zagađenja. Danas se zna da zagađenje rijeka predstavlja veliki ekološki problem u većini razvijenih zemalja (Chen i sur., 2014). Zbog naglog razvoja industrije i sve većeg naseljavanja, dolazi do promjena elementnog sastava, te porasta potencijalno toksičnih elemenata u riječnim sedimentima i okolnim tlima.

### **Cilj i svrha istraživanja**

Sedimenti rijeke Save često su istraživani s obzirom na stupanj zagađenja anorganskim i/ili organskim zagađivačima, ali porijeklo samog sedimenta nije detaljnije proučavano. Ovim istraživanjem želi se dobiti uvid u porijeklo sitnozrnatog materijala gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka te doseg njegovog rasprostiranja duž riječnog toka.

Postavljena hipoteza je da se međusobnim korištenjem kvalitativnog i kvantitativnog pristupa u istraživanju porijekla sedimenta mogu utvrditi glavni doprinosi pojedinih izvora njegovoj ukupnoj bilanci. Pritom se želi pratiti složeno međudjelovanje različitih čimbenika koji utječu na granulometrijski, mineraloški i geokemijski sastav sitnozrnatih sedimenata.

Pojedinačni ciljevi ove studije obuhvaćaju: (I) detaljno istraživanje geokemijskog sastava i mineralogije sitnozrnatih sedimenata gornjeg toka rijeke Save i tala izvorišnog područja, (II) određivanje stupnja kemijskog trošenja i utjecaj recikliranja na sastav sedimenata, (III) procjenu utjecaja izvornih jedinica i tala na sastav sitnozrnatog sedimenata i SPM-a gornjeg toka rijeke Save, (VI) testiranje pasivnih uzorkovala za uzorkovanje suspendiranog partikulatnog materijala, te (V) procjena stupnja antropogenog utjecaja na karakteristike suspendiranog i otopljenog materijala.



## **2.Literaturni pregled**

---

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Dosadašnja istraživanja rijeke Save

Detaljna sedimentološka, geokemijska i mineraloška istraživanja sitnozrnatih sedimentata gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka u Sloveniji dosad nisu provedena. Veliki broj podataka prikupljen je u publikaciji „Rijeka Sava“, čiji su urednici Milačič i sur. (2014), u kojoj se diskutira o njenim hidrološkim, klimatskim, biološkim te kemijskim značajkama. Od važnijih hidroloških studija svakako treba navesti radove: Bonacci i Ljubenkov (2008); Primožič i sur. (2008); Trninić i Bošnjak (2009); te Bezak i sur. (2016) koji analiziraju dugoročne hidrološke promjene u svrhu razumijevanja njihova nastanka. Prvi detaljniji članak koji analizira anorgansku geokemiju sedimentata Save u Sloveniji je onaj Šterna i Förstnera (1975), a ukazuje na pojačane antropogene utjecaje i zagađenje na području hidrocentrale Moste te u slivu rijeke Savinje oko Celja. Nekoliko studija koje obuhvaćaju istraživanje okolišnog statusa rijeke Save uglavnom se temelje na istraživanju kvalitete vode i sedimenta u odnosu na razna organska (Smital i sur., 2013) i anorganska zagađivala (Kotnik i sur., 2003; Oreščanin i sur., 2004; Oreščanin i sur., 2007; Ogrinc i sur., 2008; Dragun i sur., 2009c; Milačič i sur., 2010; Murko i sur., 2010; Vidmar i sur., 2016). Suspendirani partikulatni materijal (SPM) se rijetko spominje u navedenim istraživanjima, a jedini dostupni podaci o koncentraciji kemijskih elemenata u SPM-u su oni prikupljeni tijekom jednodnevnog uzorkovanja i obuhvaćaju vrlo uzak raspon elemenata (Ogrinc i Ščančar, 2013; Vidmar i sur., 2016; Milačič i sur., 2017). Značajniji radovi u kojima se spominje mineraloški sastav sitnozrnatog sedimenta su oni Frančišković-Bilinski (2002, 2008), Dolinar i sur. (2010), te Milačič i sur. (2017).

Geokemijskim značajkama tala Slovenije najviše su doprinijela istraživanja Šajn i sur. (1999), Šajn (2005) te Šajn i Gosar (2007, 2014) koja su se uglavnom bavila procjenom stupnja zagađenja uslijed industrijskih i rudarskih radova.

Kroz cijeli navedeni literaturni pregled rijetko se iz kojeg istraživanju mogu izvući zaključci i poveznice o utjecaju litologije i raznih sedimentacijskih procesa na sastav sedimentata rijeke Save i njenih pritoka.

### 2.2. Glavni elementi

Prema Bauer i Velde (2014) *glavni elementi* su oni koji igraju važnu ulogu u stvaranju minerala i njihova su glavna sastavnica. Prisutni su uglavnom u količini iznad 0,5 masenih udjela (wt %) i čine ih Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si i Ti. Od navedenih, alkalijski (Na, K) i zemnoalkalijski (Mg, Ca) elementi imaju malu elektronegativnost i veze su im uglavnom

ionskog karaktera što ih čini najtopljivijim elementima. Prema Viers i sur., (2009) udio navedenih elemenata u većini SPM-a je manji u odnosu na gornju kontinentsku koru – GKK (eng. *Upper Continental Crust*). Chen i sur. (2014) u svome istraživanju ističu manji sadržaj kalija, magnezija i natrija kao posljedicu njihove veće mobilnosti tijekom procesa trošenja čak i u umjerenom klimatskom pojasu kojem pripada sliv rijeke Seine. Isti autori navode da manje koncentracije natrija u SPM-u mogu biti posljedica smanjenog udjela feldspata koji se uglavnom nalaze u pridnom materijalu. Garzanti i sur. (2011), istražujući suspendirane sedimente rijeke Ganges i Brahmaputre, ističu da se količina kvarca, feldspata i teških minerala s dubinom povećava u odnosu na tinjce (posebno muskovit) i minerale glina koji sadrže više aluminija, željeza, kalija, magnezija, mangana i titanija. Uspoređujući koncentraciju natrija, magnezija, kalija, kalcija, aluminija, željeza i mangana u SPM-u glavnih svjetskih rijeka Afrike, Europe, Sjeverne Amerike, Južne Amerike i Azije, Viers i sur. (2009) ističu niske koncentracije kalija, magnezija i natrija u tropskom pojasu u odnosu na umjereni ili hladni pojas. Za razliku od njih, Fe i Al spadaju među najmanje topive elemente i pokazuju suprotno ponašanje. Prilikom istraživanja 21 američke rijeke Canfield (1997) je ustanovio da je koncentracija glavnih elemenata, aluminija, mangana i željeza, vrlo slična njihovoj koncentraciji u GKK, pri čemu Mn ima najveća odstupanja. Takvo ponašanje može biti posljedica precipitacije Mn (oksi)hidroksida kakvo nalazimo u rijeci Kalix u Švedskoj ili posljedica antropogenog djelovanja kakvo nalazimo u rijeci Scheldt u Nizozemskoj. Prema McLennan i Murray (1999) koncentracija titanija u riječnom SPM-a uglavnom je slična koncentraciji u GKK. Zbog svoje nemobilnosti Ti ne pokazuje veća odstupanja u riječnim sedimentima.

### **2.3. Elementi u tragovima**

Elementi u tragovima su oni koji ne čine glavne sastavnice minerala i pojavljuju se u koncentracijama manjim od  $1 \text{ g kg}^{-1}$  (White, 2013). No, ta definicija nije doslovno primjenjiva jer se koncentracije elemenata mogu mijenjati ovisno o kemijskom sastavu materijala. Prilikom proučavanja geokemijskog sastava sedimenata danas se koristi podjela elemenata u tragovima koja se zasniva na njihovu ponašaju i glavnim značajkama. Ona obuhvaća elemente u tragovima velikog ionskog radijusa (eng. *large-ion lithophile elements* – LILE) kojima pripadaju K, Rb, Cs, Sr i Ba. Njihovi ionski radijusi imaju raspon od 118 pm (Sr) do 167 pm (Cs). Uglavnom su nekompatibilni te prilikom kristalizacije magme ne ulaze u petrogene minerale i ostaju u taljevini. U vodenim se sustavima zbog svoga velikog radijusa rado adsorbiraju na minerale glina (Garzanti i sur., 2013a, 2013b).

Drugu važnu skupinu unutar elemenata u tragovima čine elementi visokog naboja (eng. *high field strength elements* – HFSE) koju čine Zr (+4), Hf (+4), Ta (+5), Nb (+5), a ponekad se u ovu grupu uključuju i U (+4, +6) i Th (+4). Zbog visokog naboja uglavnom su svi malih ionskih radijusa od 64 pm (Nb) do 76 pm (Hf), te je slabi ulazak u petrogene minerale, posljedica njihove nekompatibilnosti tijekom rane faze kristalizacije magme.

Treću skupinu čine prijelazni elementi (eng. *transition elements*) u koje spadaju Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Sc, V i ponekad Ti. Oni pokazuju vrlo kompleksno ponašanje te mogu tvoriti kovalentne i ionske veze. Slabije su topljivi od alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, ali su topljiviji od elemenata četvrte i pete skupine periodnog sustava elemenata. Prema Wu i sur. (2013) prijelazni elementi kao nemobilni teže se nakupljati u sitnozrnatoj frakciji sedimenta.

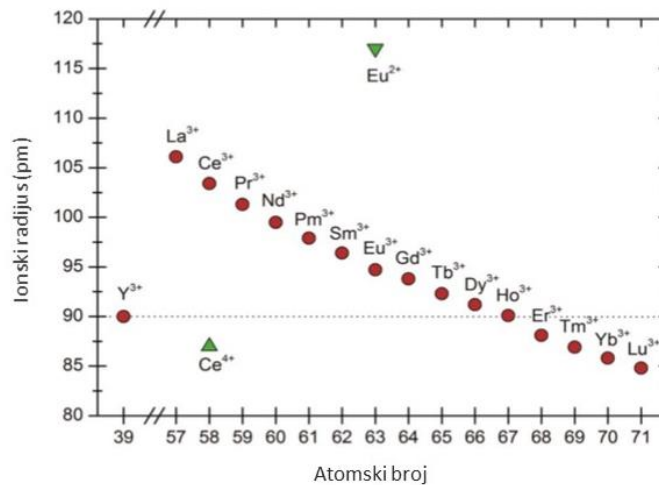
U posljednje vrijeme Chen i sur. (2014) uveli su pojam antropofilne skupine kemijskih elemenata (eng. *anthropophile elements*). U ovu skupinu elemenata spadaju As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Gd, Mo, Pb, Sn i Zn (Thevenot i sur. 2007; Radloff i sur., 2011). Isti autori ističu da se ovi elementi uglavnom ispuštaju u okoliš kroz obradu ruda, kanalizacijske ispuste, poljoprivredne i industrijske aktivnosti; odnosno, njihov glavni izvor je čovjek. Cu se naširoko koristi u vodovodnom cjevima te zajedno s Cr u gnojivu; Cd, Pb, Zn u kućnim deterdžentima; Fe, Pb, Zn u kanalizacijskim cjevima, dok se Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn koriste pri izradi metalnih legura. U sedimentima rijeke Seine većina navedenih elemenata pokazala je znatno više koncentracije u odnosu na GKK.

Prema Gaillardet i sur. (1999) u SPM-u najvećih svjetskih rijeka najmanju varijaciju sadržaja od svih elemenata imaju Cs, Th, Rb, Ta, Nb i Co i ona iznosi manje od 40 %. Ba, Sr, Zr, Hf, Cu i Cr su pokazali promjenjivost više od 50 %, dok je najviše variralo Pb, gotovo 100 %. Istražujući geokemijski sastav riječnih sedimenta Ganges i Brahmaputre, Garzanti i sur. (2011) ističu nakupljanje filosilikata, organske tvari te (oksi)hidroksida obogaćenih na Rb, Cs, Be, Ba, V, Cr, Mo, W, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Pb, As, Sb i Bi. S dubinom rijeke raste udio krupnijih, težih i sferičnih zrna u kojima prevladavaju tektosilikati, dok su pri samom dnu teški minerali bogati cirkonijem i hafnijem.

## 2.4. Elementi rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja – ERZ (eng. *Rare Earth Elements* – REE) su skupina od 15 kemijskih elemenata (lantanoidi) s atomskim masama od 57 do 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) kojima se zbog sličnih kemijskih svojstava pridružuju Sc i Y. U prirodi pokazuju slično ponašanje i svi imaju 3-valentno stanje te sličan ionski radijus koji se smanjuje od 106 pm (La) do 84 pm (Lu) (Slika 1). Europij i cerij mogu biti dvovalentni

i četverovalentni, a njihova oksidacijska stanja ovise o Eh uvjetima u okolišu. Prema Bau i Dulski, (1996) Y pokazuje vrlo slično ponašanje kao Ho zbog istog naboja i gotovo istog ionskog radijusa (Ho – 90.1 pm; Y – 90.0 pm), dok se prometij često isključuje iz skupine ERZ jer ga ne nalazimo u prirodnim uzorcima.



Slika 1. Dijagram odnosa ionskog radijusa i atomskog broja ERZ (izmijenjeno prema White, 2013).

Song i Choi (2009) navode da se ERZ dijele na lake (La – Nd), srednje (Sm – Dy), te teške ERZ (Ho – Lu) kojima pridružujemo i Y. Kroz ovo istraživanje njihovu podjelu ćemo pojednostaviti i dijelit ćemo ih na lake (LERZ) i teške (TERZ). Podjela se zasniva na njihovoj elektronskoj konfiguraciji pri čemu u LERZ spadaju elementi od La do Gd, dok u TERZ spadaju elementi od Tb do Lu, uključujući i Y (USGS, 2011).

Kao i za elemente u tragovima tako i za opisivanje ponašanja ERZ njihove koncentracije normaliziramo na koncentracije određenog referentnog materijala što najčešće čini hondritni meteorit koji ima originalne nefrakcionirane koncentracije ERZ. Također, normalizacija se radi i na „prosječni šejl“ (eng. NASC – *North American Shale Composite*), prosječne vrijednosti gornje kontinentske kore (eng. UCC – *Upper Continental Crust*), te pretpostavljene izvorišne stijene. Normalizacijom na referentni materijal može se pojaviti odstupanje od normalizirane krivulje tj. anomalija koja se kvantificira na temelju omjera koncentracija susjednih elemenata uz pretpostavku da su ti omjeri konstantni (Fiket, 2014). Ako je dobivena vrijednost 1, smatra se da za promatrani element ne postoji anomalija. Vrijednost veća od 1 ukazuje na pozitivnu anomaliju, dok vrijednost manja od 1 ukazuje na negativnu anomaliju. Najčešće pojave odstupanja ERZ su europijeva i cerijeva anomalija.

Cerijevo različito ponašanje se očituje u vodenom okolišu u kojem se oksidira u četverovalentni cerij ( $Ce^{4+}$ ) te se taloži s mineralima glina i Fe-Mn (oksi)hidroksidima. Posljedica frakcionacije je negativna Ce anomalija. U reduktivnim uvjetima te vulkanskim stijenama europij se pojavljuje u  $Eu^{2+}$  stanju koje daje pozitivnu Eu anomaliju na krivulji ERZ. Cerijeva i europijeva anomalija određuju se u odnosu na susjedne elemente La i Pr te Sm i Gd:

$$\begin{aligned} \text{Ce anomalija} &= 2(Ce/Ce^*) / (La/La^* + Pr/Pr^*) \\ \text{Eu anomalija} &= 2(Eu/Eu^*) / (Sm/Sm^* + Gd/Gd^*) \end{aligned}$$

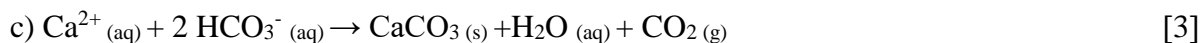
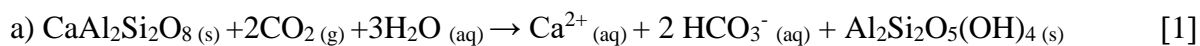
U navedenim jednadžbama  $Ce^*$ ,  $La^*$ ,  $Pr^*$ ,  $Eu^*$ ,  $Sm^*$  i  $Gd^*$  su udjeli ERZ u određenom referentnom materijalu, najčešće u GKK ili hondritu (Taylor i McLennan, 1985; McDonough i Sun, 1995; Xu i Han, 2009).

Analizirajući ERZ brojni autori (Goldstein i Jacobsen, 1988; Xu i sur, 2009) koristili su indekse frakcionacije ( $La_N/Yb_N$ ,  $La_N/Gd_N$ ,  $Gd_N/Yb_N$ ,  $La_N/Lu_N$ ,  $La_N/Y_N$ ,  $Gd_N/Yb_N$ ,  $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ ,  $(La/Yb)_{UCC} - (Gd/Yb)_{UCC}$ ,  $(La/Lu)_{UCC} - (La/Y)_{UCC}$ ,  $(La/Y)_{UCC} - (Gd/Lu)_{UCC}$ ) u svrhu razumijevanja njihova ponašanja (Taylor i McLennan, 1985; Singh i Rajamani, 2001; Xu i Han, 2009). Zbog istog valentnog stanja unutar siliciklastične frakcije svi ERZ slabo se frakcioniraju tijekom prijenosa rijekama u suspendiranom materijalu, stoga su idealna grupa za određivanje porijekla litogene frakcije (Ramesh i sur., 2000; Piper i Bau, 2013). Normalizirajući njihove koncentracije u SPM-u, brojni autori dobili su krivulje slične izvorišnim stijenama, dok su koncentracije u pridnenom materijalu imale oštrije krivulje na kojima se isticao porast TERZ (Yang i sur, 2002; Singh, 2009; Song i Choi, 2009).

## 2.5. Indeksi kemijskog trošenja silikatnih minerala

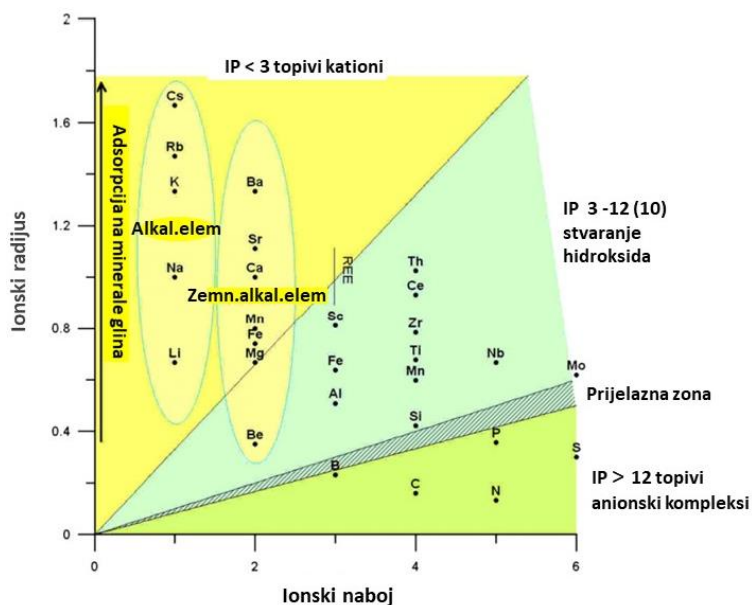
Zbog tektonike i procesa denudacije koji mijenjaju krajolik, površinu Zemlje doživljavamo kao dinamičnu cjelinu. Trošenje i erozija su početni procesi koji oblikuju i destabiliziraju gornji sloj Zemljine površine. Trošenje je spontani termodinamički proces koji u danim uvjetima temperature i tlaka materijale prevodi u stabilnije stanje (Viers i sur., 2009). Također, kemijsko trošenje je važan proces u kruženju elemenata na Zemljinoj površini, te glavni izvor elemenata koje rijeke donose u oceane (Walling i Feng, 2003). Glavne reakcije tijekom procesa kemijskog trošenja obuhvaćaju: (I) otapanje silikata, (II) otapanje karbonata i (III) precipitaciju karbonata (Depetris i sur., 2014).





Iz navedenih reakcija se vidi da otapanje silikatnih minerala ima glavni učinak na ravnotežu atmosferskog ugljičnog dioksida. Otapanjem 1 mola  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  potrošiti će se 2 mola  $\text{CO}_2$ . Kasnijim taloženjem vapnenca u oceanu ostaje 1 mol  $\text{CO}_2$  koji se vraća u atmosferu.

Intenzivno kemijsko trošenje uzrokuje gubitak kationa unutar nestabilnih minerala i njihovu transformaciju u minerale stabilnije u površinskim uvjetima (Bahlburg i Dobrzinski, 2011). Tijekom posljednja četiri desetljeća u literaturi su se pojavili brojni indeksi kemijskog trošenja kojima je cilj bio što točnije prikazati kemijske promjene unutar stijena i sedimenata (Nesbitt i Young, 1982; Muhs i sur., 2001, Price i Velbel, 2003; Yang i sur., 2004). Pri njihovom odabiru izuzetno je teško odabrati onaj element koji će dati najbolji rezultat. Da bi se pravilno pristupilo tom problemu treba odrediti element koji će biti najreprezentativniji kao topljiv i mobilan element, te onaj kao netopljiv i nemobilan. Prvi korak u odgovoru na ta dva zadatka je raspodjela elemenata prema njihovom ionskom potencijalu (IP), koji predstavlja omjer ionskog naboja i radijusa (z/r) (Slika 2).



Slika 2. Klasifikacija elemenata na temelju ionskog potencijala (izmijenjeno prema Bugge i sur., 2011).

Kationi koji imaju  $IP < 3$ , tvore uglavnom slabe veze s kisikom pa će tijekom procesa trošenja biti otpušteni iz minerala. Ako je  $IP$  veći (3 – 8), pozitivni naboj velike gustoće omogućava stvaranje jačih veza s kisikom, tj. stvaranje rezistentnih oksida. Nadalje, ako  $IP$  doseže vrijednosti 10 ili 12, gustoća pozitivnog naboja je tolika da uzrokuje deprotonizaciju molekula vode u hidratacijskoj ljusci kationa čime se neutralizira naboj i stvaraju netopljivi hidroksidi. Daljnje povećanje  $IP$  izaziva odbijanje protona molekula vode i formiranje topljivih anionskih kompleksa. U oksidativnim uvjetima kod neutralnog pH, raspodjela na temelju  $IP$  može dobro predvidjeti ponašanje elemenata koje koristimo u otkrivanju intenziteta trošenja (alkalijski i zemnoalkalijski elementi, te elementi Al i Ti grupe) (Railsback, 2003; Buggle i sur., 2011). Alkalijski i zemnoalkalijski elementi su uglavnom topljivi kationi, no to ne znači da su uvijek i mobilni. Povećanjem ionskog radijusa raste afinitet za adsorpciju alkalijskih elemenata na minerale glina što utječe na njihovu mobilnost (Buggle i sur., 2011; Garzanti i sur., 2013a). Za razliku od njih, zemnoalkalijski elementi (Ca, Mg i Sr) imaju male ionske radijuse i izrazito su mobilni, stoga brojni autori njihove omjere koriste kao indekse trošenja (Ba/Sr, Rb/Sr, Sr/K, Sr/Zr, Mg/K, Mg/Ti, Ca/K, Ca/Zr, Ca/Ti) (Nesbitt i sur., 1980; Muhs, 2001; Buggle i sur., 2011). Problem kod navedenih indeksa trošenja stvara prisutnost karbonatne frakcije koja pretežno kontrolira mobilnost kationa Ca, Mg i Sr. Stoga kod korištenja indeksa trošenja koji sadrže navedene elemente treba biti oprezan jer dinamika trošenja karbonata maskira stvarno trošenje silikatnih minerala.

Danas najčešće korišten indeks kemijskog trošenja je indeks kemijske izmjene – CIA (eng. *Chemical Index of Alteration*), kojeg su uveli Nesbitt i Young (1982). Uslijed litološkog sastava, feldspati su najčešći minerali u Zemljinoj kori, stoga je glavni proces tijekom kemijskog trošenja GKK razgradnja feldspata i stvaranje minerala glina. Indeks se temelji na pretpostavci da se glavni kationi (Ca, Na i K) djelovanjem agresivne otopine tla uklanjaju iz feldspata čime se povećava koncentracija aluminijske. U navedenoj formuli [4] glavni oksidi elemenata prikazani su u molarnim udjelima, a  $CaO^*$  predstavlja količinu kalcija vezanu u silikatnim mineralima.

$$CIA = (Al_2O_3/Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O) \times 100 \quad [4]$$

Prema CIA indeksu, najveći stupanj trošenja ima kaolinit (100), zatim illit (75 – 90), pa muskovit (75) i feldspat (50) (Bahlburg i Dobrzinski, 2011). CIA vrijednosti za bazalt su u rasponu između 30 i 45, a za granit između 45 i 55 (Nesbitt i Young, 1982; Fedo i sur., 1995).

Isti autori uveli su i ternarni način prikaza kemijskog sastava stijena i sedimenta koji prikazuje molarne udjele glavnih elemenata pri čemu pojedine veličine računamo prema formulama:

$$A = (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad [5]$$

$$\text{CN} = (\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad [6]$$

$$K = (\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad [7]$$

A-CN-K ternarni dijagram je kompatibilan s CIA vrijednostima, te je izuzetno koristan pri procjeni sastava izvorišnih stijena i trenda njihova trošenja.

Prema Garzanti i sur., (2014a) zbog neujednačenih tehnika za korekciju karbonata (rendgenska difrakcija, kalcimetrija) predlaže se izostavljanje kalcija iz CIA formule, te navedeni autori predlažu CIX indeks kemijske promjene prema formuli:

$$\text{CIX} = (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad [8]$$

Nekoliko autora koji su se bavili geokemijom sedimenata i paleotala istaknulo je pojavu povećane koncentracije kalija u usporedbi s izvorišnim stijenama (Rainbird i sur., 1990). Da bi se izbjegla takva devijacija uzrokovana K metasomatizmom i ilitizacijom, Harnois (1988) i Maynard (1992) su predložili CIW indeks kemijskog trošenja (eng. *Chemical Index of Weathering*) koji je identičan CIA indeksu. Razliku čini izostavljanje  $\text{K}_2\text{O}$  iz formule [4]

$$\text{CIW} = (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}^*) \times 100 \quad [9]$$

Problem navedenog indeksa je da ne uzima u obzir aluminij vezan u K-feldspatu što dovodi do vrlo visokih vrijednosti za stijene bogate K-feldspatom koje uopće nisu zahvaćene procesom trošenja. Stoga, Fedo i sur., (1995) smatraju da korištenje CIW indeksa kemijskog trošenja nije odgovarajuće i da daje pogrešne rezultate. U uvjetima gdje je potrebno praćenje samo kemijskog trošenja plagioklasa isti autori predlažu PIA indeks (eng. *Plagioclase Index of Alteration*) koji se zasniva na formuli:

$$\text{PIA} = (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) \times 100 \quad [10]$$

Tražeci najbolji indeks kemijskog trošenja za praporne sedimente, Buggle i sur. (2011) navode nehomogenost indeksa trošenja temeljenih na natriju i siliciju uslijed razrjeđenja kvarcom.

Prema njima, problem predstavljaju i Zr i Ti, koji se nalaze u rezistentnim produktima trošenja kao što su cirkon i rutil. Da bi izbjegli navedene probleme pri odabiru indeksa trošenja predložili su korištenje Na kao mobilnog elementa, te Al kao nemobilnog elementa. Predloženi indeks trošenja uključuje molarni omjer Al i Na te je nazvan indeks kemijske promjene – CPA (eng. *Chemical Proxy of Alteration*).

$$CPA = (Al_2O_3 / Al_2O_3 + Na_2O) \times 100 \quad [11]$$

Istražujući stupanj trošenja silikatnih minerala u SPM-u glavnih svjetskih rijeka Gaillardet i sur. (1999) predložili su alfa indekse trošenja ( $\alpha$ ) koji daju uvid u mobilnost pojedinih elemenata. Indeksi se odnose na svaki mobilni element čija se koncentracija uspoređuje s koncentracijom nemobilnog elementa slične magmatske kompatibilnosti. Time se smanjuje mogućnost pogrešaka koje postoje u sastavu ishodišne kontinentske kore. Ako postoje velike varijacije u kemijskom sastavu kontinentske kore, tada se očekuje da omjer Al/Mg, ili Sm/Na ima manju promjenjivost nego omjer Th/Na koji imaju različitu kompatibilnost (Hofmann, 1988). Pri odsustvu kemijskog trošenja navedeni indeksi imaju vrijednost 1, dok vrijednosti  $> 1$  pokazuju osiromašenje mobilnog elementa u odnosu na GKK kao referentnu vrijednost. Vrijednosti  $< 1$  pokazuju obogaćenje u odnosu na GKK. Glavna prednost korištenja ovih indeksa je u normalizaciji na nemobilni element što eliminira promjene u koncentraciji izazvane razrjeđenjem organskom tvari, kvarcom ili karbonatnim česticama.

Prema Garzanti i sur. (2013b) nemobilni elementi Th, Nd, Sm i u manjoj mjeri Ti, uglavnom se nalaze unutar ultrateških minerala (monacita, alanita, titanita, ilmenita i rutila) te mogu biti lokalno koncentrirani hidrodinamskim procesima. Kao posljedica toga  $\alpha$  indeksi temeljeni na navedenim nemobilnim elementima mogu dati pogrešne rezultate. Rješenje problema leži u računanju indeksa trošenja normaliziranjem glavnih kationa na nemobilne elemente koji nisu koncentrirani u ultrateškim mineralima (npr. Al), prema formuli:

$$\alpha^{Al} = (Al/E)_{uzorak} / (Al/E)_{GKK} \quad [12]$$

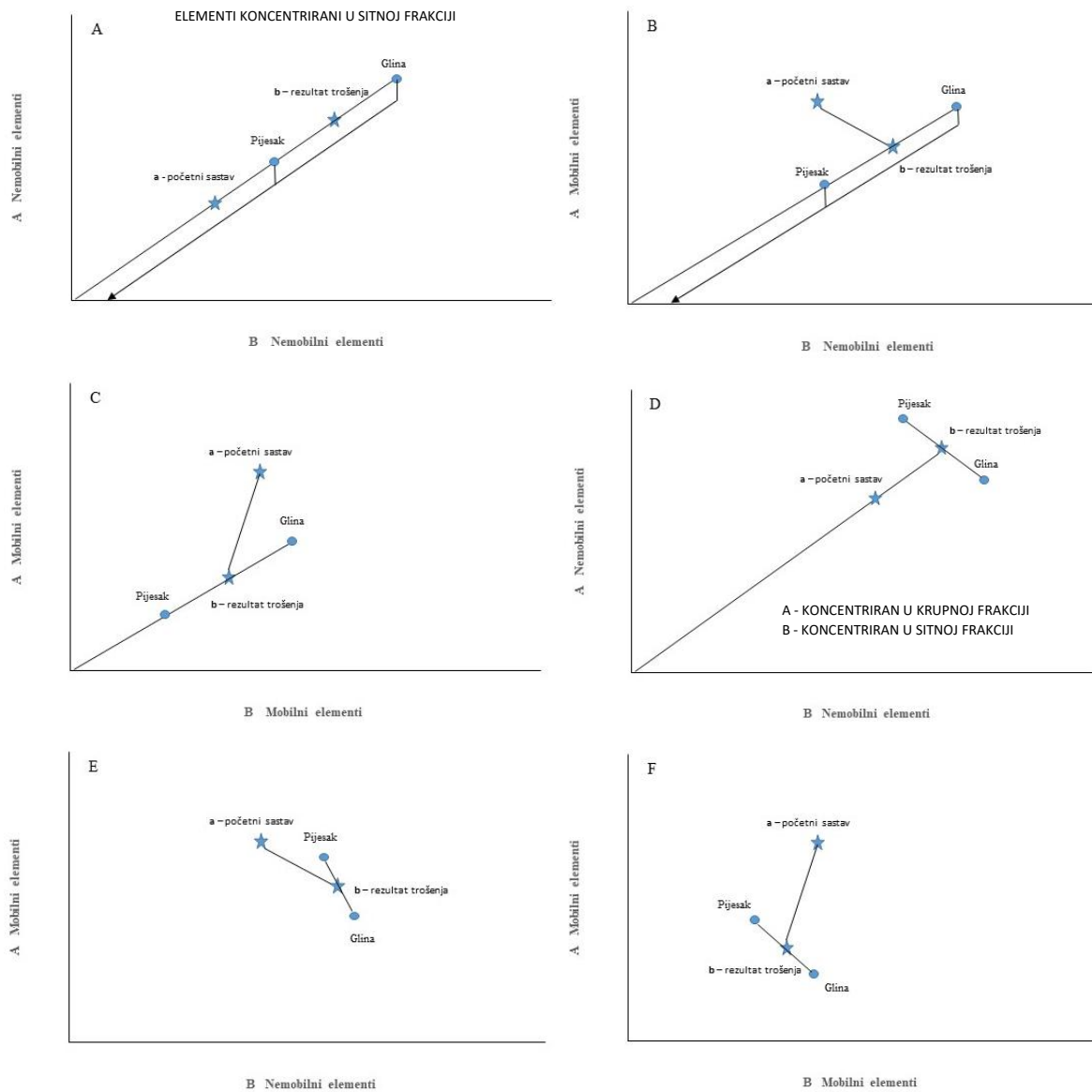
Garzanti i sur. (2013b, 2014b) uočili su sistematski nižu standardnu devijaciju  $\alpha^{Al}$  indeksa u odnosu na  $\alpha$  indekse predložene od Gaillardet i sur. (1999). Također, isti autori navode mogućnost korištenja  $\alpha^{Al}$  indeksa pri korekciji kalcija vezanog za karbonate. Takav oblik

korekcije dao je najbolje rezultate pri utvrđivanju stupnja kemijskog trošenja u sedimentima tajvanskih rijeka (Garzanti i Resentini, 2016).

## 2.6. Određivanje porijekla sedimenta

U novije doba geokemijski sastav se sve više koristi kao alat za utvrđivanje porijekla krupno i sitnozrnatih sedimenata (Bhatia, 1983; Taylor i McLennan, 1985; Fralick i Kronberg, 1997; Singh, 2009; Dinis i Oliveria, 2016). Prema Johnssonu (1993) postoje brojni čimbenici koji utječu na njihov sastav i otežavaju određivanje izvornog materijala. Početni sastav može biti izmijenjen kemijskim i fizičkim procesom tijekom erozije, prijenosa i taloženja te naknadno djelovanjem dijageneze, hidrotermalnom izmjenom te metamorfizmom. Kao što je ranije navedeno intenzivno kemijsko trošenje može uzrokovati mobilnost uobičajeno nemobilnih elemenata (ERZ, Al, Fe) te znatno promijeniti sastav sedimenata u odnosu na početni. Tijekom prijenosa materijala hidrodinamsko sortiranje razdvaja pojedine čestične frakcije na temelju njihovih fizičkih značajki (veličina, gustoća) što ponovno može utjecati na sastav sedimenata (Garzanti i sur., 2009). Da bi zaobišli ovaj problem pojedini autori su zanemarili utjecaj navedenih čimbenika ili su pretpostavili nemobilnost pojedinih elemenata (Ce, Co, Nb, Sc, Th, Ti, Zr) unutar skupa podataka (Taylor i McLennan, 1985; Fralick i Kronberg, 1997). Tijekom riječnog transporta nemobilni elementi se uglavnom nakupljaju unutar SPM-a ostavljajući pridneni materijal bogat kvarcom i feldspatima uzrokujući promjenu kemijskog sastava. Čak i ako su pojedini elementi izrazito nemobilni njihova koncentracija mijenjat će se u ovisnosti o dodatku ili gubitku mobilnih elemenata u sustavu (Sawyer, 1986; Fralick i Kronberg, 1997). Prikazom dva nemobilna elementa jedan nasuprot drugom na dvokomponentnom dijagramu (Slika 3) može se pratiti njihovo ponašanje tijekom sedimentacijskih procesa. Djelovanjem kemijskog trošenja tj. gubljenjem mobilnih elemenata iz sustava, te smanjenjem mase sedimenta omjer dva nemobilna elementa se pomiče iz početne točke a u točku b. Njihov omjer je jednak i njihove koncentracije se kreću duž linije koja prolazi kroz točku koja prikazuje sastav ishodišnog materijala. Djelovanjem hidrauličkog sortiranja sastav sedimenata u točki b biti će razdvojen u dvije čestične frakcije, pijesak i glinu. Elementi koji se nakupljaju u sitnijoj frakciji imat će veće koncentracije od onih koji se nakupljaju u krupnijoj frakciji, ali njihovi omjeri ponovno će se održavati na liniji koja prolazi kroz sastav izvorišnog materijala. Pomicanjem sitnozrnate frakcije prema izvoru, ravna linija je radijan koji se proteže do izvorišnog materijala. Ako su kemijski nemobilni elementi koncentriraju u krupnijoj sedimentnoj frakciji (teški minerali) pozicije pijeska i gline na dijagramu biti će

obrnute. Na slici 3 (B, C, D, E, F) su prikazane i ostale mogućnosti ponašanja pojedinih elemenata u zavisnosti o njihovoj mobilnosti.



Slika 3. Teorijski dijagrami procjene mobilnosti elemenata. A, B i C dijagrami prikazuju situacije u kojima su oba elementa koncentrirana u sitnoj frakciji, dok D, E i F prikazuju situacije u kojima je element A koncentriran u krupnijoj, dok je element B koncentriran u sitnijoj frakciji sedimenta (izmijenjeno prema Fralick i Kronberg, 1997).

Prema Fralick i Kronberg (1997) linearni niz točaka na dijagramu će biti postignut ako je zadovoljeno nekoliko uvjeta: važno je da sedimenti imaju zajedničko porijeklo ili da su dobro izmiješani, da su elementi nemobilni te da glavne mineralne faze koje ih sadrže imaju jednako hidrodinamsko ponašanje, u suprotnom imat ćemo rasipanje točaka. Posebnu pažnju treba

pridati i izboru elemenata jer i dva elementa jako sličnog ponašanja mogu dati linearni niz točaka (primjer: ERZ, Zr – Hf, Ta – Nb, Al – Ga). Stoga, u svrhu pravilnog određivanja nemobilnosti elemenata, potrebna je usporedba elemenata drukčijih kemijskih svojstva.

## 2.7. Kompozitni podaci

Kompozitni podaci (eng. *Compositional data*) nose relativnu informaciju te se smatraju dijelom cjeline, a čine ih rezultati geokemijskih, mineraloških, granulometrijskih i drugih analiza (postotak, mg/kg<sup>-1</sup> ili molarni udjeli). Najuobičajeniji geološki primjer kompozitnih podataka čine rezultati silikatne analize kod koje suma rezultata iznosi približno 100 % što dovodi do problema zatvaranja podataka (eng. *closed data*) (Chayes, 1971). Čak i ako se radi o određivanju samo par sastavnica podaci će imati tendenciju ovisnosti o drugim sastavnicama i težit će zatvaranju. Prostor u kojem su smješteni kompozitni podaci matematičari su nazvali simplex, a definira se prema jednadžbi:

$$S^D = \{x = [x_1, x_2, \dots, x_D]; x_i > 0, i = 1, 2, \dots, D; \sum_{i=1}^D x_i = 1\} \quad [13]$$

gdje su  $x_D$  komponente vektora koje teže zbroju 1. To je najjednostavniji oblik prostora gdje podaci ne mogu biti negativni i ne mogu sadržavati nulu, te su međusobno ovisni (Pawlowsky-Glahn i sur., 2015). Prema istim autorima svaka statistička metoda koja se primjenjuje na kompozitnim podacima mora sadržavati nekoliko uvjeta:

- 1) Nepromjenjivost ovisno o skali (eng. *Scale Invariance*)

Najvažnija značajka kompozitnih podataka je ta da nose relativnu informaciju. Zbog toga što su relativna važnost i omjer njihovih komponenti isti, vektori  $a = [12, 3, 4]$  i  $b = [2400, 600, 800]$  predstavljaju isti sastav. Aitchison (1986) je pokazao da sve funkcije neovisne o skali mogu biti prikazane kao log omjeri  $\ln(x_i/x_j)$ .

- 2) Nepromjenjivost ovisno o permutaciji (eng. *Perturbation Invariance*)

Mijenjajući u uzorku red varijabli, rezultati statističke analize ne bi trebali dati različite vrijednosti (Pawlowsky-Glahn i sur., 2015). Rezultati geokemijske analize trebali bi biti isti ako radimo s [Al, Ca, Na] ili [Ca, Al, Na] redoslijedom elemenata.

- 3) Koherentnost podsastava (eng. *Subcompositional Coherence*)

Posljednji uvjet može se sažeti u dva pravila; udaljenost između dva vektora punog sastava mora biti veća ili jednaka udaljenosti između dva vektora podsastava, a nepromjenjivost ovisna o skali mora biti sačuvana za bilo koji podsastav početnog sastava. Tako ako imamo četiri

hidrogeokemijska podataka ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_2^{+4}$ ,  $\text{HCO}^{-3}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) koherenost njihovih omjera treba biti sačuvana čak i ako jednu varijablu maknemo iz sastava (Pawlowsky-Glahn i sur., 2015).

Multivarijantne statističke tehnike prvenstveno su namijenjene za rad u euklidskom prostoru, pa je u mnogim radovima istaknuta potreba za pretvorbom podataka u tzv. log omjere (Aitchison, 1983; Egozcue i sur., 2003; Filzmoser i sur., 2009) pomoću kojih je sastav prikazan kao realni vektor. U literaturi se mogu naći tri takve pretvorbe (koordinate): *additive logratio* (alr) (Aitchison, 1986), *centered logratio* (clr) i *isometric logratio* (ilr) (Egozcue et al., 2003).

*Additive logratio* (alr) transformacija je definirana jednačbom:

$$\text{alr}(\mathbf{x}) = \left( \ln \frac{x_1}{x_D}, \dots, \ln \frac{x_{D-1}}{x_D} \right) \quad [14]$$

gdje je  $x_D$  bilo koja komponenta realnog vektora kojom dijelimo ostale. Iz navedenog se može vidjeti da prilikom pretvorbe podataka navedenim postupkom gubimo jednu varijablu (komponentu vektora). Obično je to ona zadnja kojom dijelimo ostale. Često je njen izbor subjektivan što može dovesti do pogrešnih rezultata. Također valja istaknuti da se pri dijeljenju često uzima ona varijabla s najvećom varijancom. Mana ove transformacije je u tome da njeni rezultati ne mogu biti prikazani na ortogonalnim osima, te udaljenost između koordinata nije moguće izračunati (Pawlowsky-Glahn i Egozcue, 2006).

Drugi oblik načina prevorbe podataka čini *centered logratio* (clr) transformacija:

$$\text{clr}(\mathbf{x}) = \left( \ln \frac{x_i}{g_x}, \dots, \ln \frac{x_D}{g_x} \right) \quad [15]$$

gdje je  $g(\mathbf{x})$  geometrijska sredina svih komponenti vektora. Navedena transformacija tretira sve komponente simetrično dijeleći ih geometrijskom sredinom što nam omogućava korištenje originalnih imena varijabli. Njen glavni nedostatak je u tome da su rezultati kolinearni  $\sum_{i=1}^D \text{clr}_x = 0$ , dakle determinanta im je jednaka nuli. Najčešće korištenje clr transformiranih podataka koristi se u analizi glavnih komponentata (PCA) (Filzmoser i sur., 2009; Tolosana-Delgado, 2012).

*Isometric logratio* (ilr) pretvorba riješila je problem kolinearnosti podataka koji se javlja pri korištenju clr transformacije. Također, navedena pretvorba zadržala je sva dobra svojstva kao primjerice izometriju, tj. jednaku udaljenost između bilo koja dva elemenata u prostoru. Pretvorbom pomoću ilr transformacije dobivamo novi set varijabli koje nisu povezane s



izvornim ( $Z \in R^{D-1}$ ) te je interpretacija istih često otežana. Rješenje leži u konstrukciji baze vektorskog prostora sekvencijskim binarnim dijeljenjem kompozitnog vektora (eng. *Sequential Binary Partition-SBP*) (Egozcue i Pawlowsky-Glahn, 2005; Pawlowsky-Glahn i Buccianti, 2011).

$$z_i = \sqrt{\frac{r_i s_i}{r_i + s_i}} \ln \frac{(\prod_+ X_j)^{\frac{1}{r_i}}}{(\prod_- X_j)^{\frac{1}{s_i}}} \quad [16]$$

U navedenoj jednadžbi  $r$  označava +1, a  $s$  -1 dijelove grupa nastalih SBP-om, dok je  $x$  originalna vrijednost podatka. Time dobivamo nove varijable balanse, koje možemo koristiti u standardnim statističkim analizama koje se zasnivaju na kolineranosti.

## 2.8. Minerali glina u rijekama

Mineraloška istraživanja riječnih sedimenata su započela sredinom prošloga stoljeća. Važno je istaknuti da su prve studije naglašavale veliku sličnost između sastava minerala glina u riječnom sedimentu i erodiranom izvornom materijalu (Millot, 1953; Claridge, 1960; Müller, 1961). Prema Konta (1985) zbog relativno dugog vremena zadržavanja SPM-a u rijekama te cikličkog taloženja i resuspenzije, minerali glina pokazuju male sezonske promjene i sastav im je uglavnom homogen. Nasuprot tome značajnije mineraloške promjene uočene su u donjem toku rijeke Yangtze gdje tijekom kišne sezone prevladava illit dok u sušnim periodnim dominira kaolinit (Mao i sur., 2010). Također, Chamley (1989) navodi sezonske promjene SPM-a u rijeci Rhône. Tijekom prve proljetne poplave uočena je povećana količina većih čestica tinjaca koje su se nakupile fizičkim trošenjem u izvornom području tijekom zimskog razdoblja. U periodu malog protoka SPM je drugačijeg sastava i sadrži veću količinu kalcita, kvarca, feldspata te sitnih listićavih minerala glina, illita i klorita.

Dioktaedrijski tinjci illit/muskovit su glavni i sveprisutni minerali u najvećim svjetskim rijekama uz iznimku azijskih rijeka u tropskom pojasu te Nigera koji sadrži veći udio kaolinita od dioktaedarskih tinjaca. Osim Nigera veće količine kaolinita uočene su rijekama vezanim za tropska područja Južne Amerike (Orinoco, Parana, Caroni), dok je njegovo odsustvo utvrđeno u rijekama Saint Lawrence, Orange, Waikato i Ganges koje se nalaze u umjerenom ili hladnom pojasu. Klorit je vezan za rijeke u kojima nalazimo vrlo malo kaolinita ili ga uopće nema; Orinoco je jedina veća rijeka koja sadrži oba minerala. Montmorillonit je četvrti najzastupljeniji mineral glina te je pronađen samo u nekim tropskim i subtropskim rijekama (Niger, Caroni, Nile) (Konta, 1985).

Prema Settiju i sur. (2014) minerali glina se mogu upotrijebiti u interpretaciji procesa trošenja. U kontinentskim okolišima muskovit/illit i klorit uglavnom su naslijeđeni iz starijih stijena koje su izmijenjene fizičkim ili umjerenim kemijskim trošenjem, kaolinit je posljedica dugotrajnog kemijskog trošenja, ali također može biti i naslijeđen, dok je smektit gotovo uvijek nusproizvod trošenja drugih silikata ili je autigen (Chamley, 1989). Stoga se omjer izmijenjenih (kaolinit i smektit) i detritičnih glina (illit/muskovit i klorit) u izvornom području može koristiti kao dobar pokazatelj tipa trošenja (kemijsko ili fizičko) (Setti i sur., 2014). Trošenjem u tropskim okolišima gdje se izmjenjuju velika količina oborina i suha razdoblja dolazi do kemijske promjene nestabilnih silikatnih minerala u minerale glina. Za učinkovito kemijsko trošenje potrebne su velike količine oborina koje prenose nastalu kiselinu u podpovršinske dijelove tla. Za nastanak kaolinita potrebna je vruća klima s velikom količinom oborina. Intenzivno ispiranje sprečava nakupljanje organske tvari te uzrokuje odnošenje mobilnih sastavnica iz izvorišne stijene, dok rezidualni dio ostaje (Garzanti i sur., 2013b). U orogenim pojasevima s naglašenom tektonikom erozija i fizičko trošenje mogu imati glavni utjecaj te mogu ograničiti kemijsko trošenje. U takvim uvjetima vrijeme zadržavanja minerala na površini je kratko te su produkti trošenja djelomično isprani dok rezidualni dio ostaje. U takvim okolišima zbog čestih erozija sastav minerala glina može poslužiti kao dobar indikator izvorišnog materijala.

### **3. Područje istraživanja**

---

### 3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Geografske i hidrološke značajke istraživanog područja

Sloveniju karakterizira raznolikost krajolika jer se nalazi na doticaju Alpa, Dinarida, Panonskog bazena i Mediterana (Gams, 2000; i reference u njemu). Alpski dio Slovenije nalazi se na njezinom sjeveru i zauzima 2/5 teritorija. Dijeli se na planinski, brdski i ravničarski dio, koji su oblikovali ledenjaci tijekom kvartara. Panonski dio Slovenije karakterizira velika poljoprivredna razvijenost te su mu glavna središta smještena na istoku i u dolini rijeke Krke. Dinarski dio je vezan za jug Slovenije i ističe se brojnim krškim oblicima, od kojih su najistaknutije špilje.

Ukupno slivno područje rijeke Save obuhvaća površinu od oko 97 713 km<sup>2</sup>; Sava je jedna od većih pritoka Dunava. Dužine je 990 km, a porječje se proteže na šest država (Slovenija, Hrvatska, Bosna i Hercegovina, Crna Gora, Srbija i Albanija) i obuhvaća populaciju od oko 9 milijuna stanovnika (Milačić i sur., 2014). Gornji tok rijeke Save u Sloveniji ima površinu od 10 550 km<sup>2</sup>, dok duljina toka iznosi 219 km (Ogrinc i sur., 2008).

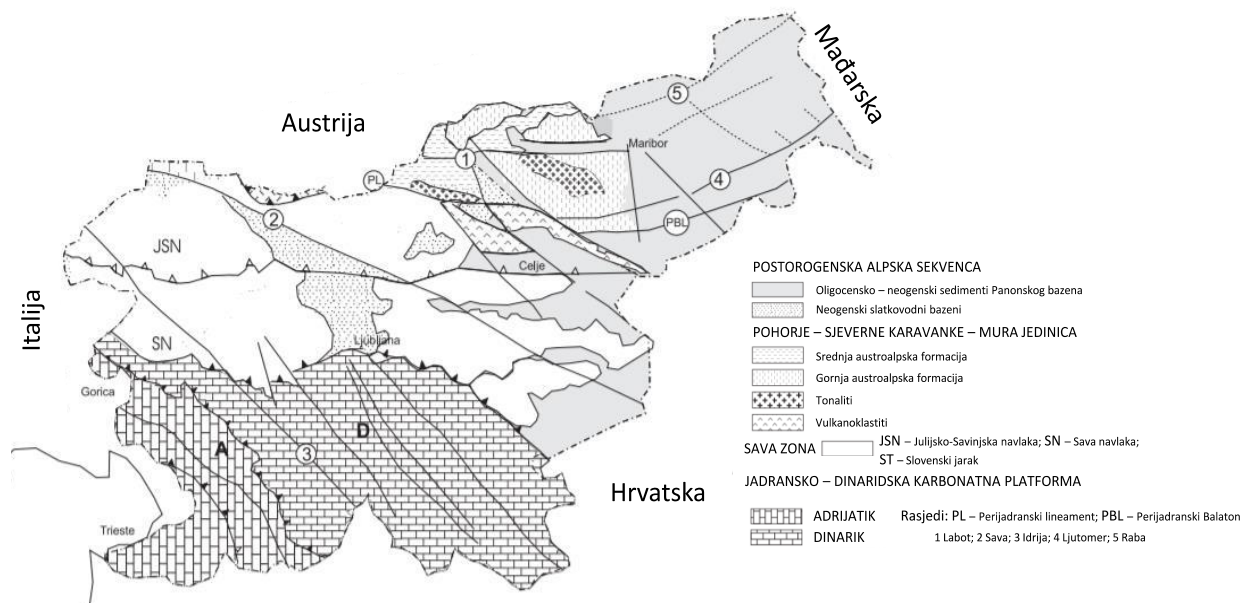
Sava izvire u Zelencima na oko 850 m.n.v. podno Julijskih Alpa kao Sava Dolinka te se kod mjesta Radovljica spaja sa Savom Bohinjkom. Bohinjka izvire kao krški izvor Savica na 790 m.n.v. U svom gornjem toku Savu prihranjuju brojni pritoci. Sa svoje lijeve strane, Sava prima Tržišku Bistricu, Kokru, Kamnišku Bistricu, Savinju i Krapinu, dok su glavni desni pritoci Sora, Ljubljana, Mirna i Krka.

Prema Riđanoviću (1983) Sava je u gornjem toku planinska rijeka, dok od Rugvice poprima sve karakteristike nizinske rijeke. U svom sjevernom dijelu karakterizira je snježno – kišni karakter koji se u nizvodnom dijelu Slovenije mijenja u kišno – snježni. Duž cijelog toka Sava prolazi kroz područja s tri tipa klime; alpskom, sub-mediteranskom i kontinentalnom (Tošić i sur., 2016). Tijekom razdoblja 1961 – 1990 godišnja količina oborina u cijelom Savskom bazenu se kretala od 800 do 1600 mm. U istom razdoblju prosječna količina oborina u gornjem toku bila je 1579 mm, a u alpskom području oko 3000 mm (Ogrinc i sur., 2008). Na prostoru Slovenije količina oborina smanjuje se od zapada prema istoku. Kao posljedica planinskog pojačanja oborina na području Alpa, u zavjetrinskoj strani javlja se oborinska sjena i manja količina oborina (Zanon i sur., 2010). Maksimum oborina u Julijskim Alpama posljedica je dva važna utjecaja, jednog koji dominira u proljeće i ljeto i drugog u hladnijem razdoblju godine. Tijekom kasnog proljeća i ljeta glavnina oborina posljedica je procesa konvekcije, dok u jesen i zimu većina oborina dolazi vlažnim zračnim masama s prostora Jadrana i Mediterana. Prosječna godišnja temperatura u Julijskim Alpama se kreće oko -1 °C na oko 2500 m.n.v., dok je u blizini ušća temperatura oko 13 °C.

Prosječni protok rijeke Save na hidrološkoj postaji Radovljica iznosi  $44,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , dok je u Hrastniku i Čatežu  $181,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , odnosno  $290 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (ARSO, 2004). Prema Bonacci i Ljubenkovi (2008) prosječni protok na postaji Sava Zagreb iznosi  $311 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , s minimalnim protokom od  $46,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  i maksimalnim od  $3126 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Na hidrološkom profilu Podsused koji se nalazi uzvodno od kanala Sava – Odra maksimalni izmjereni protok iznosio je  $3360 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  što je za  $234 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  više nego na postaji Sava Zagreb zbog rasterećenja navedenim kanalom. Prosječni protoci glavnih pritoka Save u njenom gornjem toku su: Tržiška Bistrica (Preska)  $5,04 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Kokra (Kokra I)  $4,51 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Sora (Suha)  $20,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Kamniška Bistrica (Kamnik)  $7,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Ljubljanica (Moste)  $57,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Savinja (Laško)  $41,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Krka (Podbočje)  $54,7$ , Sutla (Rakovec I)  $9,06 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  i Krapina  $10,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

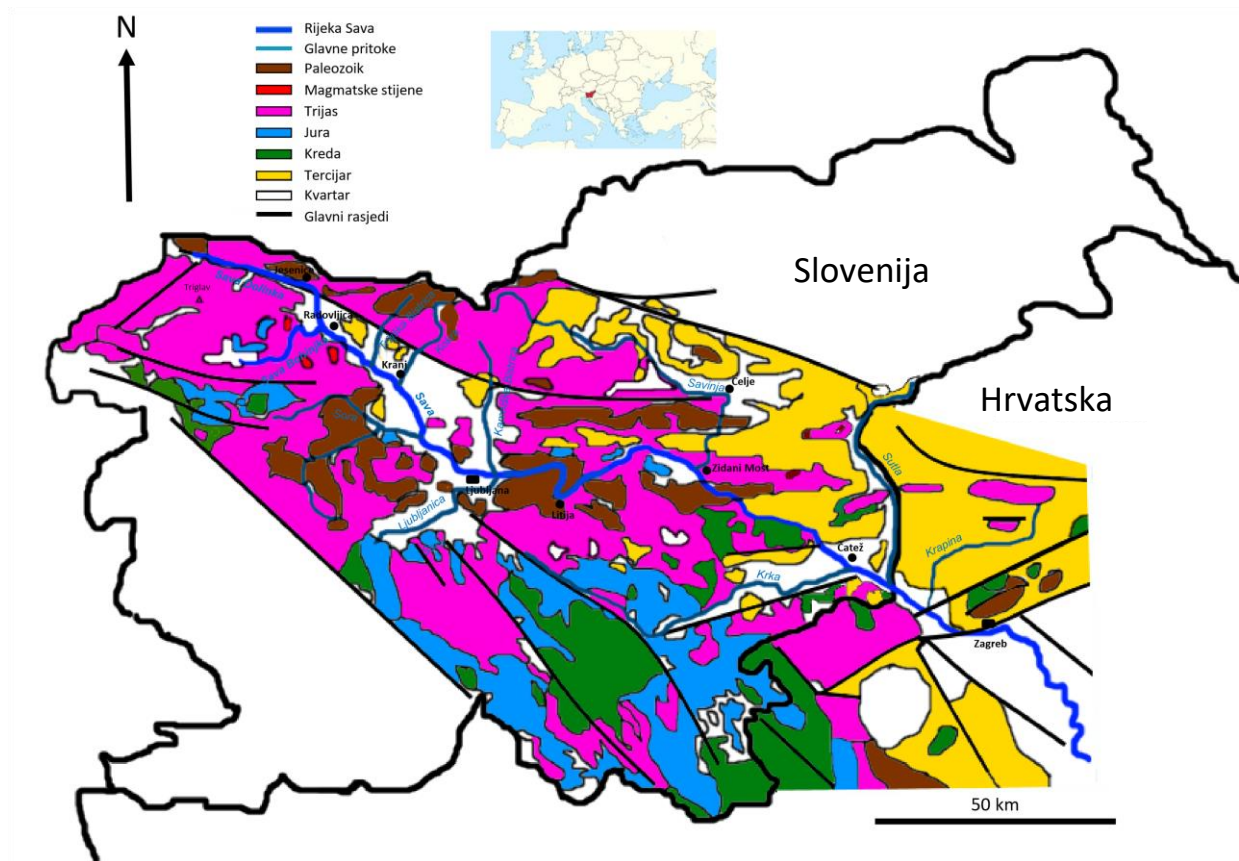
### **3.2. Geološke značajke istraživanog područja**

Geologija istraživanog područja u Sloveniji je izrazito složena. Iako je površinom mala, u Sloveniji su izražena obilježja Alpa, Dinarida i Panonskog bazena. Sjeverni dio je alpski koji uključuje najistočniji dio Perijadranskog lineamenta, lokalno nazvanog Smrekovečki rasjed. Perijadranski lineament čini važnu tektonsku granicu koja dijeli Južne od Istočnih Alpi. Proteže se od Italije, preko Austrije do Slovenije, te preko sjeverozapadnog dijela Hrvatske u Mađarsku i dužine je 700 km. U geotektonskom smislu Slovenija je smještena u području kolizije Euroazijske i Afričke ploče gdje su njihovi dijelovi došli u usporedni položaj (Mioč, 2003). Karakterizira ih nekoliko glavnih strukturno-paleogeografskih jedinica: (I) Pohorje-sjeverne Karavanke-Mura jedinica koja pripada jugoistočnom dijelu Alpa; (II) prijelazna zona Alpe-Dinaridi ili Sava zona koja obuhvaća: a) Julijsko-Savinjske Alpe te navlaku Južne Karavanke koja na sjeveru dolazi do Perijadranskog lineamenta, b) Savsku navlaku te (III) Jadransko-dinaridsku karbonatnu platformu tj. Vanjske Dinaride (Slika 4). Prema Placeru (2008) glavne strukturne jedinice Slovenije obuhvaćaju: (I) Adrijsko-Apulijsko predgorje, (II) Dinaride, (III) Južne Alpe, (IV) Istočne Alpe i (V) Panonski bazen.



Slika 4. Pojednostavljena tektonska karta Slovenije (preuzeto iz Mioč, 2003)

Kao što je navedeno Sava Dolinka izvire unutar trijaskih dolomita kod mjesta Zelenci. Na svome putu do Jesenica uglavnom drenira karbonatnu podlogu (Slika 5). Tek od Jesenica znatniji je utjecaj paleozojskih klastita s njene lijeve strane (Buser, 1986). Tok rijeke Save u vršnom dijelu je određen Savskim rasjedom koji je formiran tijekom gornjeg pliocena. Tijekom pleistocena ledenjaci su formirali ledene kape u centralnom dijelu Julijskih, Kamniško-Savinjskih Alpi i Karavanki, što je izazvalo njihovo otjecanje u fluvijalno-glacijalne doline (Bavec i Verbič, 2011). Isti autori ističu da je Sava kroz pleistocen drenirala cijelo alpsko područje te da je njen drenažni bazen razvijen vjerojatno prije početka klimatskih oscilacija, tijekom pliocena. Dokaz čine ostaci riječnih pjeskovitih šljunaka nizvodno od Ljubljane na nadmorskoj visini od oko 700 metara. Za razliku od današnjeg materijala koji rijeka nosi i koji je uglavnom karbonatni (75 %), tadašnji krupni materijal dominantno je silikatni kao posljedica brojnih sedimentacijskih ciklusa koji su isprali karbonatnu komponentu. Većinu fluvijalno-glacijalnih terasa koje su nastale otapanjem ledenjaka nalazimo južno od Radovljice unutar Ljubljanskog bazena i povezujemo ih s pojedinim glacijalnim razdobljima-Günz, Mindel, Riss i Würm (Vidic, 1991). Najstarija terasa smještena je najviše (Günz), dok je najmlađa terasa (Würm) smještena najniže u blizi toka rijeke Save. Šljunak nastalih terasa dominantno je karbonatnog sastava (86 %), uz oko 7 % kvarcnih zrna, 2 – 3.5 % valutica vulkanskih stijena, 3 % siliciklastičnih stijena, a samo mali dio valutica otpada na lapore i šejlove.



Slika 5. Pojednostavljena geološka karta istraživanog terena koja obuhvaća teritorij Slovenije i sjeverozapadne Hrvatske (izmijenjeno prema Buser, 1989).

Kod Mednog, Sava ulazi u pretežno siliciklastično područje unutar kojeg prevladavaju paleozojski kvarcni pješčenjaci, konglomerati i šejlovi. Kod mjesta Zalog, u Savu se ulijeva rijeka Ljubljanica koja prolazi kroz Ljubljansko barje, paleomočvaru ispunjenu debelim slojevima kvartarnih aluvijalnih šljunčanih, pješčanih i glinovitih sedimenata. Uslijed navedenih karakteristika Ljubljansko barje je na području Slovenije najveći kolektor podzemnih voda (Bahun i sur., 1969). Daljnjim tokom rijeka Sava ulazi u područje Zasavja gdje dominiraju trijaski karbonati u izmjeni s permskim klastitima. Kod Zidanog Mosta s lijeve strane u Savu se ulijeva važna pritoka rijeka Savinja, koja u svom gornjem toku prolazi kroz oligocenske tufove i andezite, dok u donjem dijelu drenira trijaski karbonate i miocenske pješčenjake. Daljnjim tokom prema granici s Hrvatskom, Sava se usijeca u prethodno istaložene aluvijalne terase. Kao rezultat tektonske aktivnosti u srednjem pleistocenu Sava je probila put između Medvednice i Samoborskog gorja, što je omogućilo pretaloživanje velike količine prethodno nakupljenog krupnozrnatog karbonatnog materijala nastalog topljenjem ledenjaka (Pavlović i sur., 2004).

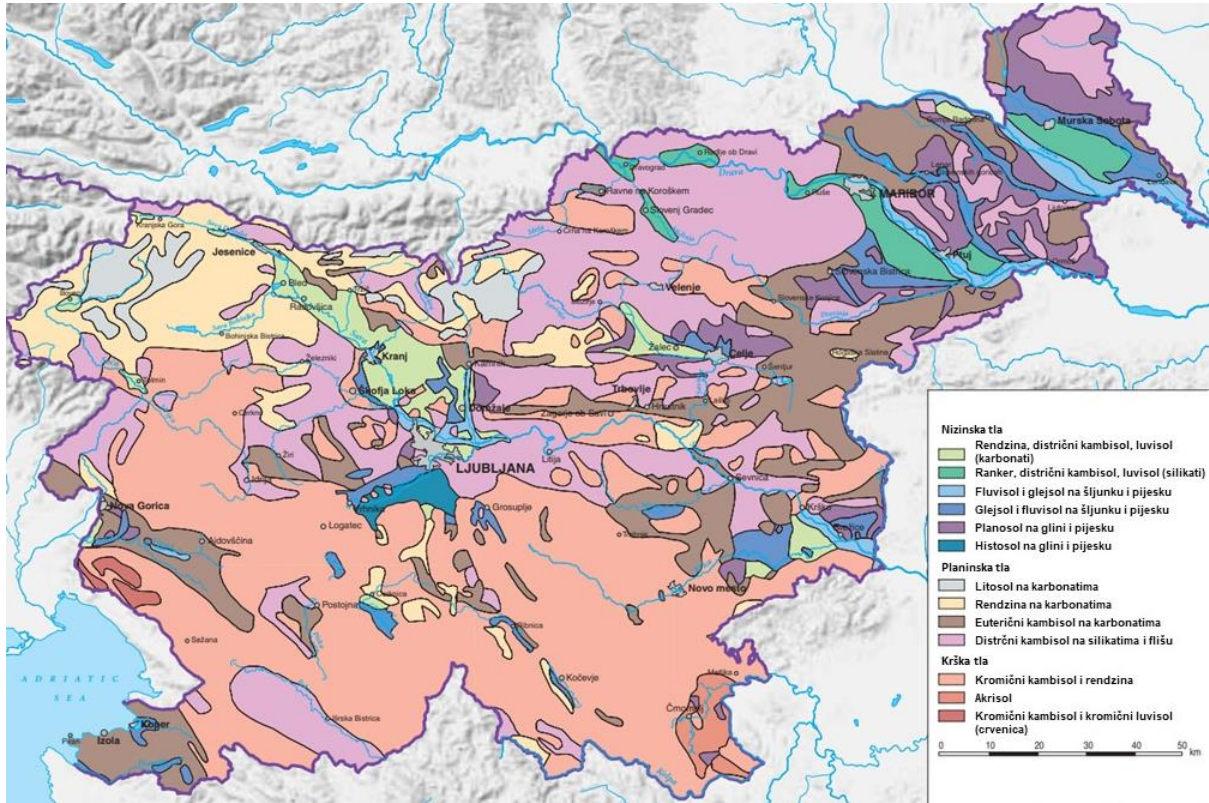
### 3.3. Pedološke značajke istraživanog područja

Na razvoj tala utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji: klima, reljef, tip stijena, vremenski uvjeti te djelovanje organizama. Zbog raznolikosti i izrazite promjene litologije duž toka rijeke Save, tipovi stijena čine najvažniji pedogenetski čimbenik. Reljef ima indirektan utjecaj na razvoj tala kroz nadmorsku visinu, nagib i izloženost terena. Nagib terena ima važan utjecaj na mogućnost zadržavanja vode, dok izloženost terena ima utjecaj na režim temperature i vode u tlu. Važnost vode kao pedogenetskog čimbenika ogleda se u činjenici da Slovenija ima glavnu podjelu tala na automorfna i hidromorfna. Vertikalno kretanje vode duž profila tala uzrokuje odnošenje najsitnijih čestica – minerala glina i organske tvari, što je najzaslužnije za stvaranje horizonata. Kretanje vode može biti i horizontalno te uzrokovati eroziju, denudaciju i klizanje. Zbog velike količine oborina i strmih planina erozivnim djelovanjem vode najviše je ugrožen sjeverni prostor Slovenije.

Uslijed geološke raznolikosti terena, pedologija Slovenije poprilično je heterogena (Slika 6). Na samom izvoru kod Zelenaca prevlada pseudoglej, dok na okolnim obroncima nalazimo rendzinu i distrični kambisol nastao na nekarbonatnoj i karbonatnoj podlozi. Pseudoglej je hidromorfni tip tla koji karakterizira izmjena suhog i vlažnog razdoblja što uvjetuje redukcijske i oksidacijske procese te tvorbu Fe-Mn konkreција. Treba istaknuti da je vezan za ravničarske terene i vrlo je podložan eroziji. Distrični kambisol je automorfni tip tla kojeg uglavnom na području Slovenije nalazimo na silikatnoj podlozi. Pri stvaranju distričnog kambisola dolazi do acidifikacije tla i pojačanog kemijskog trošenja što uzrokuje mobilnost kationa. Rendzina kao tip tla nastaje uglavno na terenima koji sadrže više od 10 %  $\text{CaCO}_3$  te je neutralne do alkalne reakcije. Rendzina nastala na dolomitu i vapnencu je glavni tip tla koji se nastavlja do Jesenica. Tek ponegdje prelazi u euterični kambisol, smeđe tlo nastalo na vapnencu, dolomitu te riječnom sedimentu koje karakterizira veći sadržaj gline te neutralna do kisela reakcija. Na svome putu od Jesenica Sava erodira fluvisol, nerazvijena aluvijalna tla, dok na području Ljubljanskog bazena usijeca luvisol, distrični i euterični kambisol koji su nastali na konglomeratnim zasipima. Fluvisol ili aluvijalno tlo je hidromorfni tip tla koji je često izložen djelovanju poplavnih i podzemnih voda te uglavno sadrži više od 5 % karbonata. Luvisol ili isprano tlo spada u skupinu automorfnih tala i karakteriziraju ga kiseli pH uvjeti koji uzrokuju povećanu mobilnost kationa. Prolaskom kroz područje Ljubljanskog bazena, istočno prema Litiji, prevladava fluvisol, euterični i distrični kambisol nastao na paleozojskim šejlovima, pješčenjacima i konglomeratima. Slične pedološke jedinice nailazimo u području Zasavja gdje je vidljiv razvoj rendzine na karbonatima. Kod Zidanog Mosta u Savu se ulijeva rijeka Savinja, koja prolazi kroz područja bogata rankerom (humusno-silikatno tlo) razvijenim



na vulkanskim stijenama, te distričnim i euteričnim kambisolom razvijenom na karbonatnim stijenama. Do Krškog uglavnom dominira distrični kambisol, a dalje od Krškog dominantni tip tla je fluvisol razvijen na savskim terasama.



Slika 6. Pojednostavljena pedološka karta Slovenije (preuzeto i modificirano iz [http://zgs.zrc-sazu.si/Portals/8/Slo\\_Geo\\_Over/10.pdf](http://zgs.zrc-sazu.si/Portals/8/Slo_Geo_Over/10.pdf))



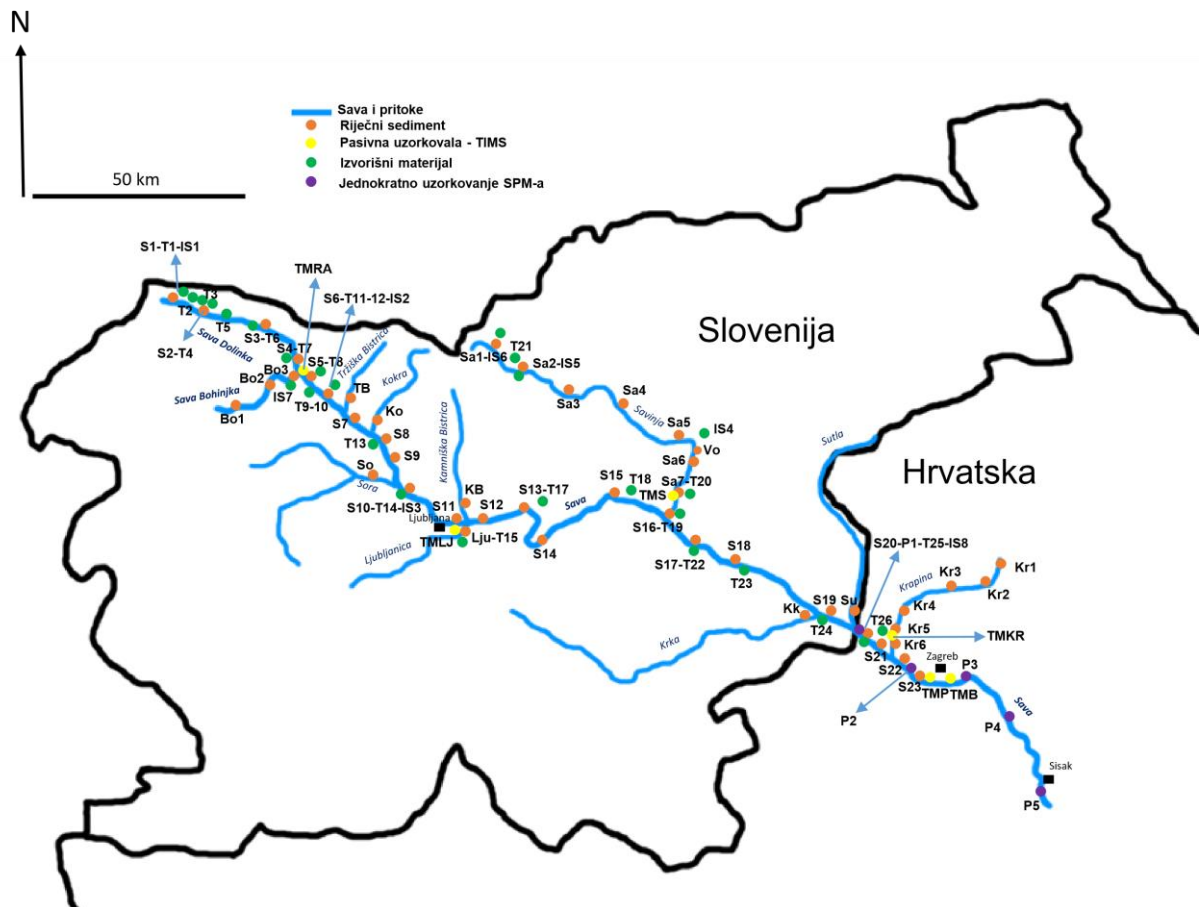
## **4. Materijali i metode**

---

## 4. MATERIJALI I METODE

### 4.1. Terenski rad

Terenski dio istraživanja uključivao je uzorkovanje riječnog sedimenta i suspendiranog partikulatnog materijala (SPM) te tala i izvorišnih stijena. U drugoj polovini 2014. i prvoj polovini 2015. godine napravljeno je preliminarno uzorkovanje SPM-a. U drugoj polovini 2016. te u 2017. godini obavljeno je glavno uzorkovanje SPM-a, sedimenata, tala i izvorišnih stijena. Prije izlaska na teren temeljito je proučena geološka i pedološka građa istraživanog područja. Za potrebe uzorkovanja tala na području Slovenije vodili smo se Atlasom okolja prema kojem su i uzimani određeni tipovi tala (ARSO, 2018). Prostorni raspored i lokacije uzorkovanja dane su na slici 7 i tablicama 1 – 6.



Slika 7. Prostorni raspored uzorkovanja na istraživanom području

## Uzorkovanje tala i izvorišnih stijena

Uzorkovanje izvorišnih stijena i tala napravljeno je na 34 lokacije duž toka rijeke Save od Zelenaca do Zaprešića (Tablica 1 i 2). Za uzorkovanje tala je korištena lopatica od nehrđajućeg čelika, dok je za uzorkovanje stijena korišten čekić. Tlo je uzorkovano na način da je prvih pet centimetara tla odstranjeno, dok je podpovršinski dio uzet i spremljen u polipropilenske vrećice do dolaska u laboratorij. Zbog izrazite geološke složenosti i nemogućnosti dolaska do kvalitetnih uzoraka stijena, uzorkovanje pojedinih geoloških jedinica provedeno je na samo osam lokacija.

Tablica 1. Tipovi i mjesta uzorkovanja izvorišnog materijala

<b>Izvorni materijal</b>	<b>Oznaka</b>	<b>Mjesto uzorkovanja</b>	<b>Koordinate</b>
Pješčenjak (paleozoik)	IS1	Zelenci (Slovenija)	N 46°29'36.2" E 13°44'27.5"
Konglomerat (kvartar)	IS2	Okroglo (Slovenija)	N 46°15'18.0" E 14°19'12.7"
Šejl (paleozoik)	IS3	Medno (Slovenija)	N 46°07'21.0" E 14°26'25.7"
Keratofir (trijas)	IS4	Celje (Slovenija)	N 46°13'24.9" E 15°16'14.6"
Andezit (oligocen)	IS5	Raduha (Slovenija)	N 46°21'29.3" E 14°45'27.9"
Metamorfizirani lapor (trijas)	IS6	Solčava (Slovenija)	N 46°25'13.9" E 14°41'33.4"
Lapor (kvartar)	IS7	Bodešće (Slovenija)	N 46°20'25.7" E 14°09'05.9"
Aluvijalna terasa (kvartar)	IS8	O.Samoborski (Hrvatska)	N 45°50'35.0" E 15°43'38.8"

Tablica 2. Tipovi i mjesta uzorkovanja tala (ARSO, 2018).

Tlo (Atlas okolja)	Oznaka	Mjesto uzorkovanja	Koordinate
Pseudoglej	T1	Zelenci (Slovenija)	N 46°29'33.3" E 13°44'31.8"
Distrični kambisol	T2	Kranjska Gora (Slovenija)	N 46°29'21.8" E 13°45'51.7"
Rendzina	T3	Gozd Martuljek (Slovenija)	N 46°28'45.9" E 13°52'13.5"
Euterični kambisol	T4	Dovje (Slovenija)	N 46°27'55.1" E 13°56'18.8"
Rendzina	T5	Mojstrana (Slovenija)	N 46°27'38.0" E 13°57'52.0"
Euterični kambisol	T6	Jesenice (Slovenija)	N 46°24'54.8" E 14°06'12.0"
Fluvisol	T7	Bled (Slovenija)	N 46°22'04.1" E 14°08'01.6"
Fluvisol	T8	Radovljica (Slovenija)	N 46°20'27.1" E 14°09'54.9"
Luvisol	T9	Lancovo (Slovenija)	N 46°19'56.3" E 14°10'03.8"
Fluvisol	T10	Posavec (Slovenija)	N 46°18'29.0" E 14°14'37.3"
Euterični kambisol	T11	Okroglo (Slovenija)	N 46°15'37.2" E 14°19'00.6"
Luvisol	T12	Okroglo (Slovenija)	N 46°15'18.0" E 14°19'12.7"
Euterični kambisol	T13	Kranj (Slovenija)	N 46°12'30.0" E 14°21'59.1"
Fluvisol	T14	Medno (Slovenija)	N 46°07'21.0" E 14°26'25.7"
Fluvisol	T15	Podgrad (Slovenija)	N 46°04'22.6" E 14°38'09.9"
Distrični kambisol	T16	Jevnica (Slovenija)	N 46°04'22.6" E 14°38'09.9"
Distrični kambisol	T17	Zgornji Hotič (Slovenija)	N 46°05'29.5" E 14°48'30.4"
Rendzina	T18	Hrastnik (Slovenija)	N 46°06'46.4" E 15°06'50.7"
Fluvisol	T19	Zidani Most (Slovenija)	N 46°05'00.1" E 15°10'21.2"
Euterični kambisol	T20	Veliko Širje (Slovenija)	N 46°05'27.9" E 15°11'32.3"
Ranker	T21	Luče (Slovenija)	N 46°21'18.7" E 14°44'52.5"
Distrični kambisol	T22	Vrhovo (Slovenija)	N 46°02'39.0" E 15°12'28.0"
Distrični kambisol	T23	Arto (Slovenija)	N 45°59'28.0" E 15°21'44.7"
Fluvisol	T24	Čatež ob Savi (Slovenija)	N 45°53'35.4" E 15°36'34.6"
Fluvisol	T25	O.Samoborski (Hrvatska)	N 45°50'31.1" E 15°43'23.9"
Fluvisol	T26	Zaprešić (Hrvatska)	N 45°49'51.2" E 15°48'52.3"

### Uzorkovanje riječnih sedimenata

Sedimenti su uzorkovani na 23 lokacije duž toka rijeke Save od Zelenaca do Zagreba (Tablica 3). Uzorkovanje pritoka obuhvatilo je 3 lokacije duž Save Bohinjke, 7 lokacija duž rijeke Savinje i 6 lokacija duž rijeke Krapine te po jedan uzorak iz ostalih pritoka izuzev rijeke Mirne (Tablica 4). Prideneni sedimenti uzorkovani uz obalu, uzeti su lopaticom od nehrđajućeg čelika te su pospremljeni u polipropilenske vrećice do dolaska u laboratorij. Daljnjim postupkom prosijani su u frakciju < 63 µm koja je bila predmet ovoga istraživanja.

Tablica 3. Lokacije uzorkovanja sedimenta duž glavnog toka rijeke Save

<b>Rijeka</b>	<b>Oznaka</b>	<b>Mjesto uzorkovanja</b>	<b>Koordinate</b>
Sava Dolinka	S1	Zelenci (Slovenija)	N 46°29'33.2" E 13°44'16.0"
Sava Dolinka	S2	Gozd Martuljek (Slovenija)	N 46°28'46.5" E 13°52'08.6"
Sava Dolinka	S3	Jesenice (Slovenija)	N 46°24'57.9" E 14°06'18.8"
Sava Dolinka	S4	Blejski Most (Slovenija)	N 46°22'04.2" E 14°08'05.1"
Sava	S5	Radovljica (Slovenija)	N 46°20'26.4" E 14°09'54.4"
Sava	S6	Gobovce (Slovenija)	N 46°17'35.2" E 14°15'38.6"
Sava	S7	Okroglo (Slovenija)	N 46°15'17.8" E 14°19'11.1"
Sava	S8	Kranj (Slovenija)	N 46°13'43.5" E 14°21'38.8"
Sava	S9	Zbilje (Slovenija)	N 46°09'54.6" E 14°25'35.4"
Sava	S10	Medno (Slovenija)	N 46°07'21.0" E 14°26'25.7"
Sava	S11	Videm (Slovenija)	N 46°04'28.8" E 14°37'47.2"
Sava	S12	Dolsko (Slovenija)	N 46°05'16.0" E 14°40'45.9"
Sava	S13	Kresnice (Slovenija)	N 46°06'20.5" E 14°47'13.8"
Sava	S14	Litija (Slovenija)	N 46°03'32.1" E 14°49'56.0"
Sava	S15	Hrastnik (Slovenija)	N 46°07'19.3" E 15°05'29.2"
Sava	S16	Radeče (Slovenija)	N 46°04'16.4" E 15°10'52.9"
Sava	S17	Vrhovo (Slovenija)	N 46°02'38.5" E 15°12'35.9"
Sava	S18	Sevnica (Slovenija)	N 46°00'51.7" E 15°17'28.9"
Sava	S19	Čatež ob Savi (Slovenija)	N 45°53'35.9" E 15°36'35.0"
Sava	S20	O.Samoborski (Hrvatska)	N 45°50'31.7" E 15°43'24.0"
Sava	S21	Medsave (Hrvatska)	N 45°50'01.2" E 15°46'31.8"
Sava	S22	Podsused (Hrvatska)	N 45°48'49.0" E 15°49'52.5"
Sava	S23	Prisavlje (Hrvatska)	N 45°47'08.1" E 15°57'21.9"

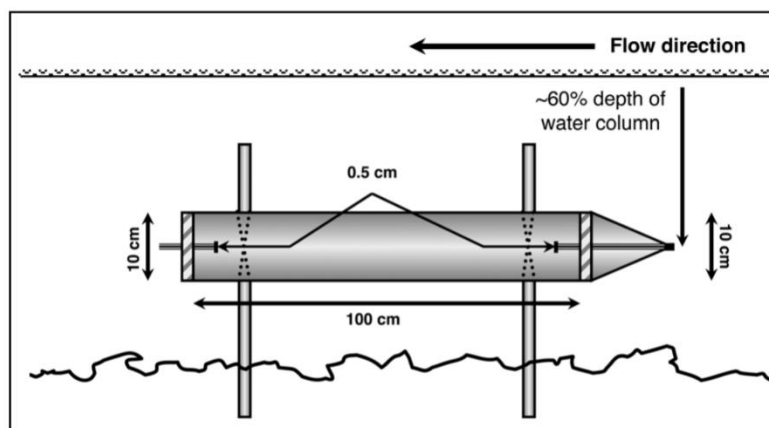
Tablica 4. Lokacije uzorkovanja sedimenta duž pritoka rijeke Save

Rijeka	Oznaka	Mjesto uzorkovanja	Koordinate
Sava Bohinjka	Bo1	Bohinjska Bistrica (Slovenija)	N 46°16'07.2" E 13°53'55.7"
Sava Bohinjka	Bo2	Bohinjska Bela (Slovenija)	N 46°20'45.3" E 14°03'56.0"
Sava Bohinjka	Bo3	Bodešće (Slovenija)	N 46°20'31.4" E 14°08'30.7"
Tržiška Bistrica	TB	Naklo (Slovenija)	N 46°17'25.1" E 14°17'04.3"
Kokra	Ko	Kranj (Slovenija)	N 46°15'08.7" E 14°22'07.9"
Sora	So	Gosteče (Slovenija)	N 46°09'27.3" E 14°20'42.3"
Kamniška Bistrica	KB	Beričevo (Slovenija)	N 46°05'17.7" E 14°37'34.2"
Ljubljana	Lju	Podgrad (Slovenija)	N 46°04'23.2" E 14°38'09.7"
Savinja	Sa1	Solčava (Slovenija)	N 46°25'13.3" E 14°41'28.8"
Savinja	Sa2	Raduha (Slovenija)	N 46°21'29.5" E 14°45'28.3"
Savinja	Sa3	Grušovje (Slovenija)	N 46°18'48.6" E 14°52'55.7"
Savinja	Sa4	Mozirje (Slovenija)	N 46°19'53.5" E 14°59'38.6"
Savinja	Sa5	Petrovče (Slovenija)	N 46°14'09.2" E 15°11'17.8"
Vogljajna	Vo	Celje (Slovenija)	N 46°13'17.3" E 15°16'06.5"
Savinja	Sa6	Laško (Slovenija)	N 46°10'00.8" E 15°14'01.4"
Savinja	Sa7	Veliko Širje (Slovenija)	N 46°05'28.7" E 15°11'31.4"
Krka	Kk	Velike Malenice (Slovenija)	N 45°53'33.3" E 15°35'05.7"
Sutla	Su	Ključ Brdovečki (Hrvatska)	N 45°52'48.6" E 15°41'06.4"
Krapina	Kr1	Budinščina (Hrvatska)	N 46°07'55.1" E 16°12'58.0"
Krapina	Kr2	Lipovec (Hrvatska)	N 46°02'41.2" E 16°08'20.7"
Krapina	Kr3	Poznanovec (Hrvatska)	N 46°02'32.7" E 16°01'32.6"
Krapina	Kr4	Donja Bistra (Hrvatska)	N 45°54'41.8" E 15°48'53.0"
Krapina	Kr5	Zaprešić1 (Hrvatska)	N 45°50'23.4" E 15°49'36.3"
Krapina	Kr6	Zaprešić2 (Hrvatska)	N 45°49'57.0" E 15°49'17.9"

#### Uzorkovanje suspendiranog partikulatnog materijala (SPM)

Suspendirani partikulatni materijal prikupljan je pomoću pasivnog uzorkovala (TIMS, eng. *time integrated mass flux sampler*) izrađenog na Institutu Ruđer Bošković prema nacrtu Phillips i sur., (2000) (Slika 8).





Slika 8. Izgled i dizajn TIMS-a (preuzeto iz Smith i Owens, 2014)

Uzorkovala su napravljena od raznih vrsta plastike prema njihovoj dostupnosti; najčešće je to bio polivinklorid (PVC), pleksiglas, polietilen i polipropilen. Duljina cijevi obično je iznosila 1 metar, dok joj je poprečni presjek širine 10 cm i površine 7543 mm<sup>2</sup> (Phillips i sur., 2000). U ovom istraživanju na vršnom dijelu uzorkovala napravljen je čep stožastog oblika načinjen od poliamida, dok je na stražnoj strani čep ravne površine (Slika 9).



Slika 9. Pasivno uzorkovalo korišteno na lokaciji Prisavlje (TMPB)

Na oba čepa nalaze se kružni otvori kroz koje struji voda. Prilikom preliminarnog uzorkovanja korišteno je uzorkovalo s otvorima  $\text{Ø}=4$  mm, dok su za ostala uzorkovanja otvori bili  $\text{Ø}=6$  mm.

Tijekom preliminarnog uzorkovanja, uzorkovalo je postavljeno viseći uz bok broda koji se nalazi na desnoj obali Save nizvodno od mosta Mladosti u Zagrebu (TMB) (Slika 10). U svrhu spriječavanja njegova oštećenja dodatno je otežano metalnim lancima koji su bili obavijeni oko njega. Uzorkovalo je bilo postavljeno kroz približno mjesec dana u ljeto i jesen 2014. te zimu i proljeće 2015. godine.



Slika 10. Lokacija postavljanja TIMS-a za prikupljanje SPM-a tijekom preliminarnog uzorkovanja (Zagreb, Borovje)

U drugoj fazi uzorkovanja tijekom druge polovine 2016. i pojedinim sezonama 2017. godine uzorkovalo je bilo postavljeno na lijevoj obali Save na Prisavlju (TMP) te Radovljici u Sloveniji (TMRA). Položaj uzorkovala na Prisavlju je odabran zbog njegove zaštićenosti te bolje mogućnosti učvršćenja (Slika 11). U svrhu praćenja promjene različitih značajki SPM-a unutar vodenog stupca tijekom 2017. godine na Prisavlju dodatno je postavljeno pridno uzorkovalo (TMPB). Uz Savu uzorkovala su postavljena i u rijeke Ljubljanicu (TMLJ), Savinju (TMS) i Krapinu (TMKR) (Tablica 5). Navedene rijeke izabrane su zbog različitih hidroloških uvjeta (Ljubljanica i Krapina su sporijeg toka u odnosu na Savinju koja je planinska rijeka i znatno bržeg toka) te brojnih antropogenih izvora koje nalazimo u njihovu slivu (Ljubljanica – utjecaj grada Ljubljane, Savinja – utjecaj industrijskih aktivnosti na području Celja, Krapina – kanalizacijski ispusti i ostaci industrijskih aktivnosti na području južno od Zaboka). U periodu prikupljanja SPM-a pomoću TIMS-a na lokaciji Prisavlje, svakih tjedan dana uziman je i jednokratni uzorak SPM-a koji je služio za procjenu učinkovitosti uzorkovala i reprezentativnosti uzoraka. Uzorak je uzet u plastične boce od 6 litara te naknadno profiltriran u laboratoriju. Interval uzimanja jednokratnih uzoraka za ostala mjesta uzorkovanja SPM bio je jedan do dva puta u mjesec dana (Tablica 5). Uz navedene jednokratne uzorke, tijekom 2017. i prve polovine 2018. godine, na 5 lokacija duž toka rijeke Save od Otoka Samoborskog do Crnca, dodatno su uzimani uzorci SPM-a koje smo koristili pri procjeni hidrodinamskog ponašanja čestica u rijeci (Tablica 6).



Slika 11. Lokacija postavljanja TIMS-a za prikupljanje SPM-a tijekom glavnog uzorkovanja (Zagreb, Prisavlje)

Tablica 5. Lokacije i razdoblja postavljanja pasivnih uzorkovala

Rijeka	Oznaka	Mjesto uzorkovanja	Koordinate	Razdoblje uzorkovanja TIMS-a	Broj jednokratnih uzoraka SPM-a
Sava	TMRA1	Radovljica (Slovenija)	N 46°20'39.2" E 14°09'25.6"	7.10. – 28.10.2016.	4
	TMRA2			28.10. – 24.11.2016.	4
Sava	TMB1	Borovje Zagreb (Hrvatska)	N 45°47'03.0" E 16°00'12.3"	22.07. – 03.09.2014.	-
	TMB2			21.10. – 05.11.2014.	-
	TMB3			22.01. – 16.02.2015.	-
	TMB4			23.04. – 20.05.2015.	-
Sava	TMB1	Prisavlje Zagreb (Hrvatska)	N 45°47'08.1" E 15°57'21.9"	28.09. – 28.10.2016.	4
	TMB2			28.10. – 18.11.2016.	4
	TMB3			17.01. – 16.02.2017.	4
	TMB4			04.04. – 31.04.2017.	5
	TMP5			04.07. – 02.08.2017.	5
	TMP6			21.10. – 25.11.2017.	4
Sava	TMPB1	Prisavlje Zagreb (Hrvatska)	N 45°47'08.1" E 15°57'21.9"	14.04. – 31.04.2017.	-
	TMPB2			04.07. – 28.08.2017.	-
	TMPB3			28.08. – 03.10.2017.	3
Ljubljanica	TMLJ1	Podgrad (Slovenija)	N 46°04'23.2" E 14°38'09.7"	20.01. – 20.02.2017.	1
	TMLJ2			03.04. – 06.05.2017.	2
	TMLJ3			06.07. – 02.08.2017.	1
	TMLJ4			20.10. – 24.11.2017.	1
Savinja	TMS1	Veliko Širje (Slovenija)	N 46°05'28.7" E 15°11'31.4"	20.01. – 20.02.2017.	1
	TMS2			03.04. – 06.05.2017.	2
	TMS3			06.07. – 02.08.2017.	1
	TMS4			20.10. – 24.11.2017.	-
Krapina	TMKR1	Zaprešić (Hrvatska)	N 45°50'23.4" E 15°49'36.3"	08.04. – 17.05.2017.	
	TMKR2			04.07. – 02.08.2017.	1
	TMKR3			20.10. – 21.11.2017.	1

Tablica 6. Lokacije i vrijeme uzimanja jednokratnih uzoraka SPM-a u Hrvatskoj

Rijeka	Oznaka	Mjesto uzorkovanja	Koordinate	Datum uzorkovanja
Sava	P1	Otok Samoborski (Hrvatska)	N 45°50'35.1" E 15°43'38.7"	23.05.2017. 29.11.2017. 27.03.2018.
Sava	P2	Jankomir (Hrvatska)	N 45°47'37.2" E 15°51'09.6"	23.05.2017. 29.11.2017. 18.12.2017. 27.03.2018.
Sava	P3	Petruševac (Hrvatska)	N 45°46'13.9" E 16°04'14.9"	29.11.2017. 18.12.2017. 27.03.2018.
Sava	P4	Oborovo (Hrvatska)	N 45°41'11.8" E 16°14'49.0"	23.05.2017. 29.11.2017. 18.12.2017. 27.03.2018.
Sava	P5	Crnac (Hrvatska)	N 45°26'47.1" E 16°25'06.8"	23.05.2017. 29.11.2017. 18.12.2017. 27.03.2018.

Uzorkovalo u Radovljici postavljeno je na metalne šipke te je dodatno učvršćeno za obalu. Uzorkovala koja su postavljena u Ljubljani, Savinji i Krapini dodatno su zaštićena metalnim kavezom, te su metalnim šipkama odignuta od dna. U pojedinim dijelovima navedenih rijeka tijekom niskih vodostaja dolazi do stvaranja jezera i smanjenja protočnosti. Stoga su za postavljanje uzorkovala odabrana ona mjesta s nižom razinom vode i većom protočnošću. U takvim prilikama uzorkovala su postavljena 40 cm od riječnog dna te su za obalu učvršćena metalnim sajlama. (Slika 12).



Slika 12. TIMS na lokaciji Podgrad, rijeka Ljubljani

## 4.2. Laboratorijski rad

### 4.2.1. Priprema uzoraka

#### Površinske vode

Uzorci riječne vode uzorkovani su u plastične kanistere te su nakon dolaska u laboratorij filtrirani kroz 0,45 µm acetatne filtre pomoću šprice. Filtrirana voda je pohranjena u scintilacijske bočice i zakiseljena s 0,1 % dušičnom kiselinom s.p. čistoće, te je spremljena u hladnjak na 4 °C do analize.

#### SPM, sedimenti i tla

U svrhu dobivanja jednokratnih uzoraka SPM-a uzorci riječne vode filtrirani su kroz celulozno-nitratne filtre (0.45 µm, Sartorius) koji su prethodno bili sušeni (24 h na 60 °C) i vagani. Nakon filtriranja ponovljen je postupak sušenja i vaganja. Iz razlike dva vaganja određena je količina suspendirane tvari. Nakon toga uzorci su bili spremni za razgradnju.

Sadržaj SPM iz uzorkovala u laboratoriju je prebačen u plastične kanistere te ostavljen 10 – 20 dana dok se sav materijal ne istaloži i voda ostane bistra. Nakon toga voda je dekantirana, a SPM je prebačen u plastične posudice i zaleđen. Dio SPM-a je ostavljen kao svježiji uzorak za potrebe granulometrijske analize. Nakon što je zaleđen, SPM je hladno sušen 48 sati u liofilizatoru FreeZone 2.5 (Labconco, SAD). Nakon sušenja uzorci su usitnjeni u ahatnom kugličnom mlincu (Pulverisette 7; Fritsch, Njemačka) za potrebe geokemijskih i mineraloških analiza.

Uzorci sedimenata prosijani su postupkom mokrog sisanja da bi se izdvojila frakcija manja od 63 µm. Sedimenti su prosijani pomoću vlastite riječne vode, zaleđeni i osušeni metodom liofilizacije.

Uzorci tala sušeni su na zraku i prosijani kroz sito od 2 mm te su do daljnjih analiza ostavljeni na sobnoj temperaturi. Granulometrijske analize tala također su provedene na svježim uzorcima.

Dio uzoraka SPM, sedimenata i tala tretiran je vodikovim peroksidom – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (v/v 35 %, Kemika) radi eliminacije organske tvari. Vodikov peroksid dodavan je uzorcima do prestanka reakcije, što je trajalo 10 do 20 dana.

U svrhu analize minerala glina iz uzorka je centrifugiranjem (Thermo Scientific-Megafuge 16, Njemačka) izdvojena frakcija manja od 2 µm. Nakon izdvajanja, suspenzija je pomoću kapaljke dodana na predmetno stakalce veličine 2,5 x 2,5 mm te ostavljena da se osuši na zraku. Nakon toga, orijentirani preparati snimani su na rendgenskom difraktometru Philips

X'Pert PRO PW 3040/60, pri Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a, u rasponu od  $2 - 65^\circ 2\Theta$ . Potom, uzorci su ostavljeni preko noći u etilen – glikolu (EG) unutar eksikatora te ujutro ponovno snimani u rasponu od  $2 - 37^\circ 2\Theta$ . Nakon tretiranja s EG-om uzorci su pola sata žareni na  $400^\circ\text{C}$ , ostavljeni da se ohlade te ponovno snimani u rasponu od  $2 - 20^\circ 2\Theta$ . U četvrtom koraku uzorci su žareni na  $550^\circ\text{C}$  te ponovno snimani u rasponu od  $2 - 20^\circ 2\Theta$ . Postupak tretiranja uzoraka prije snimanja na difraktometru Aeris u Portugalu nije sadržavao žarenje na  $400^\circ\text{C}$ , te su uzorci odmah nakon tretiranja s etilen – glikolom bili žareni 2 h na  $550^\circ\text{C}$ . Prethodno pripremljeni orijentirani preparati bili su snimani u užem rasponu kutova; uzorci sušeni na zraku u rasponu od  $2 - 30^\circ 2\Theta$ , dok su uzorci tretirani s EG-om, te oni žareni na  $550^\circ\text{C}$ , snimani u rasponu  $2 - 15^\circ 2\Theta$ .

Prije multielemente analize svi kruti uzorci su podvrgnuti razgradnji u zatvorenom mikrovalnom sustavu s rotorom 16 HVT 50 (Multiwave ECO – Anton Paar, Austrija). Uzorci su podvrgnuti totalnoj razgradnji koja se sastoji od dva koraka. U prvom koraku se uzorci razgrađuju smjesom mineralnih kiselina: 5 mL dušične kiseline –  $\text{HNO}_3$  (65 % *pro analysi*, Kemika) + 1 mL klorovodične kiseline –  $\text{HCl}$  ( $\geq 37$  % *trace analysis*, Fluka) + 1 mL fluorovodične kiseline –  $\text{HF}$  ( $\geq 48$  % *Puriss. p.a.*, Fluka). U drugom koraku se dodaje 6 mL borne kiseline –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (40 g/dm<sup>3</sup>, Fluka) da bi se otopili metalni fluoridi. Za razgradnju jednokratnog uzorka SPM-a korištena je slijedeća smjesa kiselina: 4 mL  $\text{HNO}_3$  + 1 mL  $\text{HCl}$  + 0,2 mL  $\text{HF}$ , te  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 1,25 mL.

#### 4.2.2. Referentni materijali i standardne otopine

Koncentracije elemenata u uzorcima sedimenata izmjerene su na temelju serija standardnih otopina koje su pripremljene razrjeđivanjem standardnih multielementnih otopina nekoliko proizvođača: Analytika (Češka), Aldrich (SAD) i Fluka (Švicarska). Za određivanje tragova elemenata korištena je smjesa elemenata Li, Be, Rb, Mo, Cd, Sn, Cs, Tl, Pb, Bi, U, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb, Ba i As u koncentracijama 1 i 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Za elemente prisutne u višim koncentracijama u krutim uzorcima (Al, Fe, Ti, Mn) korištena je još standardna otopina u koncentraciji od 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Za određivanje glavnih elemenata (Na, Mg, K, Ca) korištena je njihova smjesa u koncentracijama 1000 i 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; za određivanje P i S njihova smjesa u koncentracijama 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  i 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; za određivanje elemenata rijetkih zemalja (ERZ) smjesa La, Ce, Nd, Sm, Sc, Y, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu u koncentracijama 1 i 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  za La, Ce, Nd i Sm te 0,2 i 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  za ostale ERZ; za određivanje ostalih elemenata (Ga, Ge, Nb, W, Th) njihova smjesa u koncentracijama 1 i 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Sve

otopine su stabilizirane pomoću 2 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (65 % *suprapur*, Fluka). Kao interni standard pri određivanju elemenata tehnikom ICP-MS korišten je In (Fluka, Švicarska) koji je dodan u sve standarde i uzorke u koncentraciji od 1 µg L<sup>-1</sup>.

U svrhu kontrole kvalitete mjerenja korišteni su certificirani referentni materijali za riječnu vodu, riječni sediment i tlo:

- 1) SLRS River water reference material for trace metals, NRC, Kanada
- 2) NCS DC 73309 Stream Sediment, China National Analysis Center for Iron and Steel, Kina
- 3) NCS DC 73302 Soil, China National Analysis Center for Iron and Steel, Kina

### **4.2.3. Instrumentalne metode**

#### **4.2.3.1. Sedimentološke analize**

Granulometrijska analiza napravljena je na originalnim uzorcima SPM-a, sedimenta i tala te na uzorcima kojima je uklonjena organska tvar. Analize su napravljene pomoću laserskog granulometra LS 13320 s rasponom mjerenja od 40 nm do 2 mm (Beckman Coulter, Inc.). Prije same analize uzorci su dispergirani u 20 ml deionizirane vode, 3 min tretirani ultrazvukom i konstantno miješani pomoću magnetskog mješača da bi se spriječilo njihovo taloženje. Pri radu laserskog granulometra uzorak ulazi u ćeliju gdje biva osvijetljen laserskom zrakom. Raspršenje laserske zrake bilježe silicijski foto-detektori kojih je ukupno 126, a smješteni su pod kutom do 35 stupnjeva u odnosu na optičku os. Intenzitet svjetla na svakom detektoru obrnuto je proporcionalan kutu raspršenja pri čemu se navedeni intenziteti pomoću složenih matematičkih algoritama pretvaraju u veličinske kategorije tj. relativne volumene (%) u određenoj veličinskoj klasi. Raspodjela veličina čestica određena je pomoću programa koji koristi Mie-ovu teoriju raspršenja svjetla (optički parametri: indeks refrakcije = 1.53; indeks apsorpcije = 0). Krivulja raspodjele veličina čestica dobivena je mjerenjem najmanje dva poduzorka te je prikazana grafički. Pojedini parametri kao prosječna veličina čestica (Mz) i srednja veličina čestica (Md) prikazani su tablično. Sedimenti i uzorci SPM-a kategorizirani su prema Shepardovoj klasifikaciji (1954).

#### **4.2.3.2. Mineraloške analize**

##### Fazna analiza uzoraka

Mineraloške analize provedene su na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a Sveučilišta u Zagrebu, te u Laboratoriju za sedimentologiju Sveučilišta u Coimbri, Portugal.

Za snimanje su korišteni rendgenski difraktometri tipa: 1) Philips X'Pert PRO PW 3040/60 s bakrenom cijevi i grafitnim monokromatorom pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima; 40 kV, 40 mA, kontinuirano snimanje u rasponu od  $4 - 65^\circ 2\theta$  brzinom od  $0,02^\circ 2\theta/s$ , pukotina za regulaciju divergencije snopa od  $1/2^\circ$  i prijamna pukotina od 0,2 mm, 2) Malvern Panalytical Aeris s bakrenom cijevi i goniometrom tipa DOPS2 pri sljedećim eksperimentalnim uvjetima; 40 KV, 15 mA, kontinuirano snimanje u rasponu od  $3 - 60^\circ 2\theta$ .

Snimljeno je ukupno 13 uzoraka SPM-a iz TIMS-a, 22 uzorka sedimenta te 7 uzoraka tala i 1 uzorak izvorišnog materijala. Za rješavanje snimljenih difraktograma korišteni su računalni programi X'Pert HighScore Plus v. 2.1. (PANalytical, 2004), te Profex (Döbelin i Kleeberg 2015). Tijekom mineraloške analize prvotno je snimljen cjelokupni uzorak, a naknadno je slijedio postupak utvrđivanja minerala glina.

### Mineralogija cjelokupnog uzorka

Mineralni sastav cjelokupnog uzorka kvantificiran je na temelju površine difrakcijskih maksimuma određenih minerala (Biscaye, 1965; Schultz, 1964), te stoga ovakav tip semikvantitativne analize treba uzeti s oprezom. Mineral kvarc određen je na temelju difrakcijskog maksimuma s mrežne ravnine (101) međumrežnog razmaka  $4,26 \text{ \AA}$ . Iako navedeni difrakcijski maksimum nije najjači, odabran je zbog mogućnosti preklapanja najjačeg maksimuma kvarca s muskovit/illitom na međumrežnom razmaku širine  $3,33 \text{ \AA}$ . Uslijed slabijeg intenziteta 4 do 5 puta, odabrani difrakcijski maksimum kvarca množili smo empirijskim faktorom 4. Minerali iz grupe feldspata kvantificirani su na temelju njihovog najjačeg difrakcijskog maksimuma koji se nalazi na međumrežnom razmaku  $3,18 \text{ \AA}$  koji je pomnožen empirijskim faktorom 1. Zbog nesigurnosti pri određivanju minerala iz skupine filosilikata u cjelokupnom uzorku, njihov udio je prikazan kao zbroj svih minerala koji se javljaju na difrakcijskim maksimumima na međumrežnim razmacima  $14, 10$  i  $7 \text{ \AA}$  koji su pomnoženi faktorom 1. Minerali iz razreda karbonata kalcit i dolomit također su kvantificirani na temelju najjačih difrakcijskih maksimuma na međumrežnim razmacima  $3,03$  i  $2,89 \text{ \AA}$  koji su pomnoženi faktorom 1.

### Određivanje minerala glina

Prilikom tretmana na mineralima glina uočene su strukturne promjene prema kojima ih možemo razlikovati. Filosilikati 1:1 sastavljeni su od tetraedarskog i oktedarskog sloja, a međumrežni razmak im je  $d(001) = 7,16 \text{ \AA}$ . Tome tipu pripada mineral kaolinit, a prepoznajemo ga prilikom žarenja na  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  pri čemu se struktura urušava. U filosilikate tipa



2:1 pripadaju pravi tinjci (muskovit), tinjci s manjkom međuslojnih kationa (illit), vermikuliti, smektiti i kloriti. Muskovit/Illit prepoznavamo po međumrežnim razmacima  $d(001) = 10 \text{ \AA}$  i  $d(002) = 5 \text{ \AA}$  koji ostaju nepromijenjeni nakon tretmana s etilen – glikolom i žarenja. Vermikuliti imaju karakterističan maksimum na  $d(001) = 14 \text{ \AA}$ , a žarenjem dolazi do smanjenja međumrežnog razmaka na 11 – 12  $\text{\AA}$ . Smektiti imaju isti međumrežni razmak kao i vermikuliti no razlikuje ih veća sposobnost „bubrenja“ i zadržavanja polarnih molekula u međuslojnom prostoru. Kloriti su slični vermikulitima no za razliku od njih imaju dodatan brucitni sloj. Klorite karakterizira međumrežni razmak 14  $\text{\AA}$  koji se nakon tretmana s etilen – glikolom i žarenja ne mijenja.

Kao i kod cjelokupnog uzorka, površine difrakcijskih maksimuma minerala glina pomnožene su s empirijskim faktorima kako bi se što više približili stvarnom udjelu pojedinih minerala. Udio minerala iz grupe smektita određen je na međumrežnom razmaku 17  $\text{\AA}$  te je površina njihova difrakcijskog maksimuma pomnožena s 0,33. Minerali iz skupine illit/muskovita određeni su na temelju međumrežnog razmaka 10  $\text{\AA}$  koji je pomnožen empirijskim faktorom 1. Relativni udio minerala iz grupe kaolinita i klorita određen je omjerom njihovih međumrežnih razmaka 3.57/3.54  $\text{\AA}$  koji su pomnoženi empirijskim faktorom 0,5 (Zhao i sur., 2017). Mineral iz grupe vermikulita određen je na međumrežnom razmaku 14  $\text{\AA}$  i pomnožen empirijskim faktorom 1 (Dinis i Soares, 2007). U uzorcima u kojima imamo preklapanja minerala na međumrežnom razmaku 14  $\text{\AA}$  zbog velike nesigurnosti dobivenih rezultata nije rađena nikakva kvantifikacija.

Osim navedene kvantifikacije, u svrhu dubljeg uvida u sedimentacijske procese izračunat je i kristalinitet illita (Küblerov indeks – IC) koji predstavlja širinu prvog maksimuma illita na polovici njegove visine izraženu u stupnjevima  $2\theta$  – FWHM (Full width at half maximum) (Kübler i Jaboyedoff, 2000), a na koju temperatura ima glavni utjecaj. Uslijed porasta temperature tijekom dijagenetskih i metamorfnih procesa dolazi do porasta oštine difrakcijskih maksimuma illita. Prema Diekmannu i sur., (1996) predložene su 4 kategorije kristaliniteta illita; a)  $< 0,4$  vrlo dobro kristaliziran, b)  $0,4 - 0,6$  dobro kristaliziran, c)  $0,6 - 0,8$  umjereno kristaliziran, te c)  $> 0,8$  loše kristaliziran. Osim kristaliniteta illita utvrđen je i njegov kemijski sastav na temelju omjera međumrežnih razmaka 5  $\text{\AA}$  (I5) i 10  $\text{\AA}$  (I10) (Esquevin, 1969; Gingele, 1996). Prema Esquevinu (1969) omjeri  $> 0,4$  odnose se na aluminijem bogate illite. Zamjenom aluminija s magnezijem i željezom u oktaedarskom položaju, dolazi do stvaranja željezom i magnezijem bogatih illita koji imaju omjere  $I5/I10 < 0,4$ . Prema istom autoru niski omjeri karakteriziraju fizički erodirane i netrošene materijale, dok oni iznad 0,5 ukazuju na aluminijem bogate illite nastale kemijskim trošenjem.

#### 4.2.3.3. Morfološke analize uzoraka

Četiri uzorka prikupljena u preliminarnom uzorkovanju snimljena su na pretražnim elektronskim mikroskopom JSM 7000F (Joel, Japan) u Laboratoriju za sintezu novih materijala, Zavoda za kemiju materijala, Instituta Ruđer Bošković. Prije samoga snimanja uzorci su pripremljeni na vodljivoj grafitnoj traci te stavljeni u komoru instrumenta. Radni napon instrumenta je bio 10 kV, dok je vakuum u komori iznosio 5 Pa. Princip rada se zasniva na skeniranju uzorka pomoću fokusiranog snopa elektrona pri čemu dolazi do odbijanja elektrona povratnog raspršenja ili BSE elektrona (eng. *Back Scatter Electrons*), koji se detektiraju na fotomultiplikacijskom detektoru. Navedeni signali pretvaraju se u električne signale pri čemu na ekranu nastaje realna trodimenzionalna slika površine uzorka.

#### 4.2.3.4. Kemijske analize

##### Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC) i ukupnog ugljika

Ukupni organski ugljik – TOC (eng. *Total Organic Carbon*) određen je u Laboratoriju za fizičku kemiju vodenih sustava, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. TOC je određen u uzorcima preliminarnog uzorkovanja SPM-a te u sedimentima duž glavnog toka rijeke Save i glavnim pritokama. Pri njegovom analiziranju korištena je metoda visokotemperaturne katalitičke oksidacije s nedisperzivnom infracrvenom detekcijom (eng. *Sensitive high-temperature catalytic oxydation (HTCO) method with non-disperzive infrared (NDIR) detection*) na TOC-VCPH analizatoru ugljika (Shimadzu SSM-5000A). Kao katalizator korištena je platina na siliki, a kao standard D(+) glukoza (Merck, Njemačka).

Gubitak nastao žarenjem – LOI (eng. *Loss on ignition*) određen je na uzorcima sedimenta, SPM-a i uzorcima tala. Da bi izračun bio što točniji, za određivanje LOI odvagano je 3 g uzoraka. Nakon vaganja uzorci su žareni na 1000 °C 2h nakon čega su pušteni da se ohlade (Lechler i Desilets, 1987; van Noort i sur., 2018). Nakon hlađenja uzorci su ponovno vagani. Iz razlike dva vaganja određen je LOI. Ovom metodom uklonjene su sve nestabilne sastavnice iz uzoraka (organska tvar, mineralni glina i karbonati).

##### Multielementna analiza

Koncentracije glavnih, elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja određene su pomoću metode spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu HR ICP-MS (Element 2, Thermo, Njemačka) u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosinamiku nanočestica, pri Zavodu za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković. Induktivno spregnuta plazma se koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši

masenom spektrometrijom. Uzorak u tekućem stanju ulazi u raspršivač gdje se miješa sa strujom argona i tako se stvara aerosol koji se uvodi u komoru za raspršivanje iz koje se strujom argona prenosi u plazmenik (torch) u kojem se pomoću argonske plazme na temperaturi od 6000 do 10000K odvija ionizacija elemenata koji se analiziraju. Ionizirani uzorak zatim ulazi u maseni spektrometar gdje se u elektromagnetskom polju ionizirane čestice separiraju prema njihovim  $m/z$  odnosima. Maseni spektrometar visoke rezolucije ima sustav uskih pukotina (slitova) koji omogućava dodatno ograničavanje snopa iona, a time i preciznije fokusiranje nabijenih čestica. Moguće je korištenje tri različite rezolucije: niske (LR) =  $300 m/\Delta m$ , srednje (MR) =  $4000 m/\Delta m$  i visoke (HR) =  $10000 m/\Delta m$ . Izbor rezolucije za pojedini element odvija se tako da se omogući što bolje razdvajanje izotopa mjenog elementa od postojećih poliatomskih i izobarnih interferencija, tj. elementi koji imaju takve interferencije mjere se na višim rezolucijama. Detalji metode opisani su u Fiket i sur., (2007; 2017).

U uzorcima SPM-a, sedimenata i tala analizirane su koncentracije ukupno 52 elementa: glavni elementi – Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti; elementi u tragovima – As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Tl, Th, U, V, Zn, W, Y; te elementi rijetkih zemalja – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. U uzorcima riječne vode određene su koncentracije sljedećih elemenata – Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn.

Za kvantifikaciju je korištena vanjska kalibracija pomoću multielementnih standarda uz korištenje internog standarda In, a kontrola kvalitete mjerenja koncentracije svih elemenata je utvrđena istovremenim mjerenjem odgovarajućih certificiranih referentnih materijala (CRM).

### Elementna analiza pomoću elektronske disperzijske spektroskopije (EDS)

Elementna analiza uzorka zasniva se na principu da kemijski elementi različitog atomskog broja emitiraju različito karakteristično zračenje, dok se kvantitativna analiza zasniva na intezitetu karakterističnog rendgenskog zračenja koje je proporcionalno udjelu svakog pojedinog elementa u uzorku.

### Određivanje koncentracije cirkonija

Zbog slabe mogućnosti oslobađanja cirkonija procesom razgradnje mineralnim kiselinama, njegove koncentracije određene su metodom spektroskopije karakterističnog X-zračenja – EDXRF metodom na ukupno 26 uzoraka u Laboratoriju za nuklearne analitičke metode pri Zavodu za eksperimentalnu fiziku, Instituta Ruđer Bošković. Kao izvor korištena je Philipsova W rendgenska cijev. Uzorci su ozračivani sekundarnim Mo zračenjem u

pravokutnoj geometriji. Korišten je poluvodički SiLi detektor (Canberra), aktivne površine 30 mm<sup>2</sup> i debljine 3 mm čija debljina berilijevog prozora iznosi 0.025 mm, a rezolucija na 5.9 keV iznosi 170 eV (FWHM). Radni parametri za ozračivanje meta iznosili su 35 kV i 35 mA uz vakuum od 10<sup>0</sup> bara. Trajanje ozračivanja iznosilo je 1000 s. Za određivanje inteziteta karakterističnih X-linija i koncentracija elementa Zr korišten je QXAS paket programa, metoda *Direct comparison of count rates*. Kao certificirani referentni materijal korišten je IAEA standard Soil-7.

### Određivanje koncentracije silicija

Zbog nemogućnosti određivanja koncentracije silicija na HR-ICPMS-u, koncentracija mu je izračunata na temelju pretpostavke da maseni udio SiO<sub>2</sub> čini preostali udio od 100 %, nakon određivanja svih glavnih oksida i LOI žarenjem na 1000 °C (Guo i sur., 2018).

Količina SiO<sub>2</sub> se može izračunati prema formuli:

$$\text{SiO}_2 \% = 100 - \sum \text{GO} - \sum \text{ET} - \text{LOI} \quad [17]$$

SiO<sub>2</sub> % = maseni udio silicijevog dioksida

GO % = zbroj masenih udjela glavnih oksida (Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO)

ET % = zbroj masenih udjela svih ostalih analiziranih elemenata

LOI = gubitak mase nakon žarenja uzoraka na 1000 °C 2 h

Radi provjere metode, 7 uzoraka poslano je na silikatnu analizu u ACME laboratorij, Kanada. Silikatna analiza je provedena ICP-MS tehnikom nakon razgradnje uzoraka metodom fuzije pomoću Litij borata (LiBO<sub>2</sub>).

### Indeksi kemijskog trošenja

U svrhu određivanja stupnja kemijskog trošenja u ovome istraživanju korišteni su sljedeći indeksi kemijskog trošenja koji su detaljno objašnjeni u poglavlju Uvod (2.5. Indeksi kemijskog trošenja):

- a) indeks kemijske promjene – CIA (eng. *Chemical Index of Alteration*) (Nesbitt i Young, 1982),
- b) indeks kemijske promjene – CIX (Garzanti i sur., 2014a),
- c) indeks kemijske promjene – CPA (eng. *Chemical Proxy of Alteration*) (Buggle i sur., 2011), te

d)  $\alpha^{\text{Al}}$  indekse kemijskog trošenja (Garzanti i sur., 2013b)

Unutar ovog istraživanja korekcija za CaO\* unutar CIA indeksa je napravljena na temelju Ca/Na omjera (McLennan i sur., 1993). Ako je koncentracija kalcija veća od natrija, tada se koncentracija kalcija izjednačava s koncentracijom natrija. Kao razlog tome uzima se brže otapanje i veća mobilnost kalcija tijekom procesa kemijskog trošenja. Najveće pogreške za ovaj tip korekcije su utvrđene za CIA vrijednosti od 60 do 80 jedinica (McLennan i sur., 1993).

#### 4.2.3.5. Statistička analiza

Sve statističke analize provedene su u R programskom jeziku tj. u njegovoj najpopularnijoj razvojnoj okolini R studio. Za prikaz ternarnih dijagrama unutar R studija korišteni su paketi *ggtern* i *ggplot2* (Hamilton, 2017). Za potrebe analize glavnih komponenata – PCA (eng. *Principal Component Analysis*), linearne diskriminantne analize – LDA (eng. *Linear Discriminant Analysis*) te klaster analize korišteni su paketi: a) *compositions* (van den Boogaart i Tolosana-Delgado, 2008), b) *robCompositions* (Templ i sur., 2011) te c) *provenance* (Vermeesch i sur., 2016). Za potrebe analiza porijekla sedimenata i utvrđivanja doprinosa pojedinih izvora korišten je paket *fingerPro* (Lizaga i sur., 2018). Prostorne karte su izrađene pomoću programa Paint.net, Inkscape i Gimp.





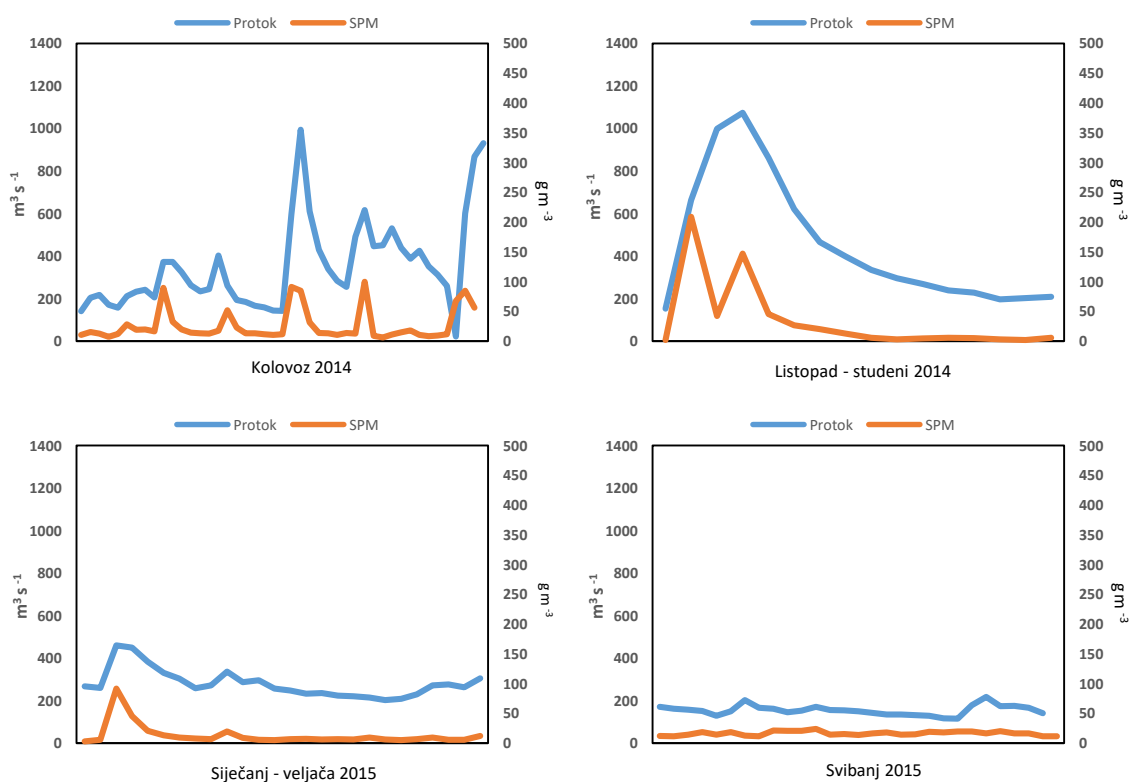
## 5. REZULTATI

### 5.1. Hidrološke značajke rijeke Save i pritoka

#### 5.1.1. Hidrologija Save

U ovome istraživanju prikazani su rezultati hidroloških parametara koje su ustupili Državni hidrometeorološki zavod (DHMZ) te Agencija Republike Slovenije za okolje (ARSO). Ti podaci su od velike važnosti pri procjeni učinkovitosti pasivnih uzorkovala te su prikazani za sve rijeke u kojima su ona bila postavljena. Rezultati protoka predstavljaju dnevni prosjek, dok uzorak SPM-a čini jednokratno uzorkovanje svaki dan u isto vrijeme.

Proljeće i ljeto 2014. godine bili su izuzetno topli i kišoviti, a slično se vrijeme produžilo i u jesen. Visoke vode rijeke Save s prosječnim protokom od 140 do 990 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, te od 150 do 1070 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> dovele su do njenog izlivanja što je rezultiralo katastrofalnim poplavama u donjem toku. U proljeće 2014. godine količina oborina na izvoru Save iznosila je između 150 i 300 mm, dok je najviša količina na području Ljubljane od 250 mm, izmjerena u jesen iste godine. U 2015. godini hidrološki uvjeti su bili nešto umjereniji; količina oborina nije prelazila 100 mm tijekom oba uzorkovanja u veljači i svibnju. Za vrijeme zimskog uzorkovanja prosječni protok se kretao od 200 do 460 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, dok je u vrijeme proljetnog bio između 115 i 220 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Slika 13).

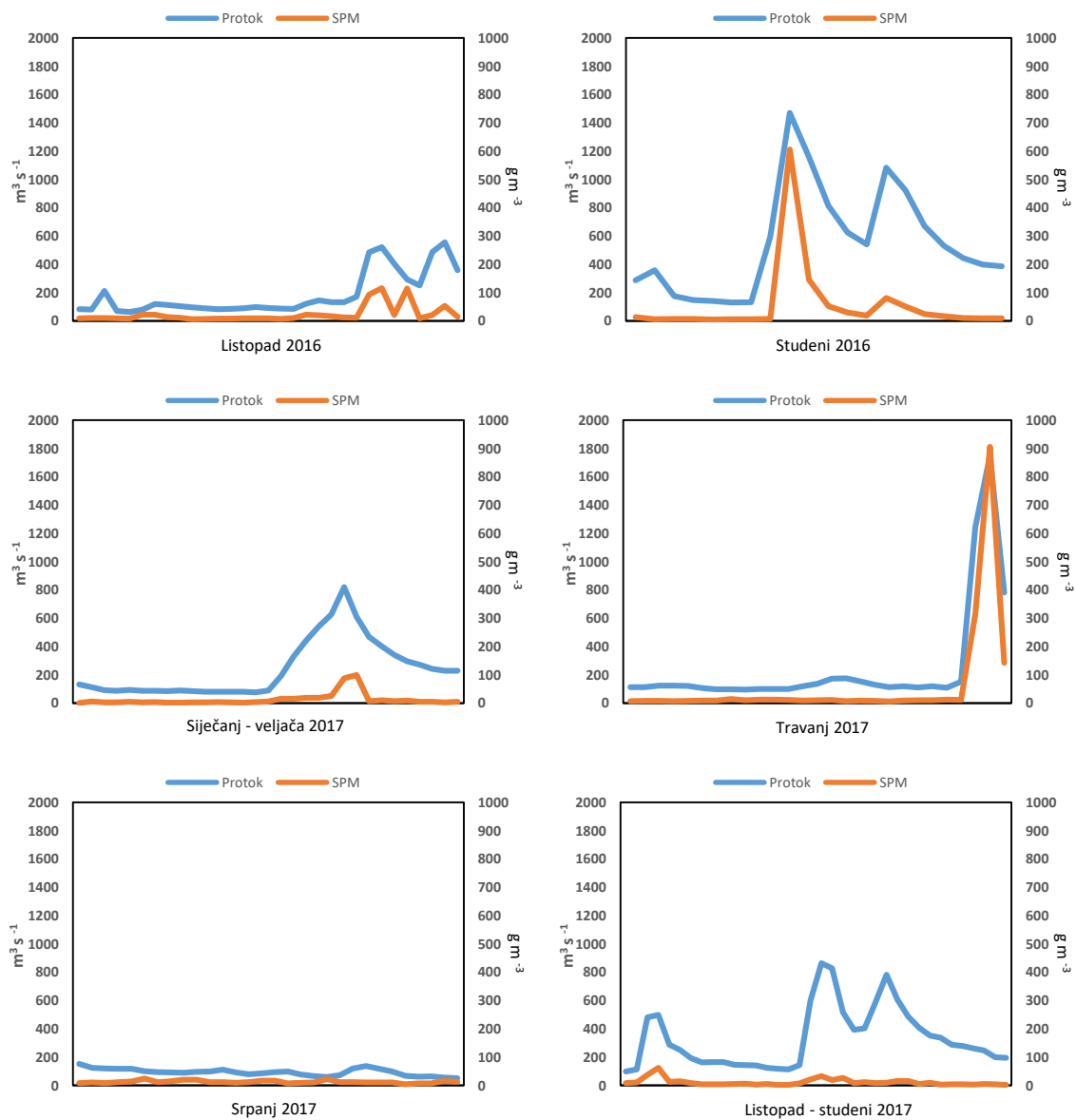


Slika 13. Hidrološke prilike tijekom preliminarnog uzorkovanja (podaci mjerne postaje Podsused – ustupio DHMZ)



Tijekom navedenih razdoblja koncentracija SPM-a uglavnom je pratila kretanje protoka. Visoka koncentracija SPM-a uočena je tijekom ljeta i jeseni 2014. godine s najvećom koncentracijom od  $200 \text{ g m}^{-3}$  izmjerenom u listopadu (Slika 13).

Tijekom glavnog perioda uzorkovanja (2016 – 2017) hidrološki uvjeti su bili promjenjivi, posebno u listopadu i studenom 2016. godine, zbog izmjene kišnih i sušnih razdoblja. Veća količina oborina od 200 mm zabilježena je u drugom jesenskom uzorkovanju. Prosječni protok kretao se od  $79$  do  $1470 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , dok je veća koncentracija SPM-a od  $606 \text{ g m}^{-3}$  zabilježena za vrijeme najvećeg protoka u studenom 2016. godine (Slika 14).

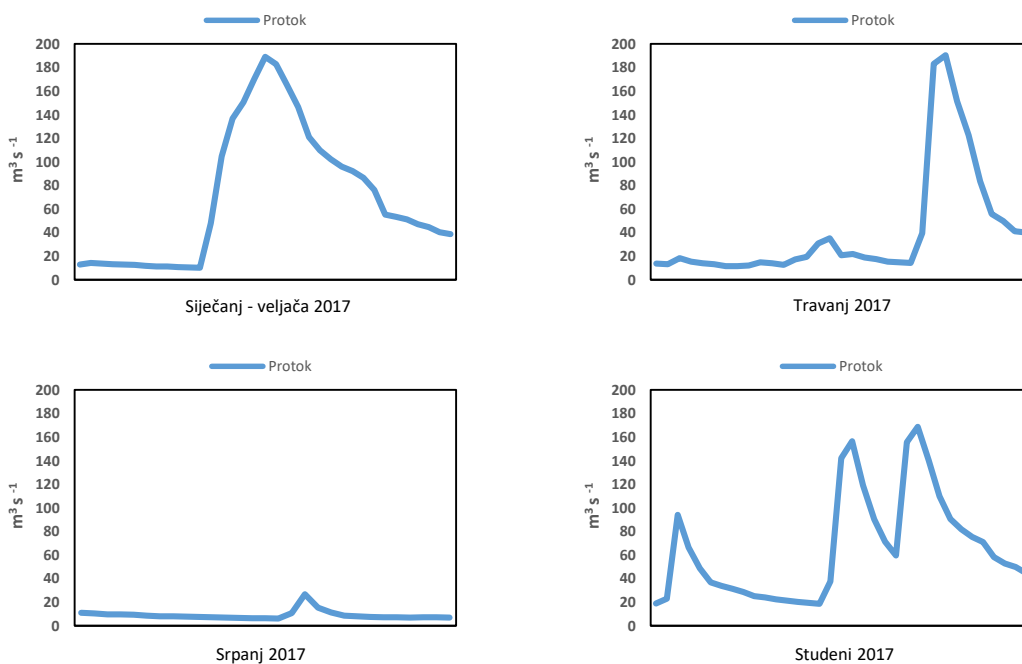


Slika 14. Hidrološke prilike tijekom glavnog perioda uzorkovanja (podaci mjerne postaje Podsused – ustupio DHMZ)

Cijela 2017. godina obilovala je oborinama i njene količine prelazile su prosjek. Ukupna količina oborina za izvor Save iznosila je 1964 mm, a za područje Ljubljane 1531 mm. Tijekom zimskog uzorkovanja prosječni protok se kretao od 75,7 do 821 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, dok je koncentracija SPM-a bila najmanja u odnosu na ostala razdoblja. Na početku uzorkovanja koncentracija je iznosila manje od 1 g m<sup>-3</sup>, dok je za vrijeme najvećeg protoka bila 100 g m<sup>-3</sup>. Proljetno uzorkovanje donijelo je stabilne vremenske uvjete tijekom većeg dijela uzorkovanja izuzev zadnja tri dana. U tome kratkom periodu na izvoru Save palo je preko 200 mm kiše, a na području Ljubljane preko 100 mm. Prosječni protok se kretao od 97,3 do 1748 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> s najvećom koncentracijom SPM-a od 906 g m<sup>-3</sup>. Na izvorišnom području tijekom srpanjskog uzorkovanja ukupna količina oborina prelazila je 200 mm, dok je na području Ljubljane bila nešto viša od 50 mm. Najmanji prosječni protok je bio 50,6 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, dok je najveći u istom razdoblju iznosio 137 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Najveća izmjerena koncentracija SPM-a iznosila je 24 g m<sup>-3</sup>. Tijekom uzorkovanja u studenom, prosječna količina oborina za navedena mjerna područja iznosila je oko 200 mm. Prosječni protok kretao se od 97 do 863 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, dok je najveća izmjerena koncentracija SPM-a bila 62 g m<sup>-3</sup>.

### 5.1.2. Hidrologija rijeke Ljubljanice

Hidrološki uvjeti tijekom glavnog perioda uzorkovanja u 2017. godini na rijeci Ljubljanici bili su vrlo slični onim zabilježenim u rijeci Savi (Slika 15).

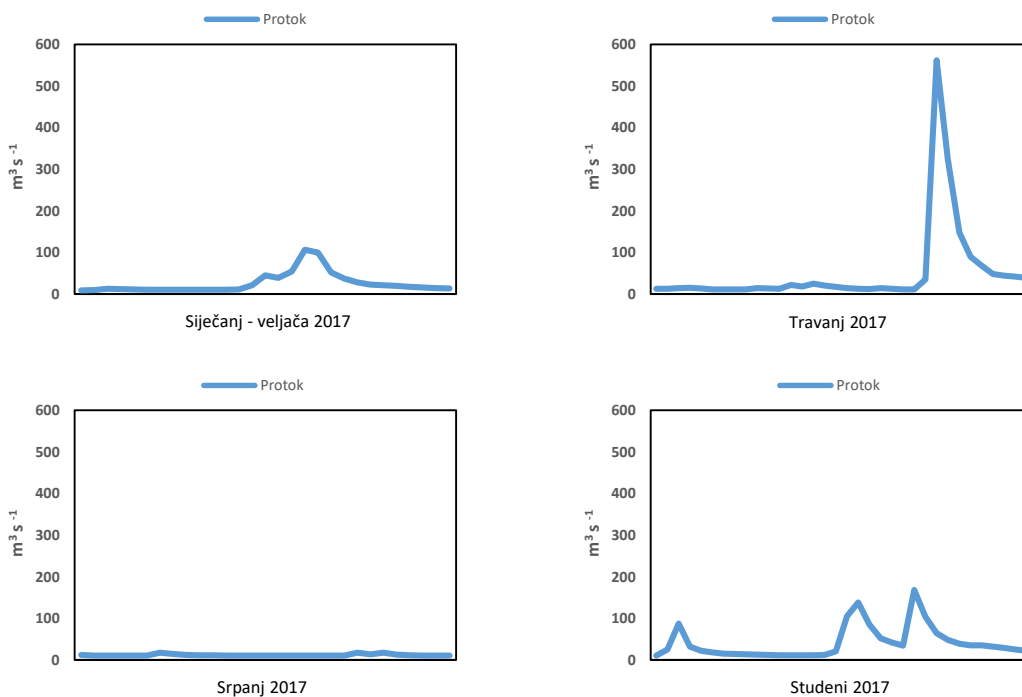


Slika 15. Hidrološke prilike tijekom uzorkovanja na rijeci Ljubljanici (mjerna postaja Moste I, podaci – ustupio ARSO)

Porastom količine oborina tijekom zimskog uzorkovanja u 2017. godini prosječni protok narastao je s 10 na 189  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Proljetni period s vrlo malo oborina prekinut je krajem travnja pri čemu je protok narastao s 11,5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  na 190  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Tijekom ljetnog perioda s vrlo malo oborina protok se kretao od 6 do 26,5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ , dok je u jesenskom periodu narastao s 18,3 na 168,5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ .

### 5.1.3. Hidrologija rijeke Savinje

Tijekom 2017. godine i rijeka Savinja je pokazala slične hidrološke karakteristike kao i prethodno navedene rijeke, Sava i Ljubljanica. Porječje Savinje karakterizira nešto manja količina oborina u odnosu na sami izvor Save, ali zbog svog planinskog karaktera sklona je poplavama i naglim fluktuacijama vodostaja. Tijekom zimskog uzorkovanja najniži zabilježeni prosječni protok iznosio je 8,6, a najviši 106,5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  (Slika 16).

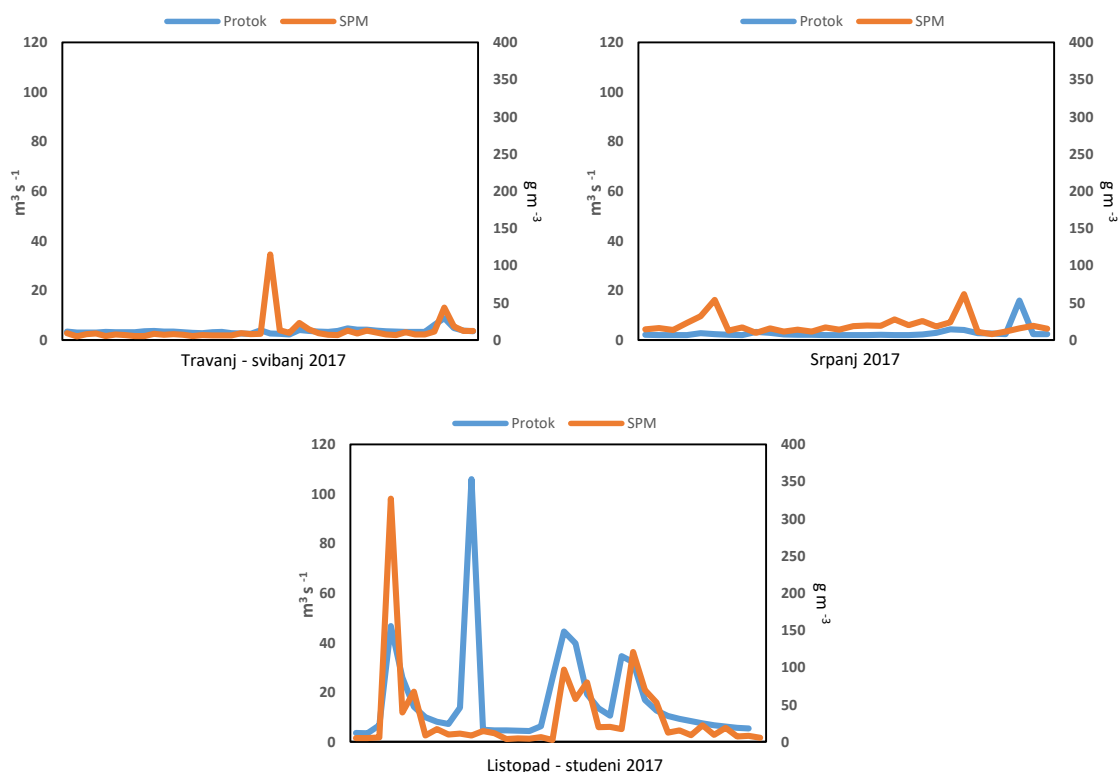


Slika 16. Hidrološke prilike tijekom uzorkovanja na rijeci Savinji (mjerna postaja Veliko Širje, podaci – ustupio ARSO)

U proljetnom dijelu uzorkovanja zabilježena je povećana količina oborina koja je rezultirala najvećim prosječnim dnevnim protokom od 561  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  koji je u jednom dijelu dana dosegao maksimum od 934  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Tijekom ljetnog uzorkovanja protok se kretao od 10,2 do 17,7  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Jesenski period je donio učestale oborine što je izazvalo višestruke poraste protoka od 10,5  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  do 168  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ .

#### 5.1.4. Hidrologija rijeke Krapine

Za razliku od prethodno navedenih rijeka, porječje Krapine karakterizira manja količina oborina. Tijekom proljetnog uzorkovanja u travnju i svibnju 2017. godine najmanji prosječni protok bio je  $2,24 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , dok je najveći iznosio  $8,75 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . U istom vremenskom razdoblju najveća koncentracija SPM iznosila je  $115 \text{ g m}^{-3}$  (Slika 17).



Slika 17. Hidrološke prilike tijekom uzorkovanja na rijeci Krapini (mjerna postaja Kupljenovo, podaci – ustupio DHMZ)

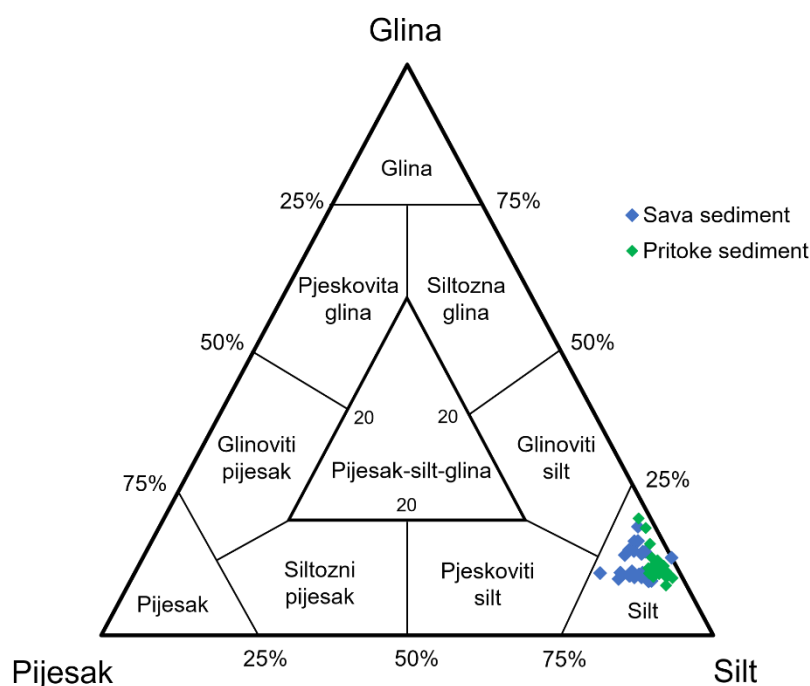
Ljetno srpanjsko uzorkovanje obilježilo je dugo razdoblje bez kiše prilikom čega je najmanji protok iznosio  $1,93 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Pred sam kraj uzorkovanja palo je malo kiše što je uzrokovalo porast prosječnog protoka na  $15,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Najveća izmjerena koncentracija SPM-a iznosila je  $61,6 \text{ g m}^{-3}$  i nije vezana za razdoblje najvećeg protoka. U jesenskom razdoblju uzorkovanja bilo je nekoliko kišnih perioda što je uzrokovalo višestruke poraste protoka. Najmanji zabilježeni prosječni protok iznosio je  $3,61$ , a najveći  $106 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Najveća izmjerena koncentracija SPM bila je  $327 \text{ g m}^{-3}$ .

## 5.2. Granulometrijske značajke

### 5.2.1. Granulometrijske značajke sedimenata

Granulometrijske značajke sitnozrnatih sedimenata (frakcija  $<63 \mu\text{m}$ ) rijeke Save i njenih pritoka određene su na svim prikupljenim uzorcima. Ukupan broj analiziranih uzoraka je 139. Rezultati granulometrijskih analiza prikazani su u prilogima 1 – 10.

Uslijed nepravilnih čestica te pogreške računalnog programa koji nastoji postići log-normalnu raspodjelu, unutar prosijane frakcije  $<63 \mu\text{m}$  javlja se i manji udio pijeska. Prema Shepardovoj klasifikaciji (1954) svi uzorci sitnozrnatog sedimenta ( $< 63 \mu\text{m}$ ) klasificirani su kao silt (Slika 18).



Slika 18. Shepardova klasifikacija sitnozrnatih sedimenata gornjeg toka rijeke Save i pritoka

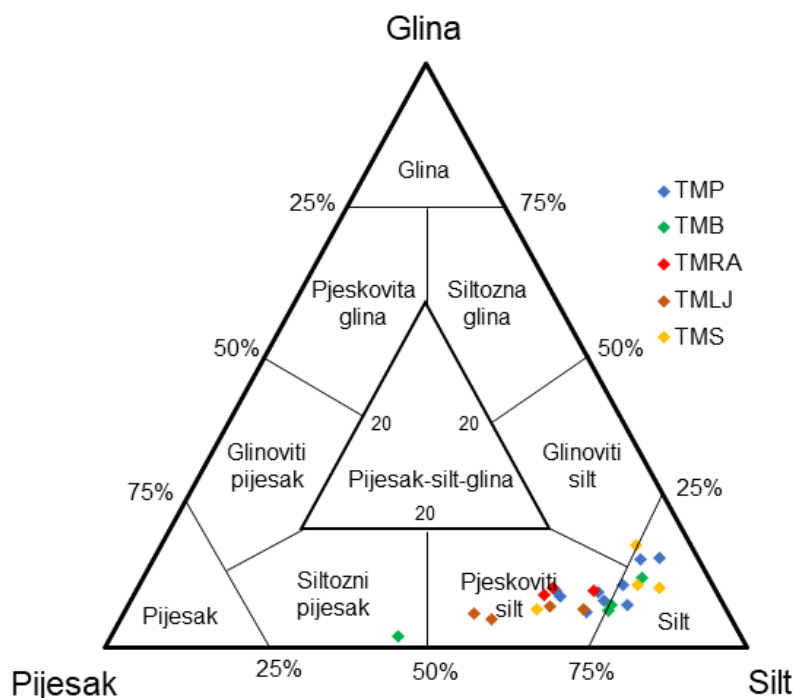
Prosječna veličina čestica ( $M_z$ ) za sitnozrnate sedimente Save kreće se od  $15,7 \mu\text{m}$  na lokalitetu S3 do  $34,7 \mu\text{m}$  na lokalitetu S23 (Prilog 1). Sediment S3 sadrži i najveći udio glinovite frakcije od 19 %, dok S1 sadrži najmanje gline – 9,4 %. Od pritoka, najmanja prosječna veličina čestica i najveći udio glinovite frakcije ustanovljen je za Savu Bohinjku kod lokaliteta Bo1 i Bo3, a kreće se od  $13,5 - 14,8 \mu\text{m}$ , odnosno 18,8 – 20,5 % (Prilog 2). Najveću prosječnu veličinu čestica ( $22,5 \mu\text{m}$ ) ima sediment Tržiške Bistrice. Najveći udio frakcije silta sadrže sedimenti S17 (85,5 %) i S20 (86,4 %), a od pritoka sedimenti Sore (87,3 %) i Kamniške Bistrice (87,9 %).

Najmanju i najveću prosječnu veličinu čestica rijeka Savinja ima na lokacijama Sa3 i Sa2, koja iznosi 15,8  $\mu\text{m}$ , odnosno 23,1  $\mu\text{m}$  (Prilog 3). Najveći udio glinovite frakcije nalazimo na Sa3 (16 %), dok najveći udio silta sadrži sediment na lokaciji Sa1 (86,1 %).

Najmanju prosječnu veličinu čestica ( $M_z = 15,1 \mu\text{m}$ ) rijeka Krapina sadrži na lokalitetu Kr4 (Prilog 4), dok je najveći  $M_z = 18,4 \mu\text{m}$  utvrđen na lokaciji Kr5. Najveći udio glinovite frakcije sadrži sediment Kr3 (11,2 %), dok najveći udio silta nalazimo na lokaciji Kr1 (88,3 %).

### 5.2.2. Granulometrijske značajke suspendiranog partikulatnog materijala (SPM)

Uzorci SPM-a prikupljeni tijekom preliminarnog uzrokovanja sadržavali su uglavnom najveći udio čestica silta. Prema Shepardovoj klasifikaciji (1954) prva tri uzorka klasificirana su kao silt, dok jedinu iznimku čini uzorak TMB4 koji je klasificiran kao siltozni pijesak (Slika 19).



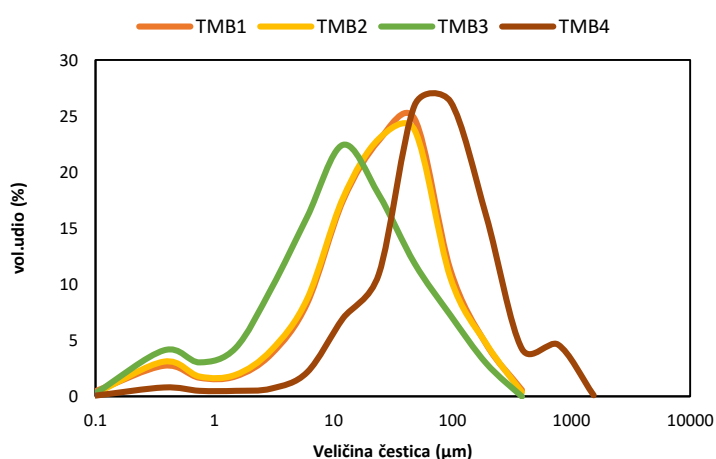
Slika 19. Shepardova klasifikacija SPM-a u uzorkovalima – TMP (Prisavlje), TMB (Borovje), TMRA (Radovljica), TMLJ (Ljubljana), TMS (Savinja)

Navedeni uzorak sadrži približno jednaku količinu silta (44,7 %) i pijeska (53,4 %). Uzorci TMB1 i TMB2 imaju sličnu raspodjelu veličina čestica unutar kojih prevladava silt sa 75,2 i 75,3 %. Pijesak zauzima 18,6 i 17,6 %, dok na glinu otpada 6,2 i 7,1 % (Tablica 7). Prosječna veličina čestica navedenih uzoraka iznosi 41,8 i 39,3  $\mu\text{m}$ . Uzorak TMB3 karakterizira manja

prosječna veličina čestica koja iznosi 28  $\mu\text{m}$ . Navedeni uzorak sadrži 78,0 % silta, 10,2 % pijeska i 11,8 % gline (Slika 20).

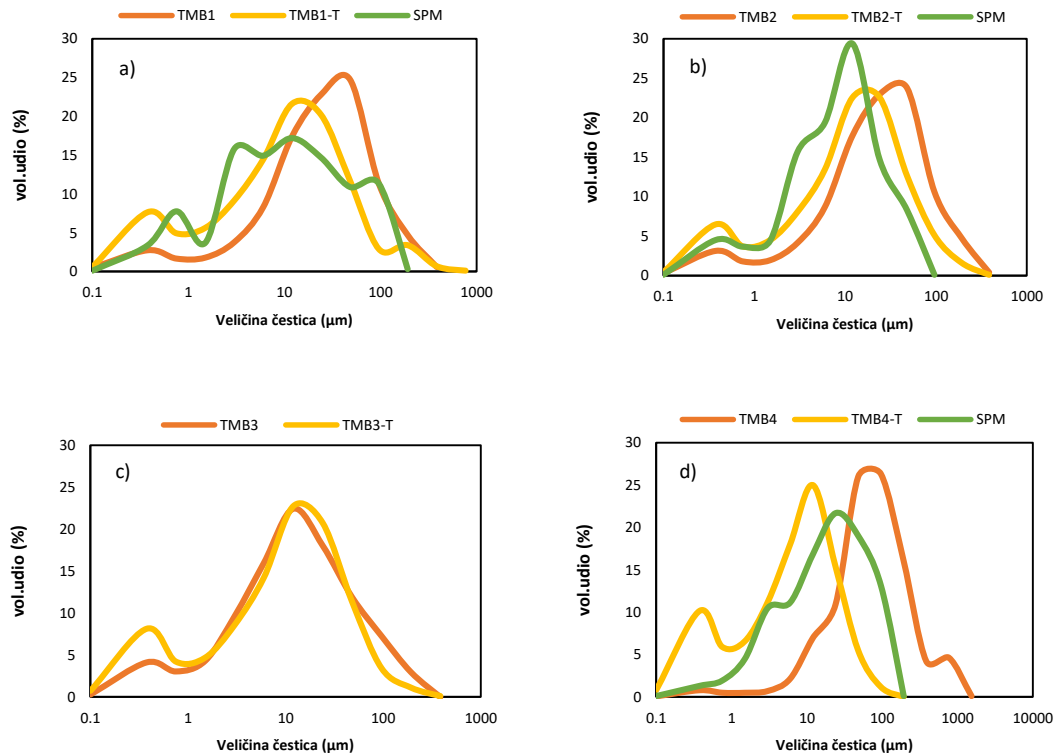
Tablica 7. Granulometrijske karakteristike SPM-a tijekom preliminarnog uzorkovanja

Uzorkovanje	TIMS			TIMS – bez organske			Jednokratni SPM		
	Glina %	Silt %	Pijesak %	Glina %	Silt %	Pijesak %	Glina %	Silt %	Pijesak %
TMB1	6,2	75,2	18,6	18,8	77,2	4,0	14,6	73,4	12,0
TMB2	7,10	75,3	17,6	14,0	79,3	6,7	12,0	87,4	0,6
TMB3	11,8	77,8	10,4	17,8	77,7	4,5	/	/	/
TMB4	1,9	44,7	53,4	23,5	74,9	1,6	7,8	79,1	13,1



Slika 20. Raspodjela veličina čestica u uzorcima SPM-a iz TIMS-a tijekom preliminarnog uzorkovanja (Borovje, Zagreb)

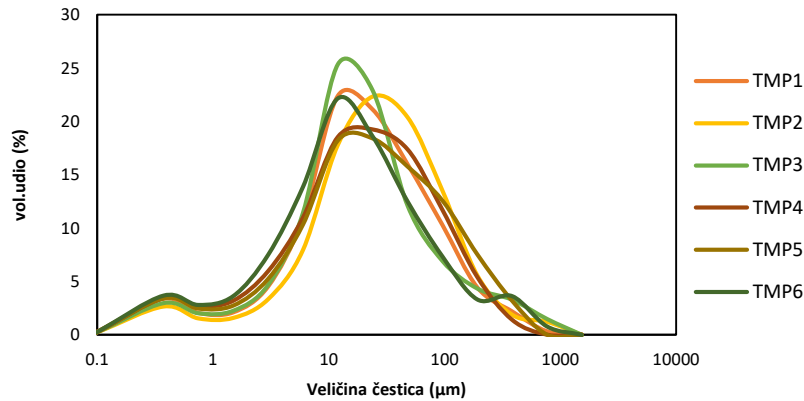
U usporedbi s jednokratno uzimanim uzorkom, SPM iz uzorkovala ima manji udio gline i veći udio pijeska (Slika 21). Nakon tretiranja uzoraka s vodikovim peroksidom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) u svim uzorcima iz uzorkovala došlo je do porasta glinovite frakcije i silta. Najveća promjena uočena je u uzorku TMB4 kod kojeg se udio glinovite frakcije povećao na 23,5 %, a silta na 74,9 % (Tablica 7).



Slika 21. Raspodjela veličina čestica u SPM iz preliminarnog uzorkovanja; usporedba izvornog uzorka iz TIMS-a, uzorka iz TIMS-a tretiranog s vodikovim peroksidom, te jednokratnog uzorka SPM-a; Lokacija – Borovje, Zagreb; a) kolovoz 2014, b) listopad 2014, c) veljača 2015, d) svibanj 2015.

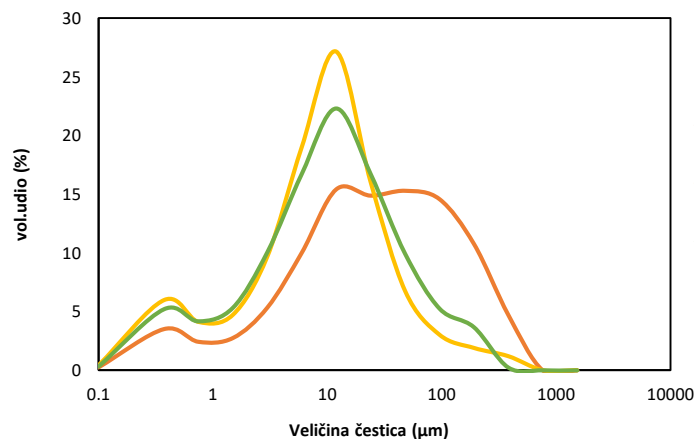
SPM prikupljen uzorkovalom tijekom 2016. i 2017. godine (TMP lokacija) pokazuje uži raspon veličina čestica od 41,1  $\mu\text{m}$  do 56  $\mu\text{m}$  (Prilog 5). Glinovita frakcija varira od 6 % u uzorku TMP2, do 10,7 % u TMP6. Najmanji udio silta sadrži uzorak TMP5 (66,5 %), dok najveći udio sadrži uzorak TMP3 (77,7 %). Pjeskovita frakcija varira od 14 % u TMP6 do 24,9 % u TMP5 (Slika 22).





Slika 22. Raspodjela veličina čestica u uzorkovalima (TMP) tijekom glavnog perioda uzorkovanja na lokaciji Prisavlje

U proljetnom i ljetnom periodu uzorkovanja SPM-a na lokaciji Prisavlje, uz uzorkovalo postavljeno u površinskom dijelu toka, u 3 navrata na istoj lokaciji bilo je postavljeno i pridno uzorkovalo (TMPB). Među navedena 3 uzorkovanja najmanja prosječna veličina čestica iznosi 21,6 µm u uzorku TMPB2, dok najveća 50,9 µm u TMPB1 (Prilog 6). Isti uzorak sadrži i najmanji udio glinovite frakcije od 9,6 % dok najveći udio od 15,2 % sadrži uzorak TMPB2. Uzorak TMPB1 sadrži najmanji udio siltne frakcije (65,5 %), te najveći udio pjeskovite frakcije (25 %), dok uzorak TMPB3 sadrži najveći udio siltne frakcije (78,7 %), te najmanji udio pjeskovite frakcije (6,1 %) (Slika 23).



Slika 23. Raspodjela veličina čestica u uzorkovalu (TMPB) tijekom glavnog perioda uzorkovanja na lokaciji Prisavlje

Prosječna veličina čestica u uzorkovalu iz rijeke Save kod mjesta Radovljica (TMRA) varira od 54,2 µm u TMRA2 do 72,6 µm u TMRA1 (Prilog 7). Najmanji udio glinovite frakcije od 9 % sadrži TMRA1, dok najveći udio od 10,3 % sadrži TMRA3. TMRA1 sadrži i najmanji udio siltne frakcije od 63,8 %, dok njen najveći udio sadrži uzorak TMRA2 (71,2%). Isti uzorak sadrži najmanje pjeskovite frakcije 19,2 %, dok njen najveći udio ima TMRA1 (27,2 %).

Prosječna veličina čestica u uzorkovalu iz rijeke Ljubljanice (TMLJ) kreće se od 64,9 do 102,3 µm. Najmanji udio glinovite frakcije od 4,9 % nalazimo u uzorku TMLJ4, dok njen najveći udio od 6,9 % ima uzorak TMLJ2. Najmanji udio frakcije silta (54,6 %) sadrži uzorak TMLJ3, a najviše TMLJ1 (71,2 %). Isti uzorak sadrži najmanje pjeskovite frakcije (22,3 %), dok njen najveći udio od 39,7% nalazimo u TMLJ3 (Prilog 8).

Prosječna veličina čestica u uzorkovalu iz rijeke Savinje varira od 24,7 µm do 71,6 µm. Najmanji udio glinovite frakcije od 6,5 % sadrži uzorak TMS4, dok njen najveći udio nalazimo u TMS2 (17,4 %). TMS4 sadrži i najmanji udio siltne frakcije od 64 %, dok njen najveći udio ima TMS1 (81,3 %). Uzorak iz istog perioda sadrži i najmanje pjeskovite frakcije (8,5 %), dok njen najveći udio od 29,5 % sadrži uzorak TMS4 (Prilog 9).

Prosječna veličina čestica u uzorkovalu iz rijeke Krapine (TMKR) kreće se od 19,5 do 44,2 µm. Najmanji udio glinovite (7,4 %) i siltne (74,4 %) frakcije sadrži TMKR3, dok najviše nalazimo u TMKR1, 11,6 %, odnosno 83 %. U istom razdoblju nalazimo najmanje pjeskovite frakcije od 5,4 %, dok TMKR3 sadrži najviše u iznosu od 18,2 % (Prilog 10).

Rezultati raspodjele veličine čestica jednokratnog uzorka SPM-a s lokacija Prisavlje (S23) i Zaprešić (Kr5) dani su u prilogima 5, 6 i 10. Sve uzorke karakterizira dominacija siltne komponente izuzev uzorka S23 SPM 030217, koji ima najviše pijeska (50,5 %).

### **5.2.3. Granulometrijske značajke tala**

Granulometrijske analize su provedene na ukupno 28 uzoraka izvorišnog područja od kojih 26 uzoraka čine tla (Prilog 11). Najmanju prosječnu veličinu čestica (29,7 µm) ima T22, dok najveću (175,5 µm) ima T19. Najmanji udio glinovite frakcije (5,43 %) sadrži T21, dok njen najveći udio (18,4 %) ima T6. Lokalitet T21 sadrži i najmanji udio siltne frakcije (42,7 %), dok njen najveći udio (76,2 %) ima T2. Na istoj lokaciji nalazimo najmanji udio pjeskovite frakcije (10,8 %), dok njen najveći udio ima T19 (55,2 %).

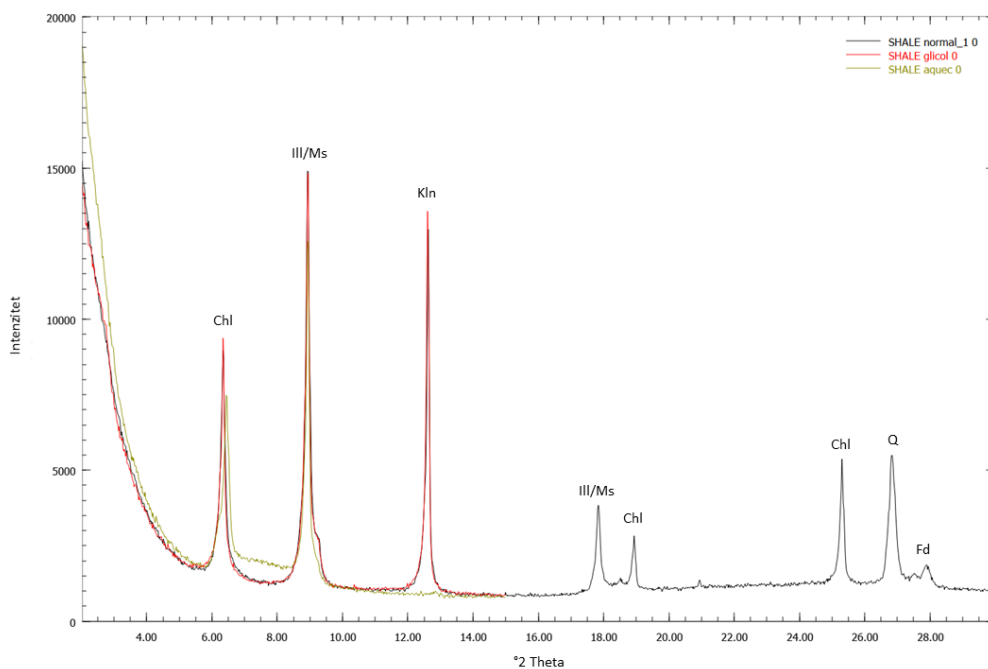
Nakon tretiranja uzoraka s vodikovim peroksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kod većine uzoraka došlo je do porasta udjela sitnijih čestica. Prosječna veličina čestica tretiranih uzoraka se kreće od 13,1 µm za T18, do 68,3 µm za T20. Uzorak T5 sadrži najmanje glinovite frakcije (15,6 %), dok T18 ima najviše (38,9 %). Najmanje siltne frakcije (50,4 %) nalazimo na T3, dok njen najveći udio

(74,8 %) sadrži T2. Ista lokacija sadrži najmanje pjeskovite frakcije, dok njen najveći udio ima T3.

### 5.3. Mineraloške značajke uzoraka

#### 5.3.1. Mineralni sastav tala i izvorišnog materijala

Mineralni sastav izvorišnog materijala prikazan je u tablici 8. Rezultati pokazuju da su uzorci uglavnom sastavljeni od kvarca, karbonata, plagioklasa i minerala iz skupine filosilikata. U uzorcima izvorišne stijene (IS3) i tala (T21 i T22) uz kvarc dominira uglavnom illit/muskovit, dok na T9 i T26 uz kvarc dominiraju karbonati, kalcit i dolomit. Na lokacijama T14, IS3 i T20 uočeno je prisustvo K-feldspata. Od minerala glina, uz illit/muskovit najčešći su klorit i kaolinit (Slika 24), dok su smektit i vermikulit manje zastupljeni.



Slika 24. Rendgenska difrakcijska slika orijentiranog preparata paleozojskog šejla bogatog mineralima glina (Medno – IS3) (Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Kln – kaolinit, Q – kvarc, Fd – feldspat) (crna linija – sušeno na zraku; crvena – EG; maslinasto zelena – žareno na 550 °C)

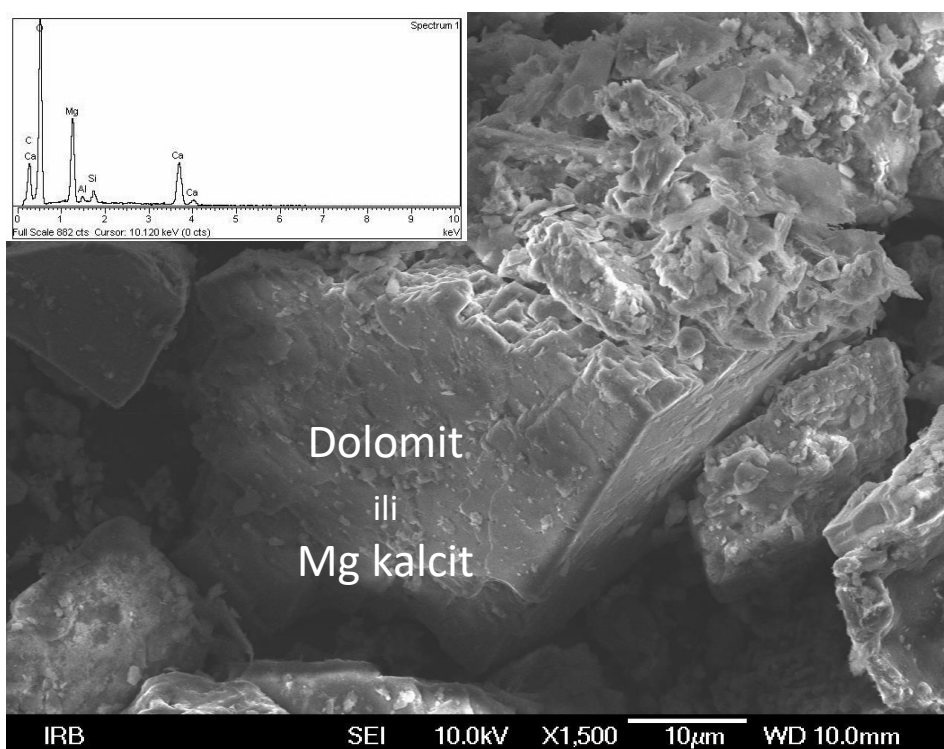
Tablica 8. Mineralni sastav izvorišnog materijala sa zastupljenošću pojedinih minerala (+ sadržan, ++ učestao, +++ jako učestao)

	Kvarc	Kalcit	Dolomit	Plagioklasi	K-feld	Illit/ Muskovit	Smektit	Kaolinit	Vermikulit	Klorit
T6	+++	+	+	+		++		+	+++	
T9	++	++	++	+		++	++			+++
T14	++	+	+++	+	+	+++		+		++
IS3	++			++	++	+++		++		++
T20	+++	+	++	+	+	+++	+			++
T21	+++	+	++	++		+++		+		+
T22	+++			+		+++		++	+++	
T26	+++	++	++	+		+++	++			+++

### 5.3.2. Suspendirani partikulatni materijal (SPM)

#### Preliminarno uzorkovanje

Tijekom preliminarnog uzorkovanja na lokaciji Borovje mineralni sastav SPM-a uglavnom je bio jednolik uz dominaciju kvarca i illit/muskovita uz iznimku zadnjeg uzorkovanja prilikom kojeg je uočena dominacija kalcita. Svi uzorci sadržavali su kvarc, illit/muskovit, kalcit, dolomit (Slika 25), plagioklase i kaolinit, dok je u uzorcima TMB2 i TMB3 utvrđena prisutnost klorita, odnosno vermikulita (Tablica 9).



Slika 25. Morfološke karakteristike TMB2 uzorka na kojem je prikazano zrno dolomita ili magnezijem bogatog kalcita

Tablica 9. Mineralni sastav SPM-a tijekom preliminarnog uzorkovanja na lokaciji Borovje sa zastupljenošću pojedinih minerala (+ sadržan, ++ učestao, +++ jako učestao)

	Kvarc	Kalcit	Dolomit	Plagioklasi	Illit/ Muskovit	Smektit	Kaolinit	Vermikulit	Klorit
TMB1	++	++	++	+	++		+		
TMB2	+++	++	++	+	++		+		+
TMB3	+++	++	+	+	++		++	+	
TMB3	++	+++	+	+	++		+		

### Glavno uzorkovanje

Prilikom glavnog uzorkovanja mineralni sastav SPM-a na lokaciji Prisavlje uglavnom su činili kvarc, kalcit, plagioklasi, illit/muskovit i klorit (Tablica 10). Dolomit se pojavljuje u uzorcima TMP1 i TMP4, dok je smektit prisutan u svim osim TMP5, unutar kojeg je utvrđena prisutnost vermikulita. Kaolinit nalazimo u uzorcima TMP3, TMP4 i TMP5. Uzorak iz pridnenog uzorkovala (TMPB1) sadrži K-feldspate u odnosu na površinski (TMP4) u istom vremenu.

Tablica 10. Mineralni sastav SPM-a u uzorkovalima tijekom glavnog uzorkovanja sa zastupljenošću pojedinih minerala (+ sadržan, ++ učestao, +++ jako učestao)

	Kvarc	Kalcit	Dolomit	Plagioklasi	K- feld	Illit/ Muskovit	Smektit	Kaolinit	Vermikulit	Klorit
TMP1	++	+++	++	+		+++	++			++
TMP3	++	+++	+	+		++	++	++		++
TMP4	+++	++	++	+		++	++	++		++
TMPB1	+++	++	++	+	+	+++	++			++
TMP5	++	+++		+		+++		++	+	+
TMRA1	++	++	++	+		+				
TMS	+++	++	++	++		+++	++	+++		++
TMLJ	+++	++	+	+		+++		++	+	+
TMKR	+++	+		++		++	+++			++

SPM iz Radovljice (TMRA1) sastoji se od kalcita, dolomita, kvarca, plagioklasa te illit/muskovita koji je jedini prisutan mineral iz skupine filosilikata. Suspendirani materijal iz rijeke Savinje (TMS) uglavnom se sastoji od kvarca, illit/muskovita, kalcita, plagioklasa, smektita, kaolinita i klorita. Prisutnost dolomita nije zabilježena. SPM iz rijeke Ljubljanice (TMLJ) sadrži sve već spomenute minerale uz veći udio kvarca i karbonata, te odsutnost

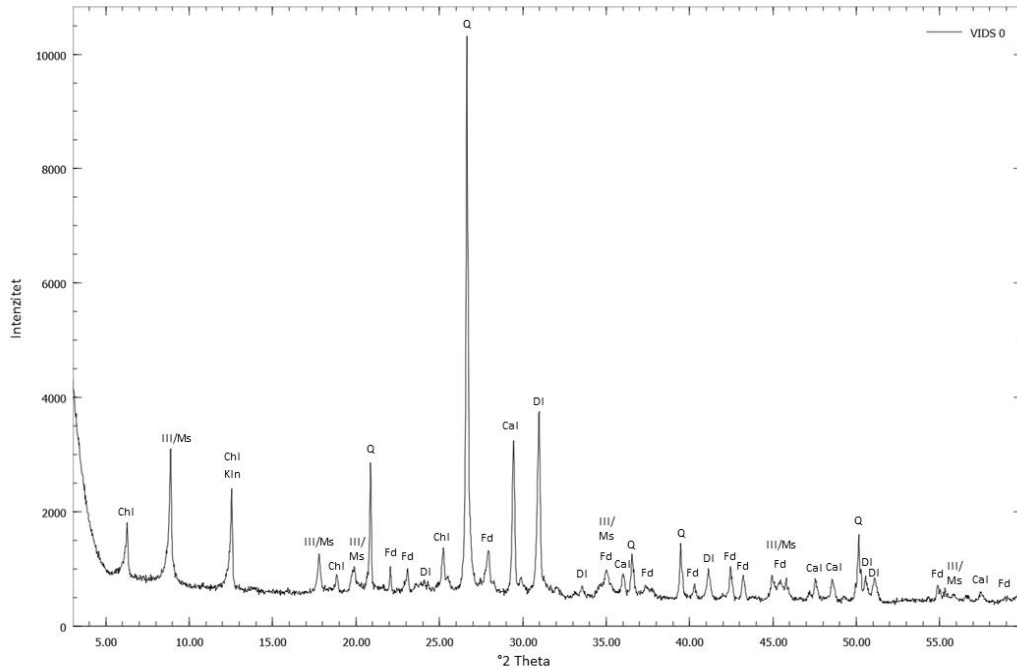
smektita. Suspendirani materijal rijeke Krapine (TMKR) sadrži kvarc, illit/muskovit, kalcit, plagioklase, uz prisutnost smektita i klorita, te odsutnost kaolinita i vermikulita.

### 5.3.3. Sitnozrnati sedimenti

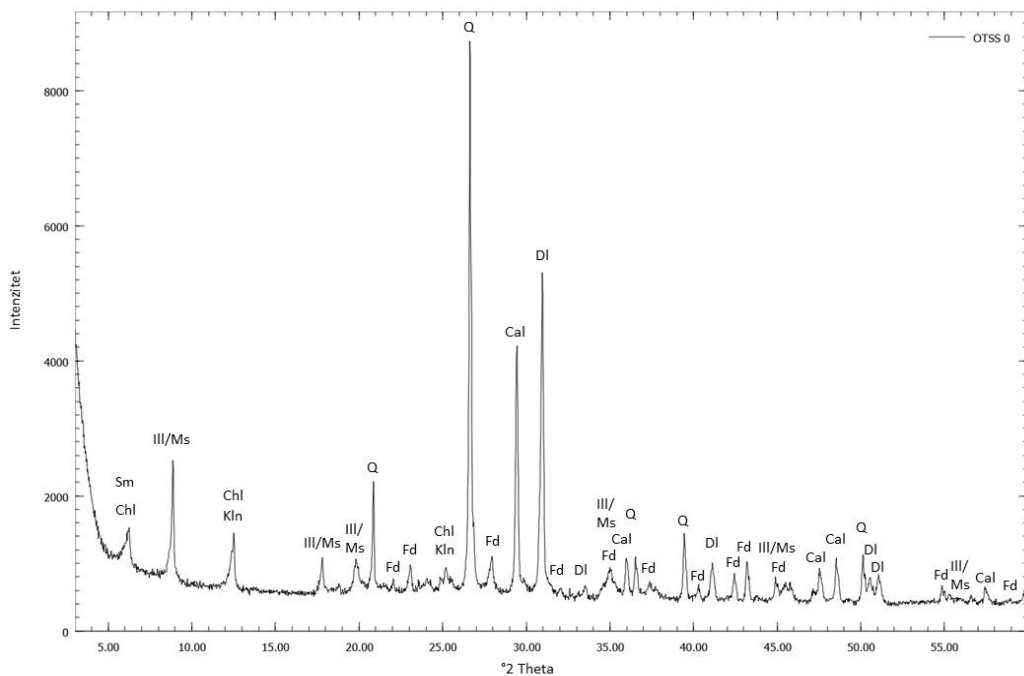
U tablici 11 prikazan je mineralni sastav sitnozrnatih sedimenata (< 63 µm) gornjeg toka rijeke Save i pritoka. Ukupna analiza je napravljena na 22 uzorka dok je analiza minerala glina napravljena na njih 13. U svim uzorcima nalaze se kvarc, plagioklasi, kalcit, dolomit te illit/muskovit (Slika 26 i 27). U uzorcima S14, S16, S19, S23, TB, Sa i Kr zabilježena je prisutnost K-feldspata. Od minerala glina najobilniji je illit, klorit i kaolinit, dok su smektit i vermikulit manje zastupljeni.

Tablica 11. Mineralni sastav sitnozrnatih sedimenata (\*detaljna analiza minerala glina) sa zastupljenošću pojedinih minerala (+ sadržan, ++ učestao, +++ jako učestao)

	Kvarc	Kalcit	Dolomit	Plagioklasi	K-feld	Illit/ Muskovit	Smektit	Kaolinit	Vermikulit	Klorit
S1*	+	+	+++	+		+++		+++		++
S2	++	++	+++	+		+				
S3*	++	+++	++	+		++		+	+++	
S5*	+++	+++	++	+		++	+++	+		++
S7*	+++	++	++	+		+++	+++	+		++
S11*	+++	++	++	+		+++		+		++
S14*	+++	++	++	+	+	+++		+		++
S16*	+++	++	++	+	+	+++	+++	+		++
S17*	+++	++	++	+		+++	++	+		++
S19*	++	++	++	+	+	+++	+	+		++
S20*	++	++	++	+		+++	+++	+		++
S23	++	++	++	+	+	+				
Bo	+	+++	++	+		+				
TB	++	++	+++	+	+	+				
Ko	+++	++	+++	+		+				
So	+++	+	++	+		+				
KB	++	++	++	+		+				
Lju*	+++	++	++	+		+++		+	++	
Sa*	+++	++	++	+	+	+++	++	+		++
Kk	+++	+++	+	+		+				
Su	+++	++	++	+		+				
Kr*	+++	+	+	+	+	++	+++	+		++



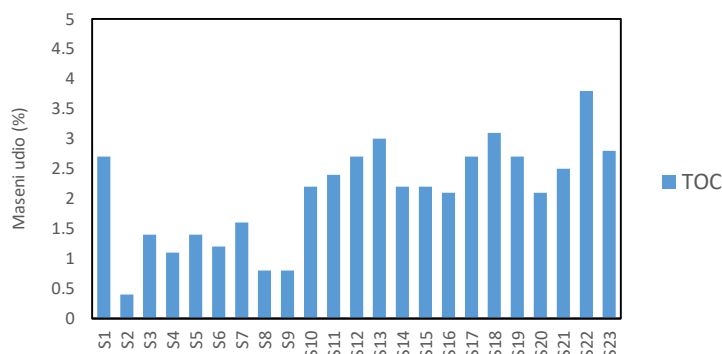
Slika 26. Rendgenska difrakcijska slika sitnozrnatog sedimenta (S11) (Chl – klorit, Ill/Ms – illit/muskovit, Kln – kaolinit, Q – kvarc, Fd – feldspat, Cal – kalcit, Dl – dolomit)



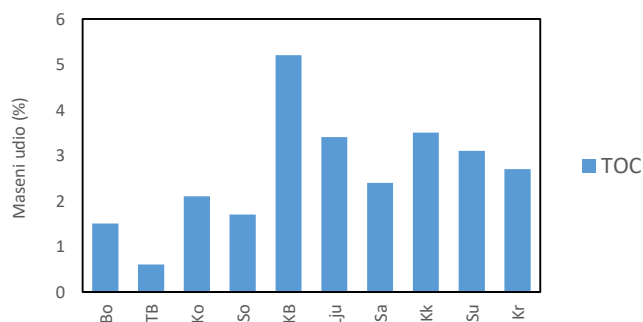
Slika 27. Rendgenska difrakcijska slika sitnozrnatog sedimenta (S20) (Chl – klorit, Sm – smektit, Ill/Ms – illit/muskovit, Kln – kaolinit, Q – kvarc, Fd – feldspat, Cal – kalcit, Dl – dolomit)

#### 5.4. Organska tvar u sedimentima

Maseni udio ukupnog organskog ugljika (TOC) određen je na 23 uzorka sedimenta duž glavnog toka rijeke Save od Zelenaca do Prisavlja, te na 10 glavnih pritoka (Prilog 12). Iz rezultata je vidljivo da najmanje vrijednosti TOC-a sadrže sedimenti uzvodno od Ljubljane. Lokaliitet S2 ima najmanji udio TOC-a od 0,4 %, dok S22 ima najveći od 3,8 % (Slika 28). Od pritoka najmanji udio TOC-a od 0,6 % nalazimo u Tržiškoj Bistrici, dok njegov najveći je udio u Kamniškoj Bistrici, 5,2 % (Slika 29).



Slika 28. Prostorna raspodjela TOC-a duž toka rijeke Save



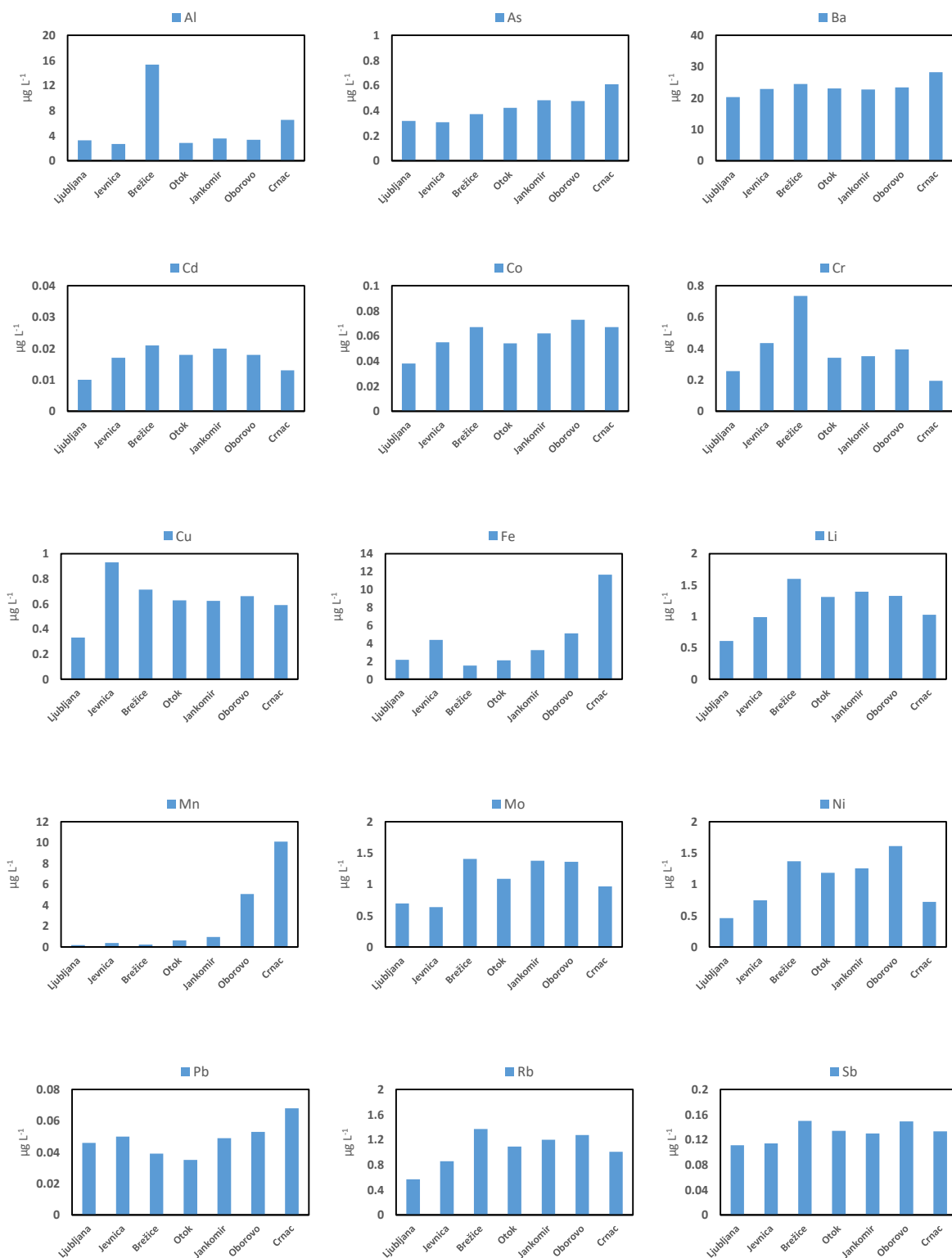
Slika 29. Raspodjela TOC-a u pritokama rijeke Save

#### 5.5. Geokemijske značajke površinskih voda

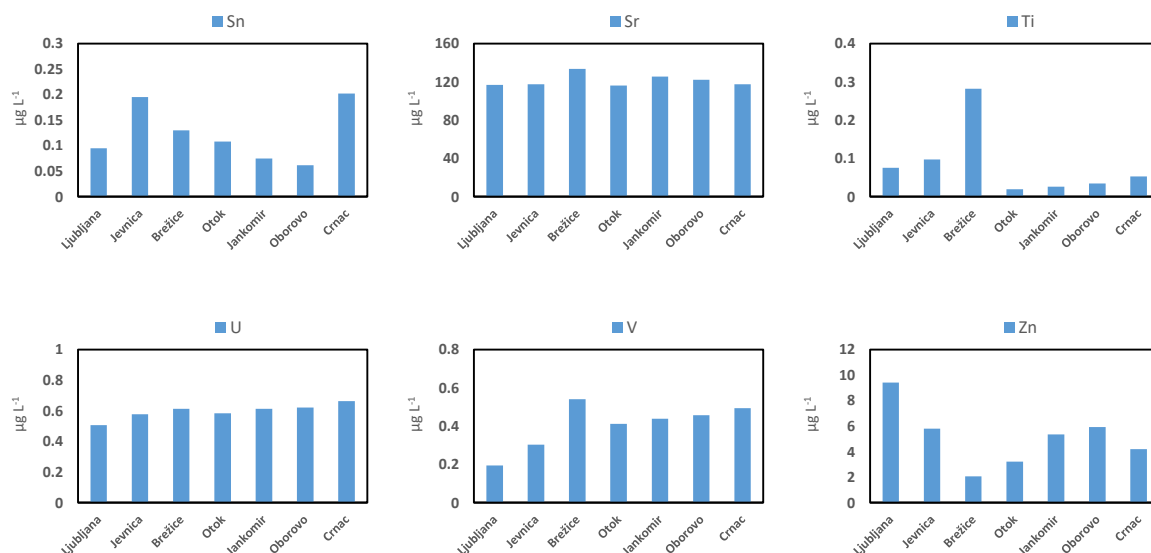
U površinskoj vodi ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ) koncentracije kemijskih elemenata ispitane su odvojeno za uzorke s lokacije Prisavlje (Zagreb – S23) i one s ostalih lokacija. Prva grupa bila je analizirana na Institutu Jozef Štefan u okviru hrvatsko-slovenske bilaterale, te je analizirano ukupno 16 kemijskih elemenata (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn). Druga grupa analizirana na Institutu Ruđer Bošković sadržavala je 21 kemijski element (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V, Zn). Rezultati



svih mjerenja prikazani su u prilogima 14-15. Na slikama 30 – 31 prikazana je raspodjela koncentracije analiziranih elemenata na 7 lokacija duž toka rijeke Save uzorkovanih 23.svibnja 2017. godine.



Slika 30. Raspodjela koncentracije elemenata (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb) u vodi rijeke Save



Slika 31. Raspodjela koncentracije elemenata (Sn, Sr, Ti, U, V, Zn) u vodi rijeke Save

Koncentracije analiziranih elemenata uglavnom su niže u odnosu na prosjek svjetskih rijeka (Gaillardet i sur., 2003) i ne pokazuju sklonost nizvodnog pada ili porasta uz izuzetak Mn i Fe. Iznimku čini i Mo čije koncentracije su i do 4 puta više u odnosu na svjetski prosjek. U Brežicama nalazimo veće koncentracije aluminija, kroma i titana koje ne premašuju direktivom dopuštene vrijednosti (Milačić i sur., 2017; Kristensen i sur., 2018). Koncentracija cinka je jedina koja blago premašuje dopuštene koncentracije na lokaciji Ljubljana, no u ostalim je dijelovima unutar dopuštenih vrijednosti. Kontrola kvalitete provedena je usporednom analizom certificiranog referentnog materijala SLRS4 (Prilog 16).

## 5.6. Geokemijske značajke sedimenata i tla

### 5.6.1. Silikatna analiza

Sadržaj glavnih elemenata izražen je kao maseni postotak njihovih oksida, dok je udio SiO<sub>2</sub> određen prema postupku koji je opisan u poglavlju Materijali i metode (4.2.3.4.). Kontrola kvalitete provedena je usporednom analizom certificiranih referentnih materijala (Prilog 17 i 18), te rezultata dobivenih analizom 7 uzoraka sedimenata i tala u Laboratoriju Bureau Veritas (Acme). Točnost varira 5 – 10 % ovisno o elementu (Tablica 12).

Ostali rezultati silikatne analize (Prilozi 19 – 26) u ovome odjeljku neće biti prikazani jer se o njihovim rezultatima u obliku elementnog sastava više govori u sljedećem odjeljku.

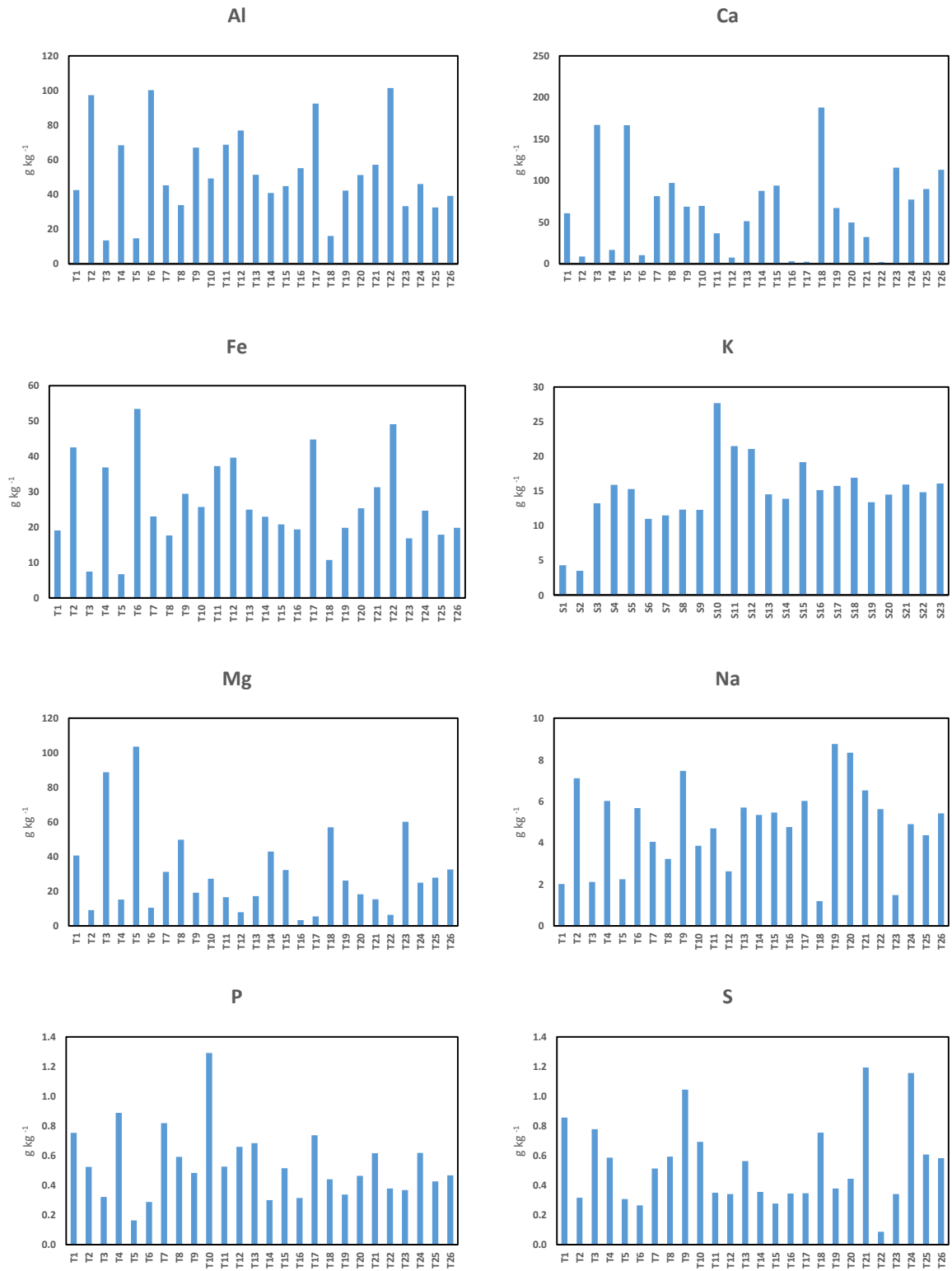
Tablica 12. Usporedba rezultata silikatne analize provedenih na Institutu Ruđer Bošković (IRB) i ACME laboratoriju u Kanadi.

Uzorak		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	LOI	Sum
S1	Acme	11,0	3,37	0,75	16,4	24,6	0,21	0,54	0,16	0,07	0,01	42,6	99,7
	IRB	11,1	3,51	0,76	16,3	24,3	0,24	0,52	0,17	0,06	0,01	42,9	99,9
RAD	Acme	40,5	4,35	2,18	5,32	19,9	0,62	0,73	0,41	0,10	0,06	25,7	99,8
	IRB	41,2	4,22	2,07	5,67	19,0	0,65	0,57	0,34	0,10	0,06	25,9	99,7
S11	Acme	43,0	12,6	4,48	4,28	11,4	0,73	2,33	0,57	0,17	0,09	20,1	99,8
	IRB	42,5	12,8	4,35	4,22	11,4	0,83	2,59	0,55	0,16	0,10	20,3	99,8
S18	Acme	46,5	13,2	4,71	3,84	8,77	0,83	2,29	0,66	0,19	0,07	18,8	99,8
	IRB	48,9	12,3	4,14	3,36	8,54	0,87	2,04	0,58	0,18	0,06	18,9	99,8
S20	Acme	37,7	11,9	4,26	4,67	14,8	0,55	2,08	0,54	0,22	0,07	22,8	99,9
	IRB	38,3	11,8	3,89	4,78	15,0	0,52	1,74	0,50	0,19	0,07	23,0	99,8
IS8	Acme	43,2	6,18	2,62	6,10	17,5	0,57	1,10	0,34	0,13	0,05	22,0	99,8
	IRB	44,3	6,23	2,60	5,50	17,1	0,58	0,94	0,39	0,13	0,06	22,0	99,9
T16	Acme	77,4	8,19	2,17	0,5	0,32	0,5	1,55	0,63	0,06	0,02	8,6	99,9
	IRB	74,1	10,4	2,77	0,57	0,41	0,64	1,69	0,71	0,07	0,02	8,47	99,9

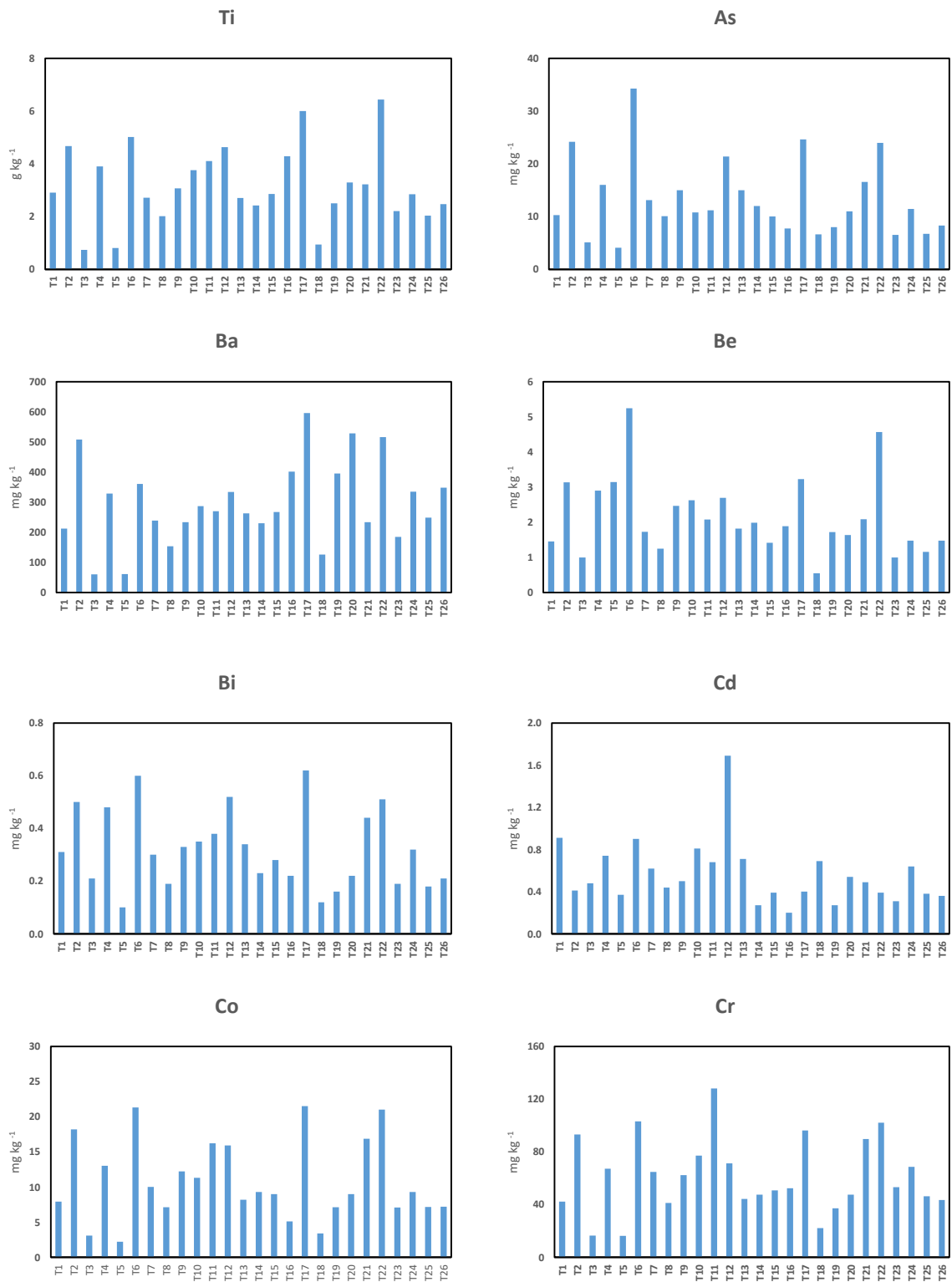
## 5.6.2. Glavni elementi i elementi u tragovima

### 5.6.2.1. Raspodjela glavnih i elemenata u tragovima u tlima

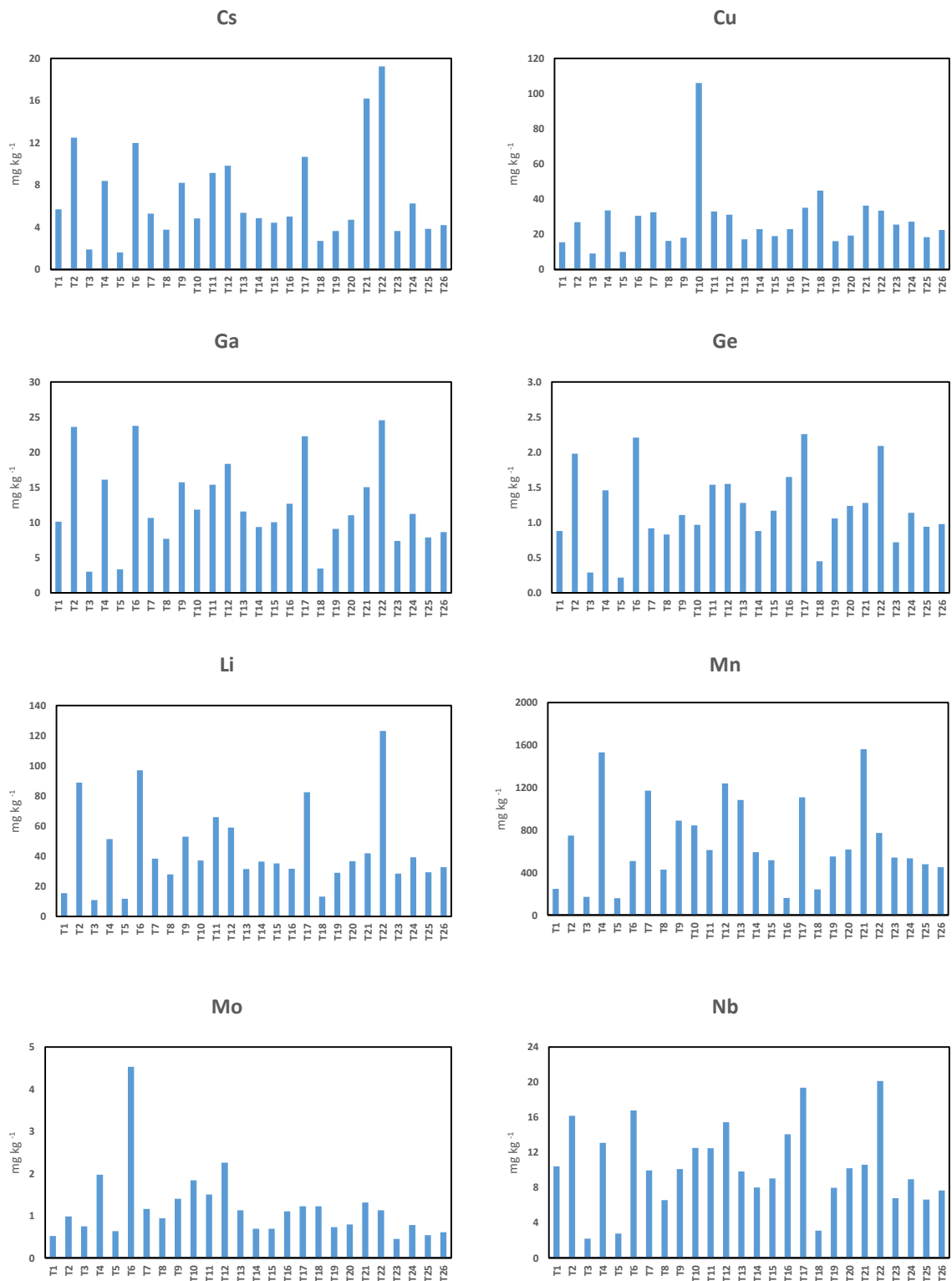
Svi rezultati geokemijskih analiza mogu se naći u prilogima 27 – 36. Raspodjele koncentracija sva mjerena 52 kemijska elementa u tlima prikazane su na slikama 32 – 36. Najviše koncentracije magnezija nalazimo u tlima duž toka Save Dolinke na lokalitetima T3 i T5. Prema Atlasu okolja (Arso 2018) navedena tla okarakterizirana su kao rendzina na pijesku. Uz Mg, navedene lokacije imaju i najveću koncentraciju kalcija. Fosfor ima najveće koncentracije u blizini obradivih površina u uzorcima T4 i T10 na euteričnom kambisolu te nerazvijenim aluvijalnim tlima. Sumpor pokazuje manju promjenjivost i koncentracije su mu jednoličnije s maksimumom na aluvijanom tlu u uzorku T24, te rankeru na T21. Ostali glavni elementi Al, Fe, K, Na i Ti kao glavni sastojci terigene komponente, najveće koncentracije imaju na distričnom kambisolu, tlima razvijenim na šejlovima u uzorcima T2, T17 te T22. Pojedini od elemenata u tragovima (Ba, Co, Cs, Ga, Ge, Li, Nb, Pb, Rb, Sb, Th i W) prate kretanje koncentracija navedenih glavnih elemenata unutar terigenog materijala. As, Be, Bi, Cu, Co, Ge, Mo, Sc, Tl, U, V, Y i svi ERZ najveće koncentracije imaju u euteričnom kambisolu na T6. Od ostalih elementa Cd, Cr, Cu, Ni i Sn najveće koncentracije imaju u tlima razvijenim na fluvijalno-glacijalnim terasama na T11 i T13, dok najvišu koncentraciju Sr nalazimo u tlu bogatom karbonatima na T18.



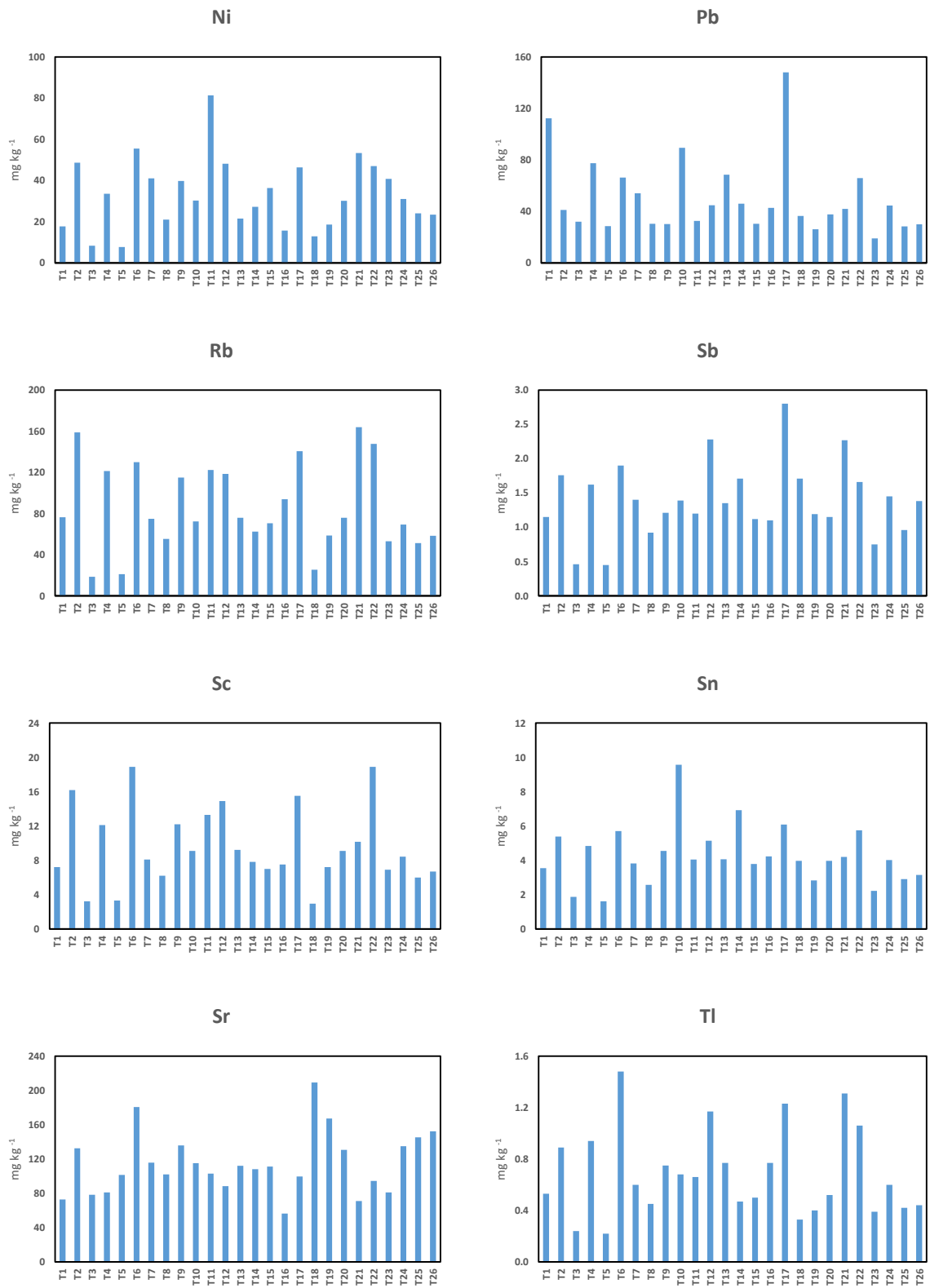
Slika 32. Raspodjela Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P i S u tlima duž gornjeg toka rijeke Save



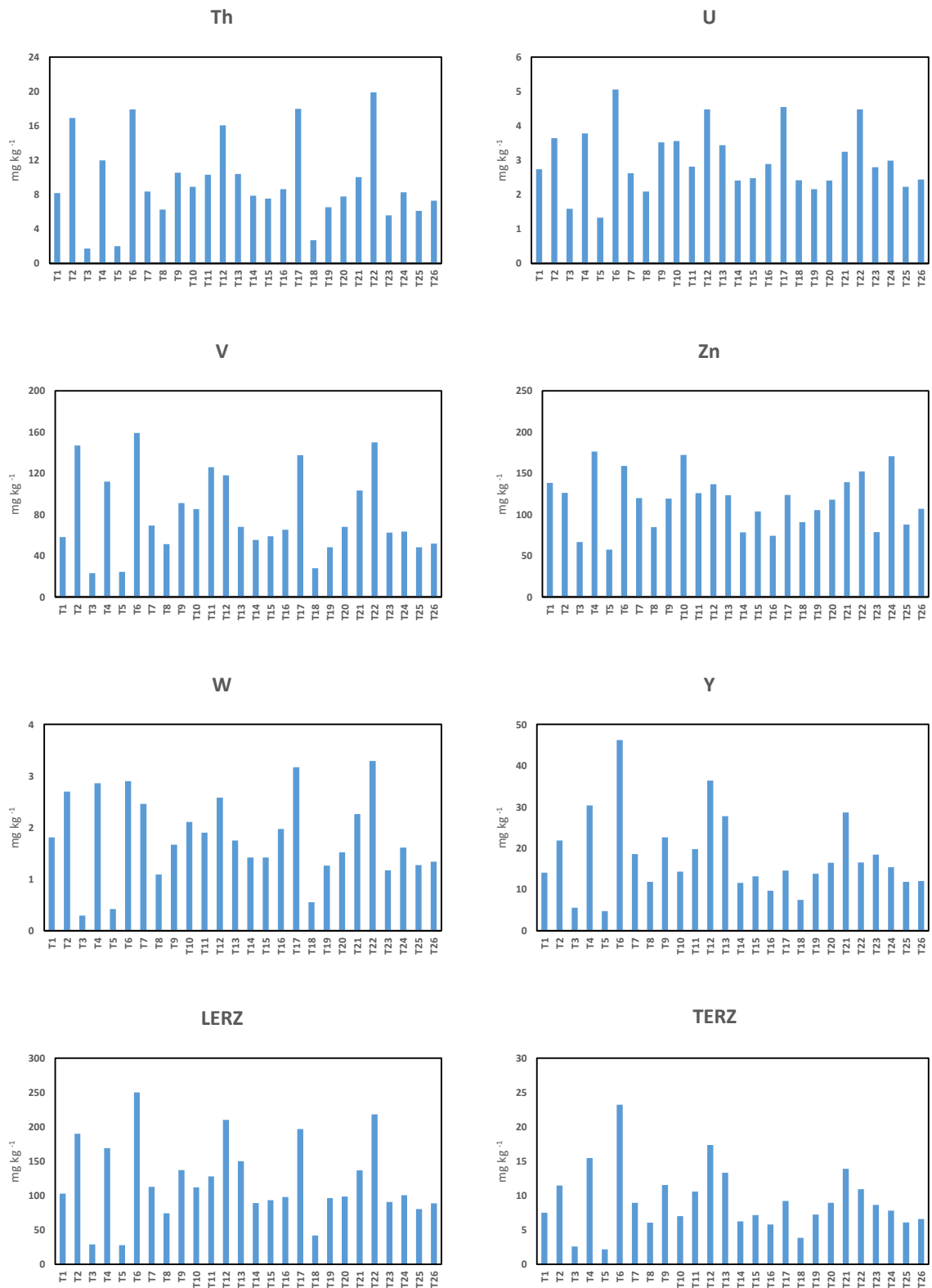
Slika 33. Raspodjela Ti, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr u tlima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 34. Raspodjela Cs, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb u tlima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 35. Raspodjela Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Tl u tlima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 36. Raspodjela Th, U, V, Zn, W, Y, LERZ i TERZ u tlima duž gornjeg toka rijeke Save

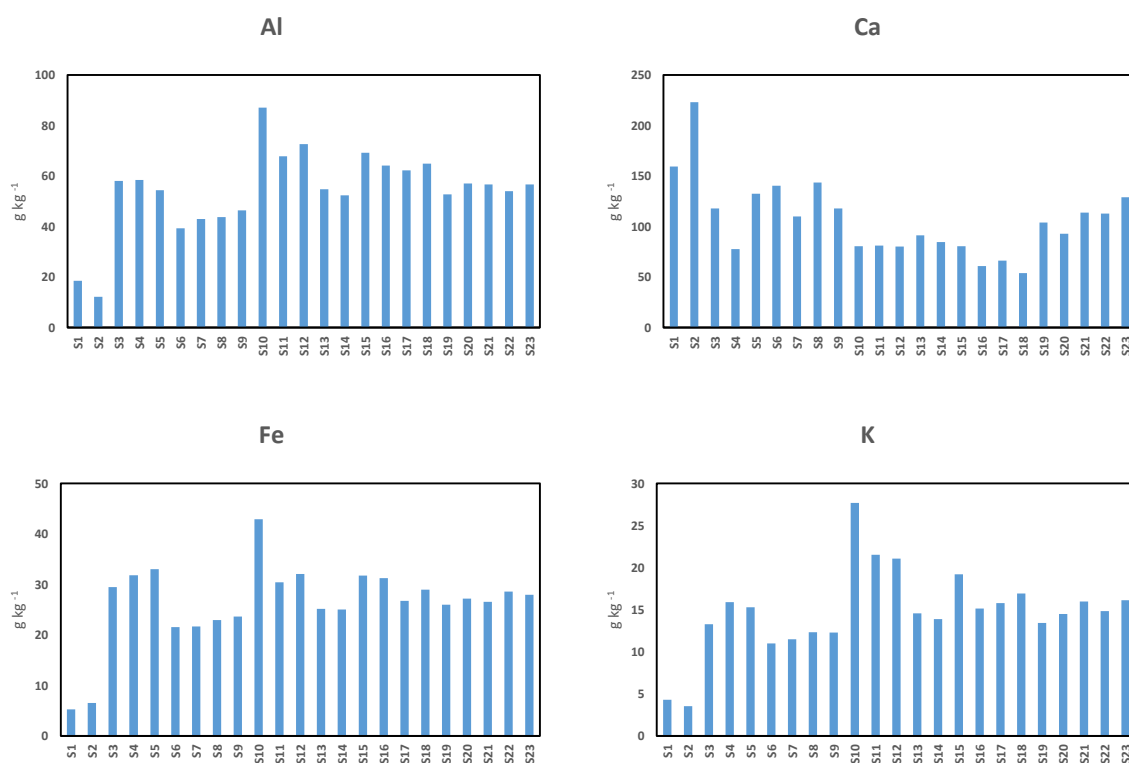


### 5.6.2.2. Raspodjela glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sedimentu

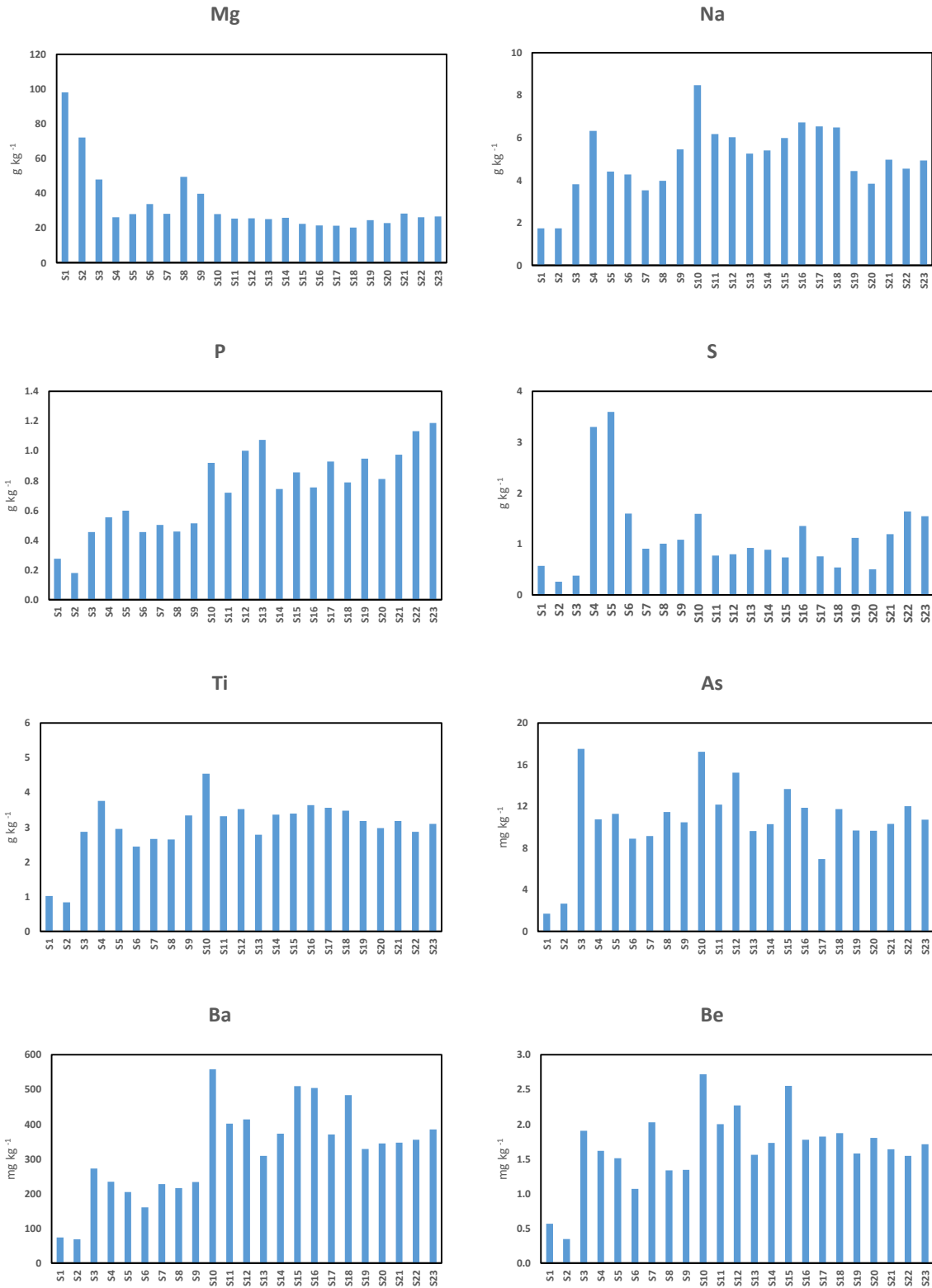
#### Raspodjela elemenata u sedimentima rijeke Save

Površinski uzorci sedimenta duž toka rijeke Save pokazuju manju promjenjivost koncentracija elemenata u odnosu na uzorke tala. Raspodjele koncentracija elemenata prikazane su na slikama od 37 – 42. Ca i Mg imaju najviše koncentracije u gornjem toku s istaknutim padom u Ljubljanskem bazenu. Porast koncentracije kalcija vidljiv je u sedimentima uzorkovanim nakon prolaska kroz savske terase. Sumpor ima dvostruko veće koncentracije na S4 i S5 u odnosu na ostala mjesta uzorkovanja. Fosfor pokazuje jednoličan porast koncentracije nizvodno, s najvećom koncentracijom nakon savskih terasa. Od ostalih glavnih elemenata Al, Fe, K, Na i Ti najveće koncentracije imaju na S10 nakon ulijeivanja Sore u Savu.

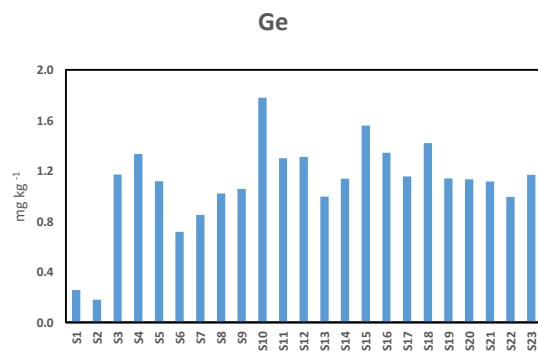
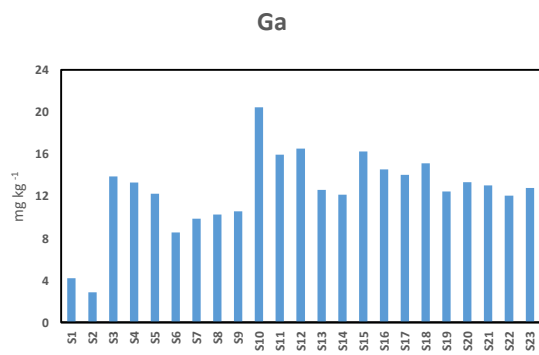
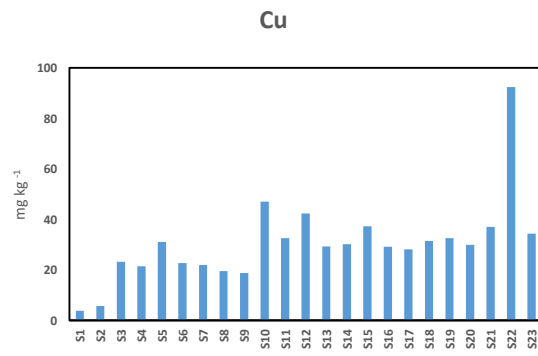
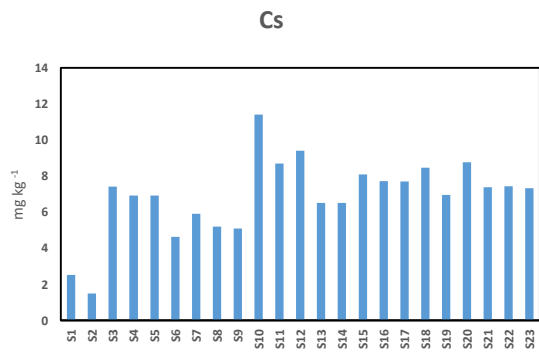
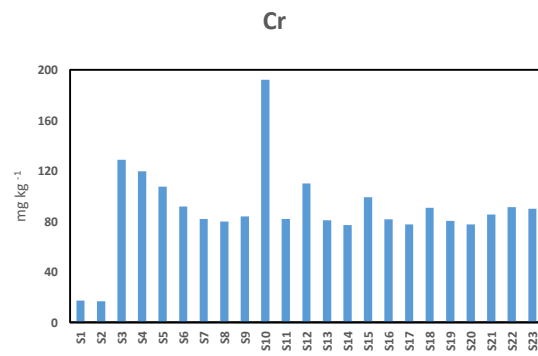
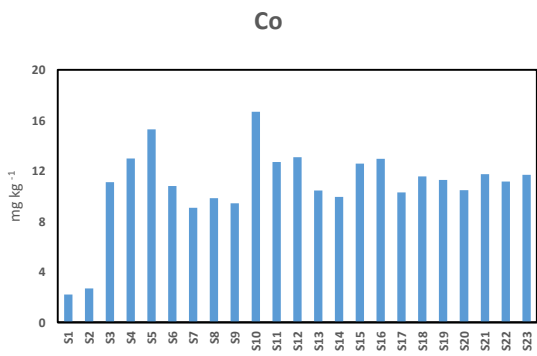
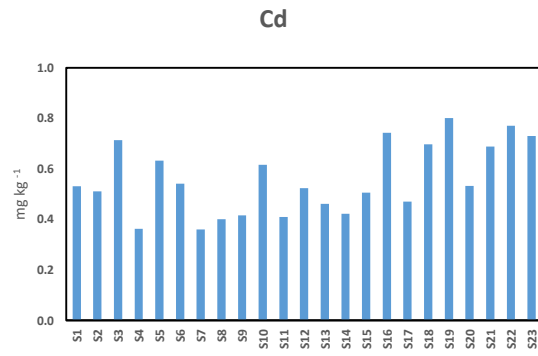
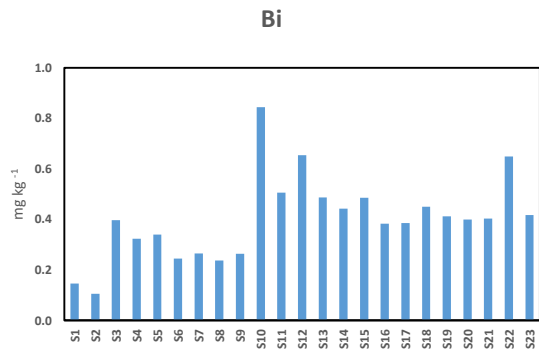
Većina elemenata u tragovima Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cs, Ga, Ge, Li, Mn, Nb, Rb, Sc, Tl, Th, U, V, Zn, W, Y i ERZ prate kretanja koncentracija glavnih elemenata i najveću koncentraciju sadrže na S10. As i Mo najveće koncentracije imaju na S3, dok Cd, Cu, Pb i Sb na S19 i S22. Najveće koncentracije kositra nalazimo na S15, a stroncija na lokaciji S23.



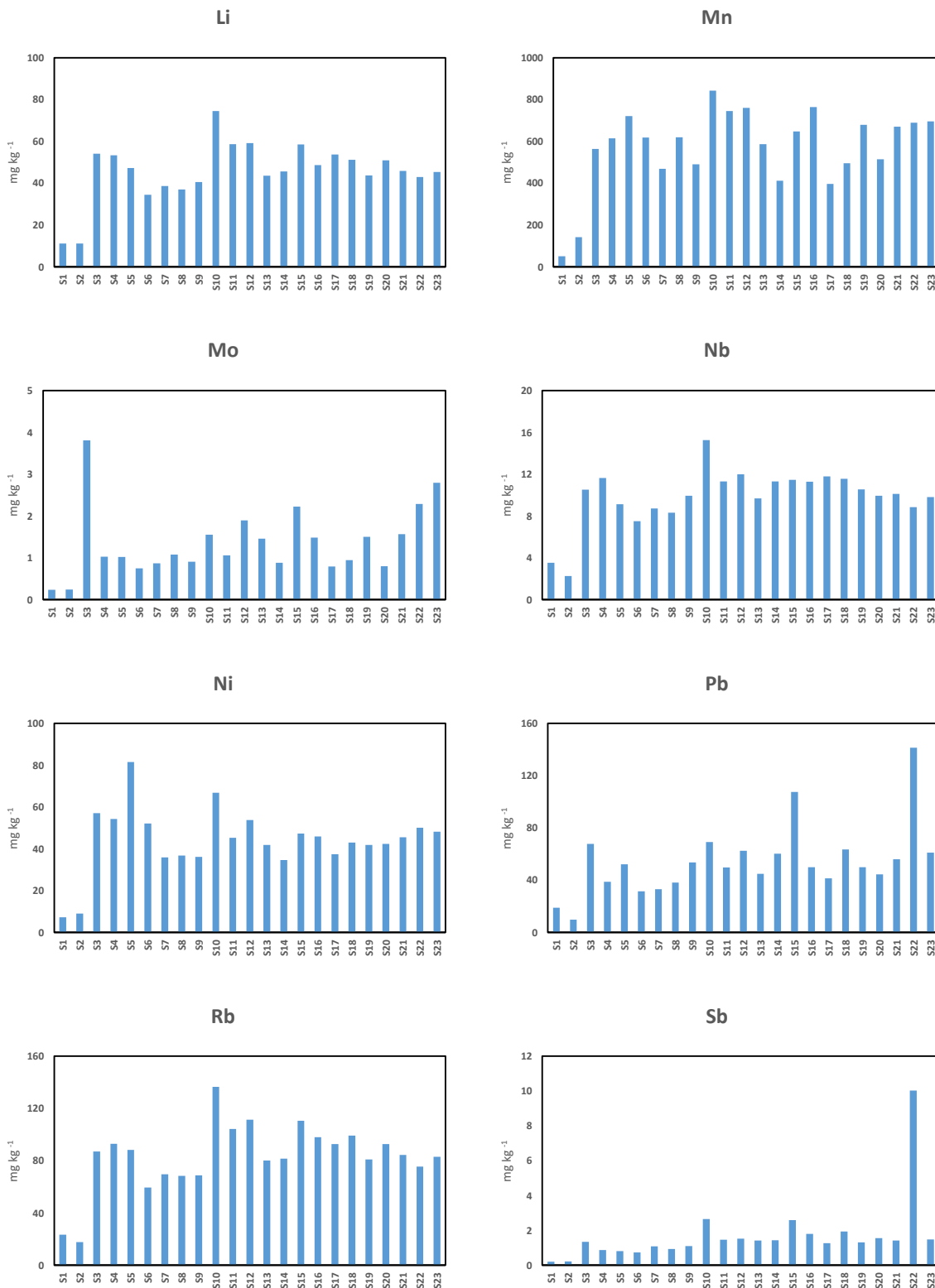
Slika 37. Raspodjela Al, Ca, Fe i K u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save



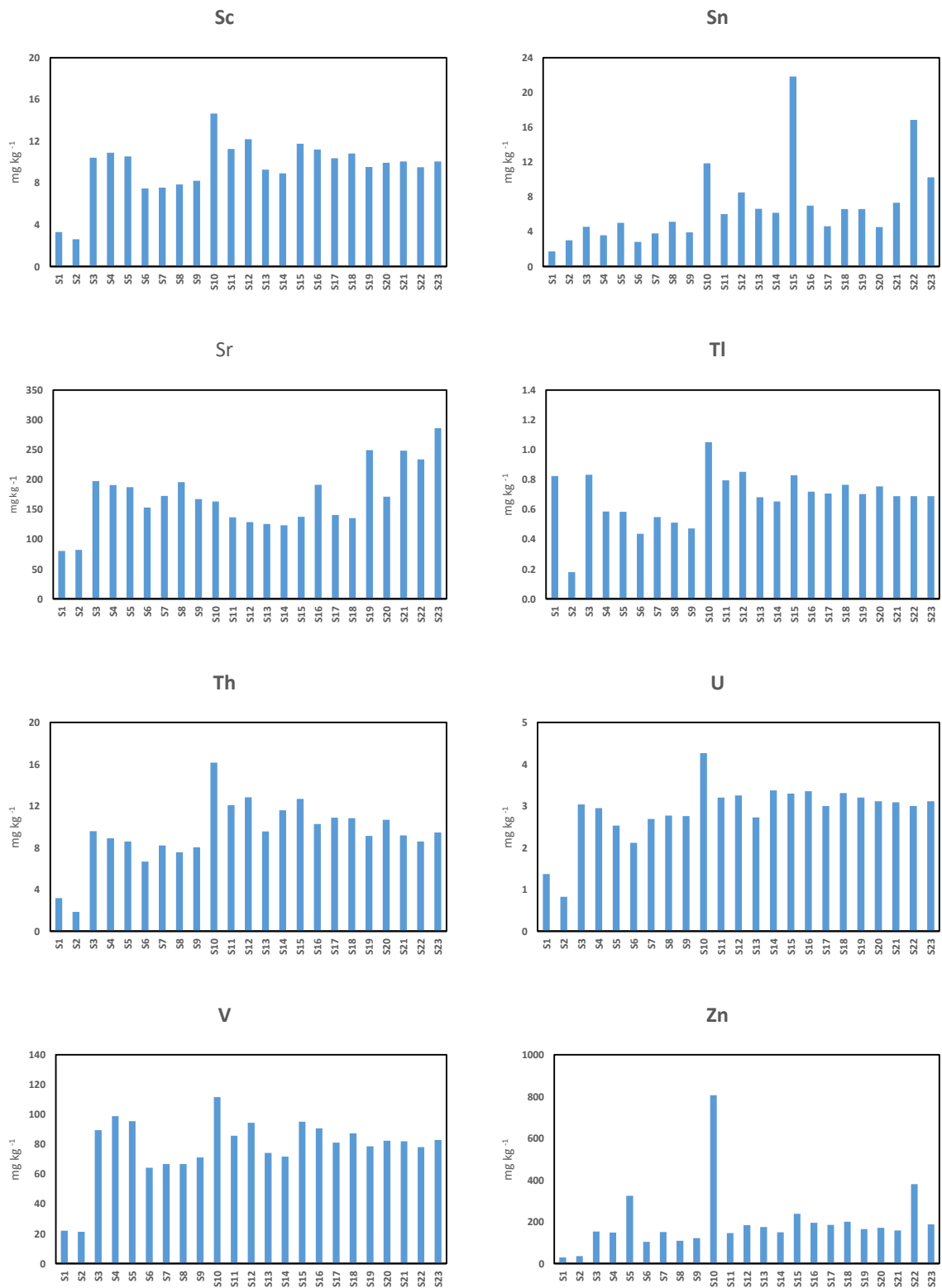
Slika 38. Raspodjela Mg, Na, P, S, Ti, As, Ba i Be u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save



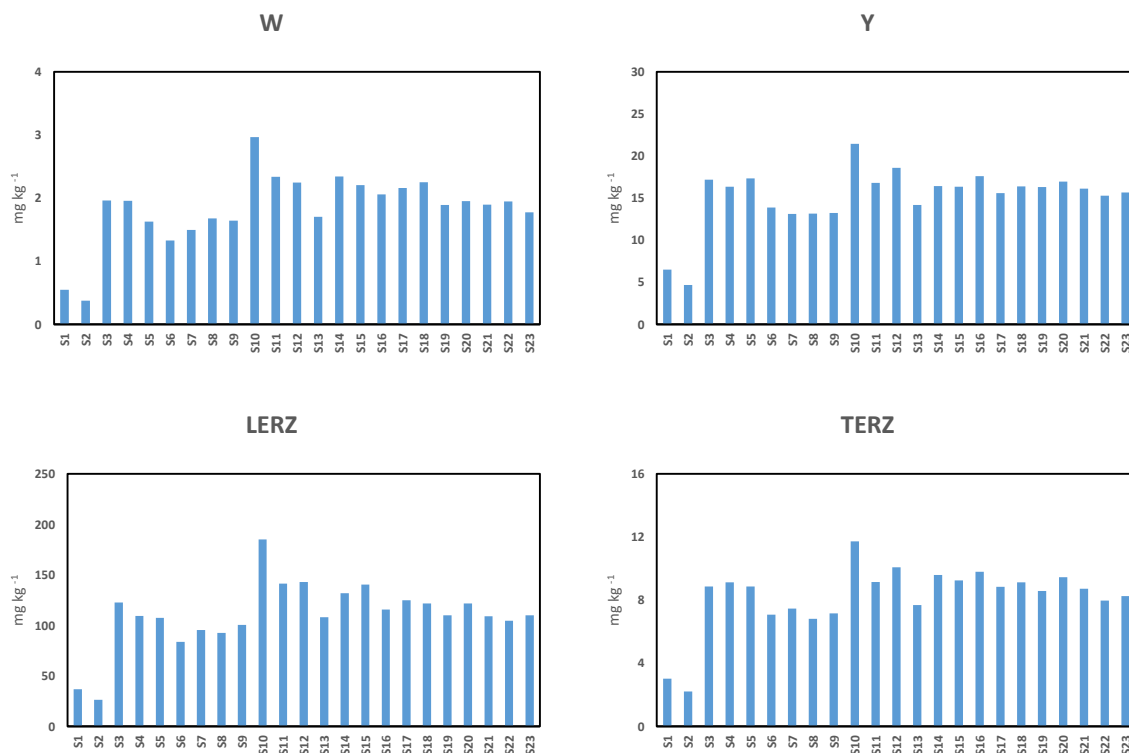
Slika 39. Raspodjela Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga i Ge u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 40. Raspodjela Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb i Sb u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 41. Raspodjela Sc, Sn, Sr, Tl, Th, U, V i Zn u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save



Slika 42. Raspodjela W, Y, LERZ i TERZ u sedimentima duž gornjeg toka rijeke Save

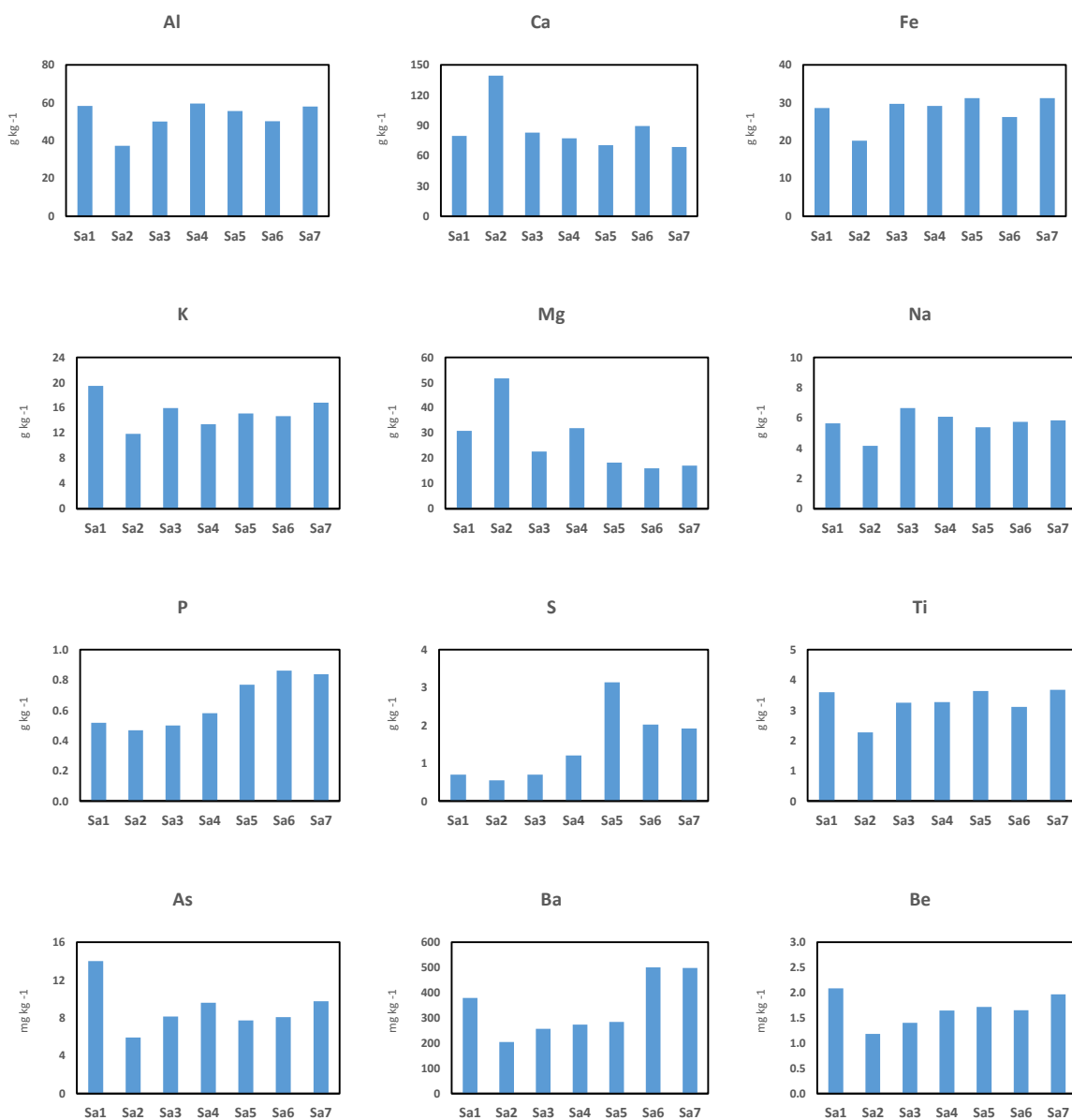
### Raspodjela elemenata u sedimentima rijeke Savinje

Površinski uzorci sedimenata rijeke Savinje uzorkovani su na 7 lokacija i njihove koncentracije prikazane su na slikama 43 – 45. Najveće koncentracije kalcija i magnezija nalazimo u gornjem toku na Sa2; od te točke nizvodno koncentracije padaju. Obrnute vrijednosti imaju P i S, s najvećim koncentracijama na Sa5 i Sa6. Al, Fe, K, Na i Ti pokazuju sličnu prostornu raspodjelu s najmanjom koncentracijom na Sa2, a najvećom nizvodno od Sa5. Između lokacija Sa5 i Sa6 uzorkovana je i rijeka Voglajna, pritoka Savinje u Celju, a za koju je poznato iz literature da visoke koncentracije pojedinih elemenata znatno premašuju prosjek rijeka Savinje i Save (Frančišković-Bilinski i sur., 2002) (Tablica 13).

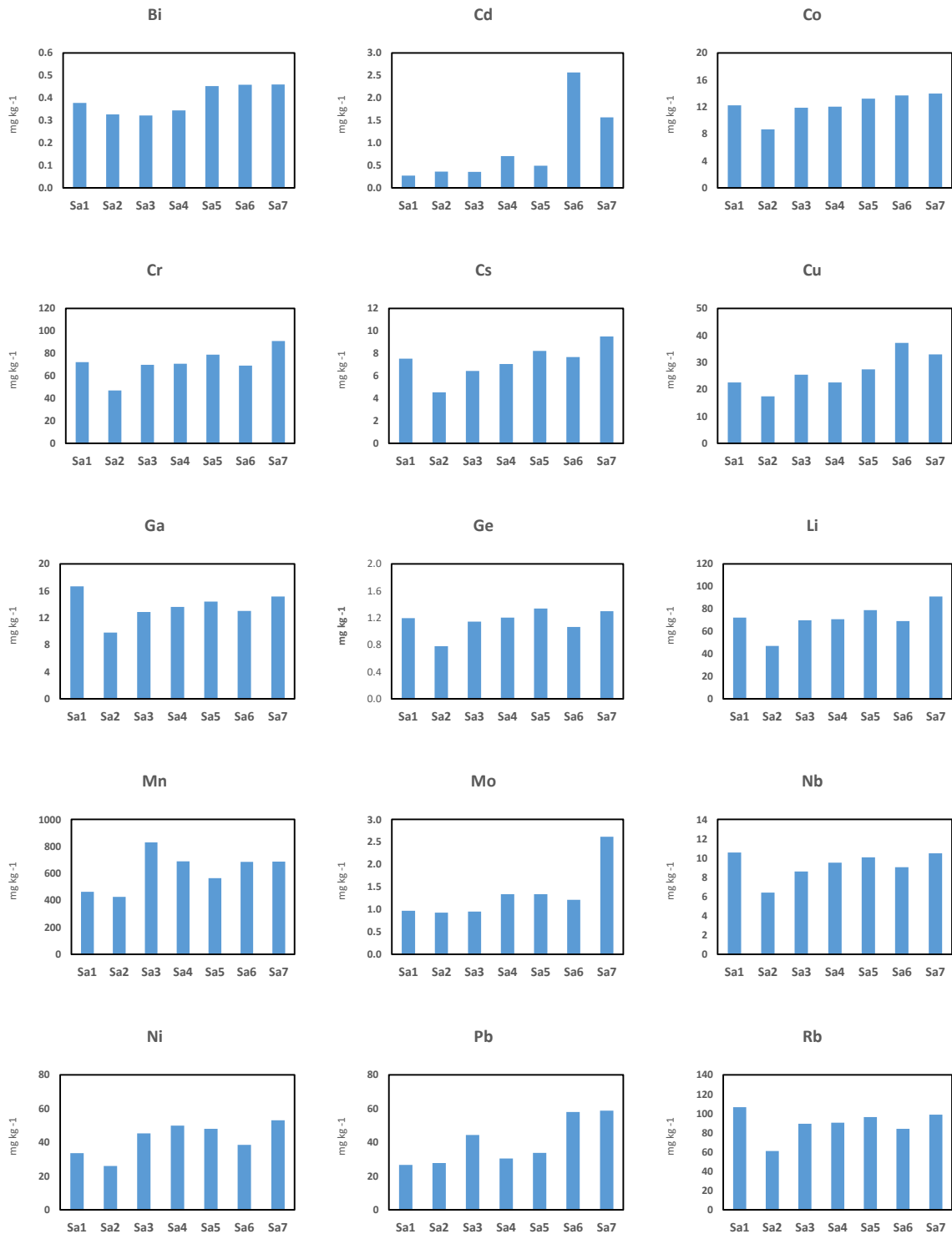
Tablica 13. Usporedba koncentracija (mg kg<sup>-1</sup>) antropogenih elemenata u rijekama Voglajni, Savinji (prosjeck) i Savi (prosjeck)

	As	Ba	Bi	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Sn	Zn
Voglajna	29,9	1082	0,92	24,3	89,7	91,2	3,2	47,7	1165	173	15,8	9,7	1372
Savinja	9,3	355	0,38	0,86	72,2	26,6	1,3	41,9	646	38,8	2,2	5,7	153
Sava	10,4	311	0,39	0,55	88,8	29,9	1,3	43,9	718	52,6	1,6	6,8	194

Od elemenata u tragovima u rijeci Savinji, As, Ga, Rb, Tl i V najveće koncentracije imaju na Sa1, dok elementi Ba, Bi, Co, Cr, Pb, Zn, te većina ERZ najveće koncentracije imaju nizvodno od Sa5. Visoke koncentracije kadmija utvrđene su na Sa6, a molibdena na Sa7. Sa3 ima najveće koncentracije mangana i kositra, dok su najveće koncentracije antimona izmjerene na Sa4.

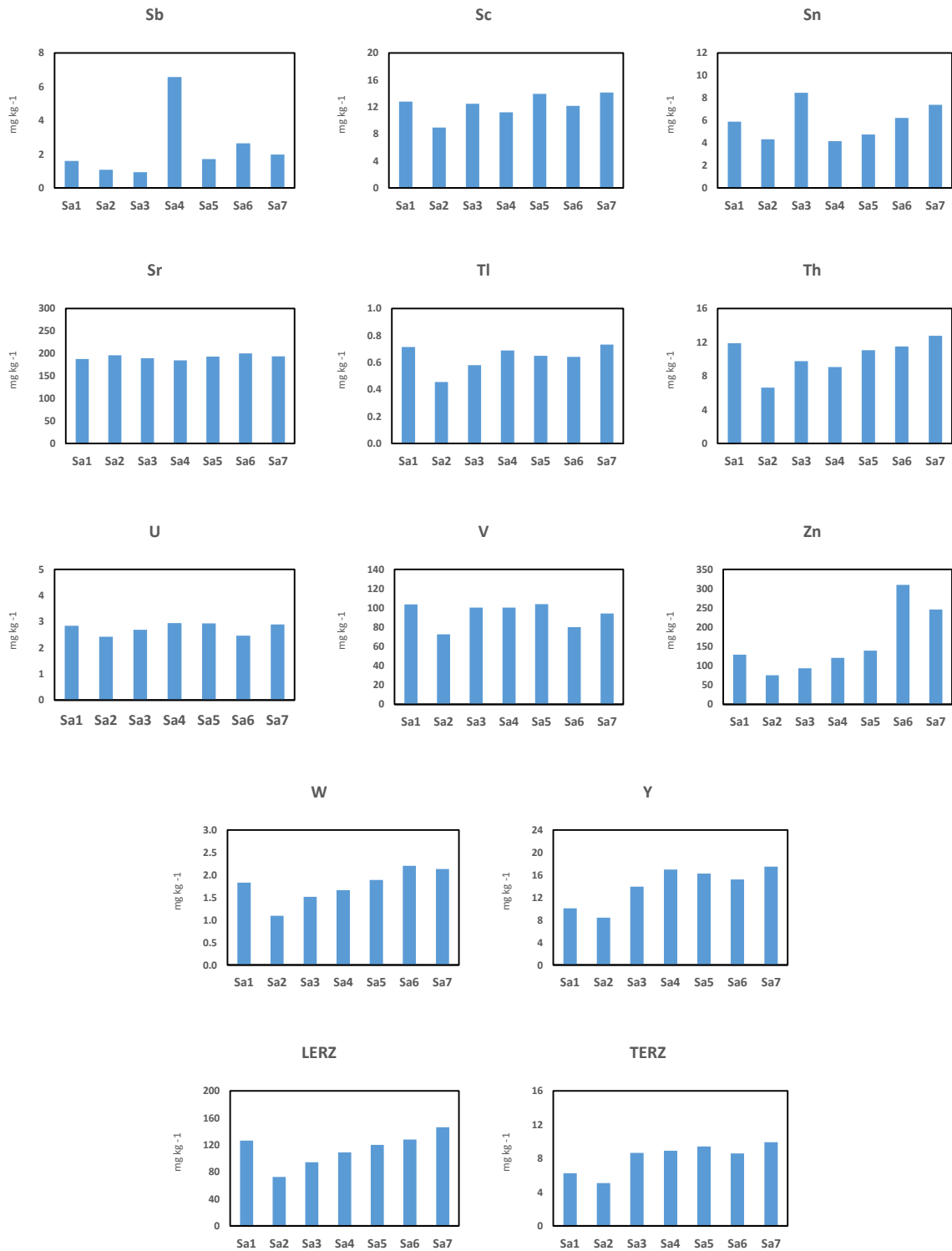


Slika 43. Raspodjela Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti, As, Ba, i Be u sedimentima rijeke Savinje



Slika 44. Raspodjela Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb i Rb u sedimentima rijeke Savinje

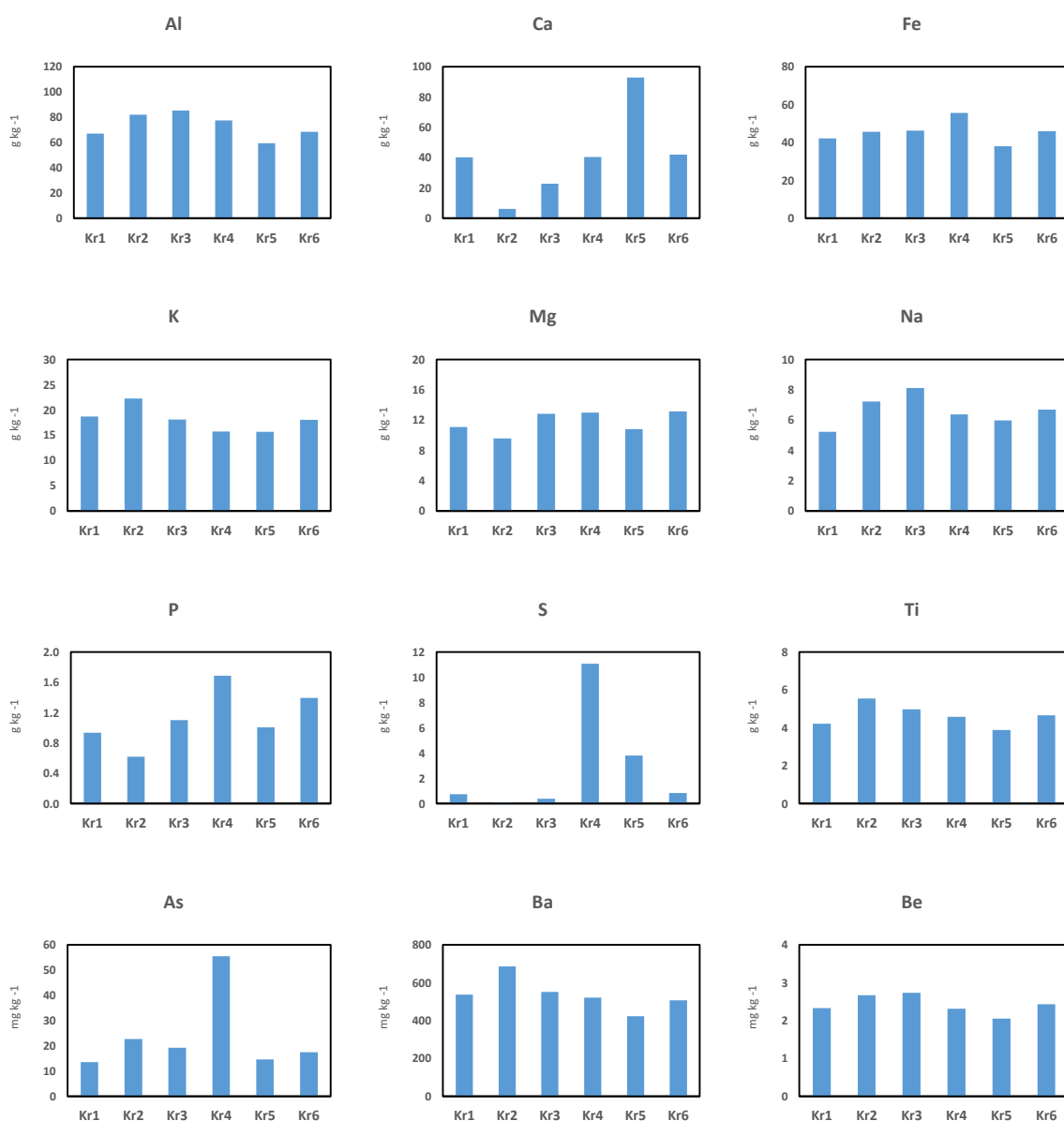




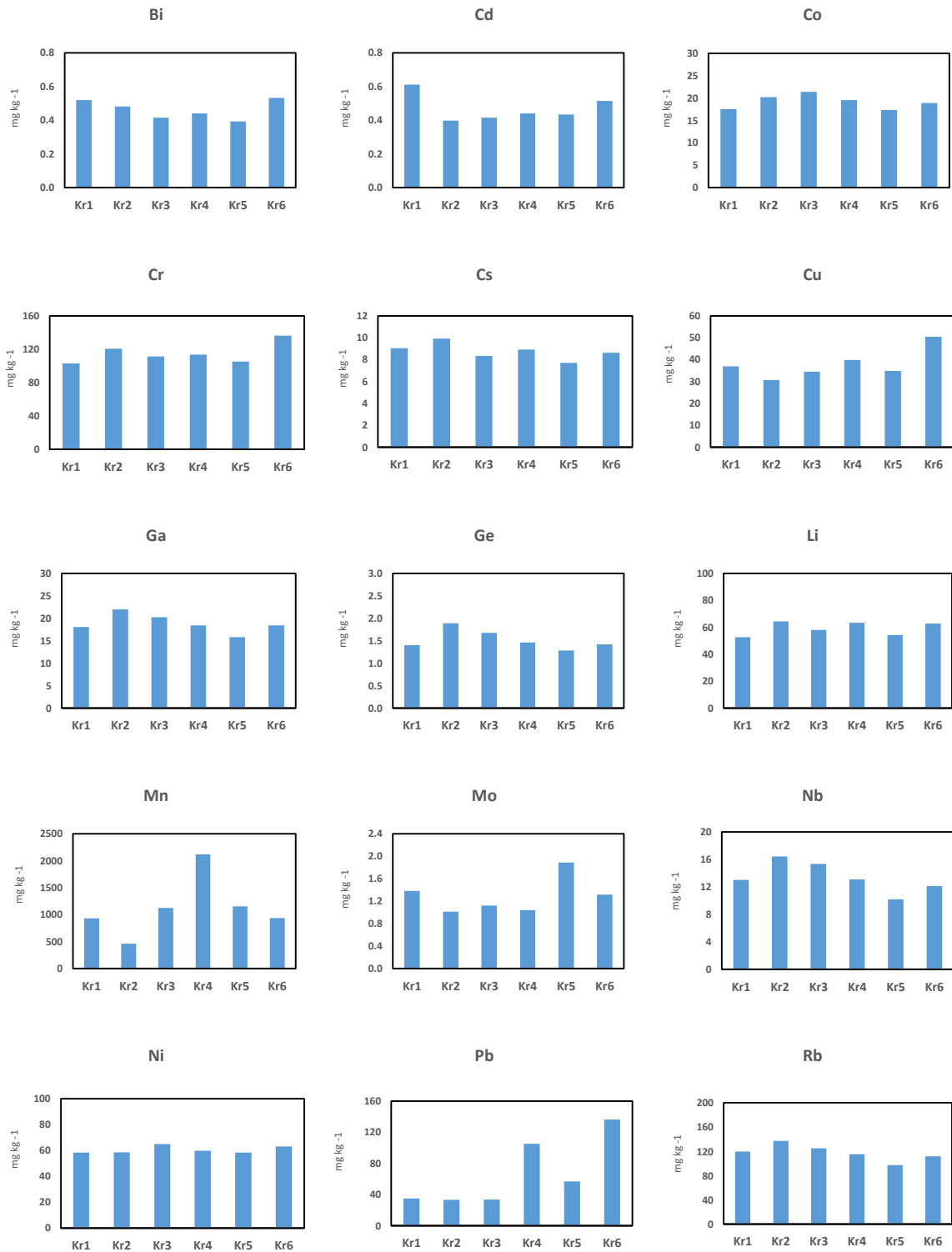
Slika 45. Raspodjela Sb, Sc, Sn, Sr, Tl, Th, U, V, Zn, W, Y, LERZ i TERZ u sedimentima rijeke Savinje

## Raspodjela elemenata u sedimentima rijeke Krapine

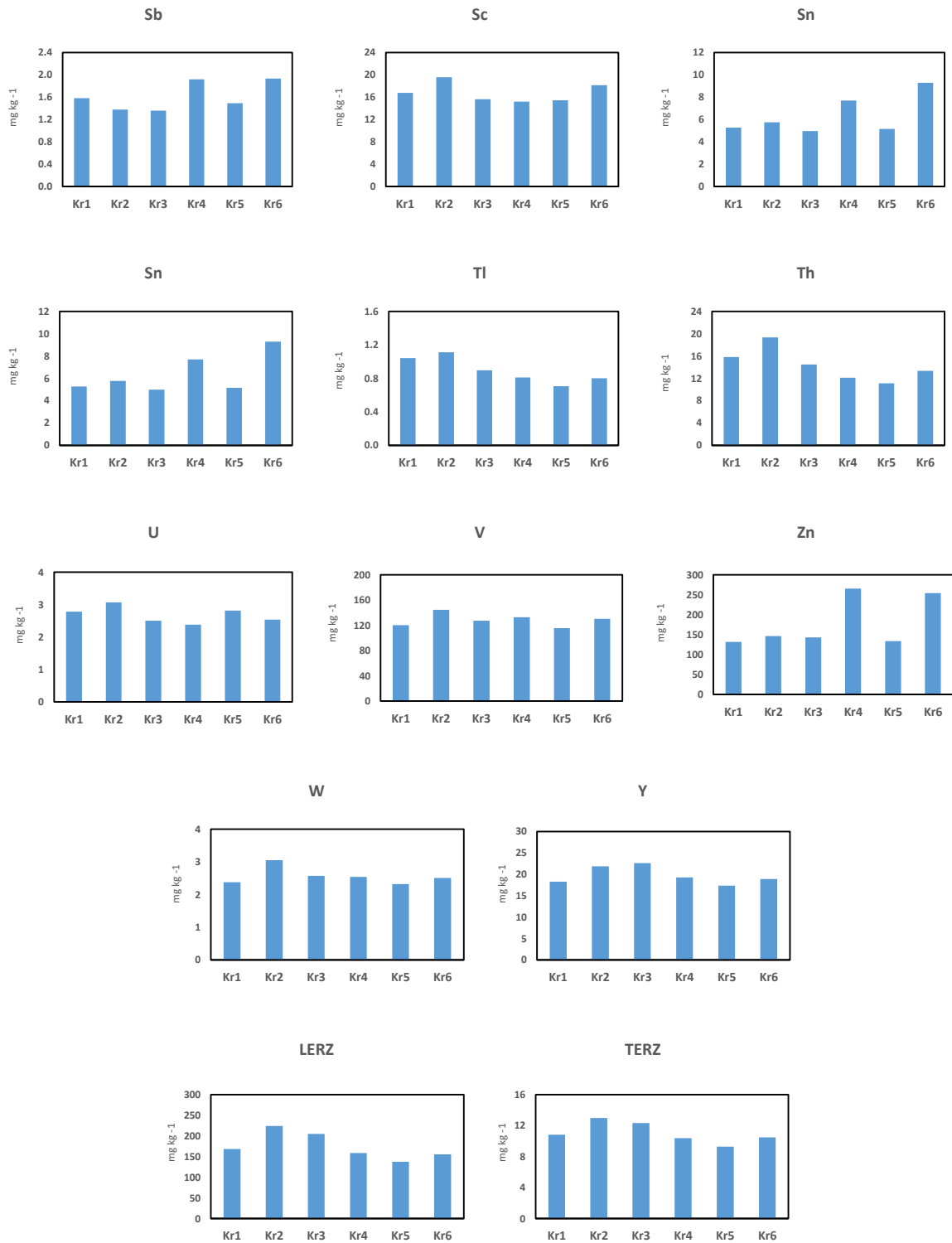
Na području rijeke Krapine sedimenti su uzorkovani na 6 lokacija i njihove koncentracije prikazane su na slikama 46 – 48. Najveće koncentracije kalcija nalazimo na lokaciji Kr5, dok Al, K, Na i Ti najveće koncentracije imaju u uzorcima Kr1 i Kr2. Fe, Mg, P i S najveće koncentracije imaju na lokaciji Kr4, koja ima izuzetno visoku koncentraciju sumpora. Od elemenata u tragovima As, Mn i Zn najveće koncentracije imaju na Kr4. Ba, Co, Cs, Ga, Ge, Li, Nb, Ni, Rb, Sc, Tl, Th, U, V, W, Y i gotovo svi ERZ najveće koncentracije su na Kr2. Najveće koncentracije kadmija nalazimo na Kr1. Koncentracije molibdena i stroncija najviše su na lokaciji Kr5, dok Cr, Cu, Pb, Sb i Sn najveće koncentracije imaju u uzorku Kr6.



Slika 46. Raspodjela Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti, As, Ba i Be u sedimentima rijeke Krapine



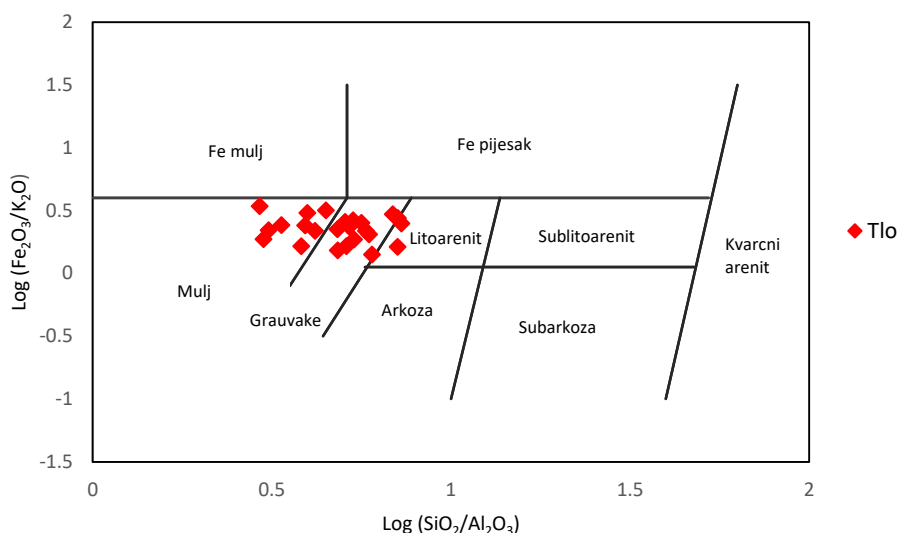
Slika 47. Raspodjela Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb i Rb u sedimentima rijeke Krapine



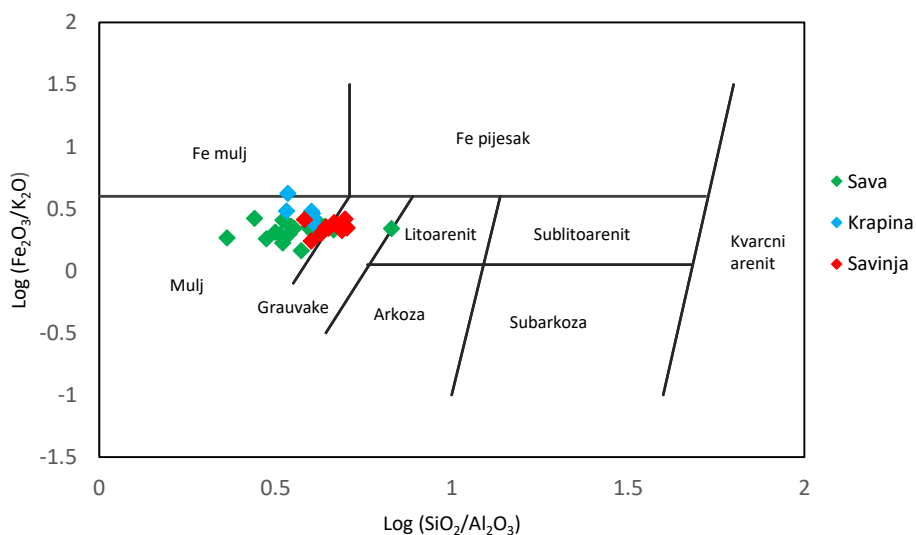
Slika 48. Raspodjela Sb, Sc, Sn, Sr, Tl, Th, U, V, Zn, W, Y, LERZ i TERZ u sedimentima rijeke Savinje

### 5.6.2.3. Geokemijska klasifikacija uzoraka

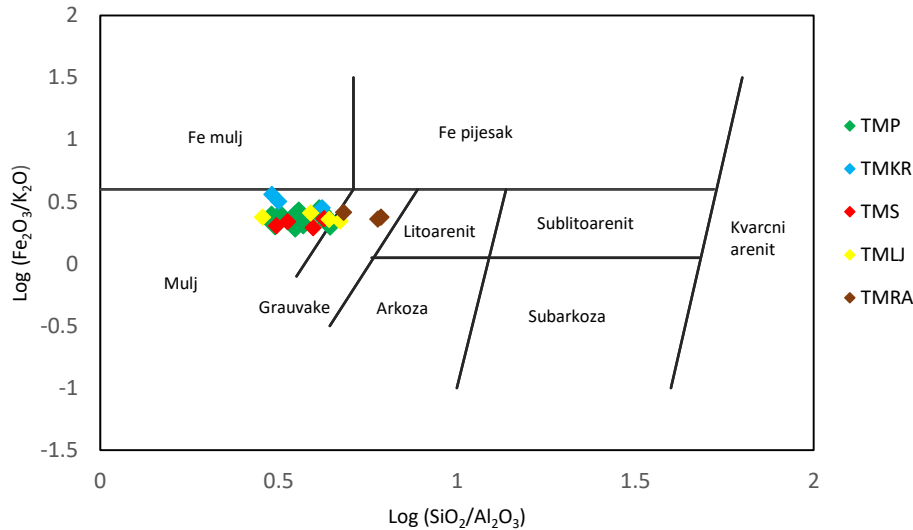
Geokemijska klasifikacija analiziranih tala, sedimenata i SPM-a prikazana je na slikama 49 – 51. Klasifikacija je napravljena prema Herronu (1988) i zasniva se na log omjerima  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  u odnosu na  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  koji su prikazani na binarnom dijagramu. Dijagram je namijenjen za razlikovanje klastičnih stijena od nekonsolidiranih sitno- i krupnozrnatih sedimenata. U terigenim pijescima i muljevima omjer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  predstavlja geokemijski pokazatelj mineraloške zrelosti koji dijeli kvarcom bogate pješčenjake od glinom bogatih muljeva, dok omjer  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$  dijeli litične fragmente od feldspata.



Slike 49. Herronov dijagram geokemijske klasifikacije za uzorke tala



Slike 50. Herronov dijagram geokemijske klasifikacije za uzorke sedimenata



Slike 51. Herronov dijagram geokemijske klasifikacije za uzorke SPM-a iz uzorkovala

Prema Herronovoj (1988) klasifikaciji većina uzoraka tala klasificirana je kao mulj i grauvaka. Iznimku čine tla na T3, T18, te uzorak aluvijalne terase IS8 koji su klasificirani kao litoareniti. Sedimenti rijeke Save glavninom su klasificirani kao mulj uz iznimku S6, S7, S9 i S14 koji spadaju u skupinu grauvaka, te sedimenta na lokaciji S2 koji je okarakteriziran kao prijelazni oblik između grauvake i litoarenita. Svi sedimenti rijeke Krapine spadaju u skupinu muljeva, uz to da je Kr4 dodatno klasificiran kao željezom bogat mulj. Sedimenti rijeke Savinje pripadaju skupini muljeva i grauvaka pri čemu nekoliko uzoraka pokazuje prijelazne karakteristike.

Uzorci suspendiranog partikulatnog materijala iz svih analiziranih uzorkovala klasificirani su uglavnom kao muljevi uz iznimku uzorka iz rijeke Ljubljanice tijekom ljetnog perioda uzorkovanja i svih uzoraka iz Radovljice koji spadaju u grauvake.

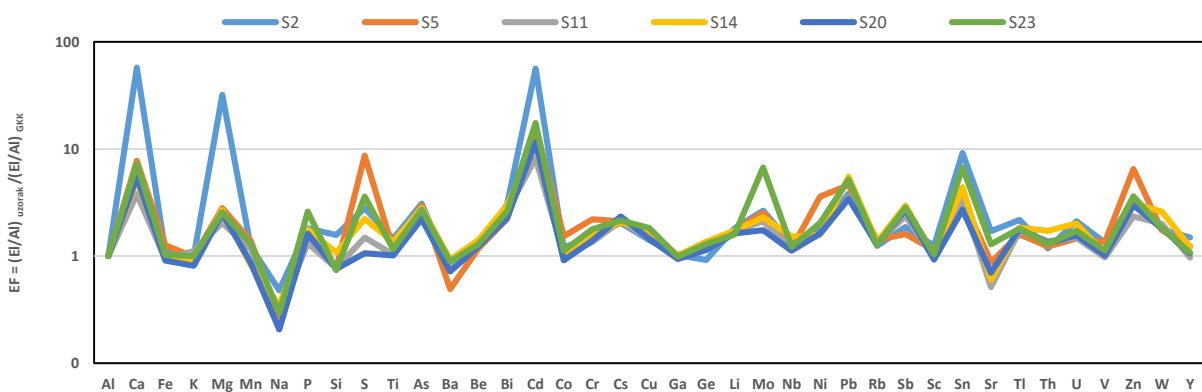
Osim navedene klasifikacije, Herronov dijagram ima i treću os koja nije prikazana, a dijeli nekarbonatne od karbonatnih uzoraka. Svi uzorci tala osim T2, T12, T16, T17 i T22 imaju više od 4 % kalcija i spadaju u karbonatna tla. Od sedimenata, jedino Krapina i Sora su klasificirane kao nekarbonatne, dok ostali uzorci imaju više od 4 % kalcija i klasificirani su kao karbonatni sedimenti.

### 5.6.3. Normalizacija geokemijskih podataka

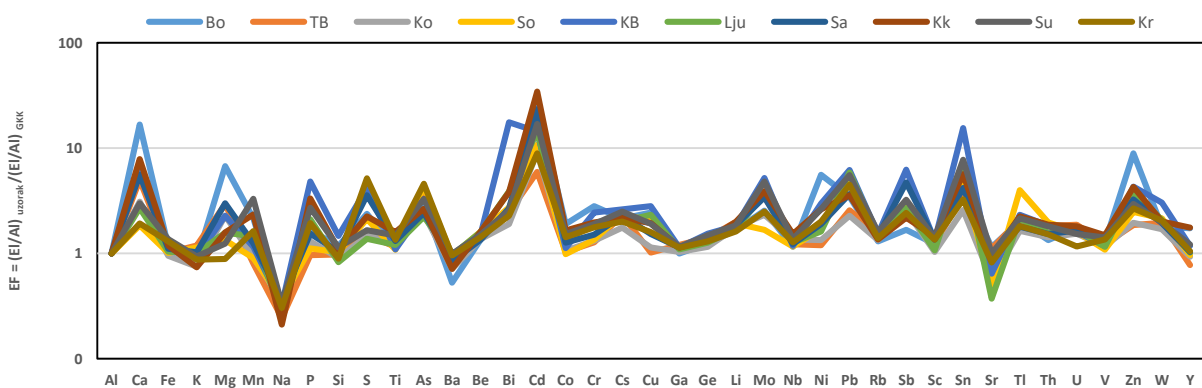
#### 5.6.3.1. Glavni elementi i elementi u tragovima

Normalizirane koncentracije glavnih i elementa u tragovima prikazane su na slikama 52 – 55 za pojedine lokacije uzorkovanja. Koncentracije prikazanih elemenata normalizirane

su na sastav gornje kontinentske kore (GKK) (Taylor i McLennan, 1985). Prosječne normalizirane vrijednosti sedimenta rijeke Save i pritoka imaju slična kretanja uz nešto iznimaka (Slike 52 i 53). Gotovo svi sedimenti rijeka sadrže više kalcija, magnezija, sumpora, arsena, kadmija, molibdena, olova, kositra i cinka u odnosu na GKK. Sava Dolinka sadrži najviše kalcija, magnezija i kadmija na lokaciji S2, dok lokacija S5 sadrži najviše sumpora, kroma, nikla i cinka. Slična kretanja vidljiva su i za Savu Bohinjku. Kamniška Bistrica ima najveće koncentracije fosfora, bizmuta, bakra, antimona, kositra i volframa. Sora ima najveće koncentracije arsena i talija, Sutla mangana, a Krka itrija. Svi sedimenti u odnosu na GKK imaju manje sadržaj natrija, te poneki barija, mangana, stroncija i itrija. Tržiška Bistrica ima najmanji sadržaj natrija, mangana i itrija, dok Ljubljanica stroncija.

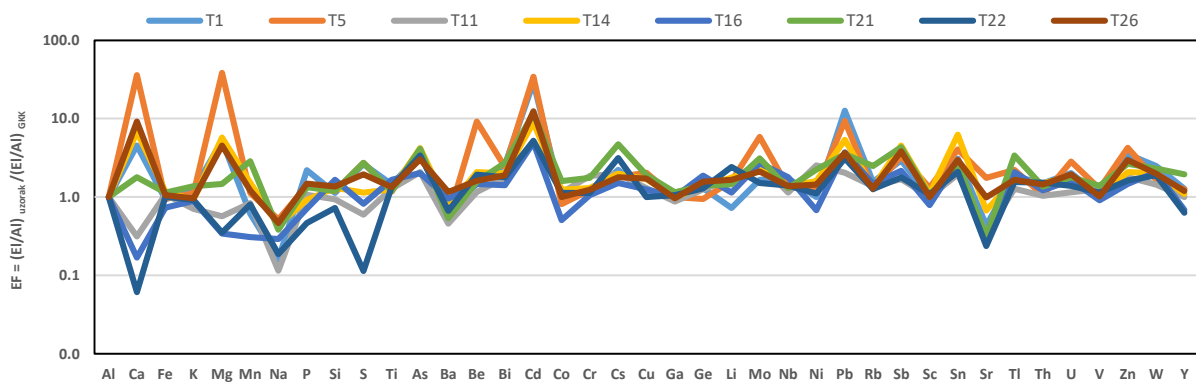


Slika 52. Prosječne koncentracije elemenata u sedimentima rijeke Save normalizirane na GKK (Taylor i McLennan, 1985)



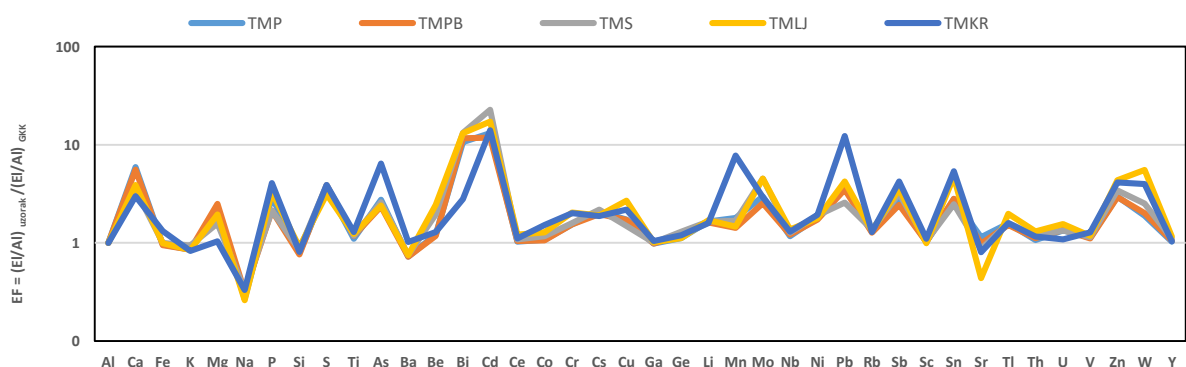
Slika 53. Prosječne koncentracije elemenata u sedimentima pritoka rijeke Save normalizirane na GKK (Taylor i McLennan, 1985)

U slici 54 prikazane su prosječne koncentracije elemenata u tlima unutar sliva rijeke Save normalizirane na GKK. Od svakog tipa tla prikazan je po jedan uzorak. Tla imaju slične normalizirane koncentracije kao i sedimenti uz nešto naglašenije anomalije. Tlo na lokaciji T5 sadrži najviše kalcija, magnezija, berilija, kadmija, molibdena, urana, cinka i sumpora, dok tlo na T1 ima najviše fosfora, olova i volframa. Uzorak T21 ima najveće koncentracije arsena, kroma, cezija, mangana, nikla i talija, dok uzorak T14 ima najveće koncentracije antimona i kositra. T22 ima najveće koncentracije litija, te najmanje koncentracije kalcija, sumpora, stroncija i itrija. Tlo na T11 sadrži najmanje natrija, tlo na T21 barija, dok tlo na T20 ima najmanje litija i mangana.



Slika 54. Prosječne koncentracije elemenata u tlima unutar sliva rijeke Save normalizirane na GKK (Taylor i McLennan, 1985)

SPM iz površinskog uzorkovala (TMP) na Prisavlju sadrži najviše kalcija, dok SPM iz pridnenog uzorkovala (TMPB) sadrži najviše magnezija u odnosu na GKK (Slika 55). TMKR uzorak ima najveće koncentracije fosfora, sumpora, arsena, kroma, mangana, olova, antimona i kositra, dok uzorak TMLJ sadrži najviše bakra, molibdena, cinka i volframa. Isti uzorak sadrži najmanje natrija i stroncija.

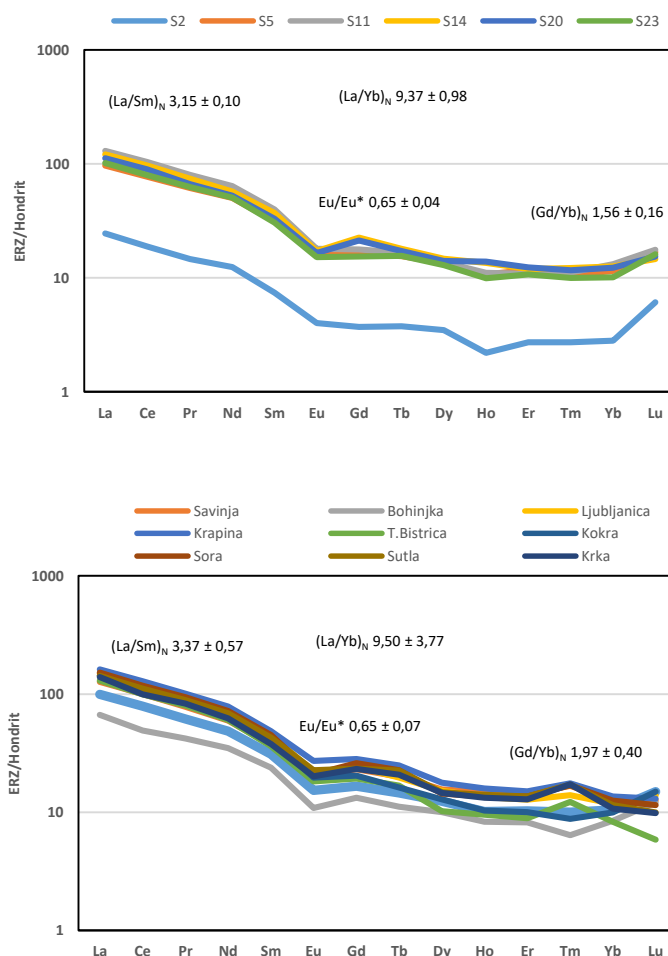


Slika 55. Prosječne koncentracije elemenata u SPM-u iz uzorkovala normalizirane na GKK (Taylor i McLennan, 1985)



### 5.6.3.2. Elementi rijetkih zemalja (ERZ)

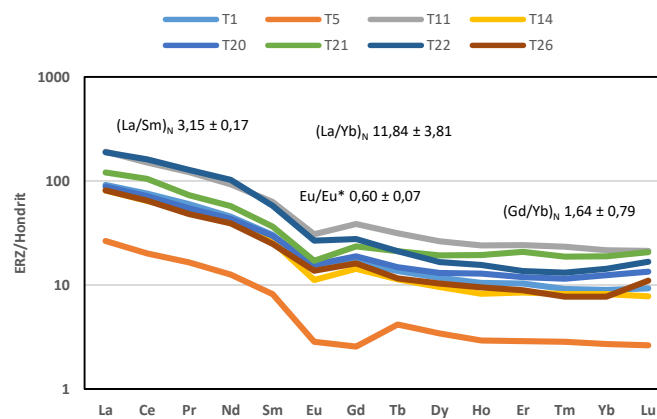
Koncentracije elemenata rijetkih zemalja (ERZ) normalizirane su na hondritni meteorit (McDonough i Sun, 1995), te su rezultati prikazani na slikama 56 – 58. Uzorci sedimenta pritoka pokazuju izraženiju frakcionaciju indeksa  $La/Sm_N$  koji iznosi  $3,37 \pm 0,57$ , te negativnu europijevu anomaliju ( $Eu/Eu^* 0,65 \pm 0,07$ ). Indeks frakcionacije  $Gd/Yb_N$  karakteriziran je manjom frakcionacijom savskih sedimenta ( $Gd/Yb_N 1,56 \pm 0,16$ ) u odnosu na sedimente pritoka ( $1,97 \pm 0,40$ ), a oboje ih karakterizira ravna krivulja ERZ (Slika 56). Sediment iz rijeke Krke pokazuje najveću frakcionaciju indeksa  $La/Sm_N$  koji iznosi 3,68, dok sediment iz Tržiške Bistrice pokazuje najveću frakcionaciju indeksa  $Gd/Yb_N$  koji iznosi 2,31. Indeks frakcionacije  $La/Yb_N$  varira, te mu je prosječna vrijednost u sedimentima pritoka  $9,50 \pm 3,77$ , dok se vrijednosti za sedimente Save kreću oko  $9,37 \pm 0,98$ .



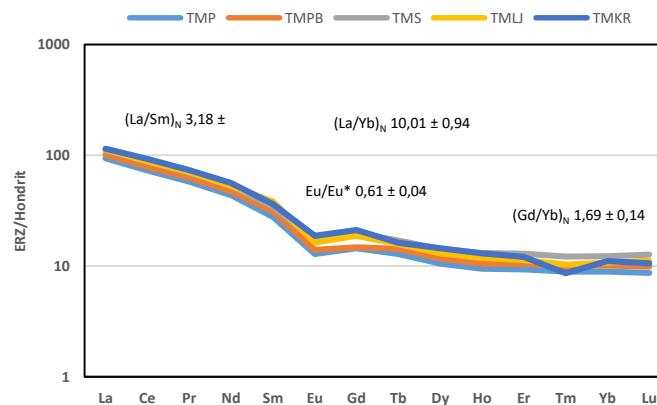
Slika 56. Krivulja raspodjele normaliziranih koncentracija ERZ u sedimentima rijeke Save i pritoka

U tlima, indeksi frakcionacije  $\text{La/Sm}_N$  i  $\text{Gd/Yb}_N$  imaju manju varijabilnost i iznose  $3,15 \pm 0,17$ , odnosno  $1,64 \pm 0,79$  (Slika 57). Europijeva anomalija je nešto manja i ima vrijednost  $0,60 \pm 0,07$ , dok je indeks frakcionacije  $\text{La/Yb}_N$  veći nego u sedimentima i iznosi  $11,84 \pm 3,81$ .

Frakcionacija ERZ u uzorcima iz pasivnih uzorkovala pokazuje približno srednje vrijednosti između uzoraka sedimenata i tala (Slika 58). Indeks frakcionacije  $\text{La/Sm}_N$  iznosi  $3,18 \pm 0,21$ , dok indeks  $\text{Gd/Yb}_N$  ima vrijednost  $1,69 \pm 0,14$ . Europijeva anomalija za navedene uzorke iznosi  $0,61 \pm 0,04$ , dok je indeks frakcionacije  $\text{La/Yb}_N$   $10,01 \pm 0,94$  i ima malu varijabilnost.



Slika 57. Krivulja raspodjele normaliziranih koncentracija ERZ u tlima



Slika 58. Krivulja raspodjele prosječnih normaliziranih koncentracija ERZ u pasivnim uzorkovalima



## 6. RASPRAVA

U posljednje vrijeme geokemijski sastav sedimenata se sve češće upotrebljava kao alat za utvrđivanje njihova porijekla, posebno kada je riječ o sitnozrnatim sedimentima kod kojih korištenje klasičnih petrografskih metoda nije izvedivo.

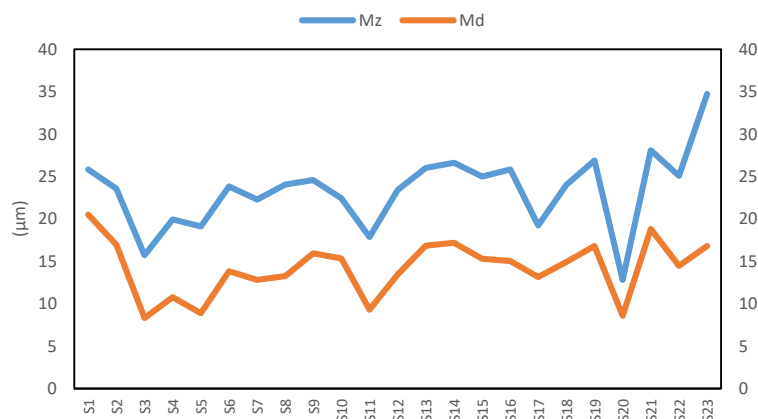
Uz korištenje geokemijskog sastava za procjenu izvora materijala, svakako je važno njegovo korištenje pri procjeni stupnja kemijskog trošenja i brojnih sedimentacijskih procesa u rijekama. Unutar riječnih slivova, posebno u orogenim pojasevima, sedimentne stijene i sedimenti mogu prolaziti kroz nekoliko sedimentacijskih ciklusa što otežava utvrđivanje stupnja kemijskog trošenja i procjene sastava izvorišnog materijala. Uz to, regulacija rijeka branama dodatno remeti prirodni sedimentacijski ciklus te utječe na donos suspendiranog partikulatnog materijala i raspodjelu elemenata u vodenom stupcu.

Ovaj doktorski rad je prvo cjelovito istraživanje sedimentoloških, mineraloških i geokemijskih značajki sitnozrnatih sedimenata i izvorišnog materijala gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka. Istraživanjem je procjenjen donos izvorišnog materijala, stupanj kemijskog trošenja te čimbenici koji na njih utječu. Također, u istraživanju su po prvi puta korištena pasivna uzorkovala za prikupljanje suspendiranog partikulatnog materijala u rijekama u Hrvatskoj i Sloveniji. Njihovo korištenje daje nam novi uvid u pronos te geokemijski i mineraloški sastav suspendiranog materijala.

### 6.1. Sedimentološke i hidrološke karakteristike gornjeg toka rijeke Save

Veličina čestica i njihova raspodjela čine glavne čimbenike tijekom sedimentacijskih procesa (Goossens, 2008). Navedeni čimbenici važni su i u određivanju mehaničkih svojstava sedimenata, daju uvid u njegovo porijeklo, te način prijenosa i taloženja.

Većina sedimenata duž toka rijeke Save i njenih pritoka uzorkovana je u svibnju 2017. godine nakon obilnih oborina i velikih protoka, posebno u najsjevernijem dijelu Slovenije. Grafički prikaz prosječne ( $M_z$ ) i srednje veličine čestica ( $M_d$ ) (Slika 59) ukazuje na promjenjivost tih parametara duž toka i njihovu osjetljivost o litologiji i mjestu uzorkovanja. Krivulja prosječne veličine čestica ( $M_z$ ) pokazuje pad na lokacijama S3, S4 i S5. Manji  $M_z$  za lokaciju S3 posljedica je mirnijeg ujezerenog okoliša kojeg stvara brana na hidroelektrani Moste.



Slika 59. Prosječna (Mz) i srednja (Md) veličina čestica u sedimentu duž toka rijeke Save

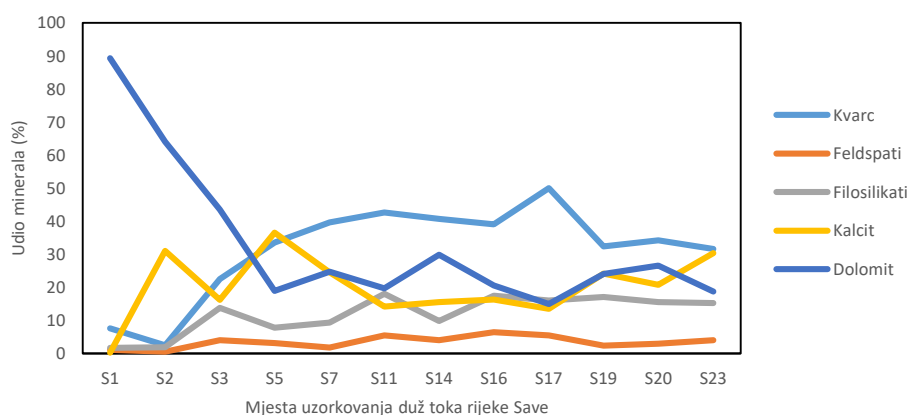
Također, na navedenim lokacijama Sava sa svoje lijeve strane erodira paleozojske šejlove te kvartarne sedimente bogate glinovitom frakcijom što svakako utječe na povećani udio sitnijih čestica. Manji Mz na S5 uzrokuje donos sitnijih čestica Savom Bohinjkom. Na Bo3, prije spajanja Save Dolinke i Bohinjke, utvrđena je jedna od najmanjih prosječnih veličina čestica od 14,8 µm. Nastavljajući dalje od Radovljice, veličina čestica pomalo raste kao posljedica bržeg toka i drukčije litologije u kojoj dominiraju fluvioglacijalne terase. Ponovno smanjenje Mz uočava se nizvodno od Mednog na lokacijama S10, S11 i S12, moguće kao posljedica erozije paleozojskih šejlova te tala razvijenih na njima. Nizvodno od toga, u sedimentima Save zamjećuje se blagi porast Mz. Od lokacije S20 sedimenti pokazuju tendenciju pokrupnjavanja i porasta Mz s najvećom vrijednosti od 34,7 µm na lokaciji S23. Porast veličine čestica nizvodno od granice sa Slovenijom posljedica je usijecanja korita i erozije aluvijalnih terasa koje su krupnozrnatiye, ali i slabije vezane, što uzrokuje njihovu lakšu eroziju. U odnosu na pojedine svjetske rijeke raspodijela veličine čestica u sitnozrnatim sedimentima rijeke Save vrlo je slična. Primjerice, srednja vrijednost (Md) sitnozrnatih sedimenata rijeke Seine u Francuskoj varira od 18 do 27 µm (Chen i sur., 2014), dok se Md vrijednosti Yangtze rijeke kreću od 15 do 25 µm (Xu, 2007). Uspoređujući Mz rijeke Save s izraženijom planinskom rijekom, kakva je Alaknanda (pritoka Gangesa), ponovno se uočava vrlo slična prosječna veličina čestica koja se kreće od 8,79 do 56,34 µm (Panwar i sur., 2016). Iz svih navedenih rezultata može se zaključiti da unutar sitnozrnatih sedimenata rijeke Save i pritoka prevladava siltna komponenta, uglavnom kao posljedica kratkog vremena transporta, teksturne nezrelosti te različitih izvora materijala.

## 6.2. Mineralni sastav istraživanih uzoraka

### 6.2.1. Mineralni sastav cjelokupnog uzorka sitnozrnatog sedimenta

Za potrebe diskusije mineralni sastav analiziranih uzoraka kvantificiran je na temelju površine difrakcijskih maksimuma određenih minerala (Schultz 1964; Biscaye, 1965). Treba naglasiti da ovo predstavlja semikvantitativnu analizu koju treba uzeti s oprezom. Detaljan postupak opisan je u poglavlju Materijali i metode (4.2.3.2. Mineraloške analize).

Iz raspodjele glavnih minerala u sedimentu duž glavnog toka rijeke Save (slika 60) može se uočiti da je mineralni sastav sedimenata dominantno odraz litoloških značajki istraživanog terena. U sedimentima Save Dolinke prevladava mineral dolomit što je posljedica dominacije trijaskih dolomita u njenom slivu. Porast udjela siliciklastičnog materijala vidljiv je na lokaciji S5 odakle kvarc postaje glavna mineralna faza. Uz kvarc na navedenoj lokaciji utvrđen je i veći udio kalcita. Pretpostavlja se da je takav rezultat posljedica erozije kvartarnih sedimenata u kojima prevladavaju oba navedena minerala. Najveći udio kvarca zabilježen je na S17 nakon spajanja rijeka Save i Savinje, ali i unutar područja paleozojskih siliciklastičnih stijena.

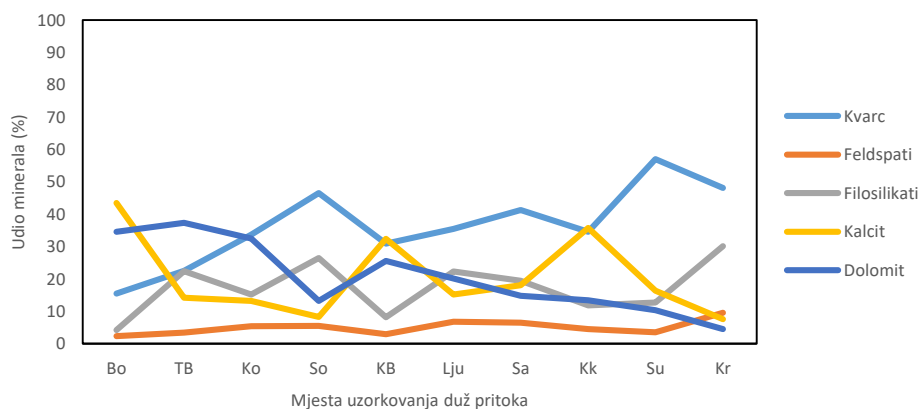


Slika 60. Raspodjela glavnih minerala u sedimentu duž glavnog toka rijeke Save

Nizvodno od S5 kalcit i dolomit pokazuju približno jednolično kretanje uz iznimku povećanog udjela dolomita na S14 koji je vjerojatno posljedica blizine trijaskih dolomita i würmskih terasa (Šajn i Gosar, 2014). Ponovni porast udjela kalcita zabilježen je nizvodno od S20 nakon usijecanja i erozije savskih aluvijalnih terasa za koje se prepostavlja da u ovome dijelu terena čine važan izvor sedimenta.

Analizirajući pritoke, najveći udio kalcita nalazimo u Savi Bohinjki što je posljedica prevladavajućeg utjecaja jurskih vapnenaca u njenom slivu (Slika 61). Sora, Sutla i Krapina sadrže najviše siliciklastičnog materijala što je posljedica erozije paleozojskih šejlova i

pješčenjaka, te sedimentata Panonskog bazena bogatih siliciklastičnom komponentom. Kamniška Bistrica i Krka imaju najveći udio karbonatnih minerala uslijed prevladavanja karbonatne litologije unutar tih slivova (Kanduč i sur., 2017).



Slika 61. Raspodjela glavnih minerala u sedimentima glavnih pritoka Save

### 6.2.2. Mineralogija glina

Približni udio minerala glina određen je na temelju površine njihovih difrakcijskih maksimuma na orijentiranom preparatu (Biscaye, 1965; Schultz 1964; Dinis i Soares, 2007). Detaljan postupak naveden je u poglavlju Materijali i metode (4.2.3.2. Mineraloške analize). Relativni udjeli minerala glina zajedno s küblerovim indeksom te kemijskim sastavom illita prikazani su u tablici 14. Relativni udjeli minerala glina ukazuju na dominaciju illita u svim tipovima uzoraka. Küblerovi indeksi (FWHM – Full width at half maximum) uglavnom imaju vrijednosti  $< 0,4$  što ukazuje na jako dobro kristalizirani illit. Općenito, illit se smatra produktom fizičkog trošenja te odražava pojačanu fizičku eroziju. Duž toka rijeke Save najveći udio illita uočavamo u dijelovima koji su bogati siliciklastičnim stijenama, a najčešće su to paleozojski pješčenjaci i šejlovi. Klorit pokazuje ujednačenije udjele; nešto povećani udio nalazimo na lokalitetima T9, S5 te pritokama Krapini i Savinji. Veća količina klorita na navedenim lokalitetima vjerojatno je posljedica erozije okolnih stijena i tala bogatih melanokraskim mineralima (Chamley, 1989; Garzanti i sur., 2013b). Mogući izvor klorita u Krapini su ultrabazične i bazične stijene Medvednice, a andeziti i metamorfne stijene u gornjem toku rijeke Savinje. U sedimentima rijeke Save veći udio kaolinita nalazimo na S1 te u izvorišnim materijalima koje čine šejlovi ili tla nastala na njima (T22, IS3). Osim tih lokacija veći udio kaolinita nalazimo i na T6. Navedeno tlo ima i najveći udio vermikulita kojeg se vezuje za pedogenetske procese (Vidic i sur., 1991), ali i visoke vrijednosti indeksa kemijskog

sastava illita, što ukazuje na aluminijem bogate illite karakteristične za kemijsko trošenje (Dinis i Soares, 2007).

Tablica 14. Relativni udio minerala glina u sedimentima, tlima i SPM-u iz uzorkovala. IC – indeks kemijskog sastava illita (Esquevin, 1969), FWHM – kristalinitet illita (Küblerov indeks)

	<b>Smektit</b>	<b>Klorit</b>	<b>Illit</b>	<b>Kaolinit</b>	<b>Vermikulit</b>	<b>IC</b>	<b>FWHM</b>
S1		20	42	39		0,37	0,08
S3			36	14	50	0,36	0,11
S5	49	26	18	6		0,27	0,26
S7	38	17	37	8		0,28	0,08
S11		11	81	8		0,20	0,11
S14		18	75	7		0,26	0,09
S16	45	12	40	3		0,22	0,09
S17	18	18	62	2		0,27	0,09
S19		13	79	8		0,23	0,11
S20	49	17	32	2		0,35	0,11
Lju			77	9	14	0,21	0,11
Sa5	19	27	47	6		0,30	0,08
Kr5	46	24	27	2		0,23	0,11
T6			16	9	75	0,98	0,12
T9	30	50	20			0,34	0,20
T20	10	17	73			0,35	0,17
T22			44	15	40	0,31	0,10
T26	14	39	47			0,34	0,16
TMP1	21	31	47			0,33	0,11
TMP3	22	22	32	24		0,34	0,11
TMP4	22	27	33	18		0,28	0,10
TMPB1	22	27	51			0,27	0,11
TMP5			44	24	32	0,32	0,24
TMLJ			65	9	26	0,30	0,15
TMS	15	16	35	34		0,45	0,30
TMKR	46	27	27			0,29	0,11

Smektiti se javljaju rjeđe, ali u znatnijim količinama. Uglavnom nastaju procesom bisialitizacije (oduzimanjem mobilnih iona iz primarnih minerala) te nastaju kao sekundarni produkt trošenja melanokratskih (olivini, pirokseni, amfiboli, itd.) minerala (Liu i sur., 2016). Pretpostavlja se da su i ovdje smektiti čine produkt trošenja bazičnih i neutralnih magmatskih stijena duž toka rijeka Save Bohinjke, Savinje i Krapine (Hinterlechner-Ravnik i Pleničar, 1967).

Promatrajući mineraloški sastav glinovite frakcije iz pasivnih uzorkovala možemo uočiti prevladavanje illita u svim uzorcima izuzev rijeke Krapine u kojoj je smektit glavni mineral. Uzorci TMP3 i TMP4, koji se odnose na zimsko i proljetno uzorkovanje imaju vrlo



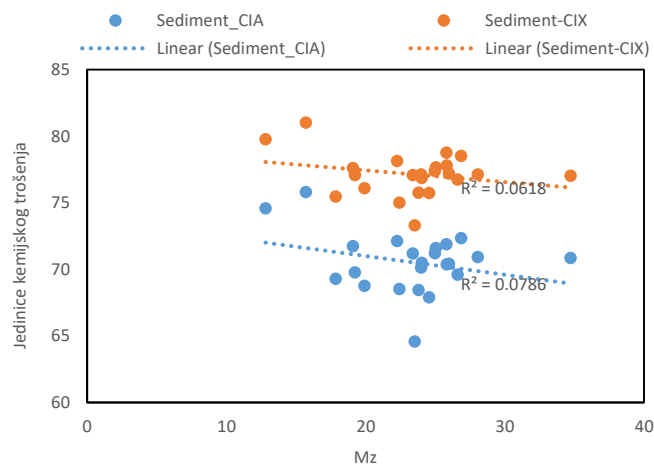
sličan mineralni sastav što bi moglo upućivati na slične izvore donosa materijala. Za razliku od njih, u uzorcima TMP1 i TMPB1 mineral kaolinit nije registriran. Tijekom prvog jesenskog uzorkovanja u kojem je skupljen TMP1, zabilježen je višednevni porast protoka čije su fluktuacije uglavnom bile posljedica otvaranja i zatvaranja brana na hidrocentralama od Zidanog Mosta do Krškog. Zbog toga se pretpostavlja da je glavčina materijala skupljenja u uzrokovala posljedica resuspenzije prethodno istaloženog sedimenta te erozije savskih terasa od Čateža do Zagreba, a koje se nalaze nizvodno od navedenih brana. Na to nas upućuje i slična mineralogija sa uzorkom T26, kod mjesta Zaprešić, te povećani udio kalcita koji karakterizira savske terase. Mala razlika se može uočiti u proljetnom uzorkovanju između površinskog TMP4 i pridnenog TMPB1 uzorka. Uzorak iz pridnenog uzorkovala sadrži više illita, te nema kaolinita koji preferira prijenos površinskim dijelom riječnog toka (Gippel, 1995). U odnosu na ostale uzorke iz uzorkovala, veću razliku u sastavu imaju uzorci TMP5 i TMLJ koji sadrže najviše illita i vermikulita te nešto kaolinita. Tijekom ljetnog perioda uzorkovanja zabilježene su tek povremene promjene protoka, te pojačana biološka aktivnost i procesi flokulacije na što nas upućuje veća prosječna veličina čestica unutar uzorkovala (Prilog 5). Uslijed navedenih uvjeta, pretpostavlja se da su okolna tla bogata vermikulitom, illitom i kaolinitom glavni izvor materijala u navedenim uzorcima.

### **6.3. Indeksi kemijskog trošenja**

#### **6.3.1. Konvencionalni indeksi kemijskog trošenja**

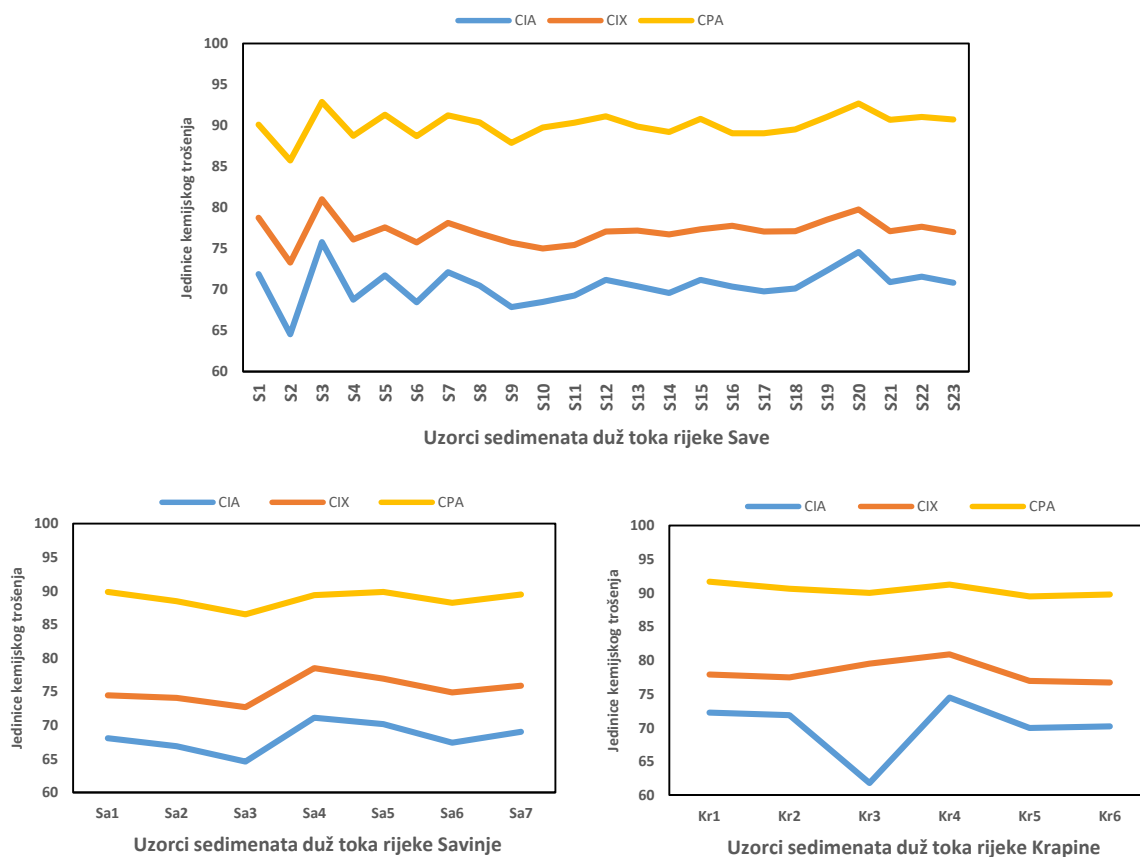
U svrhu utvrđivanja stupnja kemijskog trošenja u sedimentima i tlima korištena su 3 najvažnija indeksa kemijskog trošenja: CIA, CIX i CPA. Tablice s izabranim indeksima kemijskog trošenja nalaze se u prilogima 37 – 39.

Iako na prvi pogled na temelju svih podataka nije vidljiva ovisnost prosječne veličine čestica analiziranih sedimenata ( $< 63 \mu\text{m}$ ) s indeksima kemijskog trošenja (Slika 62), lokalno duž analiziranih rijeka, ta ovisnost je uočljiva.



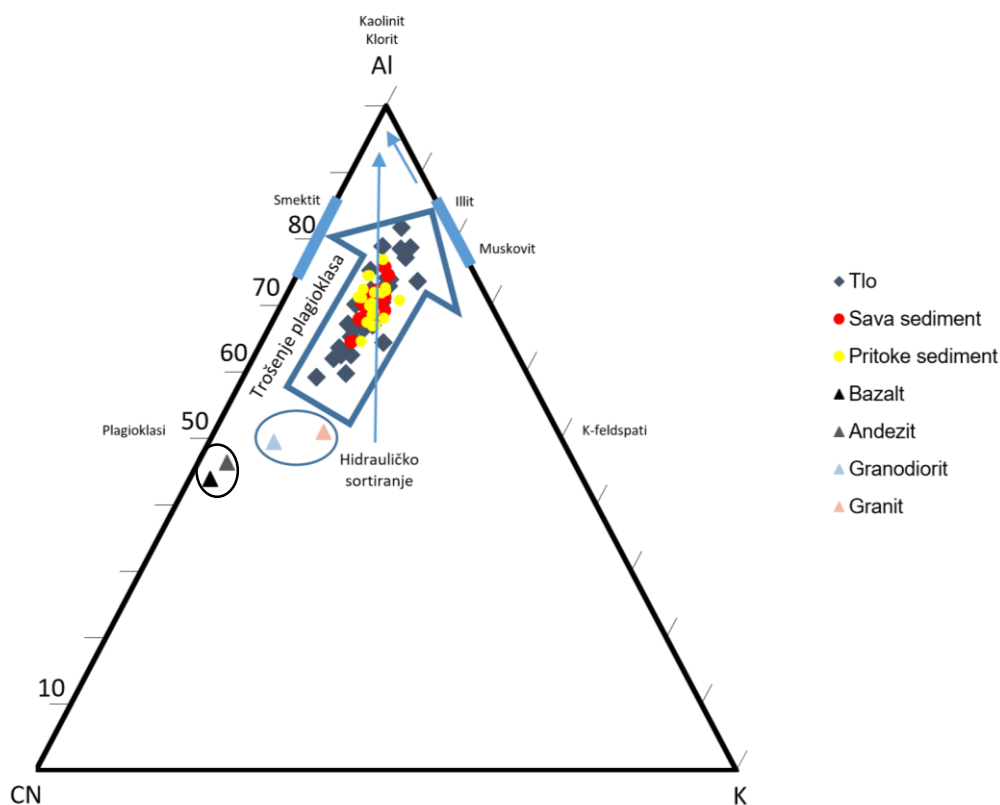
Slika 62. Ovisnost CIA i CIX indeksa kemijskog trošenja o prosječnoj veličini čestica (Mz)

Prema Nesbitt i Young (1984) CIA vrijednosti od 60 do 80 ukazuju na umjereno kemijsko trošenje svih analiziranih sedimenata (Slika 63). Prosjek se kreće oko 70 CIA jedinica. Promatrajući navedene indekse uočava se da su više ovisni o promjeni veličine čestica nego samoj litologiji. Promjene CIA, CIX i CPA indeksa u gornjem toku rijeke Save posljedica su veće brzine toka i samim time jačeg hidrodinamskog djelovanja rijeke na sedimente. To je posebno izraženo na lokaciji S2 na kojoj uslijed bržeg toka sedimenti sadrže nešto krupnije čestice bogatije feldspatima, što smanjuje navedene indekse. Nasuprot tome, kao posljedica mirnijeg okoliša, uzvodno od hidrocentrale Moste (S3), povišeni su indeksi kemijskog trošenja. Nizvodno se ne zapažaju značajnije promjene u stupnju kemijskog trošenja. Tek na lokaciji S20 uočava se blagi porast indeksa kao posljedica smanjene veličine čestica tj. većeg udjela minerala glina.



Slika 63. Raspored indeksa kemijskog trošenja duž toka rijeka Save, Savinje i Krapine

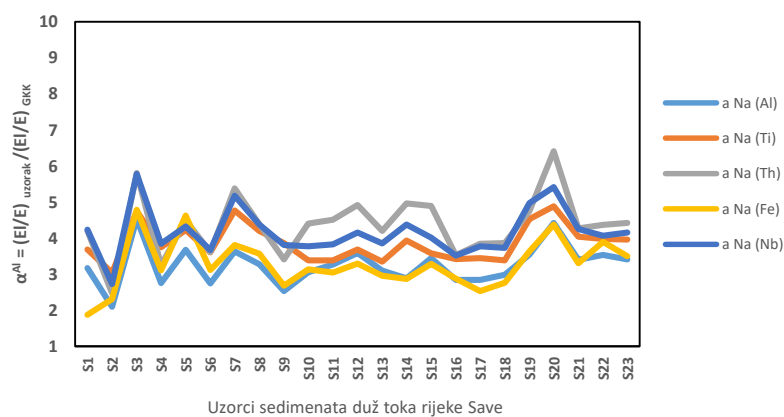
Na slici 64 prikazan je stupanj kemijskog trošenja sedimenata i tala pomoću A-CN-K ternarnog dijagrama. Iz slike se uočava da unutar istraživanih uzoraka dominira proces trošenja plagioklasa te da proces trošenja K-feldspata nije započeo (Bahlburg i Dobrzinski, 2011). Tla imaju širi raspon indeksa kemijskog trošenja što nam svakako može ukazati na stupanj njihove erozije, ali i koja tla imaju kemijsku i mineralošku sličnost s analiziranim sedimentima. Najveće indekse kemijskog trošenja (~ 80) imaju tla razvijena na šejlovima, te isprana tla razvijena na fluvioglacijalnim terasama. Ovakvi rezultati poklapaju se istraživanjem Vidic i sur., (1991) i Turinški (2016). Najmanje indekse trošenja imaju aluvijalna tla, te ona u gornjem toku izložena čestoj eroziji. Kao posljedica hidrodinamskog sortiranja i odvajanja sitnijih čestica bogatih filosilikatima, uzorci sedimenata na A-CN-K dijagramu pokazuju blago usmjerenje prema Al vrhu.



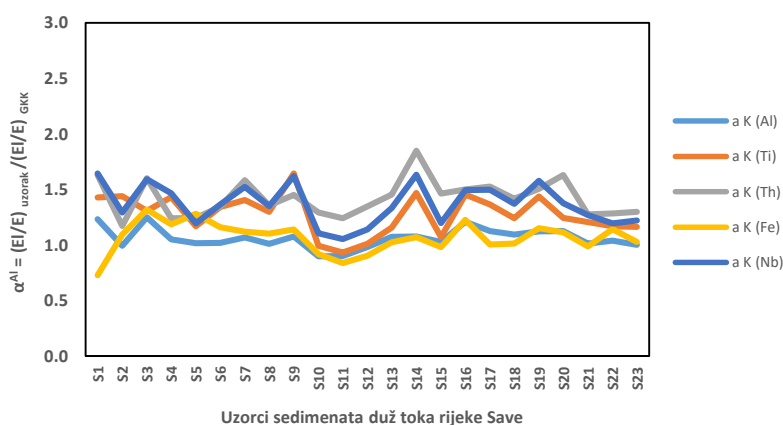
Slika 64. A-CN-K ternarni dijagram s navedenim CIA indeksom kemijskog trošenja za istraživane uzorke i potencijalno izvorišne stijene (Taylor i McLennan, 1985)

### 6.3.2. Alfa ( $\alpha$ ) indeksi kemijskog trošenja

Uz konvencionalne, u riječnim sustavima se pokazalo kao dobro korištenje alfa ( $\alpha$ ) indeksa kemijskog trošenja koji su detaljnije opisani u uvodu (Gaillardet i sur. 1999; Garzanti i sur., 2013b; Guo i sur., 2018). Oni su vrlo dobar način dobivanja uvida u mobilnost pojedinih elemenata te im je glavna značajka što nisu podložni procesima razrjeđenja različitim sastavnicama (kvarcom, karbonatima ili organskom tvari). U ovome istraživanju koristili smo Garzantijeve (2013b)  $\alpha$  indekse normalizirane na Al, no radi boljega razumijevanja pri procjeni mobilnosti natrija i kalija, indeksi su normalizirani i na ostale uobičajeno nemobilne elemente (Ti, Nb, Th, Fe) (Slika 65 i 66).



Slika 65.  $\alpha^{Al}$ ,  $\alpha^{Ti}$ ,  $\alpha^{Th}$ ,  $\alpha^{Fe}$ ,  $\alpha^{Nb}$  indeksi natrija duž toka rijeke Save



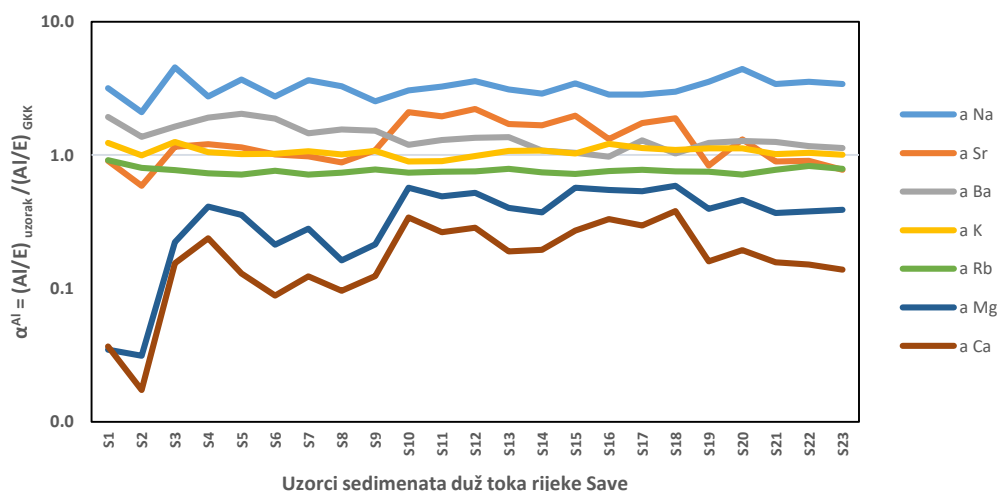
Slika 66.  $\alpha^{Al}$ ,  $\alpha^{Ti}$ ,  $\alpha^{Th}$ ,  $\alpha^{Fe}$ ,  $\alpha^{Nb}$  indeksi kalija duž toka rijeke Save

Normalizacijom natrija i kalija  $\alpha^{El}$  indeksima cilj je bio utvrditi koji elementi daju najbolje rezultate u otkrivanju stupnja njihove mobilnosti. Iz rezultata se uočava da Al i Fe pokazuju vrlo slično ponašanje jer su sastavni dio minerala koji nisu pod utjecajem hidrodinamskih procesa – nalaze se i unutar sporo, i brzo taložećih minerala (Garzanti i sur., 2013). Za razliku od njih, Th, Nb i Ti podložniji su nakupljanju unutar krupnije frakcije koja se zna lokalno koncentrirati hidrodinamskim procesom. To se najbolje uočava na slici 65., iz sličnosti njihova ponašanja s natrijem koji se uglavnom nalazi unutar plagioklasa koji se kreću pridneno. Pretpostavlja se da su navedeni elementi prisutni unutar teških minerala koji imaju sličnu ponašanje kao i plagioklasi u riječnom transportu. Za razliku od toga  $\alpha^{El}$  K indeksi normalizirani na Th, Nb i Ti, imaju veći raskorak i odsupanja što je posljedica kalijeva prevladavanja unutar filosilikata tj. sporo taložećih minerala koji na pojedinim lokacijama (S7, S9 i S14) pokazuju drugačije hidrodinamsko ponašanje u odnosu na minerale koji sadrže prethodno navedene Th, Nb i Ti (Garzanti i sur., 2010; 2014).

Da bi se smanjio utjecaj navedenih procesa (veličine čestica, hidrodinamskog djelovanja) na istraživane sedimente, u daljnjem dijelu rasprave korišteni su  $\alpha^{\text{Al}}$  indeksi (Slika 67). Normalizacijom svih mobilnih elemenata u sedimentima na Al dobiven je sljedeći redoslijed njihove mobilnosti:

$$\alpha^{\text{Al}} \text{ Na} > \alpha^{\text{Al}} \text{ Sr} \approx \alpha^{\text{Al}} \text{ Ba} > \alpha^{\text{Al}} \text{ K} > \alpha^{\text{Al}} \text{ Rb} > \alpha^{\text{Al}} \text{ Mg} > \alpha^{\text{Al}} \text{ Ca}$$

Niske vrijednosti ( $\alpha^{\text{Al}} < 1$ ) kalcija i magnezija nisu posljedica niskog stupnja kemijskog trošenja već posljedica utjecaja litologije, izvor su karbonatne stijene bogate navedenim kationima, posebno u gornjem dijelu toka do postaje S10. Indeks  $\alpha^{\text{Al}} \text{ Na}$  ima najveće vrijednosti koje variraju od 2,10 do 4,54 što nam ukazuje na početni do srednji stupanj kemijskog trošenja.



Slika 67. Raspored  $\alpha^{\text{Al}}$  indeksa kemijskog trošenja duž toka rijeke Save

Povremene promjene  $\alpha^{\text{Al}} \text{ Na}$  vjerojatno su posljedica hidrauličkog sortiranja i nakupljanja krupnijih čestica plagioklasa u dijelovima bržeg toka, a filosilikata u dijelovima gdje je energija vode slabija. Duž većeg dijela toka, indeks  $\alpha^{\text{Al}}$  stroncija je pod utjecajem litologije (slično kao Ca i Mg), što maskira stvarni stupanj njegove mobilnosti. Blagi porast mobilnosti uočava se od S10 do S18 što se pripisuje povećanoj eroziji siliciklastičnih stijena, ali i procesu trošenja plagioklasa (Garzanti i Resentini, 2016). Indeks  $\alpha^{\text{Al}}$  barija ukazuje na blago povećanu mobilnost u gornjem dijelu toka (S1 – S6).  $\text{Ba}^{2+}$  je jedan od glavnih elemenata koji zamjenjuje  $\text{Ca}^{2+}$  u feldspatima (Salminen i sur., 2005) pa se pretpostavlja da je njegova mobilnost posljedica trošenja plagioklasa koje nalazimo u paleozojskim pješčenjacima duž navedenih

lokacija (Mader i Neubauer, 2004). Indeksi  $\alpha^{\text{Al}}$  kalija i  $\alpha^{\text{Al}}$  rubidija ne pokazuju mobilnost, što je u skladu s prije pretpostavljenim da proces kemijskog trošenja K-feldspata nije započeo.

### 6.3.3. Utjecaj recikliranja na indekse trošenja

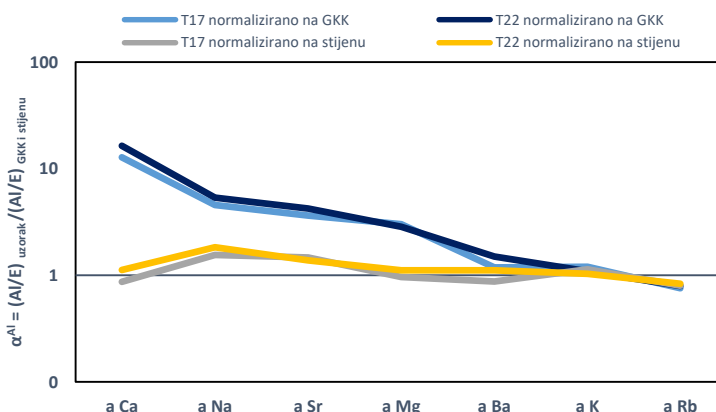
Intenzivne oborine su jedan od važnih faktora koji utječu na eroziju tla, posebno u uvjetima ogoljelog krajolika siromašnog vegetacijom (Mikoš i sur., 2006). Prema Szramek i sur., (2011) dubina tala u gornjem toku rijeke Save iznosi do 30 cm, dok u ostalim dijelovima većinom prelazi 70 cm. Uslijed velikih količina oborina, strmih padina te erozivnog djelovanja vode, česta je erozija koje onemogućava dublji razvoj tala.

Pri istraživanju kemijskog trošenja unutar orogenih pojaseva treba biti oprezan jer dobivene vrijednosti indeksa kemijskog trošenja mogu odražavati sadašnji režim trošenja, ali mogu biti i rezultat prethodnih ciklusa trošenja. Stoga njihovo odvajanje predstavlja jedan od najzahtjevnijih zadataka u istraživanju geokemije sedimentata (Dellinger, 2014; Guo i sur., 2018). Dobar način eliminacije utjecaja recikliranja predstavlja korištenje već spomenutih Garzantijevih (2013b) indeksa kemijskog trošenja koje možemo normalizirati prema izvorišnoj stijeni umjesto prema GKK (Chetelat i sur., 2013). Za svaki pojedini uzorak sedimentata nemoguće je utvrditi izvorišne stijene, ali to se može napraviti za pojedine uzorke tala. Mobilnost elemenata u tlu prema  $\alpha^{\text{Al}}$  indeksu dobivenom normalizacijom na GKK ima redoslijed:

$$\alpha^{\text{Al}} \text{Na} > \alpha^{\text{Al}} \text{Sr} \approx \alpha^{\text{Al}} \text{Ca} > \alpha^{\text{Al}} \text{Ba} > \alpha^{\text{Al}} \text{K} > \alpha^{\text{Al}} \text{Rb} > \alpha^{\text{Al}} \text{Mg}$$

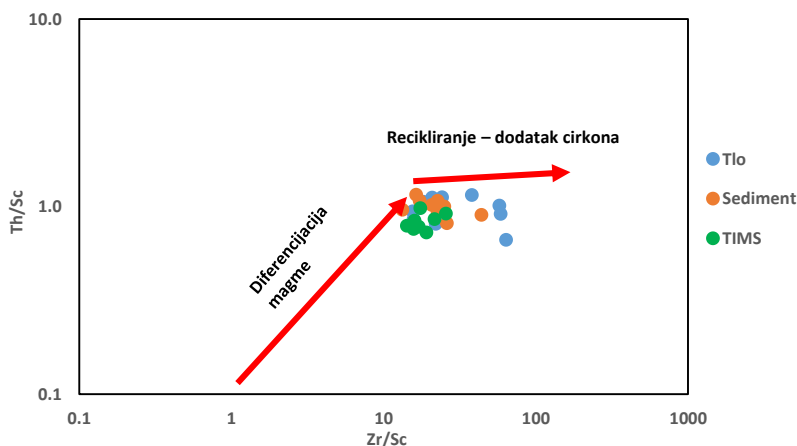
U uzorcima tala navedeni redoslijed odražava najveću mobilnost natrija, ali i nešto veću prosječnu mobilnost kalcija u odnosu na sedimente. Razlog povećane prosječne mobilnosti kalcija je u visokim vrijednostima  $\alpha^{\text{Al}} \text{Ca}$  u tlima koji nemaju karbonatnu komponentu ili je iz njih isprana. U navedenim uzorcima mobilnost kalcija nije maskirana karbonatima te se može utvrditi stvarni stupanj mobilnosti kationa. Tla koja naročito iskaču od prosjeka su ona razvijena na šejlovima (T17 i T22), čije  $\alpha^{\text{Al}} \text{Ca}$  vrijednosti iznose 12,77 i 16,43. Da bi utvrdili odgovara li njihova mobilnost stvarnom stanju, indekse smo normalizirali prema šejlu koji je uzorkovan u podini (Slika 68). Iz rezultata je vidljivo da je pojačana mobilnost Ca posljedica kemijskog trošenja tijekom prijašnjih sedimentacijskih ciklusa. Osim kalcija, svi indeksi mobilnijih elemenata (Na, Sr, Mg) približili su se početnom stupnju kemijskog trošenja pri normalizaciji prema izvorišnoj stijeni. Pretpostavlja se da je već u podinskoj stijeni došlo do nakupljanja materijala siromašnog anortitnom komponentom koja je ranije zahvaćena

procesom trošenja, stoga jedino je Na blago mobilan (Slika 68). Zbog nemogućnosti uzimanja uzorka izvorne stijene, utjecaj recikliranja za ostale lokacije nije procijenjen.



Slika 68.  $\alpha^{Al}$  indeks tala na lokacijama T17 i T22. Normalizacija napravljena prema GKK i izvorišnoj stijeni (šejl)

Još jedan način da se razdvoji utjecaj kemijskog trošenja od utjecaja recikliranja je korištenje Th/Sc – Zr/Sc dijagrama (McLennan i sur., 1993). Omjer Th/Sc dobar je indikator procesa diferencijacije magme zbog torijeve nekompatibilnosti, te skandijeve kompatibilnosti koji lako ulazi u petrogene minerale. Prema McLennanu i sur., (1993) diferencijacijom magme omjeri Th/Sc i Zr/Sc na logaritamskoj skali linearno rastu (Slika 69). Većina analiziranih uzoraka pokazuje blago odstupanje i porast koncentracije cirkonija. Značajniju devijaciju pokazuju tla na lokacijama T5, T15, T16, T20 te sediment na S5. Uz ove i ranije navedene primjere (T17, T22) recikliranje se ističe kao važan proces koji prividno povećava stupanj kemijskog trošenja silikata. U uvjetima intenzivne erozije može se pretpostaviti da je fizičko trošenje prevladavajući proces na istraživanom terenu.



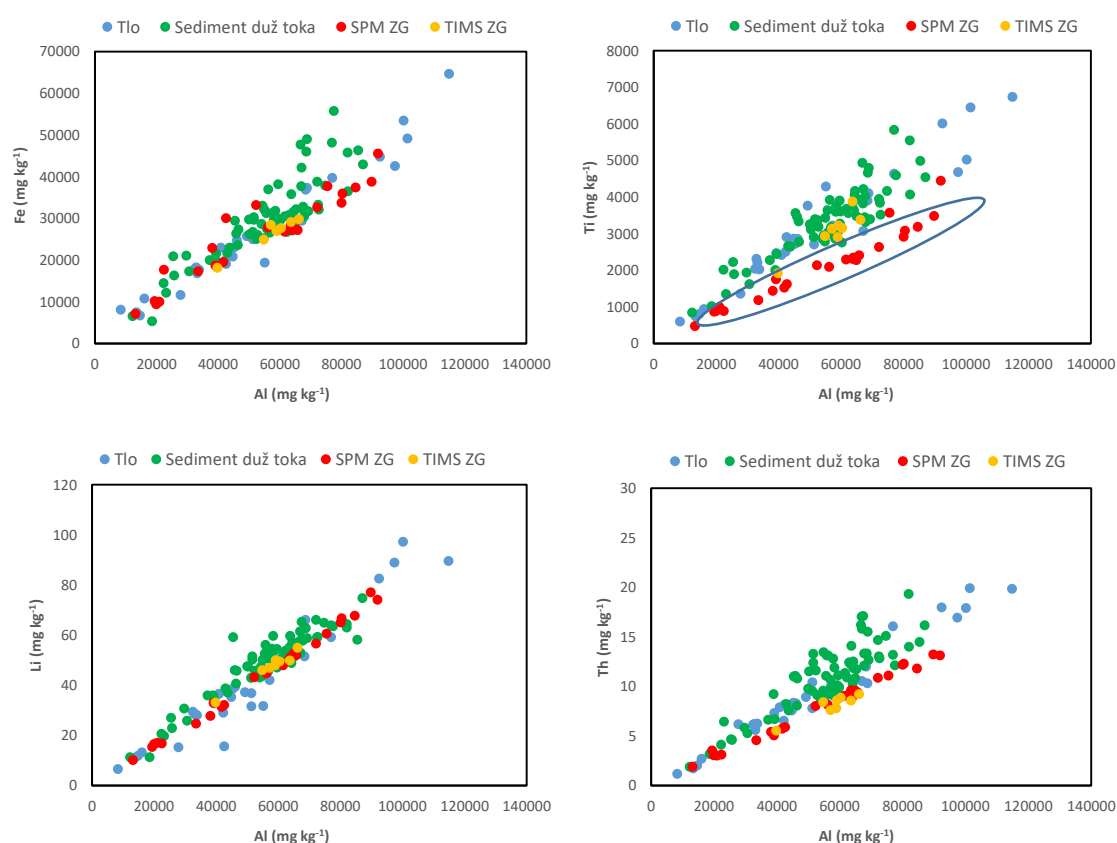
Slika 69. Procjena utjecaja recikliranja unutar tala, sedimenata i SPM-a iz TMS-a



## 6.4. Određivanje porijekla sedimenta

### 6.4.1. Omjeri elemenata

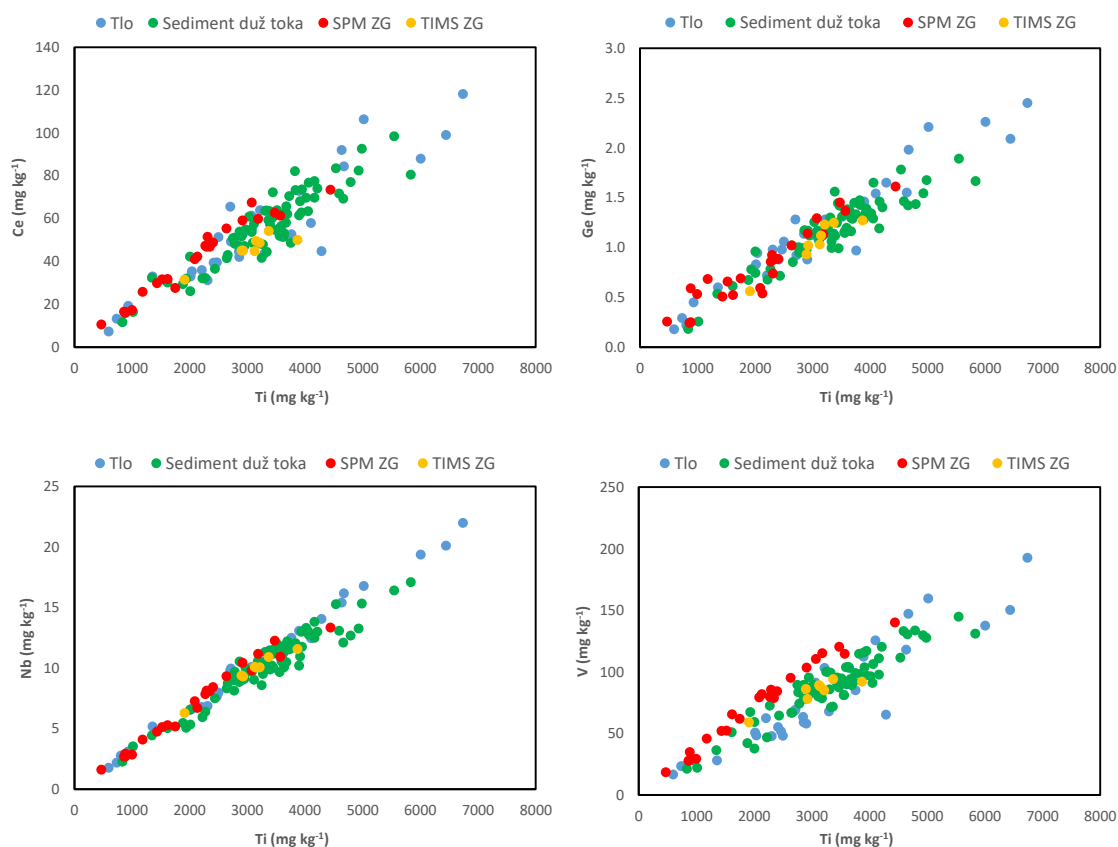
Pri korištenju geokemijskog sastava u istraživanju porijekla sedimenta glavni je zadatak utvrditi koji elementi su nemobilni (Fralick i Kronberg, 1997; Singh, 2009). U tu svrhu, na slikama 70 i 71 prikazani su binarni dijagrami pomoću kojih se nastojalo utvrditi koji elementi su nemobilni, a nalaze se unutar mineralne faze istog hidrodinamskog ponašanja. Na dijagramima je uspoređeno ponašanje pojedinih elemenata od interesa u odnosu na standardno nemobilne elemente kao što su Al i Ti. Aluminijevi dijagrami (Slika 70) su konstruirani u odnosu na elemente Cs, Fe, Ge, K, Li, Nb, Th i Ti, ali zbog sličnosti ponašanja pojedinih grupa prikazani su samo Fe, Ti, Li i Th.



Slika 70. Binarni dijagrami procjene mobilnosti elemenata (Fe-Al, Ti-Al, Li-Al i Th-Al)

Iz navedenih dijagrama vidljiva je vrlo dobra linerana povezanost aluminija s litijem (slično i sa cezijem), te nešto slabija sa željezom i torijem. Veća raspršenost uočena je između aluminija u odnosu na Ti (te Ge i Nb). U uzorcima SPM-a uzorkovanim za vrijeme niskog vodostaja Al se odvajaju u odnosu na Ti (Slika 70), što upućuje na hidrauličko sortiranje najsitnije frakcije bogate aluminijem tj. na sklonost titana da se nakuplja i unutar minerala koji se kreću pridno (Bouchez i sur., 2011). Za Al, Li i Cs se pretpostavlja da se nalaze unutar iste mineralne frakcije

(vjerojatno kao dio minerala glina) i pokazuju identično hidrodinamsko ponašanje (Garzanti i sur., 2011, 2013a). Na slici 71, pretpostavljeno nemobilni elementi (Ce, Nb, Ge i V) uspoređeni su s titanom.



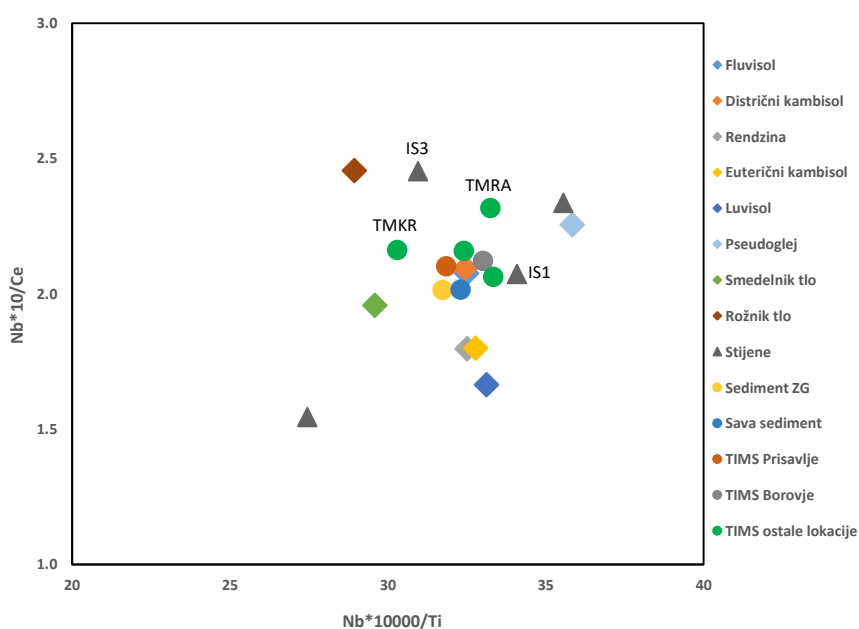
Slika 71. Binarni dijagrami procjene mobilnosti elemenata (Ce-Ti, Ge-Ti, Nb-Ti, V-Ti)

Iz dijagrama je vidljivo da čestice unutar kojih se nalaze prikazani elementi imaju vrlo slično hidrodinamsko ponašanje, posebno one koje sadržavaju Ti i Nb. Pretpostavlja se da su ovi elementi dijelom dio teških minerala (titanovih oksida) koji se nakupljaju uz riječno dno, a nalazimo ih i unutar sitnozrnatog sedimenta (Bouchez i sur., 2011). Iznimku čini V, koji ima veću tendenciju nakupljati se unutar filosilikata.

Na osnovi dobivenih rezultata uočeno je da najbolju linearnu povezanost pokazuju elementi vezani uz Al, kao Cs i Li, te elementi vezani za Ti kao Nb, Ce, Ge, Th i V. Pri procjeni sastava izvorišnog materijala odlučili smo koristiti posljednju skupinu elemenata iz dva razloga: (i) glavni uvjet za korištenje ove tehnike je da su mineralne faze koje sadrže odabrane elemente dobro izmiješane. Rasipanje rezultata pokazuje da u prvoj skupini elemenata nije postignuto dobro miješanje (Fralick, 2003); (ii) drugi važan uvjet je mogućnost razlikovanja kiselih od bazičnih izvora, koji prva skupina elemenata ne ispunjava. Korištenjem druge skupine elemenata (Ti, Nb, Ce, Th i V) imamo zadovoljene sve uvjete. Stoga su u svrhu

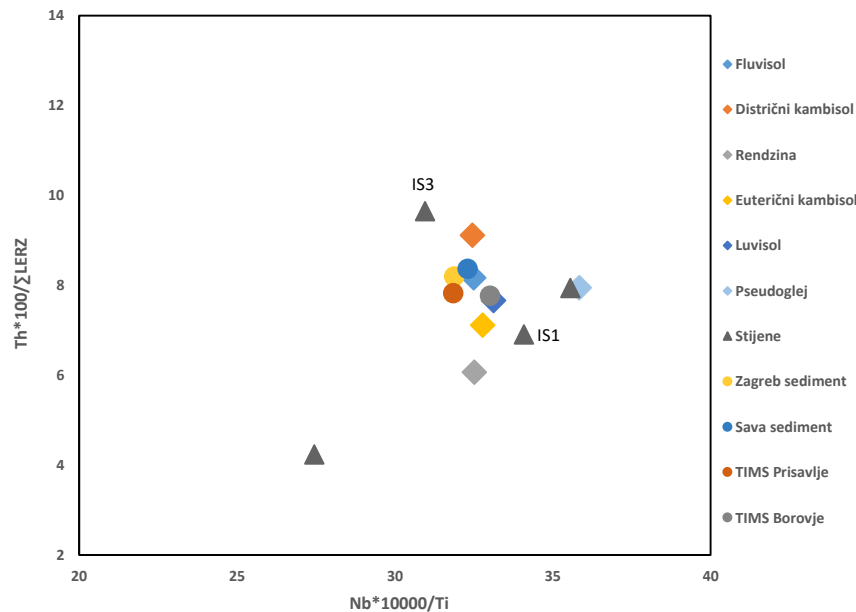
određivanja krajnjih članova tala korišteni Nb/Ce, Th/ $\Sigma$ LERZ i Nb/Ti omjeri. Za procjenu doprinosa izvornih jedinica (pritoka) korišteni su Nb/V i Nb/Ti omjeri (slike 72-74).

Dijagram na slici 72 pokazuje grupiranje sitnozrnatih sedimenta i SPM-a uz fluvisol i distrični kambisol, tla koja se razvijaju na šejlovima. Jedino odstupanje pokazuju uzorci SPM-a iz uzorkovala postavljenih u rijeci Krapini, te u Savi kod Radovljice. Od izvorišnih stijena najbliže navedenoj nakupini točaka je pješčenjak paleozojske starosti (IS1). Iz ovoga možemo pretpostaviti da su fluvisol i distrični kambisol glavna tla iz kojih potječe većina materijala za sedimente i SPM nakupljen u uzorkovalima.



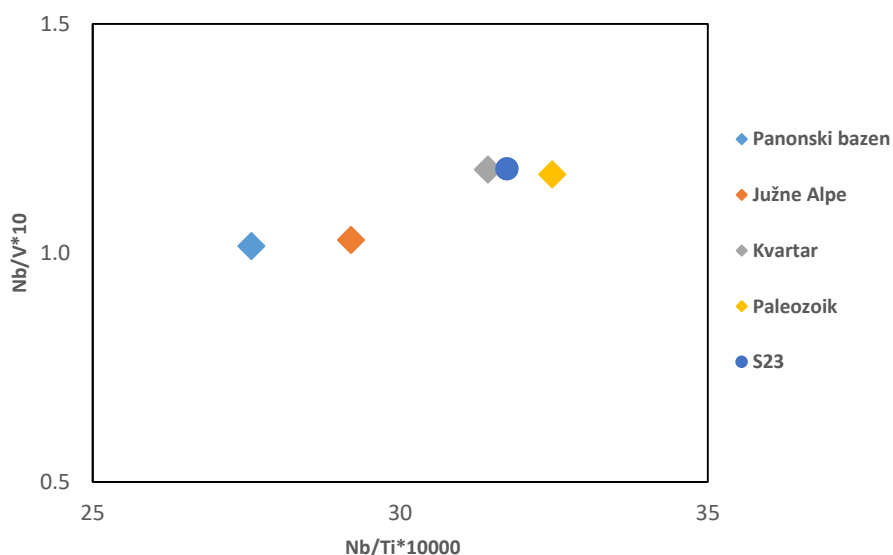
Slika 72. Nb/Ce i Nb/Ti omjeri elemenata za određene tipove izvorišnog materijala i sedimenta, odnosi se na njihove prosječne vrijednosti (fluvisol – 9 uzoraka, distrični kambisol – 4 uzorka, rendzina – 3 uzorka, euterični kambisol – 5 uzoraka, luvisol – 2 uzorka, pseudoglej – 1 uzorak). U dijagram su uključeni rezultati Turinški (2016) i Barber (2016) koji se odnose na prosječnu vrijednost tala na lokacijama Smedelnik i Rožnik.

Korištenjem omjera Th/ $\Sigma$ LERZ na ordinati (slika 73), odvaja se distrični kambisol te fluvisol ostaje jedini grupiran oko sedimenta. Manja devijacija primijećena je za uzorak SPM-a s Prisavlja, no i njegov položaj vrlo je blizu fluvisolu. Iz navedenog možemo pretpostaviti da u uvjetima povećanih oborina i jačih poplava, Sava najvećim dijelom erodira okolna aluvijalna tla koja čine glavni izvor materijala za uzorke skupljene u Zagrebu.



Slika 73.  $\text{Th}/\Sigma\text{LERZ}$  i  $\text{Nb}/\text{Ti}$  omjeri elemenata za određene tipove izvorišnog materijala i sedimenata, odnosi se na njihove prosječne vrijednosti (fluvisol – 9 uzoraka, distrični kambisol – 4 uzorka, rendzina – 3 uzorka, euterični kambisol – 5 uzoraka, luvisol – 2 uzorka, pseudoglej – 1 uzorak).

Procijenjujući donos materijala i utjecaj pojedine izvorne jedinice, na slici 74 uočava se grupiranje uzorka S23 i sedimenata koji su erodirani sa jedinice kvartar koja obuhvaća rijeke Ljubljanskog bazena. Da bi potvrdili ovu tezu o stvaranju i donosu većine materijala s jedinice kvartar, u sljedećem potpoglavlju koristit ćemo se modeliranjem sastava izvorišnog materijala. Također, na temelju  $\text{Nb}/\text{Ti}$  omjera možemo saznati nešto više o magmatskoj prirodi uzorka. Za Ti je karakteristično da je kompatibilan u ranim fazama magmatske kristalizacije što uzrokuje da njegove veće koncentracije nalazimo unutar bazičnih magmatskih izvora (Taylor i McLennan, 1985; Srivastava i Samal, 2018). Nasuprot tome, Nb se smatra nekompatibilnim elementom zbog svog velikog naboja, te se zbog toga više nakuplja unutar kiselijih magmatskih izvora (Pollard, 1989). Koristeći njihov omjer na apscisi može se pretpostaviti da lito-tektonske jedinice Panonski bazen i Južne Alpe imaju veću sklonost bazičnim magmatskim izvorima tj. u svome sastavu sadrže više melanokratskih minerala u donosu na jedinice kvartar i paleozoik, koje karakterizira veća koncentracija Nb i mogućnost njihove veće sklonosti kiselijim magmatskim izvorima.



Slika 74. Geokemijska diskriminacija uzorka S23 i određenih izvornih jedinica na temelju Nb/V i Nb/Ti omjera (Panonski bazen – prosjek sedimenata rijeka Savinje, Sutle i Krapine, Južne Alpe – prosjek sedimenata rijeka Save Dolinke i Bohinjke, kvartar – prosjek sedimenata rijeka Tržiške Bistrice, Kokre, Ljubljance i Kamniške Bistrice, paleozoik – rijeka Sora)

#### 6.4.2. Modeliranje sastava izvorišnog materijala

Modeliranje sastava izvorišnog materijala (eng. *sediment fingerprinting*) sve je više korištena tehnika koja osigurava informaciju o donosu materijala iz pojedinih izvora. Uslijed procesa erozije čestice se nakupljaju u sediment, koji u jednoj točki toka predstavlja smjesu materijala svih uzvodnih litologija. Fizički i geokemijski sastav navedenog sedimenta (smjese) je funkcija sastava izvorišnog materijala te relativnog udjela sedimenta kojeg pojedini izvor donosi. Prema Weltje (2012) ovaj matematički izračun može se riješiti pomoću inverznog modela miješanja. Navedeni model zahtijeva da je sastav kemijskih i fizičkih svojstava izvornog materijala poznat, što omogućuje utvrđivanje udjela pojedinih izvora koji najbolje odgovaraju promatranom sastavu istraživaniog sedimenta (Weltje, 2012; Nosrati i sur., 2014).

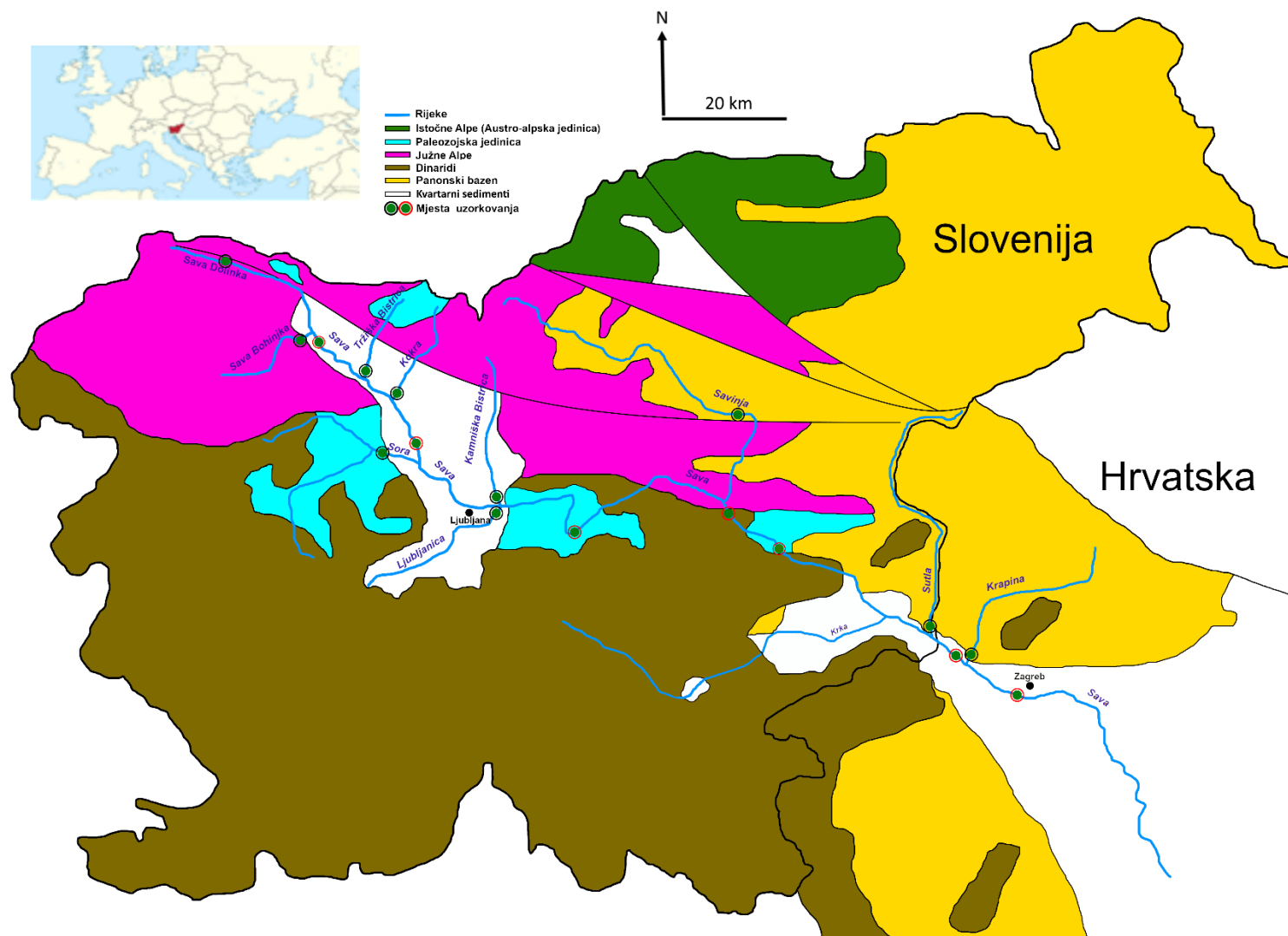
Istraživanje porijekla sedimenta putem pojedinih litoloških jedinica može dovesti do pogrešnih rezultata kad se radi na velikoj skali kao što je područje gornjeg toka rijeke Save. Rješenje čini uzorkovanje sedimenata iz pritoka pod pretpostavkom da materijal uzorkovan na kraju pritoke predstavlja smjesu svih uzvodnih litologija (Ingresoll 1990; Garzanti i sur., 2012; Vale i sur., 2016). Na ovaj način nadilazimo probleme izazvane lokalnom promjenom litologije te se usredotočujemo na veće izvorne jedinice. Unutar gornjeg toka rijeke Save podjela na veće lito-tektonske jedinice obuhvaća: Julijske Alpe kojima pripadaju rijeke Sava Dolinka i

Bohinjka, te Panonski bazen kojem pripadaju Savinja, Sutla i Krapina (Slika 75). Uslijed pretpostavke da imaju važan utjecaj na stvaranje materijala, ovim velikim tektonskim jednicima pridružene su i dvije kronostratigrafske jedinice paleozoik i kvartar. Paleozoik inače pripada tektonskoj jedinici Južne Alpe, no izdvojen je i izabran zbog specifične litologije bogate siliciklastičnim stijenkama koje erodira rijeka Sora, a smatra se da doprinosi ukupnoj bilanci sedimenta. Isto vrijedi i za jedinicu kvartar koja se sastoji od slatkovodnih sedimenata na području tektonske depresije Ljubljanskog bazena (Mioč, 2003), ali i savske potoline (Krško – Zagreb) koju ispunjavaju nevezani aluvijalni sedimenti (Šikić i sur., 1979). Kvartaru pripadaju rijeke Tržiška Bistrica, Kokra, Ljubljanica i Kamniška Bistrica. Zbog složenosti geologije i miješanja većeg broja tektonskih jedinica, rijeka Krka isključena je iz svih modela.

Da bi osigurali točnu odredbu krajnjih članova (izvornih jedinica) u idealnom slučaju poželjno je da jedna rijeka drenira samo jednu izvornu jedinicu. Iz karte na slici 75 vidljiva je izrazita kompleksnost istraživanog područja te da pojedine rijeke prolaze kroz više izvornih jedinica. Da bi smanjili mogućnost pogreške, uzorkovanje u Savi Dolinki obavljeno je na lokaciji prije doticaja s kvartarnom i paleozojskom jedinicom, a u Savinji prije prolaska Savskog rasjeda. Najzamršenija situacija je s rijekama Tržiškom Bisticom i Kokrom koje u gornjem dijelu prolaze kroz izvorne jedinice Julijskih Alpa i paleozoika. Ipak, veći dio njihova teritorija čine kvartarne naslage, tj. sedimenti fluvioglacijalnih terasa za koje se pretpostavlja da su podložniji eroziji i slabije vezani nego kvarcni pješčenjaci i dolomiti njihova izvorišta (Probst i Suchet., 1992; Ribčić i sur., 2003). Procjena sastava izvorišnog materijala bazirana je na jednom uzorkovanju jer se pretpostavlja da nema većih promjena u sastavu riječnih sedimenata na dužoj vremenskoj skali.

Za potrebe odredbe relativnih udjela pojedinih izvora primijenjen je standardni multivarijantni model miješanja FingerPro koji se zasniva na radovima Palazon i sur., (2015), te Lizage i sur., (2018). Ovaj model upotrebljava Monte Carlo simulaciju nasumičnog odabira uzoraka da bi se dobio relativni doprinos različitih izvora prema jednadžbi:

$$\sum_{j=1}^m a_{i,j} * x_j = b_i \quad [18]$$



Slika 75. Pojednostavljena tektonska podjela Slovenije s mjestima uzorkovanja za procjenu porijekla sedimenata. Prema Šikić i sur. (1979), Mioč (2003) i Placer (2008)

gdje je  $a_{ij}$  prosječna koncentracija pojedinog elementa  $i$  u izvornom materijalu  $j$ ,  $b_i$  je koncentracija elementa u smjesi sedimenta,  $x_j$  je relativni udio izvornog materijala  $j$  u smjesi sedimenta,  $m$  je broj potencijalnih izvora, i  $n$  je broj elemenata korišten u jednadžbi. Glavni uvjeti koji moraju biti zadovoljeni su:

$$\sum_{j=1}^m x_j = 1 \quad [19]$$

$$0 \leq x_j \leq 1 \quad [20]$$

Pri modeliranju udjela pojedinih izvora nastoji se očuvati masena bilanca za sve analizirane elemente. Kvaliteta doprinosa pojedinog izvora mjerena je koristeći GOF-test prikladnosti modela (eng. *goodness of fit*), koja se bazira na sumi kvadrata relativne pogreške:

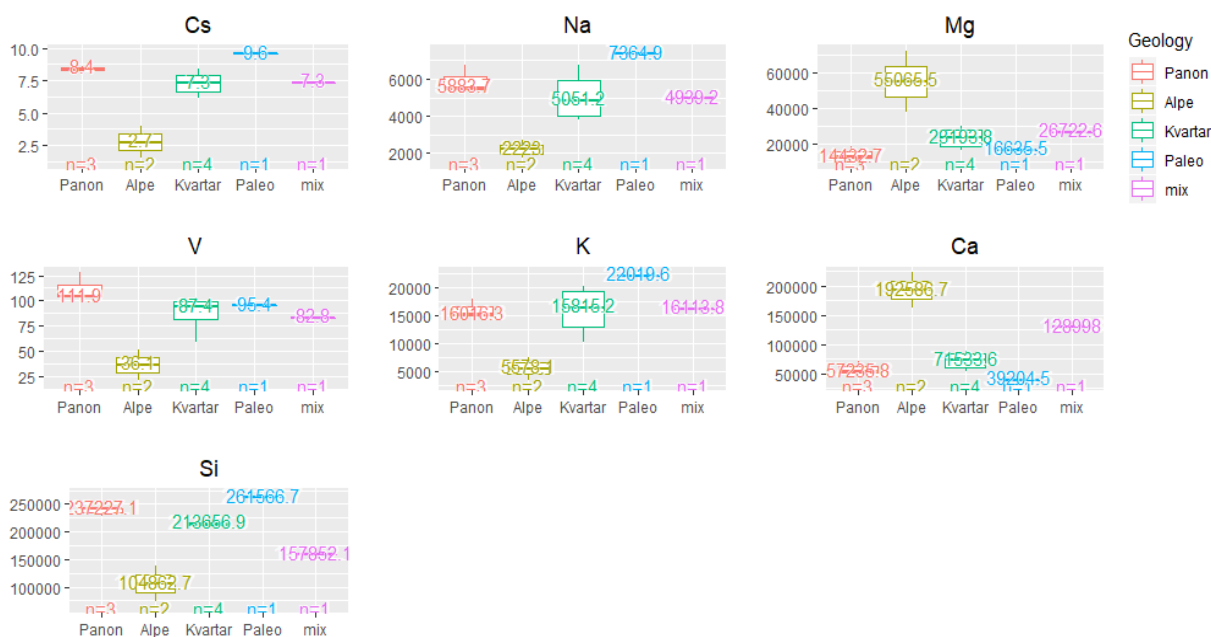
$$\text{GOF} = 1 - \frac{1}{n} * \left( \sum_{i=1}^n \frac{|b_i - \sum_{j=1}^m x_j a_{i,j}|}{\Delta_i} \right) \quad [21]$$

gdje je  $\Delta_i$  korekcijski faktor za normalizaciju raspona koncentracije elemenata.

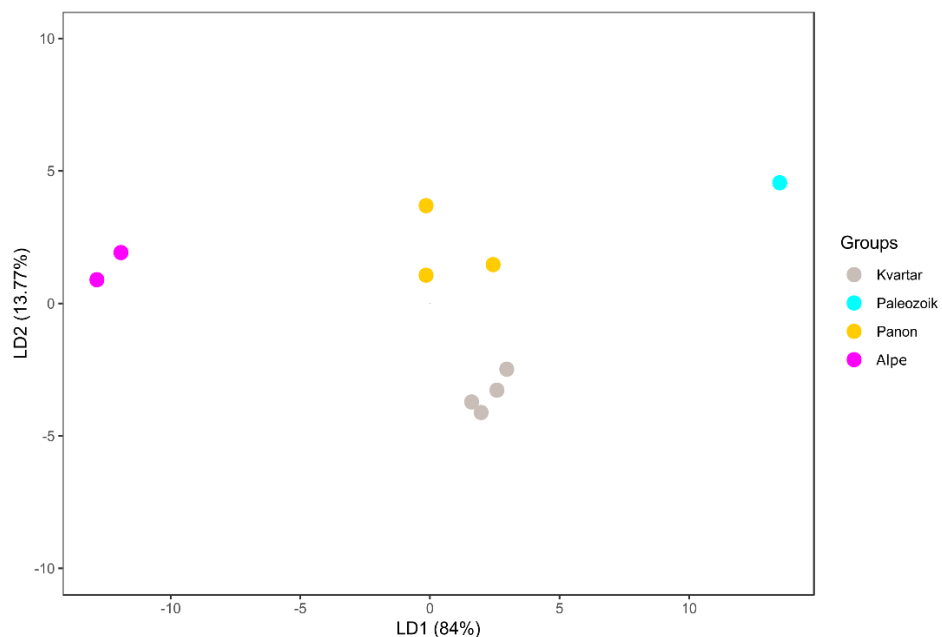
Pri odabiru elemenata korištenih u navedenoj jednadžbi koristimo se poznavanjem geoloških odnosa na terenu, ali i statistikom. Statistički principi se zasnivaju na testovima pomoću kojih razlikujemo izvorne grupe što nam omogućuje primjenu metode određivanja porijekla. Prvi važan test koji podaci prolaze je test raspona u kojem koncentracije elementa u krajnjoj točki u kojoj određujemo porijeklo moraju biti između koncentracija u izvornim materijalima. Svaki parametar koji se nalazi izvan te granice odbacuje se iz daljnje procedure (Stutenbecker i sur., 2018). Nepramaterijski Kruskal-Wallis H-test je sljedeći rigorozan test koji nudi razliku između potencijalnih izvora s razinom pouzdanosti od 95 %. Nakon H-testa, slijedi diskriminantna analiza koja otkriva pojedine izvore koji obuhvaćaju minimalan broj elemenata s najvećom diskriminacijom, a temelji se na smanjenju Wilksovog lambda parametra. Posljedni statistički korak se sastoji u korištenju analize glavnih komponenata pomoću koje analiziramo varijancu te smanjujemo dimenzionalnost podataka.



Radi bolje funkcionalnosti u istraživanju je iz seta od 52 kemijska elementa izdvojeno njih 25. ERZ nisu prikazani pojedinačno, već kao dvije skupine: LERZ i TERZ. Većina antropogenih elemenata čije normalizirane koncentracije znatno odstupaju od 1, izuzeta je iz daljnje procedure (Garzanti i sur., 2012) (Slika 52, 53, 54). Koristeći H-test ( $p < 0.05$ ), 21 element imao je p vrijednosti  $> 0,05$ , što pokazuje njihovu lošu diskriminatornu sposobnost. Razlog takvih rezultata posljedica je utjecaja recikliranja na dvije važne izvorne jedinice; kvartar i tektonsku jedinicu Panonskog bazena. U sljedećem koraku, diskriminantnoj analizi, od preostalih 5 elemenata samo se Si pokazao kao pouzdan za razlikovanje grupa izvornih članova, što je nedovoljno za sigurno utvrđivanje porijekla sedimenta. U svrhu dobivanja većeg broja elemenata koji imaju potencijalno diskriminatornu sposobnost, pomoću kutijastih dijagrama izabrano je njih 7 – Cs, Na, Mg, V, K, Ca, Si (Slika 76). Iz linearne diskriminantne analize (LDA) na slici 77 uočava se da navedih 7 elemenata posjeduju najbolju sposobnost za razlikovanje grupa izvornih jedinica. Ovakvi rezultati su u skladu iz literature utvrđenim da rigorozne statističke testove kao nepramaterijski Kruskal-Wallis H-test ( $p < 0.05$ ), te diskriminantnu analizu koja se temelji na smanjenju Wilksovog lambda parametra, treba uzeti s oprezom te je neophodna njihova provjera pomoću kutijastih dijagrama (Smith i sur., 2018).



Slika 76. Kutijasti dijagrami elemenata (Cs, Na, Mg, V, K, Ca, Si) koji pokazuju najveću razliku među srednjim vrijednostima (Md) za pojedine izvorne materijale



Slika 77. Linearna diskriminantna analiza temeljena na elementima (Cs, Na, Mg, V, K, Ca, Si) pokazuje dobro razlikovanje među izvornim jedinicama

Da bi testirali različite parametre, te usporedili navedeni odabir od 7 elemenata, s onim koji koristi veći set (25), model miješanja je proveden odvojeno za oba odabira. Naknadno je to učinjeno i za podatke mineralnog sastava i raspodjele veličine čestica, da bi što bolje mogli pretpostaviti potencijalne izvore materijala. Na temelju poznavanja geologije terena, odabrani su sljedeći elementi; Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Si, Ba, Be, Cs, Ga, Ge, Li, Mn, Nb, Rb, Sc, Th, Tl, V, W, Y, LERZ i TERZ, dok su na temelju statističkih testova (kutijasti dijagrami i LDA) odabrani već spomenuti Cs, Na, Mg, V, K, Ca, Si (Tablica 15). U navedenoj tablici prikazani su i rezultati temeljeni na relativnom udjelu glavnih minerala te raspodjeli veličina čestica. Pri modeliranju raspodjele veličina čestica koristili smo volumne udjele čestica u rasponima < 0,1, 0,1 – 0,5, 0,5 – 1, 1 – 2, 2 – 4, 4 – 8, 8 – 16, 16 – 32, 32 – 63  $\mu\text{m}$  na kojima nisu provedene statističke analize.

Tablica 15. Rezultati procjene relativnih udjela (%) izvorišnog materijala za korištene parametre

	<b>GOF prosjeak</b>	<b>GOF st.dev.</b>	<b>Julijske Alpe</b>	<b>Paleozoik</b>	<b>Kvartarni sedimenti</b>	<b>Panonski bazen</b>	<b>Parametar</b>
1	85,1	5,1	7,2	7,5	64,4	20,9	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti, Si, Ba, Be, Cs, Ga, Ge, Li, Mn, Nb, Ni, Rb, Sc, Th, Ti, V, W, Y, LERZ, TERZ
2	87,9	3,4	16,5	13,8	53,1	16,6	Cs, Na, Mg, V, K, Ca, Si
3	81,7	7,3	27,2	8,6	46,6	17,6	<b>Kvarc, feldspati filosilikati, kalcit, dolomit</b>
4	92,2	6,2	18,5	14,9	46,6	20,0	<b>Kvarc, dolomit</b>
5	82,7	3,5	6,5	38,9	50,2	4,4	< 0,1, 0,1 – 0,5, 0,5 – 1, 1 – 2, 2 – 4, 4 – 8, 8 – 16, 16 – 32, 32 – 63

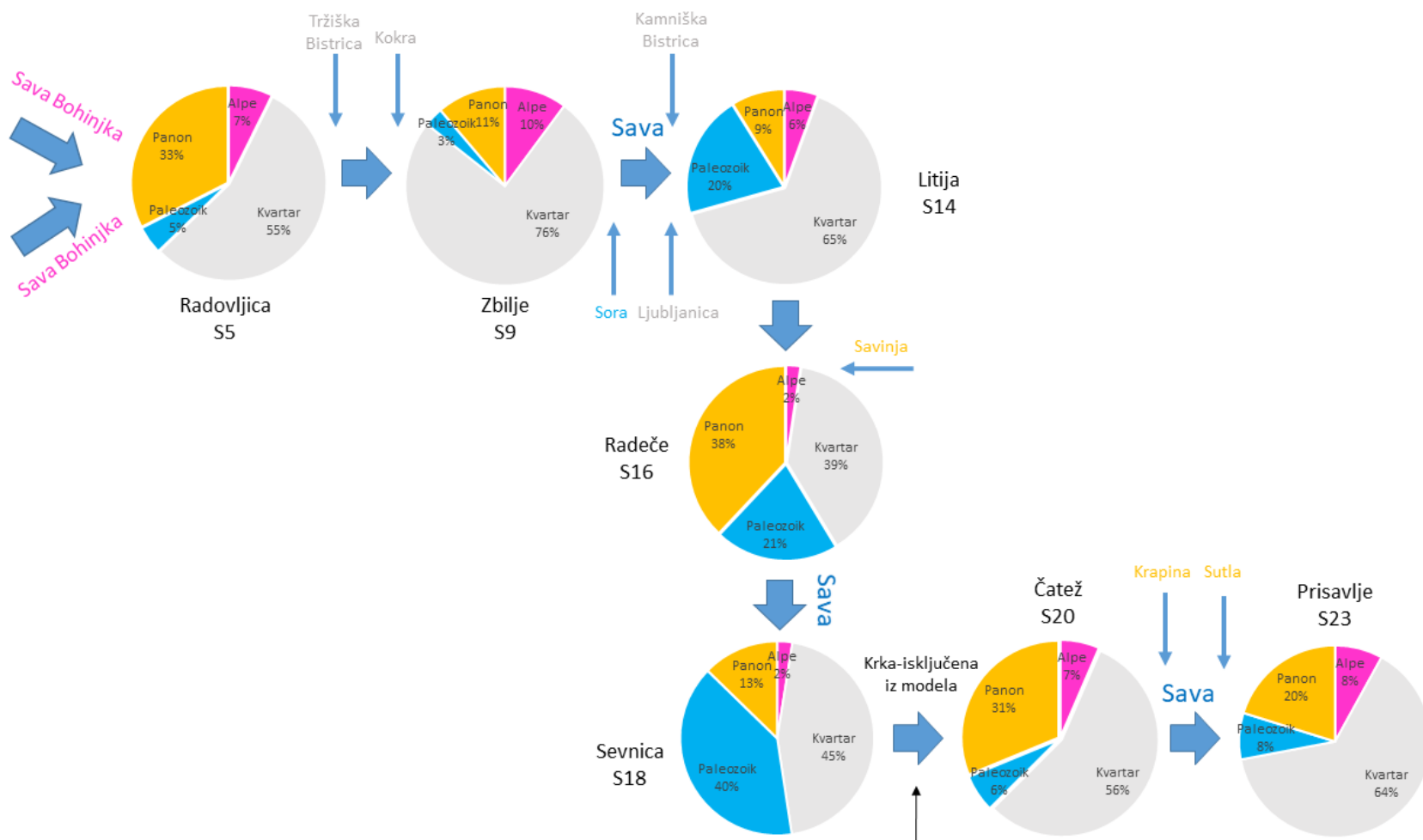
Rezultati iz tablice 15 ukazuju da izvorna jedinica kvartarnih sedimenata čini glavni izvor materijala što nam potvrđuje robusnu metodu omjera elemenata (Slika 74). To vrijedi za sve korištene parametre uključujući raspodjelu veličina čestica za koju se smatra da je najnesigurniji parametar (Dietze i sur., 2012). Statističkim odabirom elemenata dobiven je nešto manji doprinos jedinice kvartar, dok je udio onih koje donose jedinice Julijske Alpe i paleozoik nešto veći. Slični su rezultati dobiveni korištenjem mineralnih faza kao ulaznih parametara modela. Jedinu razliku čini porast doprinosa Alpske jedinice pri korištenju svih mineralnih faza. Model koji se zasniva na raspodjeli veličina čestica pokazuje relativno veliki doprinos paleozojske jedinice te potvrđuje kvartarne sedimente kao glavni izvor materijala. Paleozojska jedinica važan je dio geologije istraživanog područja te njen viši udio u ovome modelu odražava veću sklonost šejlova eroziji. Ipak, ti rezultati najviše odstupaju od prethodnih i upućuju na nesigurnost modela (Dietze i sur., 2012).

Valjanost našeg modela testirana je na pojedinim dijelovima toka koristeći prvi set od 25 kemijskih elemenata (Ingersoll, 1990) (Slika 78). Prva točka provjere bila je lokacija Radovljica (S5). Na navedenoj lokaciji prevladava jedinica kvartar uz povećani doprinos jedinice Panonski bazen, te manji doprinos jedinica Južne Alpe i paleozoik. Geološki gledano, povećani udio izvorne jedinice Panonskog bazena u ovome dijelu toka je objašnjiv. Okolna litologija na području Radovljice sadrži dosta magmatskih stijena i litoloških jedinica koje nalazimo i na području Panonskog bazena što opravdava naš model. Pretpostavlja se da je središte vulkanizma tijekom oligocena bilo smješteno sjeverno od Julijskih Alpa. Tektonskim kretanjima (SZ-JI) duž Savskog rasjeda većina ostataka vulkanizma premještena je u područje Panonskog bazena, dok dio nalazimo i na području Radovljice. Sljedeća točka provjere bilo je Zbiljsko jezero nakon spajanja Tržiške Bistrice i Kokre s rijekom Savom. Ovdje je utjecaj jedinice kvartar još snažnije izražen te

opravdava pretpostavku o podređenom utjecaju jedinica Južne Alpe i paleozoik na stvaranje materijala u gornjem toku rijeka Tržiške Bistrice i Kokre. Na lokalitetu Litija, nakon prolaska rijeke Save kroz Ljubljanski bazen, smanjuje se utjecaj jednice kvartar te raste utjecaj paleozoika, vjerojatno kao posljedica donosa sedimenta rijekom Sorom, ali i erozije okolnog siliciklastičnog materijala. Neposredno nakon spajanja Save i Savinje na lokaciji Radeče uočava se gotovo jednak utjecaj jedinica kvartar i Panonski bazen. Ovakav rezultat posljedica je donosa sedimenta rijekom Savinjom, što je u skladu s rezultatima Babić-Mladenović i sur., (2013). Ipak, na lokaciji Sevnica uočava se značajniji utjecaj paleozojske jedinice čije litološke članove nalazimo uzvodno. Pretpostavljamo da na takav rezultat utjecaj imaju i brane na hidroelektranama Vrhovo i Boštanj koje remete uobičajeni sedimentacijski ciklus te zamagljuje utjecaj rijeke Savinje dalje od njih. Na lokaciji Čatež model ukazuje na ponovni prevladavajući utjecaj jedinice kvartar koji je još uočljiviji na lokaciji Prisavlje. Takvi rezultati vjerojatno su posljedica snažnog utjecaja aluvijalnih terasa koje erodira rijeka Sava nizvodno od Krškog (Šikić i sur., 1979), a čiji je geokemijski sastav uvelike sličan kvartarnim sedimentima Ljubljanskog bazena.

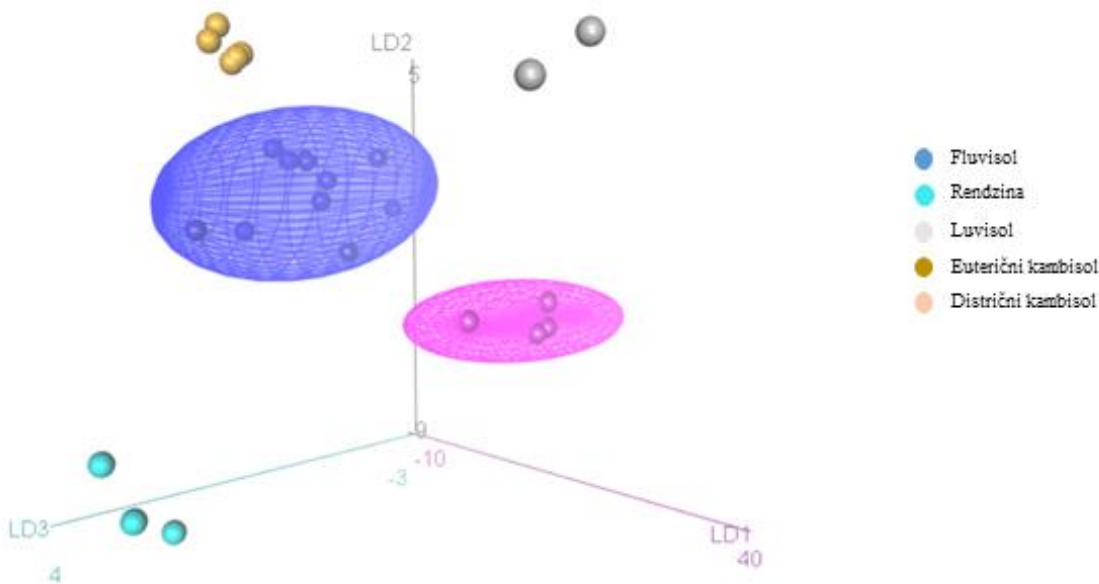
Ove rezultate možemo usporediti s rezultatima Babić-Mladenović i sur., (2013) u kojima je navedeno da se najveći udio sedimenta na području Slovenije stvara u pritokama Savi Dolinki i Savinji, te međubazenskom području između glavnih rijeka, kojemu pripada veći dio kvartarnih sedimenata Ljubljanskog bazena. Veći donos materijala Savom Dolinkom u našem modelu nije vidljiv. Cilj našega modeliranja bio je utvrditi koja izvorna jedinica donosi najviše sedimenta, te je usmjerenje bilo na njima, a ne na samim pritokama, tako da je Sava Dolinka bila uzorkovana na lokaciji S2, uzvodno od Jesenica, čime smo izbjegli miješanje s drugim jednicima koje stvaraju najviše sedimenta u njenom donjem toku.

Na temelju dobivenih rezultata možemo naglasiti da se pri korištenju modela više pažnje treba pridati testiranju njegove valjanosti nego samim parametrima koji u njega ulaze (Garzanti i sur., 2012), stoga je neophodna njegova provjera na pojedinim dijelovima toka. U kombinaciji s tehnikom omjera elemenata naši modeli pokazali su se kao dobar alat u istraživanju porijekla sedimenta.



Slika 78. Prikaz relativnog doprinosa izvornih jedinica duž toka rijeke Save

U svrhu procjene tehnike omjera elemenata i utjecaja 5 najvažnijih tipova tala na sastav SPM-a primijenili smo isti model. Od ulaznih parametara dodani su Ba, Co, Cr i Ni, dok je Si izbačen. Nakon H-testa, Na i Be su jedini koji su imali p vrijednosti  $> 0,05$ , dok su se Al, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Ba, Co, Cr, Cs, Ga, Ge, Li, Mn, Nb, Ni, Rb, Sc, Th, Tl, V, W, Y, LERZ, TERZ pokazali kao dobri diskriminatori izvornih grupa (Slika 79).



Slika 79. Linearna diskriminantna analiza (LDA) prikazuje dobro razlikovanje izvornih grupa tala na temelju Kruskal-Wallis testa ( $p < 0,05$ ).

Postupak geološkog i statističkog odabira dao je gotovo iste rezultate, stoga su u tablici 16 prikazani samo rezultati statističkog odabira na temelju Kruskal-Wallis testa. Problem navedenog modela je u malom broju uzoraka i nesigurnoj odredbi tala.

Tablica 16. Rezultati doprinosa pojedinih tipova tala u SPM-u tijekom uzorkovanja pasivnim uzorkovalom na Prisavlju. Korišteni parametri (Al, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Ba, Co, Cr, Cs, Ga, Ge, Li, Mn, Nb, Ni, Rb, Sc, Th, Tl, V, W, Y, LERZ, TERZ)

	GOF prosjeak	GOF st.dev.	Fluvisol	Distrični kambisol	Rendzina	Euterični kambisol	Luvisol
TMP1	86.6	1.2	61.8	15.6	0.7	18.3	3.6
TMP3	88.4	1.3	59.9	15.3	0.3	22.0	2.5
TMP4	90.7	1.2	60.9	16.5	0.4	19.7	2.4
TMP5	88.0	1.0	75.5	1.4	18.9	2.9	1.3

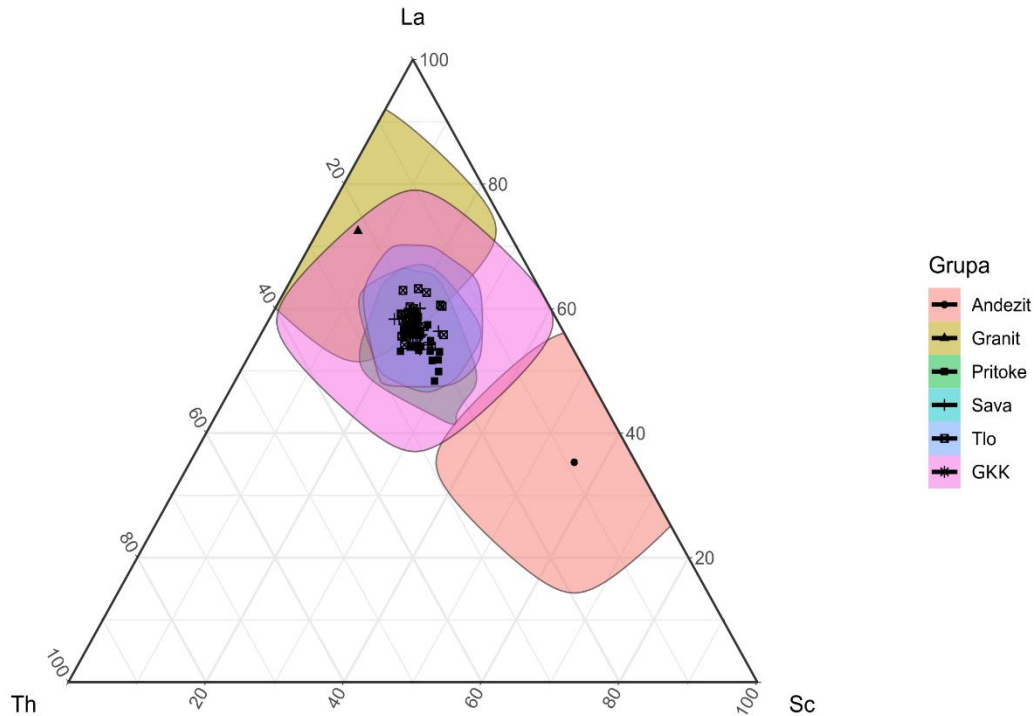
Iz rezultata je vidljivo da je fluvisol glavni tip tala koji najviše pridonosi bilanci SPM-a. Nakon njega najviše materijala daju euterični i distrični kambisol, dok je utjecaj rendzine i luvisola nešto manje izražen. Zanimljivo je da su rezultati prva 3 prikazana uzorkovanja vrlo slični i odgovaraju procjeni porijekla napravljenoj pomoću omjera elemenata. Uzorak TMP5 se razlikuje od ostala tri u većem doprinosu fluvisola i rendzine. Pretpostavlja se da su takvi rezultati posljedica kemijske diferencijacije uzrokovane povećanim udjelom karbonata u ljetnom periodu za što je mogući uzrok biološki potaknuta precipitacija karbonata (Ollivier i sur., 2011).

### 6.4.3. Tektonika izvornog područja

#### 6.4.3.1. Empirijski pristup

Geokemija elemenata u tragovima značajno može doprinijeti u otkrivanju fizičkih i kemijskih procesa (parcijalno taljenje, frakcionacija, miješanje) u evoluciji magme. Razumijevanje kemijskih promjena unutar navedenih procesa može nam pomoći u otkrivanju kemijske značajnosti koja je karakteristična za pojedinu tektonsku jedinicu. Uslijed tektonske aktivnosti mnoge magmatske stijene nisu izložene površini, stoga jedini tektonski zapis imamo u sedimentima nastalima iz njih (Bhatia i Crook., 1986). U svrhu otkrivanja tektonskih uvjeta najviše se koriste relativno nemobilni elementi među kojima se ističu La, Ce, Nd, Y, Th, Nb, Ti, V, Ni i Sc. Kao što je spomenuto u jednom od prijašnjih potpoglavlja (Omjeri elementa – 6.4.1.), omjeri navedenih elemenata omogućuju razlikovanje kiselih od bazičnih magmatskih izvora (Condie, 1993; Singh, 2009). Na slici 80 prikazan je trokomponentni La-Th-Sc dijagram iz kojega se otkriva grupiranje svih istraživanih uzoraka oko gornje kontinentske kore (Taylor i McLennan, 1985). U gornjem lijevom, i donjem desnom dijelu dijagrama, prikazani su potencijalno izvorni članovi, granit odnosno andezit. Rezultati pokazuju da nema koncentriranja ni jedne od grupa uzoraka oko

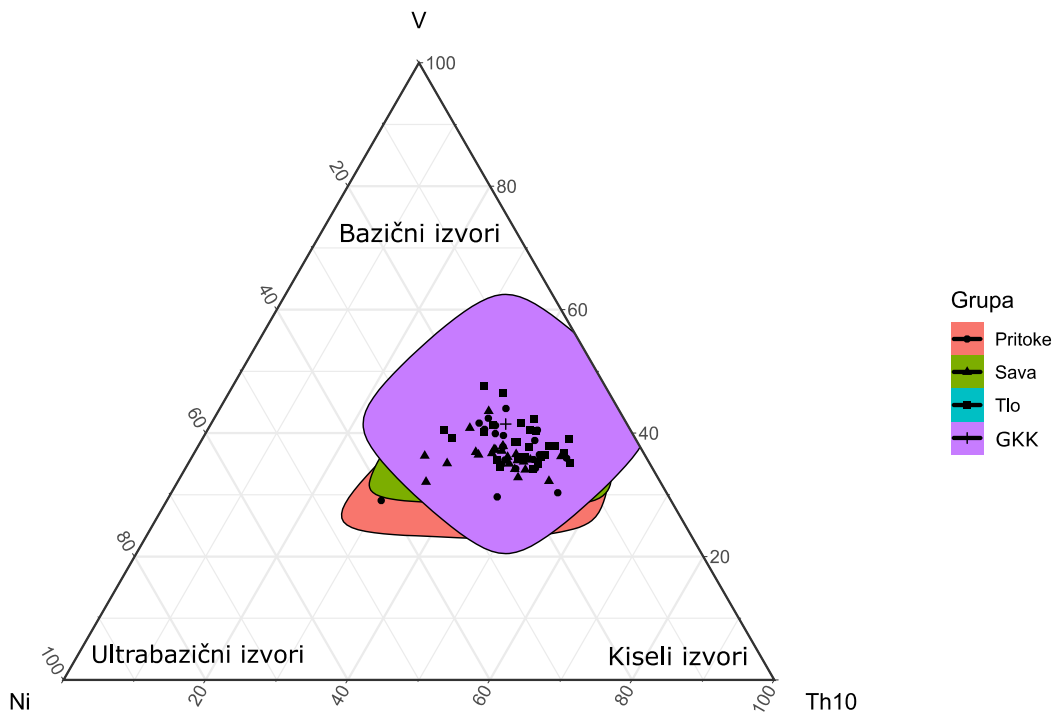
navedenih izvornih stijena. Omjeri La/Sc i Th/Sc iznose oko 2,5, odnosno 0,98, što odgovara vrijednostima gornje kontinentske kore, odnosno granodioritnim izvorima.



Slika 80. La-Th-Sc trokomponentni dijagram (Taylor i McLennan, 1985). GKK – gornja kontinentska kora

Na slici 81 prikazan je Ni-V-Th\*10 dijagram koji pokazuje veću raspršenost uzoraka što govori o njegovoj boljoj osjetljivosti na promjene u izvorima (Bracciali i sur., 2007). Ipak, uslijed antropogenog opterećenja riječnih sustava pri korištenju nikla u procjeni izvorišnog materijala treba biti oprezan. Na navedenom dijagramu 4 uzorka sedimenata se odvajaju od ostatka i usmjereni su prema Ni osi. U ovom slučaju, to je dijelom posljedica antropogenog utjecaja na lokacijama S4, S5 i S6 (Milačić i sur., 2010; 2017). Za sedimente Save Bohinjke (Bo3) se pretpostavlja utjecaj litologije bogate bazičnim stijenama o čemu će više biti rečeno u narednom potpoglavlju.

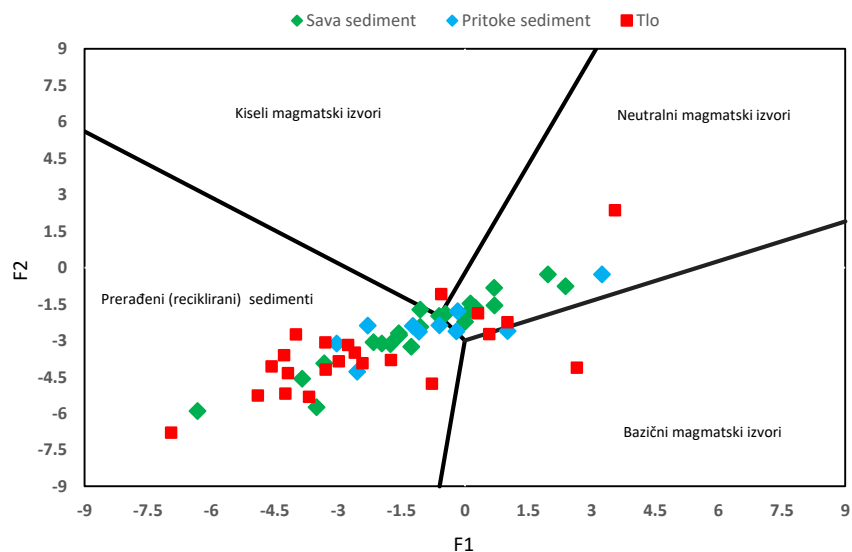




Slika 81. Ni-V-Th\*10 trokomponentni dijagram. GKK – gornja kontinentska kora (Bracciali i sur., 2007)

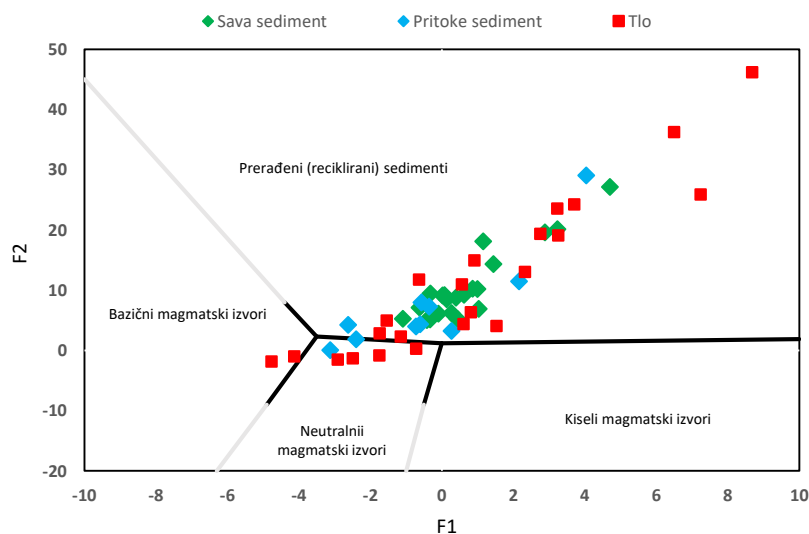
Koristeći glavne okside kao varijable, Roser i Korsch (1988) napravili su dijagram diskriminantne analize za razlikovanje 4 glavna tipa izvornog materijala; bazične magmatske izvore, neutralne magmatske izvore, kisele magmatske izvore, te reciklirane sedimente (Slika 82).

Većina analiziranih uzoraka sedimenta i tala potpada u polja recikliranih, kvarcom bogatih sedimenta te neutralnih magmatskih izvora, što je u skladu s do sada utvrđenim. Jedino se uzorak T6 nalazi se unutar bazičnih magmatskih izvora na što utjecaj ima aluvijalni materijal koji je u podini bogat melanokraskim mineralima. Uzorci tala razvijeni na šejlovima (T17 i T22) nalaze se na granici bazičnih i neutralnih izvora. Takav položaj navedenih uzoraka može se povezati s velikom mobilnošću kalcija, za koju se pretpostavlja da je posljedica trošenja plagioklasa bogatih anortitnom komponentom. Uzorci S1, T1, T3, T5 i T22 imaju jako negativne F1 i F2 vrijednosti, što upućuje na višestruko reciklirane izvore.



Slika 82. Dijagram diskriminantne analize za određivanje porijekla sedimenta (Roser i Korsch, 1988)  $F1 = -1.773TiO_2 + 0.607Al_2O_3 + 0.76Fe_2O_3 - 1.5MgO + 0.616CaO + 0.509Na_2O - 1.224K_2O - 9.09$ ;  $F2 = 0.445TiO_2 + 0.07Al_2O_3 - 0.25Fe_2O_3 - 1.142MgO + 0.438CaO + 1.475Na_2O + 1.426K_2O - 6.861$

Prema Roseru i Korschu (1988) povećani udio karbonata utječe na F1 i F2 varijable, te ih “gura” prema neutralnim magmatskim izvorima. Da bi smanjili navedeni problem navedeni autori su konstruirali novi dijagram diskriminantne analize koji se bazira na omjerima  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  s  $Al_2O_3$  (Slika 83). Na navedenom dijagramu svi uzorci potpadaju u polje recikliranih sedimenta osim sedimenta rijeka Krapine i Sutle. To je u skladu s modelima miješanja koji su pokazali da se najviše materijala erodira s jedinice kvartarnih sedimenta koji su višestruko prerađeni. Kao posljedica prisutnosti kvarca koja je maskirana velikom količinom karbonata, s dijagrama su izostavljeni uzorci T3, T5 i T18 s ekstremno visokom vrijednosti F2 varijable ( $F2=174, 187, 99$ ). Tla razvijena na šejlovima (T2, T17 i T22) ukazuju na neutralne magmatske izvore, dok T6 i T12 ukazuju na bazične magmatske izvore.



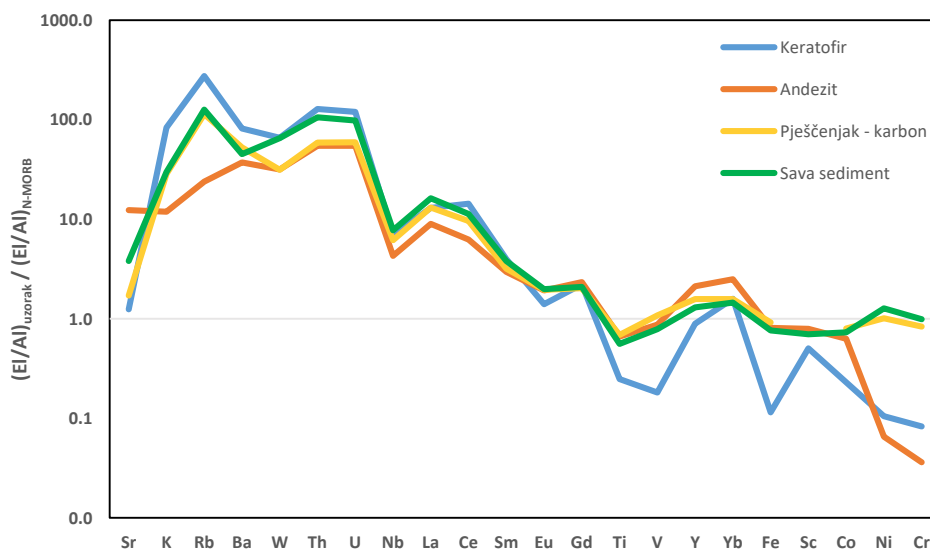
Slika 83. Dijagram diskriminantne analize za određivanje porijekla sedimenta (Roser i Korsch, 1988)  $F1 = 30.638TiO_2/Al_2O_3 - 12.541Fe_2O_3/Al_2O_3 + 7.329MgO/Al_2O_3 + 12.031Na_2O/Al_2O_3 + 35.4K_2O/Al_2O_3 - 6.382$ ;  $F2 = 56.5TiO_2/Al_2O_3 - 10.879 Fe_2O_3/Al_2O_3 + 30.875MgO/Al_2O_3 - 5.404Na_2O/Al_2O_3 + 11.11K_2O/Al_2O_3 - 3.89$

### 6.4.3.2. Pristup temeljen na teorijskoj osnovi

Korištenje multielementnih dijagrama u istraživanju geokemije magmatskih stijena široko je rasprostranjeno. Pri tome je uobičajeno da se normalizacija radi s obzirom na primitivni plašt (Sun i McDonough, 1989) ili tipični N-MORB (eng. *Normal Mid-Ocean Ridge Basalt*) (Pearce, 1980; Rollinson; 1993; Fralick i sur, 2009). Navedena normalizacija pomaže nam u otkrivanju karakterističnih uzoraka bazalta nastalih u različitim okolišima; okolišu širenja oceanske kore (MORB), u okolišu među tektonskim pločama, oceanskom otočnom luku te kontinentskom luku. Nakon stvaranja nove stijene magmatskim procesima, metamorfni i sedimentni procesi recikliraju novonastali materijal uz promjenu kemijskog sastava. Pri tome stupanj promjene novonastalog materijala može biti mali ili veliki, a nosi informaciju o tektonskim uvjetima prilikom nakupljanja sedimenta. Prethodno navedeni diskriminacijski dijagrami uglavnom se temelje na spoznaji dobivenoj istraživanjem, a ne na teorijskoj osnovi kao što je slučaj sa *spider* dijagramima (Pearce, 1983; Fralick i sur, 2009). Pri korištenju *spider* dijagrama geokemijski podaci prvo moraju biti pretvoreni u omjere da bi se izbjegao problem obogaćenja ili razrjeđenja elemenata izazvan njihovom mobilnošću ili hidrodinamskim sortiranjem. Pri tome je korištenje aluminija u nazivniku najbolji izbor iz više razloga; Al je uglavnom nemobilan, koncentriran je u finoj frakciji, a

koncentracija mu se ne mijenja tijekom magmatske diferencijacije. Omjer element/Al zatim se normalizira na omjer element/Al u N-MORB-u što nam omogućuje uporedbu s već navedenim Pearceovim rezultatima (1983). Svi elementi prikazani na dijagramu (Slika 84) obično su nekompatibilni u većini taljevina, s izuzetkom Cr u spinelu, te manjoj mjeri olivinu, piroksenu, amfibolu, magnetitu i granatu; Ni u olivinu, manjoj mjeri piroksenu, amfibolu, magnetitu i spinelu; Sr u plagioklasu; Ba u plagioklasu, K-feldspatu i tinjcima; Ti, V i Nb u Fe-oksidima, titanitu i rutilu; K i Rb u K-feldspatu i tinjcima; te P, Y, Th, LERZ s fosfatnim mineralima (Henderson, 1982; Fralick, 2003).

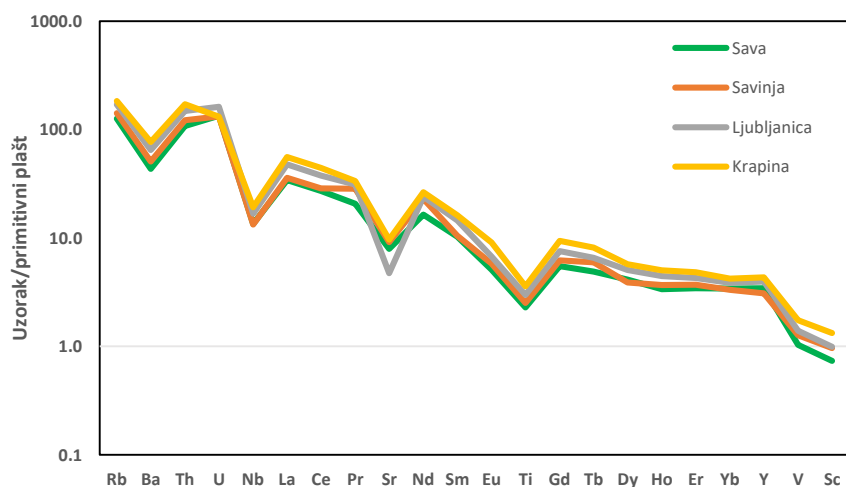
Na slici 84 prikazan je normalizirani prosječni sastav sedimenata duž toka rijeke Save s potencijalno glavnim izvornim članovima, uključujući pješčenjak (IS1) koji pripada Hochwipfel formaciji, a kojeg nalazimo u izvorišnom dijelu rijeke Save, oko područja Karavanki (Mader i Neubauer, 2004; Kutterolf i sur., 2008). U odnosu na standardnu Pearceovu normalizaciju na dijagram su dodani W i La koji nam daju veću osjetljivost i prepoznavanje felsičnih izvora; Eu koji nam ukazuje na kristalizaciju plagioklasa; Fe, Sc i Co koji nam daju veću osjetljivost na bazične izvore, dok je P izostavljen zbog antropogenog utjecaja. Zr i Hf su izostavljeni zbog slabog iskorištenja prilikom totalne digestije.



Slika 84. N-MORB normalizirani multielementni dijagram istraživanih uzoraka (Pearce, 1980) (Pješčenjak karbonske starosti – preuzeto iz Mader i Neubauer, 2004; Sava sediment – prosjek svih uzoraka duž toka)

Najveću nekompatibilnost u odnosu na N-MORB pokazuju elementi u keratofiru (IS4) zbog najveće količine SiO<sub>2</sub>. Naglašena Ti–V, Fe, te Ni i Cr anomalija je vjerojatno posljedica kristalizacije Fe-Ti oksida i spinela prije erupcije keratofira, dok su u uzorku andezita (IS5), anomalije nikla i kroma posljedica kristalizacije olivina i piroksena (Hinterlechner-Ravnik i Pleničar, 1967). Pješčenjak Hochwipfel formacije dobro prati krivulju sedimenata rijeke Save, uz neke iznimke. Veće koncentracije Sr u sedimentima rijeke Save posljedica su prisutnosti karbonata, dok je veća koncentracija W, Th i U posljedica drugačijih tektonskih uvjeta (Pearce, 1983), odnosno izraženog subdukcijskog utjecaja i većeg udjela felsične komponente (Ryan i Williams, 2007). Prema Pearceu navedeni izgled dijagrama upućuju da se radi od kontinentnom kalk-alkalnom magmatizmu (Sheth i sur., 2002).

Uz navedenu Pearceovu normalizaciju, multielementni dijagram normaliziran na primitivni plašt čini vrlo dobar način otkrivanja tektonskih uvjeta u izvornom području (Sun i McDonough, 1989) (Slika 85). Izgled dijagrama je ima tipični oblik šejla (Barth i sur., 2000), uz istaknutu Ba, Nb, Sr i Ti anomaliju, koja ponovno upućuje na kalk-alkalni kontinentni magmatizam (Fralick, 2009). Prema Altherr i sur., (1995), pretpostavlja se da je navedeni magmatizam posljedica parcijalnog taljenja astenosfere kao odgovor na post-kolizijsku dekompresiju na području jugoistočnih Alpa te zapadnog dijela Panonskog bazena.



Slika 85. Multielementni dijagram riječnih sedimenata normaliziran na primitivni plašt (Sun i McDonough, 1989)

Naglašenija stroncijeva anomalija u rijeci Ljubljanici posljedica je niže koncentracije stroncija, odnosno manje pristutnosti karbonata. Ostale anomalije posljedica su kristalizacije plagioklasa i Ti-oksida prije erupcije magme, koja je, nakon što je stvrdnuta, postala praizvor za naše sedimente. Uslijed prolaska kroz brojne sedimentacijske cikluse u geološkoj povijesti došlo je do miješanja mnogih tektonskih komponenti, te višestruke prerade sedimenata koji prevladavaju u izvorišnom području.

U svrhu detaljnog raščlanjivanja tektonskih jedinica buduće studije trebale bi uključivati geokronološke metode koje u kombinaciji sa geokemijskim sastavom čine dobar alat u otkrivanju porijekla sedimenta i geotektonskih uvjeta (von Eynatten i Dunkl, 2012; Dinis i sur, 2018).

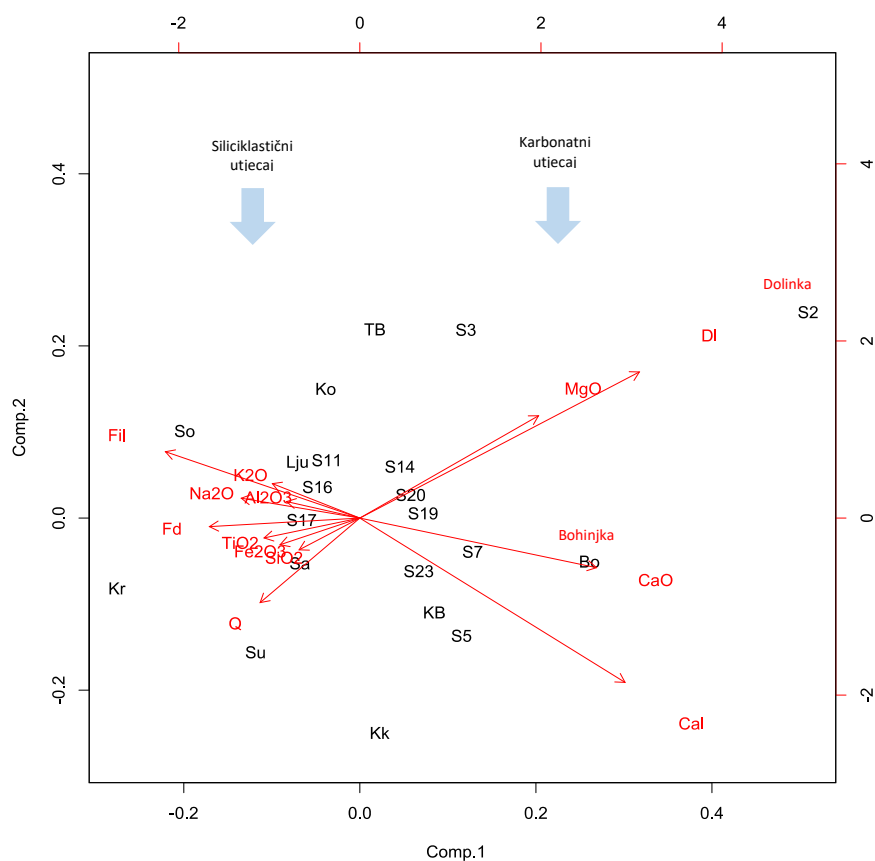
### 6.5. Statističke analize podataka

U svrhu dodatnog uvida u geokemijske podatke upotrijebili smo se statističke metode multivarijantne analize, kao što su analiza glavnih komponenata (PCA) te klaster analiza na log-pretvorenim podacima. PCA analiza je jedna od najpopularnijih tehnika multivarijantne analize pri čemu linearnom transformacijom podataka konstruiramo nove varijable koje objašnjavaju veliku većinu varijabilnosti originalnih podataka. PCA analizom pretvaramo podatke iz visoko dimenzijskog prostora u prostor s manje dimenzija na temelju matrica kovarijanci ili korelacije. Nove varijable su linearne kombinacije izvornih varijabli te se nazivaju glavne komponente (eng. *Principal Components*) (Jolliffe i Cadima, 2016). U uvom istraživanju korištena je se robusna PCA analiza koja koristi minimiziranje determinante matrice kovarijance – MCD (eng. *Minimum Covariance Determinant*) da bi dodatno reducirali problem zatvaranja podataka. Uslijed nemogućnosti izvedbe robusne PCA u clr (eng. *centered log-ratio*) prostoru, podaci su prvo pretvoreni ilr (eng. *isometric log-ratio*) transformacijom te naknadno vraćeni u clr prostor, da bi bili prikazani grafički (Filzmoser i sur., 2009). Najpoznatiji grafički prikaz rezultata PCA analize čini *compositional biplot*, koji su opisali Aitchison i Greenacre (2002). Možemo ga opisati kao planarni graf na kojem su prikazana opterećenja (eng. *loadings*) koja predstavljaju informaciju o varijablama, te rezultati (eng. *scores*) koji daju informaciju o zapažanjima. Interpretacija dobivenih transformiranih podataka na planarnom grafu nešto se razlikuje od interpretacije klasične analize napravljene na sirovim podacima. Ovdje se više pažnje posvećuje poveznicama između zraka te njihovom međusobnom položaju. Tako je dužina pojedine poveznice mjera standardne devijacije

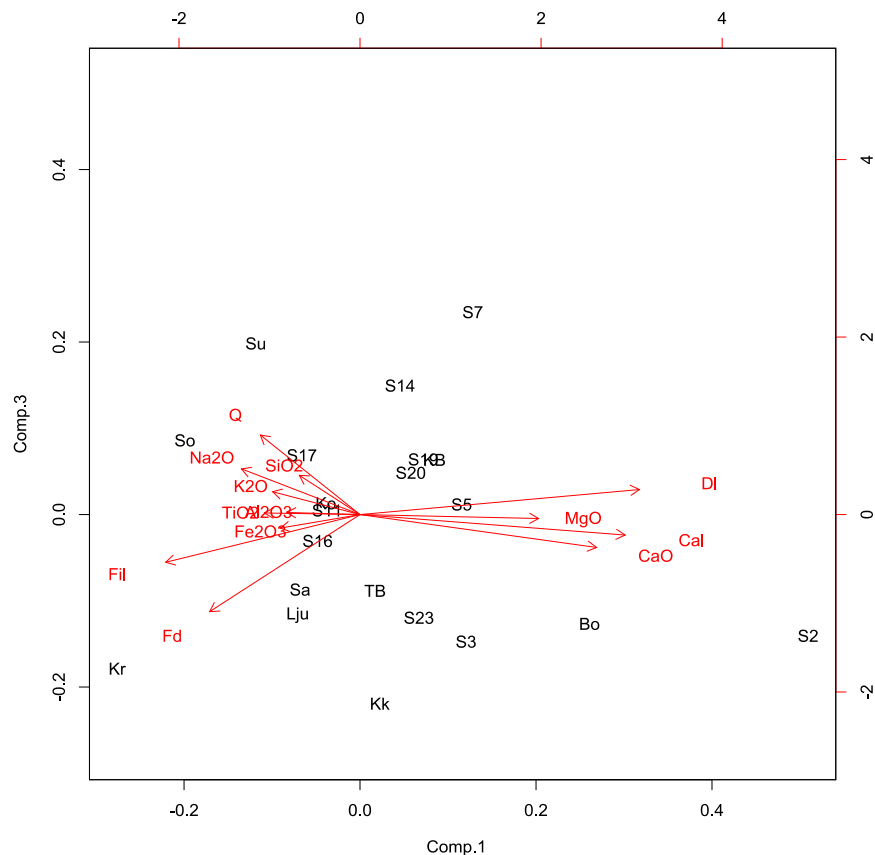
log omjera između dvije komponente, dok kutovi između dvije zrake ukazuju na mjeru korelacije između dviju varijabli tj. njihovih omjera.

### 6.5.1. Statišičke metode temeljene na geogenim elementima

Na slikama 86 – 88 prikazan je planarni graf s rezultatima PCA analize sedimentata rijeke Save i njenih pritoka. Na grafu je prikazana ovisnost mineralnog sastava o sadržaju glavnih oksida koji čine njihove glavne gradbene jedinice. Relativni udjeli pojedinih minerala korišteni u PCA analizi nalaze se u prilogu 13. Prve tri komponente (PC1, PC2 i PC3) objašnjavaju preko 90 % varijabilnosti podataka, a prve dvije 85 %. Rezultati prikazani na slikama 86 i 87 su vrlo slični i ukazuju na dominaciju karbonatne komponente u sedimentima istraživanog terena.



Slika 86. Grafički prikaz robusne PCA analize glavnih oksida i minerala u sedimentima Save (Q – kvarc, Cal – kalcit, DI – dolomit, Fil – filosilikati, Fd – feldspati) (Comp.1 = PC1 i Comp.2 = PC2)



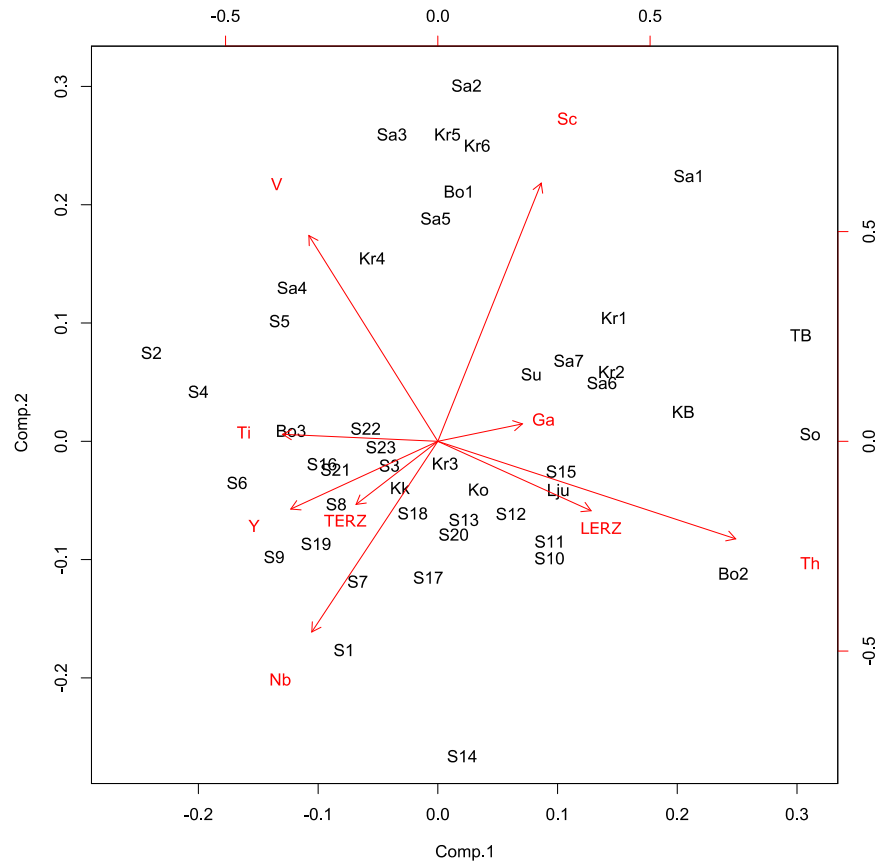
Slika 87. Grafički prikaz robusne PCA analize glavnih oksida i minerala u sedimentima (Q – kvarc, Cal – calcit, DI – dolomit, Fil – filosilikati, Fd – feldspati) (PC1 i PC3)

Posebno lijepo razdvajanje se vidi između lokacija S2 i S3 koje pripadaju Savi Dolinki i lokacije Bo koja pripada Savi Bohinjki. Promatrajući lijevu stranu grafova jasno se uočava da rijeke Soru, Krapinu i Sutlu karakterizira donos siliciklastičnog materijala, više u odnosu na ostale lokacije. Također, na temelju preklapanja zraka K<sub>2</sub>O i filosilikata, pretpostavljamo da je većina K<sub>2</sub>O vezana za filosilikate koji pokazuju dominaciju u odnosu na K-feldspate. Grupiranje titana i željeza može ukazivati na njihovu sklonost bazičnim i neutralnim magmatskim izvorima (Slika 86 i 87).

Rezultati robusne PCA analize nemobilnih elemenata za sve analizirane sedimente prikazani su na slikama 88 i 89. Prve 3 komponente objašnjavaju 91,2 % varijabilnosti podataka. Prva komponenta objašnjava 59,8 %, druga 17,7 %, dok treća komponenta objašnjava 13,7 % varijabilnosti podataka. Na gornjem dijelu slike 88, V i Sc čine prvu grupu elemenata koji se grupiraju zajedno. Oko njih nalaze se lokacije na rijeci Savinji (Sa2 – Sa5), Krapini (Kr4 – Kr6) te Bo1 lokacija na Savi Bohinjki. Njihov međusobni položaj određuje utjecaj bazičnih i



metamornih stijena što za navedene lokacije potvrđuje i povećani udio smektita i klorita (Tablica 14).

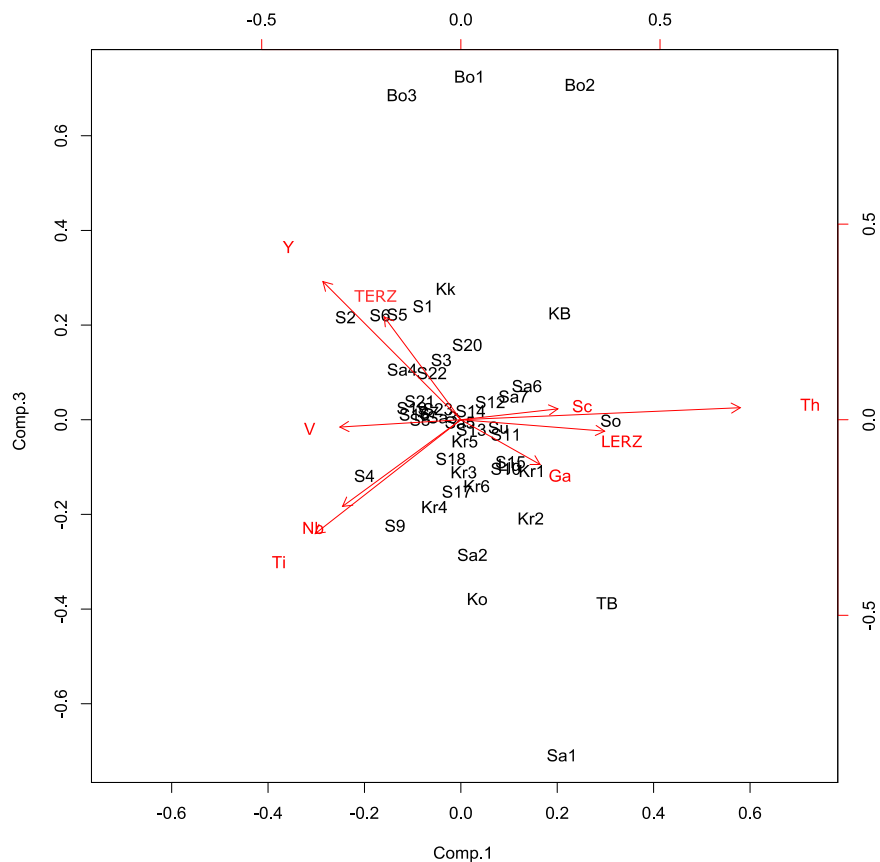


Slika 88. Grafički prikaz robusne PCA analize za nemobilne elemente (PC1 i PC2)

Ti, Y, TERZ i Nb koncentrirani su u donjem lijevom kutu grafa i na njihov položaj utječe djelovanje nekog drugog procesa. Sve navedene elemente često nalazimo kao dio teških minerala cirkona, titanita, ilmenita i rutila kojih ima u izvorišnim stijenama (Vidic i sur., 1991; Mader i Neubauer, 2004). Usljed navedene litologije, te već spomenutog hidrauličkog sortiranja, navedeni elementi pokazuju sklonost lokalnog koncentriranja duž lokacija koje se nalaze u donjem lijevom dijelu grafa (S2, S4, S6, S9 i Bo3). Desnu stranu slike 88 karakteriziraju Th, LERZ i Ga, čiji položaj može ukazivati na njihovo nakupljanje unutar filosilikata koji prevladavaju u pritokama Sori i Tržiškoj Bistrici.

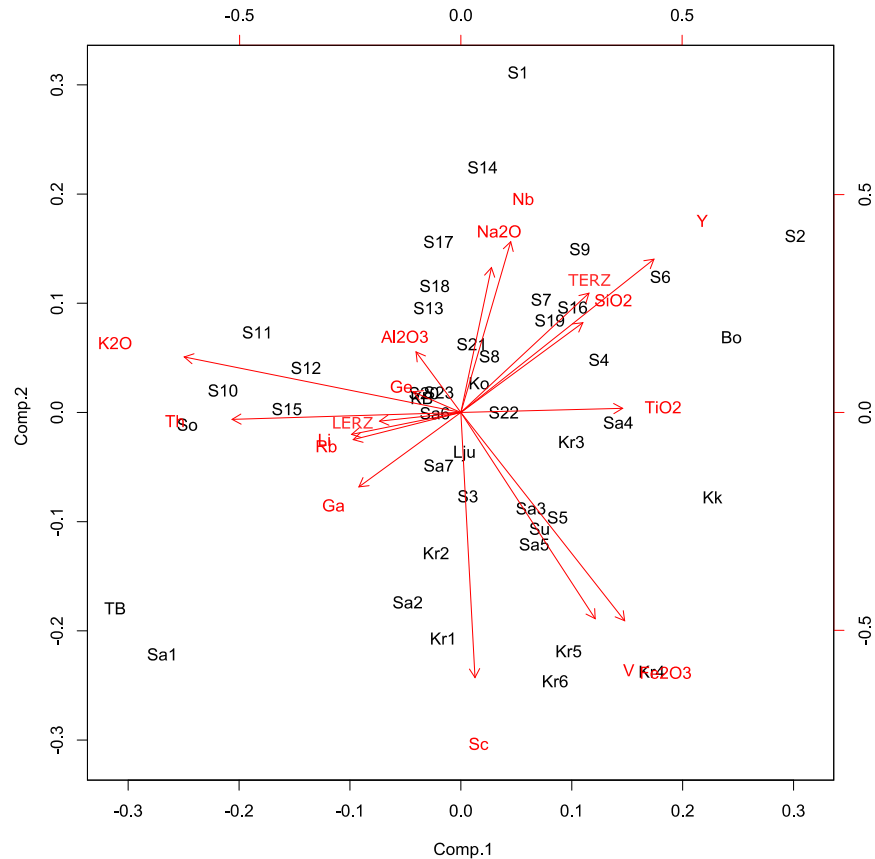
Ako pogledamo ovisnost prve i treće komponente na slici 89, možemo uočiti odvajanje pojedinih elementnih skupina. Desni dio grafa karakterizira ponovno nakupljanje elemenata za koje se

pretpostavlja da su dio filosilikata, pri čemu im je pridružen još i Sc. Na lijevoj strani grupiraju se Y i TERZ, te Ti i Nb, dok je između njih V. Dok je na slici 88 raspored elemenata posljedica geokemijskih procesa, pretpostavlja se da slika 89 ukazuje na diferencijaciju elemenata prema njihovim mineralnim fazama, te nam ukazuje koje elemente možemo koristiti pri istraživanju porijekla sedimenata.



Slika 89. Grafički prikaz robusne PCA analize za nemobilne elemente (PC1 i PC3)

U svrhu potvrđivanja navedenih zaključaka na slici 90 prikazana je ovisnost glavnih oksida i nemobilnih elemenata. Pri tome su iz skupa podataka dodatno uklonjeni MgO i CaO čime su ostavljene samo varijable na čije ponašanje ima utjecaj siliciklastična komponenta. Prve dvije komponente (PC1 i PC2) objašnjavaju preko 50 % varijabilnosti podataka. Iz grafa možemo uočiti da dodavanjem novih varijabli u odnosu na graf iz slike 88 nije narušena struktura varijance.



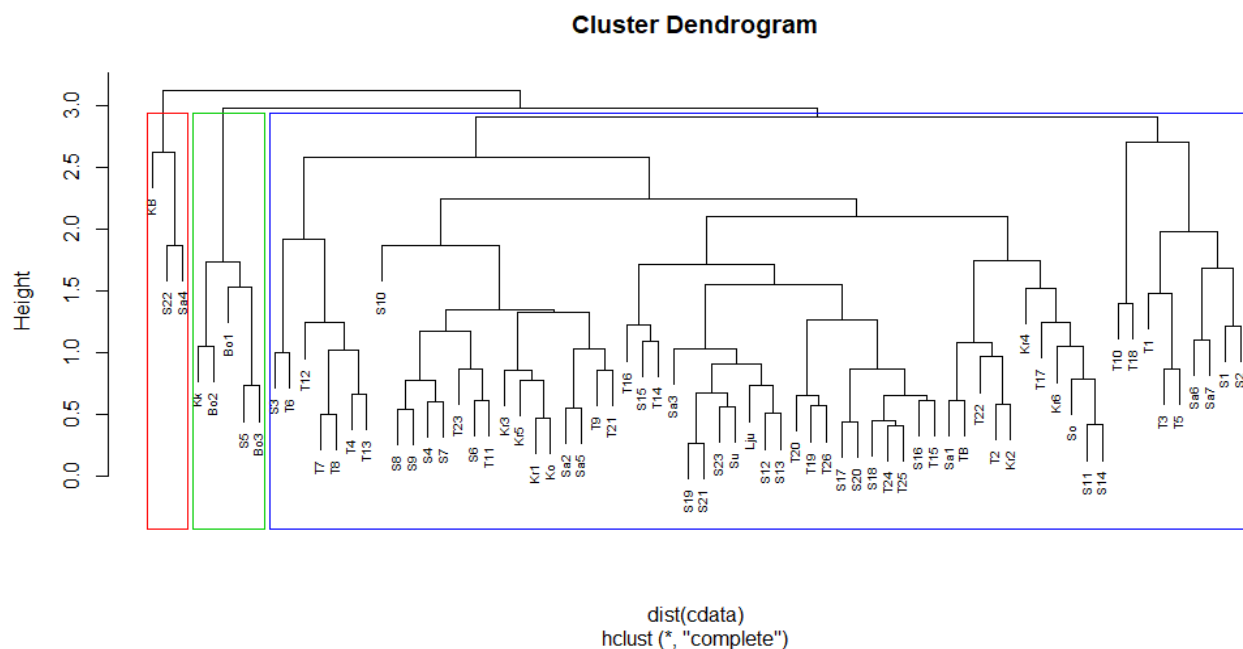
Slika 90. Grafički prikaz robusne PCA analize za izabrane glavne okside i nemobilne elemente (PC1 i PC2)

Na lijevoj strani slike nakupljaju se elementi koji su većinom dio sitne frakcije, u kojoj prevladavaju filosilikati bogati kalijem, torijem, litijem, rubidijem, LERZ, galijem i germanijem. Položaj aluminija može ukazivati na njegovu prisutnost unutar feldspata, a ne samo filosilikata. Grupiranje mjesta uzorkovanja oko navedenih elemenata ukazuje na utjecaj siliciklastične komponente koja prevladava od S10 do S18. U odnosu na sliku 88, na slici 90 uočava se još bolje odvajanje bazičnih ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , V, Sc) od kiselih izvora materijala ( $\text{Na}_2\text{O}$ , Nb). Pri tome, uz navedene lokacije na rijeci Savinji i Krapini, uočava se i prisutnost lokacija Su i S5 koje se grupiraju oko donjeg dijela grafa kojeg karakterizira utjecaj bazičnih magmatskih stijena. Grupiranje  $\text{SiO}_2$  u blizi TERZ i Y može nam potvrditi njihovo slično hidrodinamsko ponašanje, tj. suprotno ponašanje u odnosu na elemente s lijeve strane grafa. Pretpostavlja se da se navedeni elementi nalaze u sastavu kvarca i teških minerala koji se transportiraju u dubljim dijelovima riječnog toka (Garzanti i sur., 2011).

### 6.5.2. Statističke metode temeljene na antropogenim elementima

Na slikama 52, 53 i 54 prikazani su faktori obogaćenja (FO) elemenata za uzorke tala i glavne riječne sedimente. Na temelju njih izabrano je 12 glavnih antropogenih elemenata čije su vrijednosti FO veće od 2,5 (As, Bi, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Zn). Navedenoj grupi elemenata dodan je i Ba koji se pojavljuje kao posljedica utjecaja starih rudarskih radova na području Slovenije (Frančišković-Bilinski, 2008; Šajn i Gosar, 2014). U analize nije uključen sediment iz rijeke Voglajne zbog izuzetnog odstupanja od ostalih rezultata i ekstremnih koncentracija pojedinih elemenata (Tablica 13).

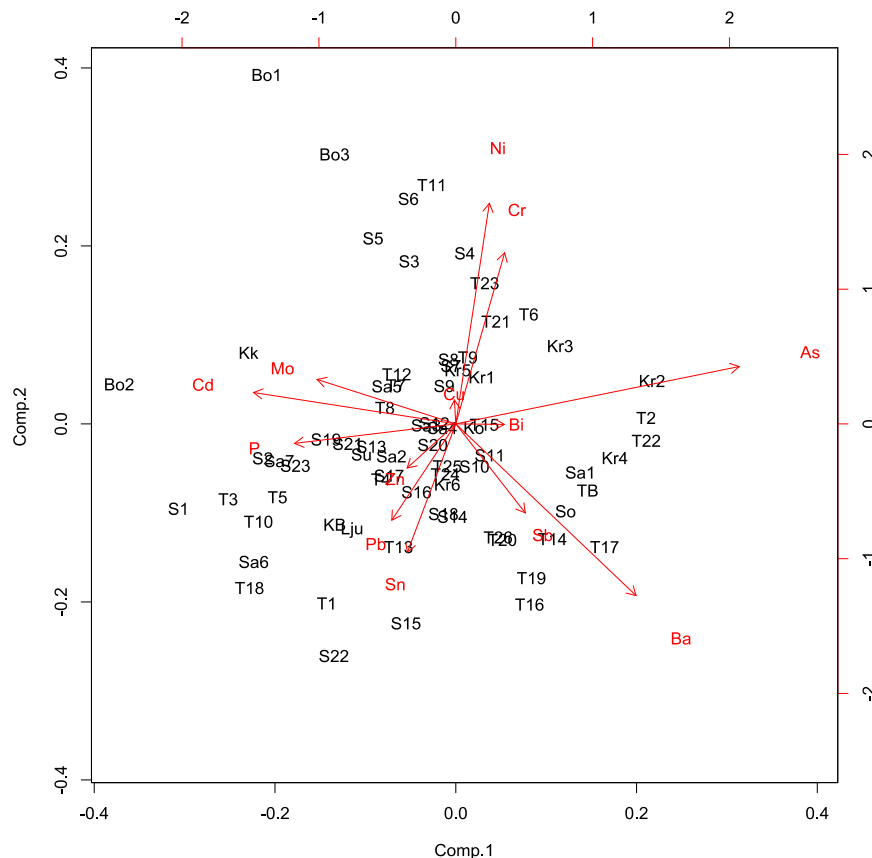
U svrhu boljeg razumijevanja i otkrivanja glavnih izvora antropogenih elemenata na području toka rijeke Save koristili smo klaster analizu, te robusnu analizu glavnih komponenata nakon clr transformacije podataka. Na slici 91 prikazana je klaster analiza u kojoj su lokacije grupirane na temelju antropogenih elemenata. Unutar podataka postoje 3 velike grupe koje se dodatno granaju u podgrupe, sve dok lokacije do kraja nisu razvrstane. Prvu veliku grupu s lijeve strane čine sedimenti na lokacijama S22, Sa4 i KB pri čemu veću sličnost primjećujemo između S22 i Sa4 dok lokalitet KB karakterizira potencijalno veći broj elemenata čije koncentracije premašuju normalne vrijednosti (Bi, P, Sn). Drugu grupu čine lokacije vezane za Savu Bohinjku, te rijeku Krku. Treća grupa sastoji se od ukupno 64 lokacije. To je neusporedivo više u odnosu na dvije prethodno navedene grupe s malim brojem lokacija, što nam ističe njihovu važnost.



Slika 91. Klaster dijagram temeljen na glavnim antropogenim elementima – As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Zn. Dijagram je napravljen nakon clr transformacije podataka (van den Boogaart i Tolosana-Delgado, 2008)

U svrhu dubljeg uvida u treću grupu ispitana je i njena podjela koja se sastoji od 6 dodatnih podgrupa. Prva podgrupa obuhvaća većinom uzroke tala koji su pod utjecajem industrijskih aktivnosti, naročito tvornice čelika Acroni Jesenice. Druga podgrupa dodatno se dijeli u dvije znakovite podgrupe. Prvu čini samo lokacija S10, dok drugu čini više lokacija duž gornjeg toka rijeke Save, ali i Krapine, te Savinje. Odstupanje lokacije S10 posljedica je jako povišenih koncentracija kroma, kositra i cinka. Treća podgrupa sastoji se od najviše lokacija duž glavnog toka što nam ukazuje na drugačiji tip zagađenja od onog koje utječe na lokacije gornjeg toka rijeke Save. Četvrtu podgrupu čine litološki vrlo slične lokacije povezane s dominacijom siliciklastične komponente, na kojima je zamijećen manji antropogeni utjecaj od ostalih podgrupa. Peta i šesta podgrupa imaju manje sličnosti s prethodno navedene 4 podgrupe jer su litološki povezane – zajednička im je dolomitna podloga. Unutar šeste podgrupe iznimku čine Sa6 i Sa7 koje litološki ne pripadaju ostalim lokacijama (karbonatna podloga) iz podgrupe, ali su zbog visokih koncentracija kadmija smještene unutar iste (Ni i sur., 2009).

Ovi rezultati poslužili su nam kao dobra podloga za izradu i objašnjenje robusne PCA analize koja je dana na slikama 92 i 93. Prve 3 komponente objašnjavaju 59 % varijabilnosti podataka.



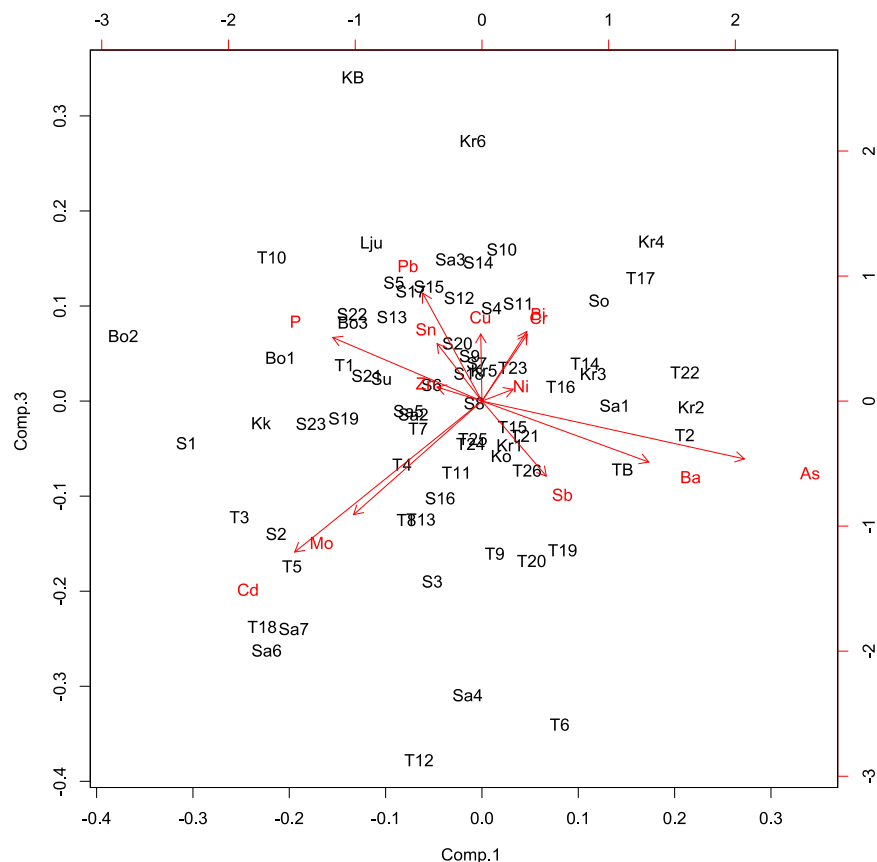
Slika 92. Grafički prikaz robusne PCA analize za antropogene elemente (PC1 i PC2)

PC1 i PC2 komponente objašnjavaju 45 % varijabilnosti podataka (Slika 92). Na grafu možemo uočiti grupiranje varijabli sličnog geokemijskog ponašanja među kojima se ističu asocijacije elemenata Cr-Cu-Ni, Cd-Mo-P, Pb-Zn-Sn, Ba-Sb, te As-Bi. Grupiranje lokacija oko Cr-Cu-Ni asocijacije možemo povezati s drugom grupom, te manjom podgrupom unutar treće grupe na dijagramu klaster analize sa slike 91. Oko navedenih elemenata imamo nakupljanje lokacija koje se vežu uz već spomenuti utjecaj tvornice čelika Acroni Jesenice. Posebno se to odnosi na lokacije S3 do S6, te manjim dijelom na S8, S9 i T9, čiji položaj određuje i utjecaj litologije bogate bazičnim stijenkama. Bo1 i Bo3 nalaze se između asocijacija Cr-Cu-Ni i Cd-Mo-P. Povišene koncentracije Cr-Ni asocijacije u Bohinjskom jezeru prvi su istaknuli Molnar i sur. (1978). Autori nisu naveli radi li se o antropogenom utjecaju ili je to posljedica litologije bogate bazičnim

stijenama. Međutim, promatrajući njihove rezultate, u vršnom dijelu uzorkovanih jezgri nema porasta koncentracija koje bi upućivale na antropogeni unos. Iz toga se može pretpostaviti da je litologija glavni čimbenik koji utječe na prisutnost visokih koncentracija navedenih elemenata. Za razliku od Bohinjskog, Bledsko jezero tijekom posljednjih 50 godina pokazuje porast koncentracija potencijalno antropogenih elemenata u sedimentu (Cd, Cr i Cu) (Ogorelec i sur., 2006). Prema istim autorima glavni izvori zagađenja Bledskog jezera su pretjerana upotreba gnojiva, deterdženata i goriva. Nakupljanje lokacija oko fosfora ukazuje na pretjeranu upotrebu gnojiva na području gornjeg i donjeg toka rijeke Save, Sutle i Savinje (Markovics i sur., 2010). Najzanimljiviju asocijaciju elemenata, Pb-Zn-Sn, karakteriziraju različiti antropogeni utjecaji. Najvažniji je svakako utjecaj starih rudarskih radova na području Litije gdje su se u prošlom stoljeću intenzivno vadili cerusit, barit, cinabarit, galenit, limonit i drugi minerali (Šajn i Gosar, 2007; Šajn i Gosar, 2014). Drugi važan izvor navedenih elemenata je područje Celjske regije koje je poznato po proizvodnji cinka (Frančišković-Bilinski i sur., 2002) što se očituje u nakupljanju točaka nizvodno od Sa5 oko Pb-Zn-Sn asocijacije. Treći važan izvor ovih elemenata su kanalizacijski ispusti karakteristični za rijeke Ljubljanicu i Kamnišku Bistricu uz koje je smještena znatno veća koncentracija stanovništva (Kotnik i sur., 2010). Osim toga, povišenom koncentracijom navedenih elemenata prednjače i lokacije Kr6 i S22, smještene nizvodno od Zaprešičkog kanalizacijskog ispusta u Krapinu i Savu. Iako odvojena od asocijacije Pb-Zn-Sn, Ba-Sb asocijacija ponovno ukazuje na procese rudarenja koji se mogu vidjeti na lokacijama oko Litije. As-Bi asocijaciju većinom vežemo za područje rijeke Krapine, ali usporedba PC1 i PC2 komponenata ne govori puno o porijeklu tih elemenata.

Promatrajući rezultate dijagrama ovisnosti komponenata PC1-PC3, te PC2-PC3, možemo potvrditi rezultate koji su opisani komponentama PC1 i PC2. Na slici 93 došlo je do spajanja asocijacije elemenata Bi-Cr-Cu-Pb-Sn koja ukazuje na tvornicu čelika Acroni Jesenice kao važan izvor antropogenog zagađenja (Stern i Föstner, 1976; Kotnik i sur., 2010). Pretpostavlja se da su ovakvi rezultati posljedica uzorkovanja neposredno nakon velikih protoka kada je brana Moste bila podignuta, što je omogućilo da sav sediment prethodno nakupljen bude odnešen na lokacije nizvodno (Milačić i sur., 2017). Unutar istog dijagrama može se uočiti nakupljanje lokacija Sa5 i Sa6 oko asocijacije Cd-Mo, što potvrđuje da je nizvodni dio rijeke Savinje potencijalno najzagađeniji navedenim elementima. Također, na lijevoj strani grafa uočava se grupiranje lokacija (Bo1, Bo3 i S22) oko fosfora što nam ukazuje na potencijalno najaktivnije poljoprivredne regije.

Dijagram ovisnosti PC2 i PC3 komponentata pokazuje grupiranje lokacija gornjeg toka rijeke Krapine oko As-Cr-Ni asocijacije (Slika 94).



Slika 93. Grafički prikaz robusne PCA analize za antropogene elemente (PC1 i PC3)

Porijeklo As-Cr-Ni elementne asocijacije na području rijeke Krapine je dvojako. Prirodni donos je povezan s brojnim potocima s područja Medvednice koji dreniraju magmatske i metamorfne stijene (Galović i Peh, 2014), dok se antropogeni donos pripisuje industrijskim aktivnostima na području općine Bedekovčina (kožarska, drvna i keramička industrija).

Na kraju možemo zaključiti da u gornjem toku rijeke Save postoje tri središta pod najvećim antropogenim pritiskom što je u skladu s rezultatima Stern i Föstner, (1976), te Frančičković-Bilinski, (2008). Prvo središte obuhvaća područje hidroelektrane Moste, točnije Jesenice i utjecaj tvornice čelika Acroni Jesenice. Drugo središte je vezano za područje Celja i proizvodnju cinka, dok je treće vezano za donji dio istraživanog toka, nizvodno od lokacije Medsave koje je pod utjecajem poljoprivrednih aktivnosti, ali i brojnih kanalizacijski ispusta okolice Zaprešića. U





Tablica 17. Korelacijska matrica hidroloških parametara (protok – dnevni prosjek, koncentracija SPM-a) ustupljenih od DHMZ-a i koncentracija elemenata u vodi rijeke Save (S23 – Prisavlje) temeljena na simetričnim balansima (istaknuti koeficijenti korelacije  $r > 0.60$ ) (28 uzoraka)

	Li	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Pb	Protok	SPM
Li	1																	
Al	-0.44	1																
V	0.27	0.18	1															
Cr	<b>0.74</b>	-0.09	0.31	1														
Mn	-0.24	0.49	0.16	0.11	1													
Fe	-0.16	<b>0.74</b>	-0.09	0.15	0.57	1												
Co	<b>0.63</b>	-0.49	0.21	0.44	-0.21	-0.29	1											
Ni	-0.24	-0.01	0.10	-0.26	0.07	-0.16	-0.16	1										
Cu	0.29	-0.08	0.33	0.40	0.25	-0.08	0.38	0.10	1									
Zn	0.04	-0.14	-0.42	-0.03	-0.13	-0.06	0.06	0.07	0.26	1								
As	<b>0.68</b>	-0.35	<b>0.77</b>	0.54	-0.26	-0.37	<b>0.62</b>	-0.08	0.46	-0.24	1							
Rb	<b>0.87</b>	-0.28	0.46	<b>0.78</b>	0.07	-0.04	0.57	-0.32	0.29	-0.06	<b>0.71</b>	1						
Sr	<b>0.71</b>	-0.11	0.41	<b>0.78</b>	0.36	0.19	0.34	-0.15	0.38	-0.09	0.52	<b>0.83</b>	1					
Mo	<b>0.81</b>	-0.46	0.22	<b>0.71</b>	0.01	-0.09	0.51	-0.20	0.34	0.03	0.57	<b>0.84</b>	<b>0.81</b>	1				
Cd	0.13	-0.25	-0.11	0.03	-0.16	-0.17	<b>0.61</b>	-0.35	0.13	0.23	0.06	0.11	-0.05	0.04	1			
Pb	-0.13	-0.24	-0.25	-0.22	-0.19	-0.33	0.05	0.09	0.08	0.45	-0.06	-0.18	-0.48	-0.19	0.21	1		
Protok	-0.58	0.38	0.06	-0.54	0.04	0.08	-0.51	0.32	-0.06	-0.21	-0.31	<b>-0.63</b>	-0.39	-0.53	-0.14	-0.04	1	
SPM	-0.20	0.08	0.05	-0.40	-0.48	-0.09	0.11	0.21	-0.15	-0.29	0.05	-0.32	-0.39	-0.29	0.17	-0.04	<b>0.62</b>	1

Na korelacijskoj matrici prikazana je ovisnost elemenata u tragovima, zajedno s protokom i koncentracijom SPM-a (ustupio DHMZ) za ukupno 28 uzoraka (Tablica 17). Većina analiziranih elemenata nema statistički značajnu povezanost s navedenim hidrološkim parametrima. Jedino Al i Ni pokazuju slabu pozitivnu korelaciju ( $r > 0,38$  odnosno  $r > 0,32$ ), dok Co, Cr, Li, Mo i Rb imaju negativnu korelaciju s protokom ( $r > -0,51, -0,54, -0,58, -0,63, -0,53$ ). Takvo grupiranje elemenata posljedica je tri važna procesa. Prva grupa elemenata koja pokazuje mali porast koncentracija s protokom označava utjecaj litologije bogate siliciklastičnim materijalom (Al), ali i pojačani antropogeni utjecaj (Ni) na području Slovenije (Milačić i sur., 2017). U mnogim studijama utvrđena je jaka osjetljivost nikla na intenzivne oborine, što sugerira da ispiranje u razdobljima velikog protoka ima glavnu ulogu u njegovom unosu u rijeke (Ollivier i sur., 2011; Zou i sur., 2017).

Pretpostavlja se da je negativna korelacija druge grupe elemenata posljedica razrjeđenja uslijed veće količine vode koja se javlja porastom protoka. Iz navedene grupe, Sr i Rb uglavnom su prirodno porijekla i uvjetovani su kemijskim trošenjem karbonata, te im je koncentracija izraženija tijekom malog protoka. Njima se može pridružiti i Mo (Elbaz-Poulichet i sur., 1999), no njegovo porijeklo uz Co i Cr može biti i antropogene naravi (Vidmar i sur., 2016).

Za treću grupu elemenata (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, V) koja ne pokazuje nikakvu korelaciju s protokom, pretpostavlja se da ima razne izvore tijekom različitih hidroloških ciklusa (Ollivier i sur., 2011).

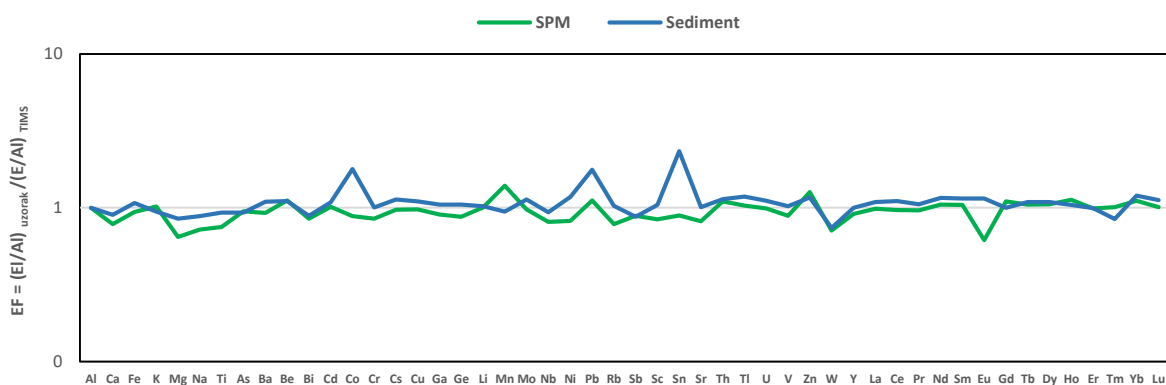
Od ostalih elemenata Al pokazuje statistički značajnu pozitivnu korelaciju sa željezom, te nešto slabiju pozitivnu korelaciju s manganom. Prema Gaillardet i sur. (2003) njihova pozitivna korelacija posljedica je prisutnosti Fe-Al-Mn (oksi)hidroksida unutar koloidalne frakcije manje od  $0,45 \mu\text{m}$ . Statistički značajna pozitivna korelacija vanadija i arsena posljedica je njihovog sličnog geokemijskog ponašanja i kontroliranja od strane sorpcijskih procesa na granici tekuće-čvrsto.

## **6.6. Procjena učinkovitosti pasivnih uzorkovala (TIMS)**

U svrhu procjene učinkovitosti pasivnih uzorkovala koristili smo se dvjema metodama. Prva se temelji na usporedbi geokemijskog sastava, a druga na usporedbi granulometrijskih svojstava uzoraka prikupljenih TIMS-om, sitnozrnatog sedimenta te jednokratno uzorkovanog SPM-a. Zbog nedovoljne količine jednokratnog uzorka SPM-a, granulometrijska analiza nije napravljena za sva razdoblja uzorkovanja. Pri analizi geokemijskog sastava, napravljena je dvostruka normalizacija jednokratnog uzorka SPM-a i sedimenta prema SPM-u iz pasivnih uzorkovala za 4 perioda uzorkovanja (Slike 95 – 100). Dvostrukom normalizacijom svakog

pojednog elementa u odnosu na Al u uzorku i Al u TIMS-u izbjegla se mogućnost razrjeđenja uslijed povišenog udjela kvarca, karbonata ili organske tvari. Druga metoda sastojala se u usporedbi udjela gline, silta i pijeska, te glavnih granulometrijskih parametara kao što su prosječna i srednja veličina čestica (Prilozi 5 i 6).

Normalizirani elementni sastav sedimenata tijekom jesenskog perioda uzorkovanja 2016. godine ukazuje na mogući antropogeni utjecaj uslijed viših koncentracija kobalta, olova, kositra i cinka. Osim navedenih, sediment u donosu na pasivno uzorkovalo ima veći sadržaj željeza, barija, cezija, galijsa, litija, molibdena, torija, talija, urana, vanadija i LERZ (Slika 95).



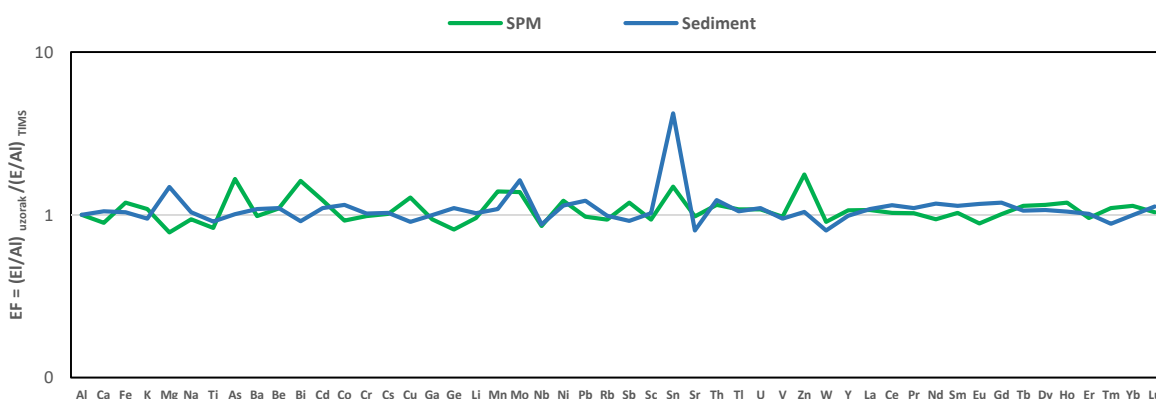
Slika 95. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u listopadu 2016. godine na lokaciji Prisavlje, Zagreb (jednokratni uzorak SPM – prosjek 5 uzorkovanja, sediment – 1 uzorak)

Za razliku od sedimenta, jednokratni uzorak SPM-a sadrži manje kalcija, magnezija, natrija, titanija, germanija, niobija, nikla, stroncija, volframa i europija, te više mangana i cinka. Posljedica manjeg sadržaja prve navedene skupine elemenata vjerojatno je njihova tendencija da se nakupljaju u mineralima koji se kreću i pridreno (Garzanti i sur, 2011, Bouchez i sur, 2011). Pretpostavlja se da su Ca, Mg i Sr glavni dio karbonata, Na, Sr i Eu dio su feldspata, dok su Ti, Ge, Nb i Ni dio teške mineralne frakcije (Bouchez i sur, 2011). Nakupljanje mangana i cinka u SPM-u posljedica je njihovog prisustva u česticama filosilikata, te (oksi)hidroksida koji precipitiraju kao ovojnice oko mineralnih zrna (Singh i Rajamani, 2001).

Raspodjela veličina čestica za dva analizirana uzorka jednokratnog SPM-a pokazuje različite rezultate (Prilog 5). U uvjetima malog protoka prosječna veličina čestica iznosila je 56,3  $\mu\text{m}$ , što je trostruko više od prosječne veličine čestica od 19,6  $\mu\text{m}$  za vrijeme 4 puta većeg protoka. Takvi rezultati mogu upućivati ili na procese flokulacije koji su izraženiji tijekom nižeg vodostaja, ili na eroziju kompozitnih čestica nasljeđenih iz ishodišnih materijala

(Woodward i Walling, 2002). U uvjetima porasta vodostaja dolazi do mehaničkog sudaranja čestica te njihova razdvajanja što rezultira manjom prosječnom veličinom (McConnachie i Petticrew, 2006; Woodward i Walling, 2007). Usporedbom geokemijskog i granulometrijskog sastava pretpostavlja se da je u ovom periodu uzorkovanja došlo do minimalnog gubitka čestica iz uzorkovala.

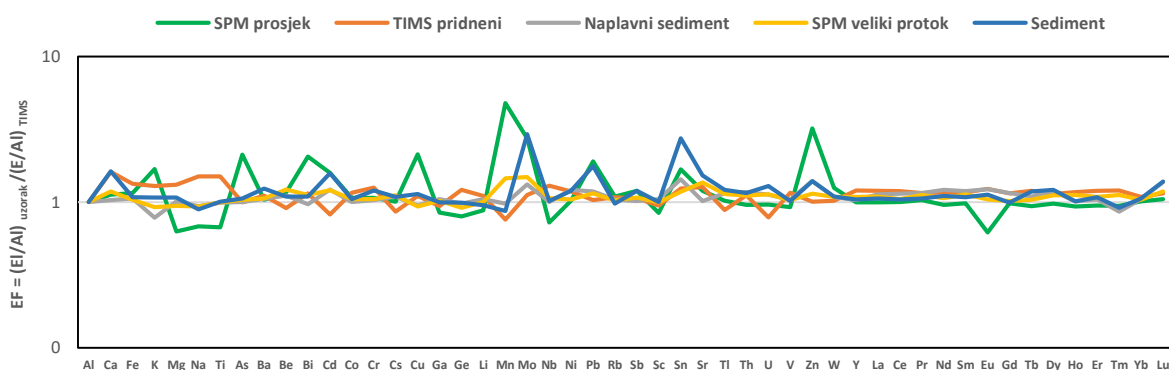
Na početku zimskog perioda uzorkovanja vladalo je razdoblje velikih hladnoća i niskih protoka (Slika 14) nakon čega je došlo do znatnijeg zatopljenja što je izazvalo topljenje snijega i porast vodostaja. U takvim uvjetima došlo je do erozije kompozitnih čestica okolnih tala koje pokazuju veću prosječnu veličinu čestica (Prilog 5) u jednokratno uzorkovanom SPM-u. Za vrijeme nižih protoka veća prosječna veličina čestica (S23 SPM 070217) posljedica je procesa flokulacije što je zamijećeno i u prethodnom periodu uzorkovanja. Geokemijske značajke SPM-a pokazuju znatniju devijaciju s obzirom na elemente As, Bi, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn i Zn koji se koncentriraju unutar sitne frakcije (Chen i sur., 2014), ali moguće je da su i antropogenog porijekla (Slika 96). Sediment pokazuje najmanju prosječnu veličinu čestica (Prilog 5), ali ne sadrži više navedenih elemenata u odnosu na pasivno uzorkovalo, izuzev magnezija, molibdena i kositra. Veće koncentracije magnezija vjerojatno su posljedica veće količine dolomita, dok su veće koncentracije molibdena i kositra posljedica pretpostavljenog antropogenog utjecaja.



Slika 96. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u siječnju i veljači 2016. godine na lokaciji Prisavlje, Zagreb (jednokratni uzorak SPM – prosjek 5 uzorkovanja, sediment – 1 uzorak)

Tijekom proljetnog uzorkovanja hidrološke prilike su bile stabilne izuzev zadnja dva dana uzorkovanja (Slika 14). Tijekom tog perioda zabilježen je najveći protok, s najvećom zabilježenom koncentracijom SPM-a od  $906 \text{ g m}^{-3}$ . Uslijed toga, uočljiva je izrazita

diferencijacija elementnog sastava (Slika 97). Za vrijeme uzorkovanja uočena je i biogena produkcija, koja se očitovala u povišenim koncentracijama SPM-a, te zeleno obojanim filter papirićima. U takvim uvjetima najveće koncentracije arsena, bizmuta, kadmija, bakra, mangana, molibdena, kositra i cinka, posljedica su njihova vezanja na minerale glina, Fe i Mn (oksi)hidrokside, te organsku tvar koja se pojavljuje u najsitnijoj frakciji SPM-a (Horowitz i Elrick, 1987; Bibby i Webster-Brown, 2005; Garzanti i sur., 2011). Nasuprot njima, manje koncentracije magnezija, natrija, titanija, niobija i europija ukazuju na njihovo koncentriranje u dijelovima bliže riječnom dnu. To možemo potkrijepiti rezultatima pridnenog TIMS-a koji pokazuju veći sadržaj navedenih elemenata. Zanimljivo je da veći sadržaj u uzorcima SPM-a pokazuje i Ca, što je neuobičajeno ako to usporedimo s ostalim razdobljima i tendencijom da se Ca nakuplja unutar kalcita i dolomita koji se kreću pridneno. U uvjetima pojačane biogene produkcije i malih protoka moguće je stvaranje biofilmova, koji nakupljaju dvovalente katione ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) vezanjem na duge lance organskih kiselina (Rogerson i sur., 2008).

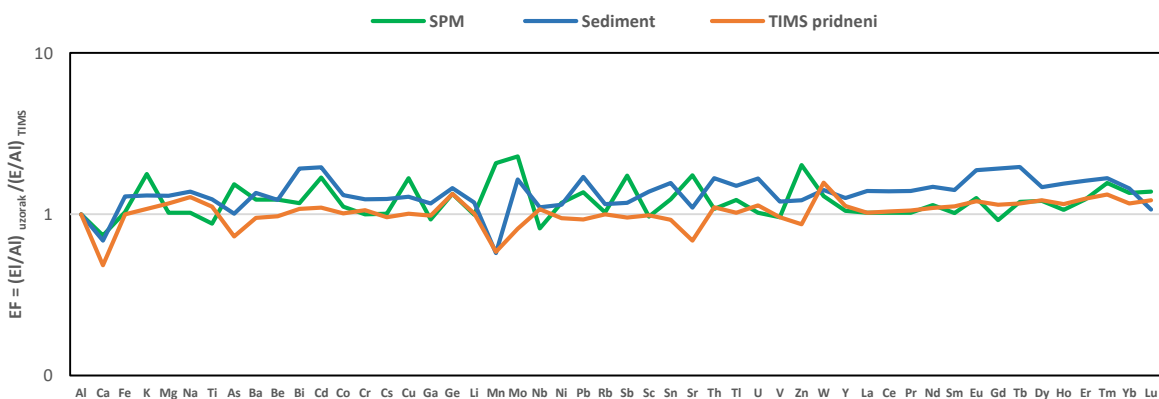


Slika 97. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u travnju 2017. godine na lokaciji Prisavlje, Zagreb (jednokratni uzorak SPM – prosjek 4 uzorkovanja; TIMS pridneni – TMPB1; SPM veliki protok – 1 uzorak 280417; sediment – 1 uzorak; naplavni sediment – 1 uzorak S23 300417)

Usporedbom površinski i pridneno postavljanih uzorkovala, veća prosječna veličina čestica s većim udjelom pjeskovite frakcije uočava se pri dnu rijeke (Prilozi 5 i 6). Raspodjela veličina čestica između sedimenta i jednokratnog SPM-a uzorkovanog tijekom visokog protoka vrlo je slična. Takvi rezultati posljedica su erozije i homogenizacije dijela pridnenog materijala, koji u uvjetima jače energije vode postaje dio SPM-a (Singh i Rajamani, 2001).

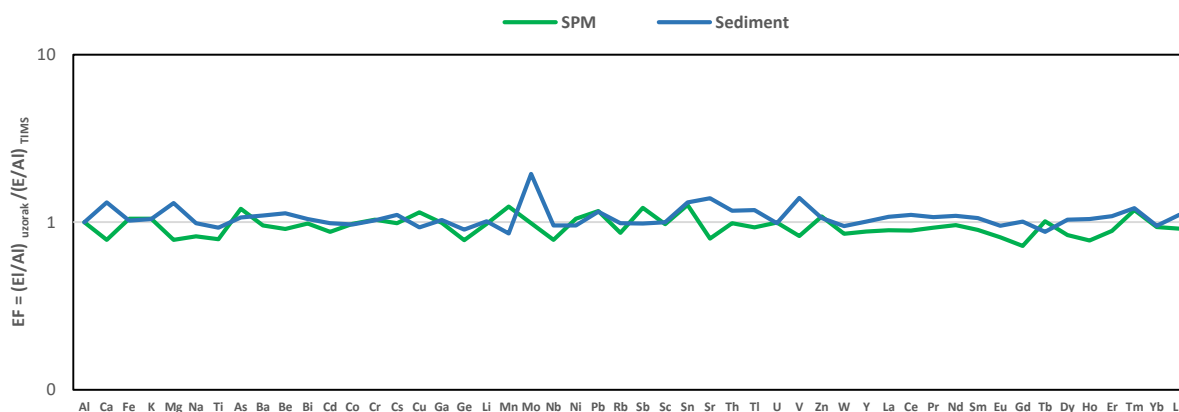
U ljetnom, izuzetno toplom periodu nije bilo većih porasta vodostaja (Slika 14). U takvim uvjetima u površinski postavljenom TIMS-u zamijećena je povišena količina  $\text{CaCO}_3$  (> 40 %), što čini dvostruko povećanje u odnosu na ostala razdoblja (Slika 98). Osim toga, taj

uzorak ima veću prosječnu veličinu čestica, te veći udio čestica veličine pijeska (Prilog 5 i 6) što upućuje na flokulaciju i mogućnost biološki potaknute precipitacije karbonata (Ollivier i sur., 2011). Navedeno se može potkrijepiti činjenicom da uzorci jednokratnog SPM-a, sedimenta i pridnenog TIMS-a, sadrže manje kalcija u odnosu na površinski TIMS (Slika 95). Uz Ca, manje koncentracije stroncija u pridnenom uzorkovalu, te njegove veće koncentracije u jednokratnom SPM-u i sedimentu ponovno nam mogu ukazivati na biološki potaknutu precipitaciju karbonata.



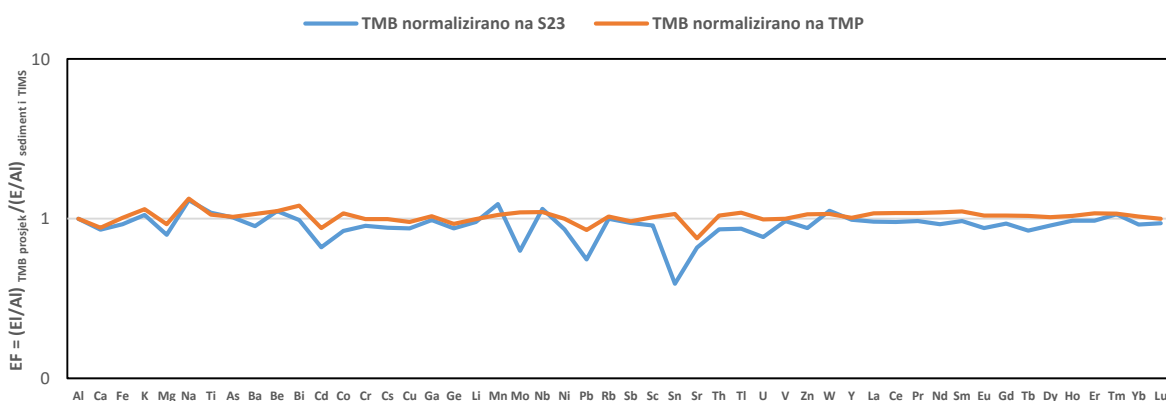
Slika 98. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u srpnju 2017. godine na lokaciji Prisavlje, Zagreb (jednokratni uzorak SPM – prosjek 5 uzorkovanja, sediment – 1 uzorak; TIMS pridneni – TMPB2)

Tijekom jesenskog uzorkovanja 2017. godine bilo je nekoliko značajnijih porasta vodostaja (Slika 14). Glavna karakteristika navedenog razdoblja su nešto veći sadržaj elemenata u sedimentu, u odnosu na uzorkovalo. To možemo povezati s manjom prosječnom veličinom čestica uzorka sedimenta te većim udjelom glinovitih čestica (Prilog 5). I u ovom razdoblju u uzorkovalu, povećana brzina protoka uzrokovala je gubitak najsitnijih čestica koje sadrže više arsena, bakra, mangana, olova, antimona i kositra (Slika 99).



Slika 99. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzorka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u listopadu i studenom 2017. godine na lokaciji Prisavlje, Zagreb (jednokratni uzorak SPM – prosjek 4 uzorkovanja, sediment – 1 uzorak)

Na slici 100 napravljena je dodatna normalizacija uzorkovala TMB prema uzorkovalu TMP i prosječnom sedimentu (S23). Normalizacija je napravljena na način da su uprosječena sva preliminarna uzorkovanja s uzorkovalom promjera 4 mm (n=4), glavna uzorkovanja s uzorkovalom 6 mm (n=5), te sva uzorkovanja sedimenta (n=5). Zatim su zbrojena preliminarna uzorkovanja normalizirana na glavna uzorkovanja, te prosjek sedimenta. Iz rezultata je vidljiva vrlo dobra učinkovitost TMB uzorkovala, normaliziranog na sediment. Mjesto i vrijeme uzorkovanja se razlikuju, što je jedan od glavnih razloga manjih koncentracija elemenata (Cd, Mo, Pb i Sn) u TMB uzorkovalu. TMB u odnosu na TMP uzorkovalo, sadrži više koncentracije pojedinih elemenata što pokazuje njegovu bolju efikasnost i mogućnost zadržavanja sitnijih čestica.



Slika 100. Dvostruka normalizacija SPM-a iz uzorkovala TMB (Borovje) u odnosu na sediment (Prisavlje) i SPM iz uzorkovala TMP (Prisavlje)



Rezultati normaliziranih dijagrama rijeke Ljubljanice (slika 101 i 102) pokazuju drugačije vrijednosti u usporedbi s rezultatima rijeke Save. U svim uzorkovalima uočava se znatno veća prosječna veličina čestica, te veći udio čestica veličine pijeska (Prilog 8). Zanimljivo je da normalizirane vrijednosti elemenata u jednokratno uzorkovanom SPM-u nemaju veće koncentracije osim arsena, bakra, mangana, kositra i cinka (Slike 101 i 102).



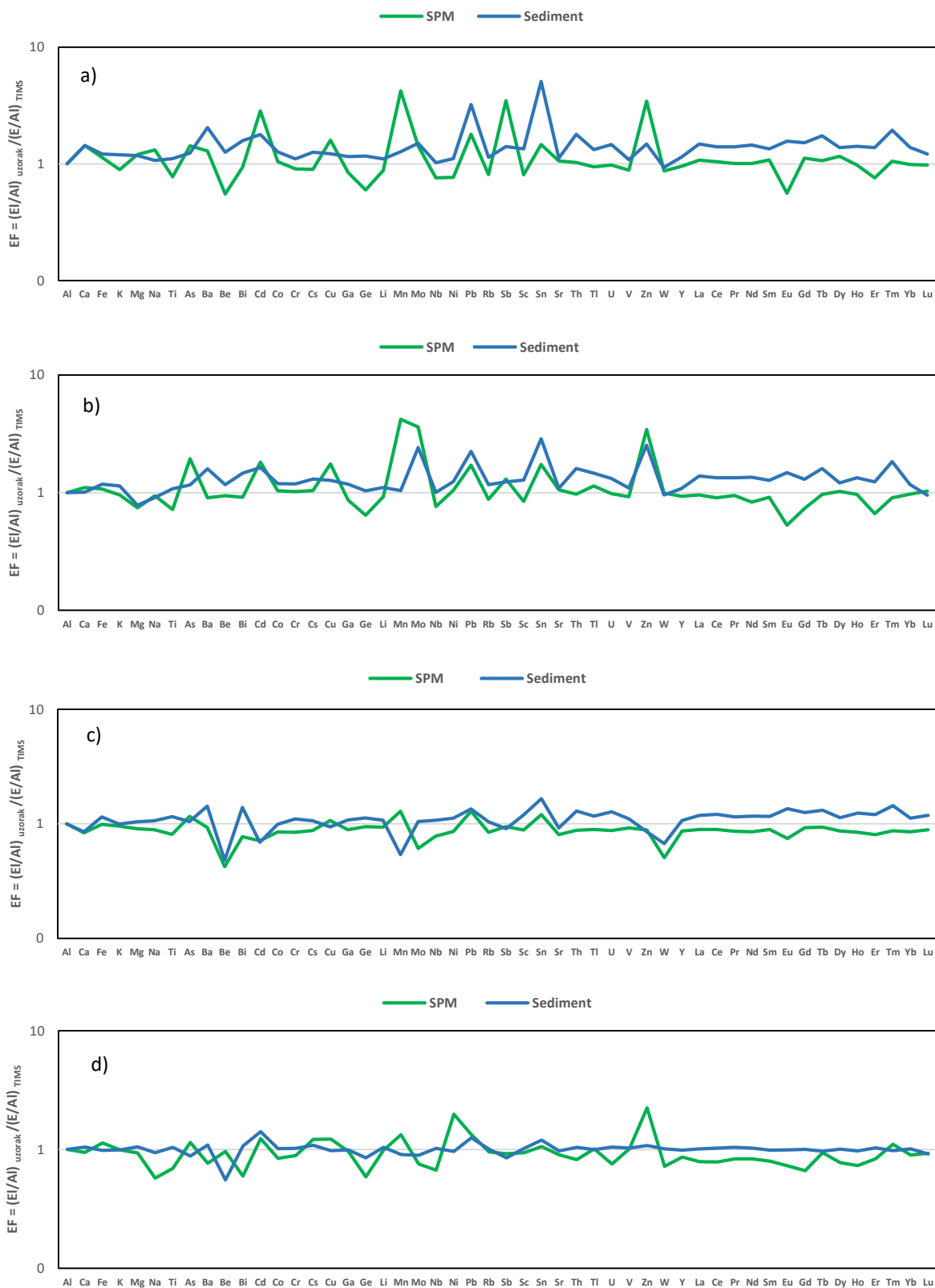
Slika 101. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzorka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Ljubljanice; a) uzorkovanje u siječnju i veljači (TMLJ1), b) travnju i svibnju (TMLJ2) 2017. godine na lokaciji Podgrad (jednokratni uzorak SPM – 1 uzorak, sediment – 1 uzorak)

Sediment generalno pokazuje veći sadržaj elemenata u odnosu na jednokratni SPM. Negativna berilijeva i wolframova anomalija vjerojatno su posljedica nakupljanja teških minerala ili adsorpcije navedenih elemenata na Fe-Mn (oksi)hidrokside (Salminen i sur., 2005; Garzanti i sur., 2011). Tome je pridonijelo i postavljanje uzorkovala uz dno korita zbog nemogućnosti pronaska dubljeg i protočnijeg dijela rijeke. Uzorkovalo postavljeno u Ljubljanici ima veću efikasnost nego ono u Savi, što je posljedica njezina sporijeg toka. Problem, kao i u Savi, predstavljaju veliki protoci zbog čega se najsitnije čestice minerala glina, organske tvari i Fe-Mn (oksi)hidroksida dijelom ne zadrže u uzorkovalu.



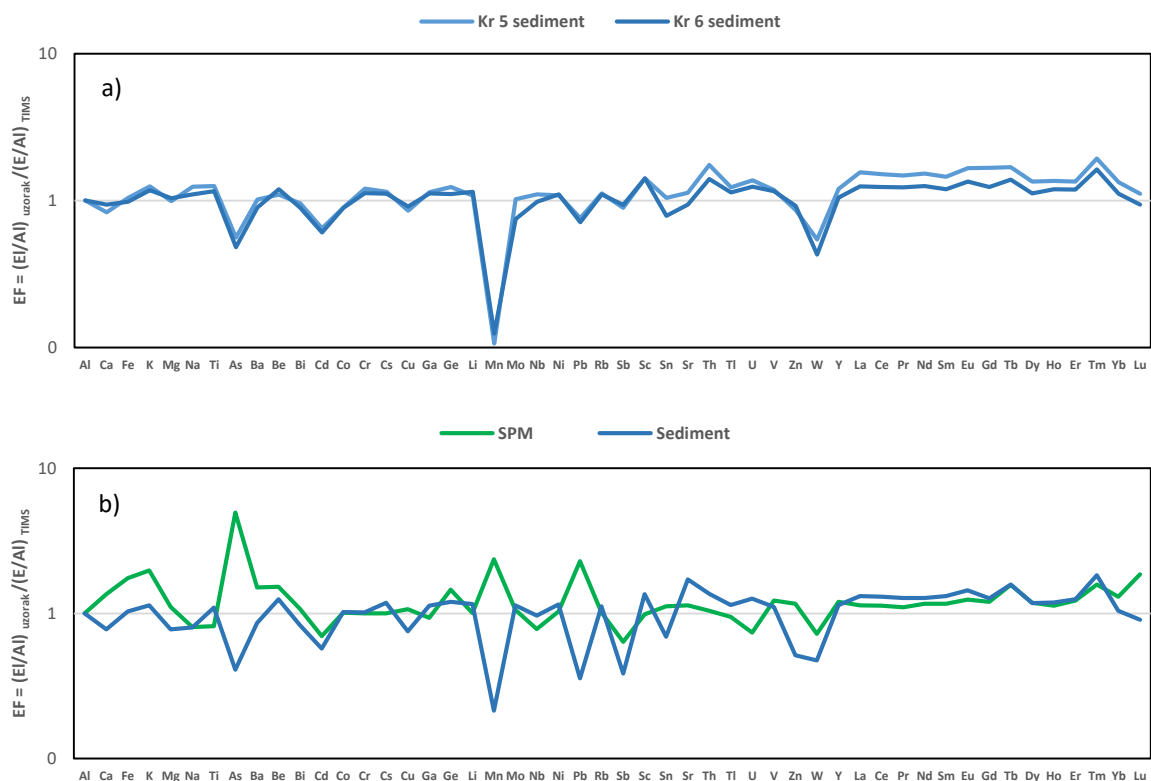
Slika 102. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Ljubljanice; a) uzorkovanja u srpnju (TMLJ3), te b) listopadu i studenom (TMLJ4) 2017. godine na lokaciji Podgrad (jednokratni uzorak SPM – 1 uzorak, prosjek sediment – 2 uzorka)

Hidrološki gledano Savinja je najzahtjevnija rijeka. Uslijed velike brzine toka efikasnost uzokovala pokazala se najslabijom (Slike 103 i 104). Zanimljivo je da posljednje uzorkovanje, u jesen 2017. godine, tijekom kojeg je bilo više velikih protoka, ne pokazuje znatno manje koncentracije elemenata unatoč činjenici da sadrži najveći udio pijeska od svih uzoraka (Prilog 9). To bi moglo upućivati na prisutnost agregiranih čestica koje su posljedica erozije okolnih tala (Woodward i sur., 2002). Tijekom ljetnog uzorkovanja izražena je negativna berilijeva i volframova anomalija. Navedena anomalija se ne pojavljuje u ostalim razdobljima pa nije vjerojatno da se radi o selektivnom zahvaćanju teških minerala, već o adsorciji berilija i volframa na Fe-Mn (oksi)hidrokside i organsku tvar (Wedepohl, 1978).

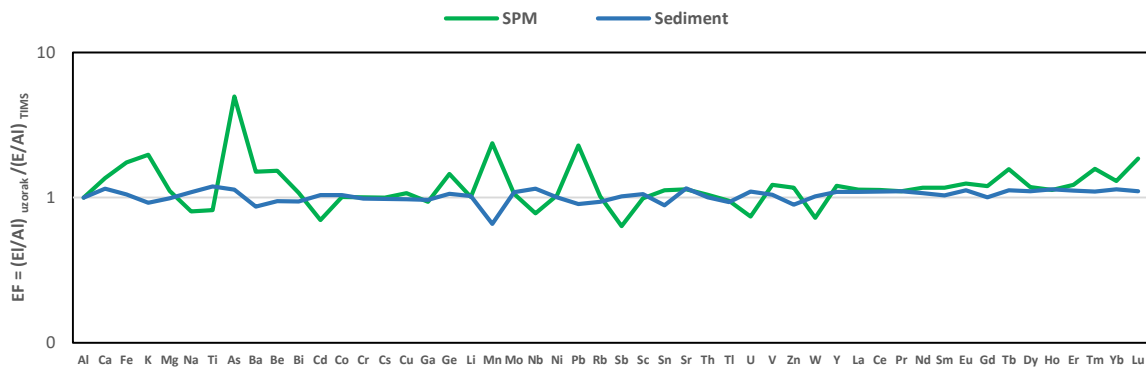


Slika 103. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Savinje; uzorkovanja u a) siječnju i veljači (TMS1), b) travnju i svibnju (TMS2), c) srpnju (TMS3), te d) listopadu i studenom (TMS4) 2017. godine na lokaciji Veliko Širje (jednokratni uzorak SPM – 1 uzorak, sediment – 1 uzorak)

Tijekom prvog i drugog postavljanja TIMS-a u rijeci Krapini u uzorcima se pojavljuju izuzetno visoke koncentracije mangana (Prilog 31). U tom razdoblju nije bilo porasta vodostaja što je u dijelovima toka stvorilo stagnantne uvjete. Prema Salminen i sur., (2005) povišene koncentracije mangana mogu se naći na brojnim lokacijama unutar Panonskog bazena, što nas upućuje na mogućnost erozije tala bogatih Mn (oksi)hidroksidima. U mirnijim hidrološkim uvjetima kakvi su vladali tijekom prvog i drugog perioda uzorkovanja, vjerojatnije je prisutna biološki vođena precipitacija Fe-Mn (oksi)hidroksida (Robbins i sur., 2018). Iz slike 105a i b mogu se uočiti manje koncentracije mangana u sedimentu te njegove veće koncentracije u jednokratnom SPM-u, vjerojatno kao posljedica preferiranog prijenosa površinom. Veće koncentracije mangana u jednokratnim uzorcima SPM-a u odnosu na uzorkovala ukazuju na slabiju mogućnost njegova zadržavanja i gubitak najsitnijih čestica koje ga sadrže. Veći sadržaj arsena i olova vjerojatno ukazuje na njihovu tendenciju vezanja na Fe-Mn (oksi)hidrokside. (Beck i sur., 2008).

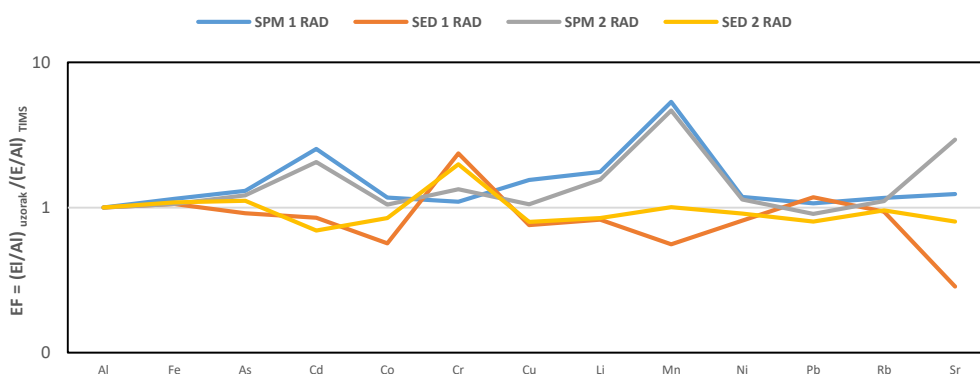


Slika 104. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Krapine; uzorkovanje u a) travnju i svibnju (TMKR1), te b) srpnju (TMKR2) 2017. godine na lokaciji Zaprešić (jednokratni uzorak SPM – 1 uzorak, sediment – 1 uzorak)



Slika 105. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Krapine; uzorkovanje u listopadu i studenom (TMKR3) 2017. godine na lokaciji Zaprešić (jednokratni uzorak SPM – 1 uzorak, sediment – 1 uzorak)

Na slici 106 prikazane su normalizirane vrijednosti elementnog sastava uzoraka s lokacije Sava Radovljica. Kao i na ostalim lokacijama očituje se već navedeni problem mangana tj. čestica koje ga sadrže, a ne uspiju se istaložiti unutar pasivnih uzorkovala. Osim njega, u Radovljici se uočava i gubitak čestica koje na sebe vežu As, Cd, Cu i Li. Veće koncentracije kroma unutar sedimenta vjerojatno su posljedica antropogenog utjecaja (Milačić i sur., 2017) te prisutnosti nekog od melanokratskih minerala koji ima sklonost nakupljanja pri riječnom dnu (Garzanti i sur., 2011).



Slika 106. Dvostruka normalizacija geokemijskog sastava uzoraka sedimenta i jednokratnog uzorka SPM-a rijeke Save; uzorkovanje u listopadu (TMRA1 – SPM/SED 1 RAD) i studenom (TMRA2 – SPM/SED 2 RAD) 2016. godine na lokaciji Radovljica (jednokratni uzorak SPM – prosjek 4 uzorka, sediment – 1 uzorak)

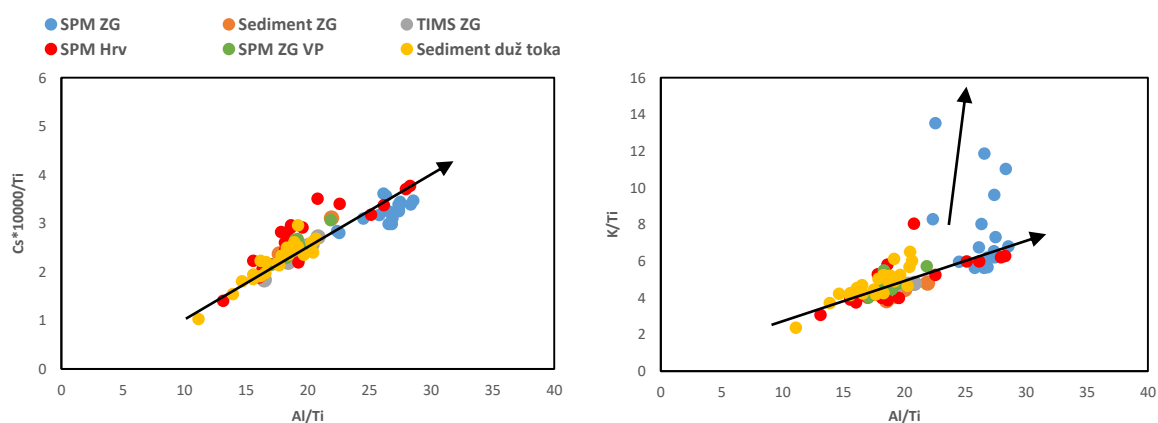
Iz navedenih rezultata možemo zaključiti da korištenje pasivnih uzorkovala u svrhu prikupljanja riječnog pronosa treba uzeti sa zadržkom. Posebno su problematični uvjeti velikih

protoka kakvi povremeno vladaju u većini analiziranih rijeka. Pažnju treba obratiti i na razdoblja velike biogene produkcije koja izaziva dodatne procese i promjenu kemijskog sastava materijala.

## 6.7. Hidrodinamsko ponašanje čestica u rijeci

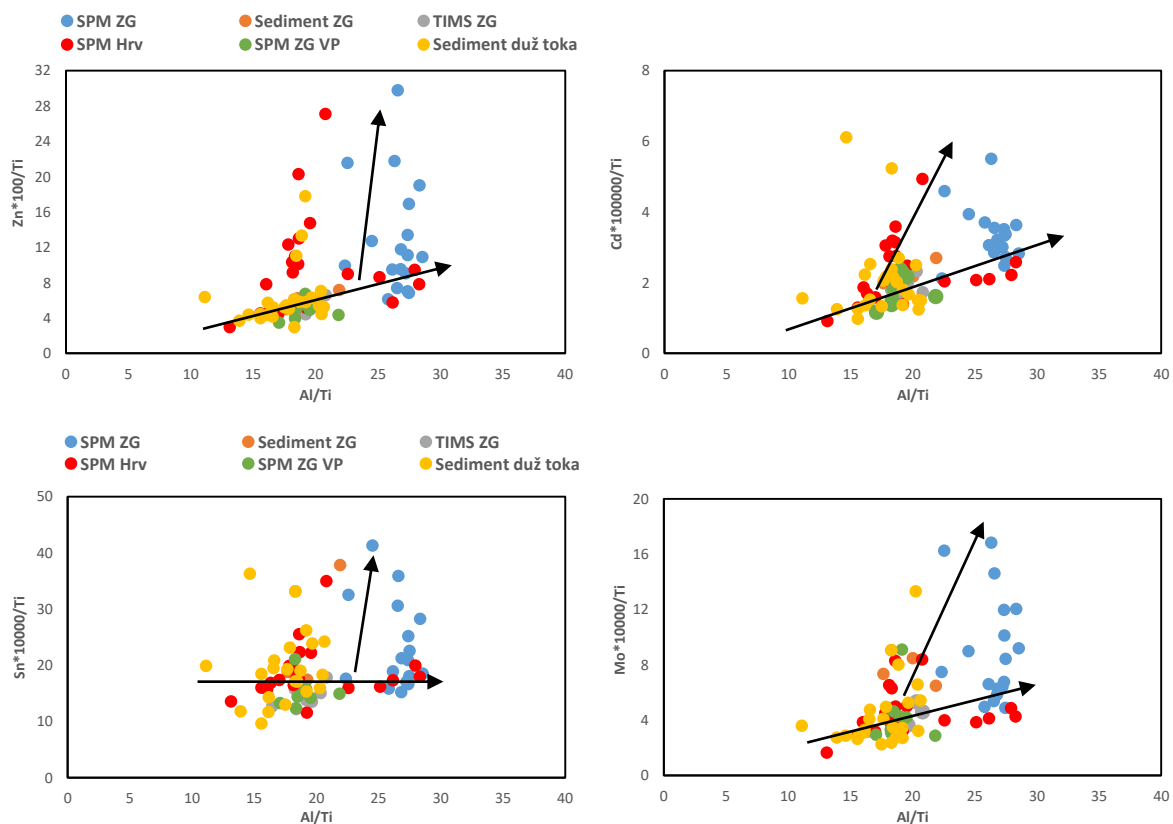
U svrhu dobivanja dodatnog uvida u hidrodinamsko ponašanje čestica koje su nosioci pojedinih elemenata koristili smo dijagrame njihovih omjera (Chen i sur., 2014), koji su prikazani na slikama 107 – 112. Na svim x osima prikazan je Al/Ti omjer na temelju pretpostavke da je Al vezan za filosilikate, dok se Ti nakuplja unutar minerala koji se nakupljaju pridneno (Garzanti i sur., 2011; Wu i sur., 2013). Na y osi prikazani su omjeri odabranih elemenata u odnosu na Ti. Na temelju grafičkog prikaza navedenih omjera moguće je otkriti hidrodinamiku i preferirani način transporta istraživanih čestičnih frakcija.

Na slici 107 prikazani su Ti-normalizirani dijagrami Cs, K koji imaju konzervativno ponašanje a slično se ponašaju i Fe, Th, Ga, Li, Rb i Tl, koji nisu prikazani na grafu. Svi navedeni elementi imaju tendenciju nakupljanja u mineralima glina i pokazuju pozitivnu korelaciju s aluminijem. Među njima, K jedini pokazuje povećane koncentracije tijekom perioda intenzivne biogene produkcije te niskog protoka na lokaciji Prisavlje. Pretpostavlja se da je mogući uzrok neproporcionalnog povećanja K u odnosu na Al vezanje na organsku tvar ili antropogeni izvor – pretjerana upotreba gnojiva (Samninen i sur., 2005).

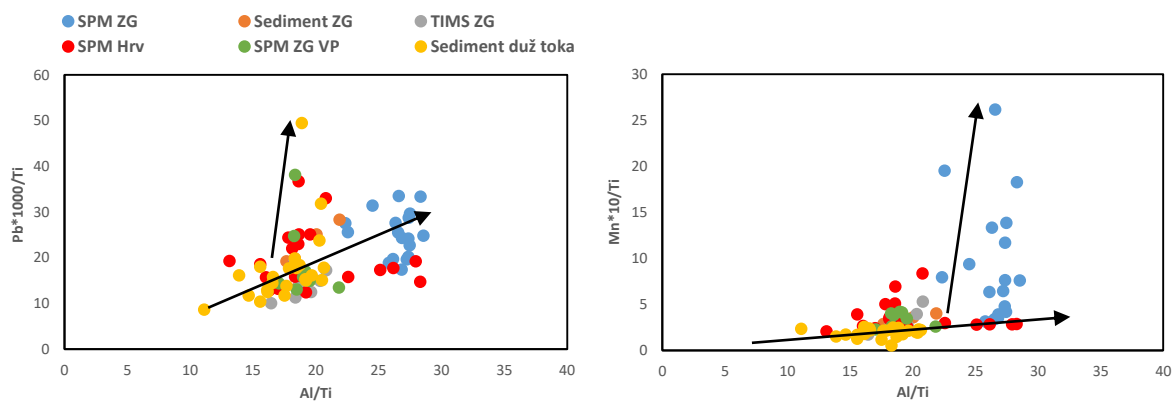


Slika 107. Omjeri prve odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save –  $Cs \cdot 10000/Ti$ ,  $K/Ti$  u odnosu na  $Al/Ti$  (SPM ZG – suspendirani partikulatni materijal na lokaciji Prisavlje; Sediment ZG – sediment na na lokaciji Prisavlje; TIMS ZG – pasivno uzorkovalo na lokaciji Prisavlje; SPM Hrv – suspendirani partikulatni materijal na lokacijama P1 do P5; SPM ZG VP – suspendirani partikulatni materijal na lokaciji Prisavlje za vrijeme velikih protoka)

Drugu skupinu elemenata čine Zn, Cd, Sn, Mo, Pb i Mn, čiji trend i odstupanja se mogu pripisati miješanju prirodnih i antropogenih izvora, pri čemu su antropogeni puno naglašeniji tijekom niskog vodostaja (Chen i sur., 2014). Isto vrijedi i za potencijalno antropogene As, Bi, Sb, Cr, Ni i Cu koji nisu prikazani. Među navedenima elementima, Mo, Mn i As pokazuju najveća odstupanja uglavnom samo tijekom niskog protoka što ponovno ukazuje na njihov prijenos najsitnijim česticama (Mn (oksi)hidroksidi, organska tvar i minerali glina) koje za vrijeme niskog protoka čine većinu SPM-a (Slika 108 i 109). Slično ponašanje imaju i ostali navedeni Zn, Cr, Ni, Bi, Sb, Cu, Cd i Pb, no njihovo antropogeno porijeklo u odnosu na prethodno navedene Mn, Mo i As, znatno je izraženije. To se očituje u njihovu odstupanju u ne samo uzorcima SPM-a uzetih za vrijeme malih protoka, već i onih uzetih za vrijeme velikih protoka, te uzoraka sedimenta. Nepostojanje nikakve linearne povezanosti Sn/Ti i Al/Ti omjera ukazuje na to da Sn nema preferirani način transporta, te da antropogeni izvori imaju važan utjecaj na njegovu koncentraciju.



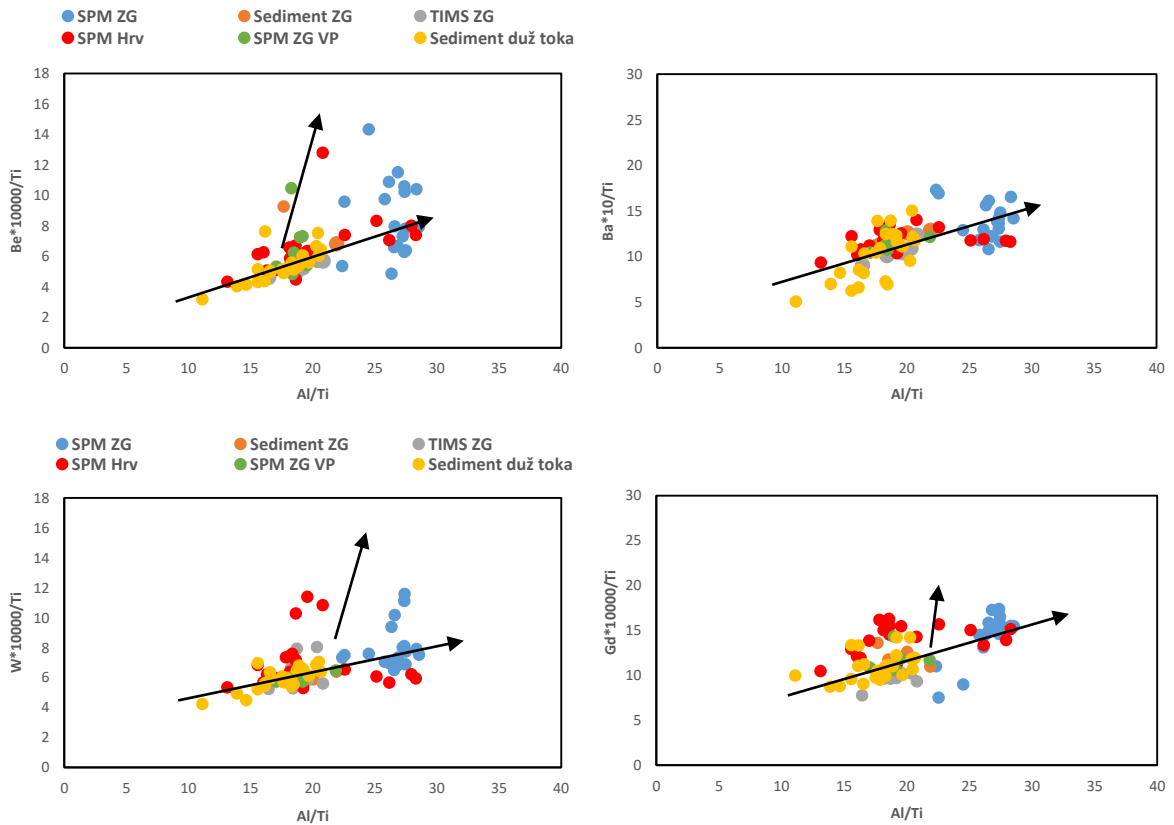
Slika 108. Omjeri druge odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save – Zn\*100/Ti, Cd\*100000/Ti, Sn\*10000/Ti, Mo\*10000/Ti u odnosu na Al/Ti



Slika 109. Omjeri druge odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save – Pb\*10000/Ti, Mn\*10/Ti u odnosu na Al/Ti

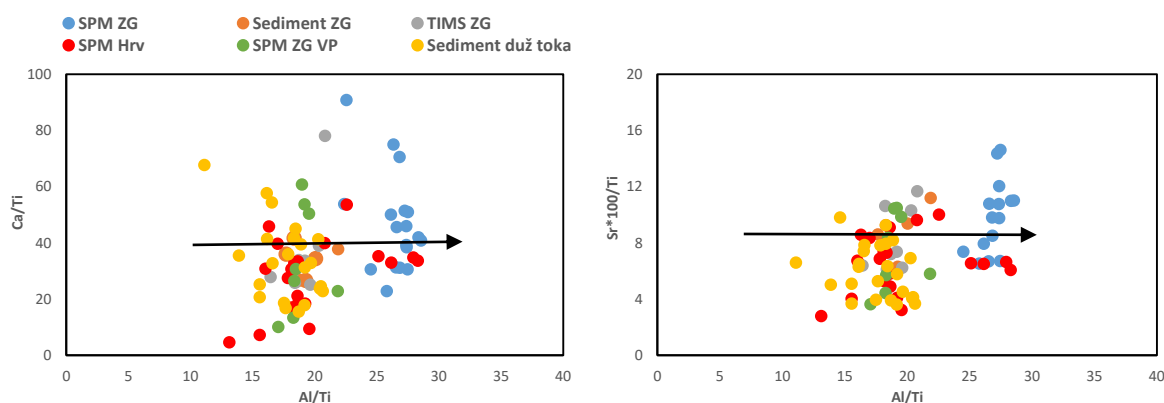
Treću sličnu skupinu kemijskih elemenata koji imaju lošiju linearnu povezanost s aluminijem u sedimentu i SPM-u čine Ba, Be, Gd, Eu, TERZ, U, W i Y. Pretpostavlja se da je mogući uzrok loše linearne povezanosti između Ba/Ti i Al/Ti omjera, barijeva prisutnost unutar tinjaca, ali i feldspata (Garzanti i sur., 2011). Slično ponašanje pokazuju Eu, U, Y i TERZ koji nisu prkazani, a čiji se odsustvo korelacije s aluminijem pripisuje njihovoj ugradnji unutar plagioklasa i teških minerala. Povišene koncentracije gadolinija mogu se uočiti u uzorcima SPM-a na hrvatskom dijelu toka tijekom povišenog vodostaja u proljeće 2018. godine. Gadolinij, kao i barij, ne dolazi samo unutar filosilikata, već i unutar pridnenih mineralnih faza. Prema Moller i sur. (2002) i Chen i sur. (2014) jedan od mogućih izvora gadolinija je i antropogeni unos medicinskim otpadom. Odstupanja berilija i volframa naglašena su posebno tijekom niskih vodostaja u travnju, svibnju i srpnju 2017. godine (Slika 110). Tijekom navedenog razdoblja u rijekama Savi, Savinji i Ljubljanici, uočena je već prije spomenuta prisutnost biogene produkcije za koju se pretpostavlja da je mogla uzrokovati adsorpciju navedenih elemenata na organsku tvar i Fe-Mn (oksi)hidrokside te njihove veće koncentracije (Salminen i sur., 2005). Osim toga, Be ima povišene koncentracije u dva uzorka sedimenta te jednom uzorku SPM-a za vrijeme velikog protoka, što može ukazivati na mogući antropogeni utjecaj (Armiento i sur., 2012; Borovec, 1993). Prema posljednjem autoru berilijeva povišena koncentracija može biti posljedica izgaranja ugljena. To svakako možemo povezati s termoelektranom u Trbovlju koja je do prije 5 godina koristila ugljen kao gorivo. Ovu tvrdnju možemo potkrijepiti s povišenom koncentracijom berilija na lokaciji S15, nizvodno od Trbovlja. Uslijed svih navedenih rezultata, ipak se pretpostavlja da se Be i W teže kretati u površinskom dijelu toka vezani za filosilikate, te je manjak njihove korelacije s aluminijem posljedica adsopcije u uvjetima pojačane organske produkcije te antropogenog utjecaja.





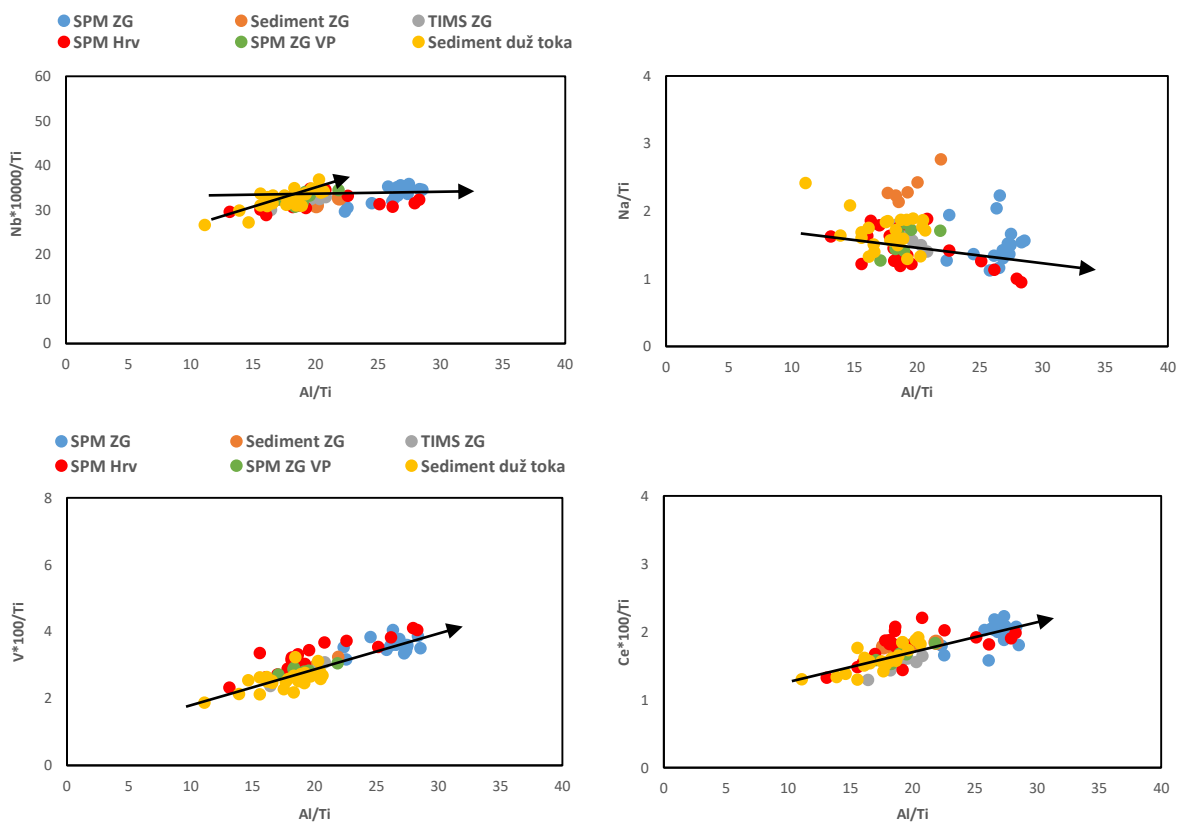
Slika 110. Omjeri treće odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save –  $Be \cdot 10000/Ti$ ,  $Ba \cdot 10/Ti$ ,  $W \cdot 10000/Ti$ ,  $Gd \cdot 10000/Ti$  u odnosu na  $Al/Ti$

Četvrtu skupinu elemenata čine Ca i Sr koji pokazuju vrlo raspršeno ponašanje te nemaju nikakvu korelaciju s aluminijem (Slika 111). Uzrok takvog ponašanja leži u činjenici da su karbonati glavni faktor razrjeđenja u našim uzorcima te da imaju tendenciju kretanja pridneno u riječnom toku (Chen i sur., 2014). Također, pojedini uzorci SPM-a te ljetni uzorak iz TIMS-a ima nekoliko puta veće koncentracije kalcija i stroncija, što može ukazivati na već spomenutu biološki potaknutu precipitaciju karbonata (Rogerson i sur., 2008).



Slika 111. Omjeri četvrte odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save – Ca/Ti, Sr\*100/Ti u odnosu na Al/Ti

Posljednja peta skupina elemenata (Ge, Na, V, Ce, Nb) pokazuje neznatno rasipanje točaka na dijagramima, pri čemu Nb ima najkonzervativnije ponašanje zbog geokemijske sličnosti s titanom (Slika 112) (Dupuis i sur., 2006; Wu i sur., 2013). Od navedenih elemenata natrij jedini pokazuje očitu tendenciju da se nakuplja unutar pridenene mineralne frakcije te su njegova kretanja obrnuto proporcionalna aluminiju tj. porastom jednog omjera smanjuje se drugi. Niobij pokazuje dobru linearnu povezanost s aluminijem u sedimentu te SPM-u uzetom za vrijeme malih protoka, stoga se pretpostavlja da je njegovo ponašanje rezultat njegova vezanja za neke od filosilikata. Ipak, kao posljedica jednakih ili manjih omjera (Nb/Ti) u SPM-u, u odnosu na sediment, ne može se isključiti njegova prisutnost u nekome od teških minerala – titanit ili rutil (Bouchez i sur., 2011). Ge koji nije prikazan na slici pokazuje slično ponašanje kao i Nb, te se smatra da ga nalazimo i u mineralnim fazama koje se kreću prideneno. Linearna povezanost između V/Ti i Al/Ti omjera znatno je izraženija unutar SPM-a u usporedbi sa sedimentom. Takvo ponašanje vanadija unutar SPM-a može biti posljedica njegove čvrste vezanosti za neke od minerala glina (Garzanti i sur., 2011). Slaba pozitivna korelacija vanadija i aluminija u sedimentu pretpostavlja se da je posljedica prisustva nekog od melanokratskih minerala ili Fe-oksida koji sadrže V (Fralick, 2003; Salminen i sur., 2005). Za razliku od vanadija, Ce ima dobru pozitivnu korelaciju s aluminijem, vjerojatno kao posljedica njihove vezanosti za filosilikate koji se kreću u površinskom dijelu toka.



Slika 112. Omjeri pete odabrane skupine elemenata za uzorke sedimenta i suspendiranog materijala rijeke Save –  $Nb \cdot 10000/Ti$ ,  $Na/Ti$ ,  $V \cdot 100/Ti$ ,  $Ce \cdot 100/Ti$  u odnosu na  $Al/Ti$

Iz navedenih rezultata omjera elemenata u rijeci Savi, općenito možemo napraviti podjelu elemenata u tri skupine prema njihovom karakteru. U prvu skupinu spadaju oni koji uglavnom preferiraju prijenos površinskim dijelom toka vezani za najsitnije čestice minerala glina, organske tvari i Fe-Mn (oksi)hidroksida. Tu skupinu elemenata možemo razdvojiti na one koji su uglavnom geogenog porijekla (Al, Cs, Fe, Ga, K, LERZ, Li, Rb, Sc, Th, Tl, W) te one na koji antropogeni izvori imaju važan utjecaj, posebno za vrijeme malih protoka (As, Be, Bi, Cd, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn). Drugu skupinu čine elementi (Na, Sr, Ca, Mg) koji se nalaze unutar plagioklasa i karbonata, te njihove veće koncentracije nalazimo pri riječnome dnu. Treću skupinu elemenata čine oni koji pokazuju da se nalaze unutar više mineralnih faza koje se kreću u površinskom i pridnenom dijelu toka. Tu spadaju Sn, Eu, Gd, Y, TERZ, Ba, U, Nb i V, među kojima Sn jedini ukazuje na antropogeno porijeklo.



## **7. Zaključak**

---

## 7. ZAKLJUČAK

Na temelju granulometrijskih, mineraloških i geokemijskih analiza dobiven je detaljan uvid u sedimentacijske procese u gornjem toku rijeke Save. Sedimentacija je uglavnom uvjetovana utjecajem litologije tj. izmjenom različitih litoloških jedinica koje su različito erodabilne. Granulometrijske analize sitnozrnatog sedimenta ukazuju na manju prosječnu veličinu čestica u uvjetima sporijeg toka, kakav nalazimo prije hidrocentrala Moste i Vrhovo, ali i u donjem dijelu Ljubljanskog bazena gdje dominira utjecaj litologije bogate šejlovima. Kao posljedica erozije prethodno nataloženih aluvijalnih terasa, veću prosječnu veličinu čestica nalazimo nizvodno od Čateža.

Mineraloški sastav analiziranih uzoraka ukazuje na dominaciju kalcita duž toka Save Bohinjke, te dolomita duž toka Save Dolinke. Jači utjecaj siliciklastične komponente nalazimo tek nizvodno od Mednog kao posljedica erozije paleozojskih stijena. Od pritoka, Sora, Sutla i Krapina donose najviše siliciklastičnog materijala, dok u Kamniškoj Bistrici i Krki prevladavaju karbonati, kao rezultat karbonatne litologije njihovih slivova. Prolaskom Save kroz aluvijalne terase unutar sedimenta ponovno raste udio karbonatne komponente. Od minerala glina dominiraju illit i klorit, dok su manje zasupljeni kaolinit i smektit. Dominacija illita izražena je u područjima bogatim siliciklastičnom komponentom. Veća količina smektita javlja se na dijelovima toka koji erodiraju podlogu ili tla razvijena na neutralnim i bazičnim magmatskim stijenama u blizini Radovljice te duž pritoka, Savinje i Krapine.

Koristeći različite indekse kemijskog trošenja utvrđeno je da prevladava proces kemijskog trošenja plagioklasa, te da proces kemijskog trošenja K-feldspata nije započeo. Gledajući samo trenutno stanje, kemijsko trošenje silikata je neznatno, a dominira fizičko trošenje i erozija. Uz integraciju prethodnih sedimentacijskih ciklusa pretpostavlja se da je kemijsko trošenje umjerenog intenziteta.

Modeliranje sastava izvorišnog materijala u kombinaciji s tehnikom omjera elemenata, pokazalo se kao dobar alat u otkrivanju porijekla sedimenta. Obje tehnike ukazuju da jedinica kvartarnih sedimenata koju erodiraju rijeke Tržiška Bistrica, Kokra, Ljublanica i Kamniška Bistrica, čini glavni izvor materijala. Pri korištenju izabranog modela utvrđeno je da više pažnje treba pridati ispitivanju njegove valjanosti provjerom na pojedinim dijelovima toka. Uz donos materijala pritokama model se pokazao osjetljiv i na erozivni utjecaj rijeke Save. To se posebno očituje na području nizvodno od Čateža gdje prevladava utjecaj aluvijalnih terasa. Uz utjecaj izvornih jedinica, istim postupcima je utvrđeno da su aluvijalna tla (fluvisol) vjerojatno glavni izvor materijala koji se nakuplja u uzorkovalima.

Većina diskriminirajućih dijagrama koji se primjenjuju u otkrivanju tektonskih uvjeta ukazuju da su reciklirani sedimenti i neutralni magmatski izvori glavni izvor materijala, što je u skladu s modelima miješanja koji ističu višestruko reciklirane kvartarne sedimente kao glavni izvor materijala. Koristeći teorijski bazirane dijagrame sedimenti otkrivaju subdukcijski utjecaj, te vulkanski praizvor kalk-alkalnog tipa, vjerojatno kao posljedica post-kolizijske dekompresije na području jugoistočnih Alpa i zapadnog dijela Panonskog bazena.

Učinkovitost pasivnih uzorkovala za prikupljanje suspendiranog partikulatnog materijala različita je za različite vodotoke i uvjete protoka. Bolja učinkovitost je utvrđena za uzorkovala iz rijeka Krapine i Ljubljance, dok je nešto slabija učinkovitost onih koja su postavljena u Savinji i Savi. Problem svih uzorkovala čine razdoblja jakog protoka pri čemu dolazi do gubitka najsitnijih čestica – Fe-Mn (oksi)hidroksida, minerala glina, organske tvari, što se očituje u osiromašenju uzoraka arsenom, manganom i cinkom. Problem čine i razdoblja velike organske produkcije, što potiče precipitaciju kalcijeva karbonata, te uzrokuje kemijsku diferencijaciju materijala u uzorkovalu.

Na temelju praćenja hidrodinamskog ponašanja čestica u SPM-u i sedimentu, utvrđene su tri glavne skupine kemijskih elemenata. Prva skupina elemenata uglavnom se prenosi površinskim dijelom riječnog toka adsorbirana ili vezana u mineralima glina, organskoj tvari i Fe-Mn (oksi)hidroksidima te se dijeli na elemente dominantno prirodnog porijekla (Al, Cs, Fe, Ga, K, LERZ, Li, Rb, Sc, Th, Tl, W) te one na koje uz prirodne i antropogeni izvori imaju utjecaj (As, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn). Drugu skupinu čine oni elementi (Na, Sr, Ca, Mg) koji se uglavnom nalaze unutar plagioklasa i karbonata te se kreću pridneno unutar riječnog toka. Treću skupinu čine elementi prirodnog (Eu, Gd, Y, TERZ, U, Ba, Nb, V) i antropogenog (Sn) porijekla koji nemaju preferirani način transporta te se nalaze u površinskom i pridneno dijelu toka.

Sastav površinskih voda rijeke Save nema korelaciju s hidrološkim parametrima ili je ona slaba negativna za većinu elemenata (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Pb, Rb, Sr, V, Zn), koja je posljedica njihova razrjeđenja u uvjetima jačih protoka. Jedino Al i Ni pokazuju slabu pozitivnu korelaciju s protokom, za koju se pretpostavlja da je u slučaju Al posljedica donosa veće količine siliciklastične komponente, odnosno u slučaju Ni, pojačanog antropogenog utjecaja.

Statističke analize temeljene na antropogenim elementima otkrivaju tri središta pod najvećim antropogenim pritiskom. Prvo središte obuhvaća područje hidroelektrane Moste, točnije Jesenice i vjerojatni utjecaj tvornice čelika Acroni Jesenice koju karakterizira Cr-Ni-Cu elementna asocijacija. Drugo središte je vezano za područje Celja i proizvodnju cinka koje

karakterizira Zn-Cd-Mo elementna asocijacija, dok je treće vezano za donji dio istraživnog toka, nizvodno od lokacije Medsave, koje je pod utjecajem poljoprivrednih aktivnosti, ali i brojnih kanalizacijski ispusta okolice Zaprešića, a karakterizira ga Pb-Sn-Zn-P elementna asocijacija.





## 8. SUMMARY

The Sava River flows through the lithologically and pedologically heterogeneous terrains and makes an excellent natural laboratory for the investigation of various factors that influence mineralogical and geochemical composition of fine-grained sediments. In this study, geochemical, mineralogical and particle size analyses of modern fine-grained river sediments and suspended particulate matter (SPM) were combined to determine major provenance areas, weathering intensity in the upper catchment of the Sava River Basin, and to evaluate efficiency of the time-integrated mass flux samplers (TIMS).

Mineralogical analysis revealed prevailing influence of the carbonates in the Sava Dolinka and Bohinjka Rivers. The greatest influence of the siliciclastic component is notable in the lower part of the Ljubljana basin and the Sava River tributaries: Sora, Sutla and Krapina. Clay mineral analysis showed presence of illite, chlorite and kaolinite in the vast majority of samples. Occurrence of smectite and vermiculite is limited to areas rich in basaltic rocks and pedogenetic processes, which are sparse, mainly due to negligible influence of chemical weathering and domination of physical erosion. This was proven by combining different weathering parameters, such as illite chemistry, the  $\alpha^{Al}E$  and conventional indices (CIA, CIX and CPA), which were also shown sensitivity to provenance and grain-size changes.

The lack of intensive chemical weathering enabled the use of sediment source modelling and its quantification for a better understanding of sediment generation process. Model performance is validated by calculating source contributions for sediment samples at the different mainstem locations. This allowed us to examine whether our model has geologically plausible explanation. Based on geochemical, mineralogical and granulometric variables, it was found that most of the source material originated from the source unit of Quaternary sediments. This unit dominates in upper and lower section of investigated area. After the Sava – Savinja confluence at Radeče, model predicted almost equal proportions of Quaternary and Pannonian Basin units. On the penultimate (Čatež) and notably last checkpoint (Prisavlje), the Quaternary unit started to prevail again. Such results are in accordance with tectonic discrimination diagrams which revealed quatoze sedimentary and intermediate igneous provenance as a main source of material. Furthermore, using mixing models it was determined that most of the SPM captured in TIMS was the result of erosion of alluvial soils.

TIMS was used at two locations in the Sava River, and at one location in the Ljubljana, Savinja and Krapina Rivers. The best efficiency had the samplers located in Krapina and Ljubljana Rivers, while those positioned in Sava and Savinja Rivers were less efficient. The main problem of all TIMS samplers were high discharge periods which caused the loss of the

finest particles (Fe-Mn oxide/hydroxides, clay minerals, organic particles) and reduced the efficiency of sampling. During the summer sampling campaign in the Sava River, an increased amount of  $\text{CaCO}_3$  was observed, which indicated possible precipitation of calcite instigated by biogenic processes.

The surface load of the Sava River is dominated by phyllosilicates, including clay minerals which accumulate both geogenic (Al, Cs, Fe, Ga, K, Li, LREE, Rb, Sc, Th, Tl, W) and anthropogenic group of elements (As, Be, Bi, Cd, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn). Apart from that groups of elements, Ca, Mg, Na, Sr, mostly hosted in carbonates and tectosilicates, showed tendency to be part of the deeper suspended material. Other elements, Sn, Eu, Gd, Y, HREE, U, Ba, Nb and V did not show significant differentiation and occurred in both fractions.

Before statistical analysis, compositional data were treated using the log-ratio transformation considering their composite nature. Geochemical analysis of the Sava River surface waters reflects geological background and anthropogenic sources. Most of the analyzed elements did not show a statistically significant correlation with hydrological parameters. Weak positive correlation was determined only for Al and Ni, while Co, Cr, Li, Mo and Rb had negative correlation because of dilution process in the water column at higher flow rates.

Distribution of anthropogenic elements in soils and sediments pointed out three main areas under the anthropogenic pressure; the first area, characterized by element association of Cr-Cu-Ni, includes the Moste dam and Acroni Jesenice steel factory; the second area and the element association of Zn-Cd-Mo are related to the zinc production in Celje, and the third area is related to agricultural activities and sewage discharges in the surrounding of the town of Zaprešić area which is characterized by Pb-Sn-Zn-P element association.



## **9. Literaturni izvori**

---

## 9. LITERATURNI IZVORI

- Abdi, H., Williams, L.J. (2010) Principal component analysis. *WIREs Computational Statistics*, 2, 433-459.
- Aitchison, J. (1983) Principal Component Analysis of Compositional Data. *Biometrika*, 70 (1): 57-65.
- Aitchison, J. (1986) *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Chapman and Hall London.
- Aitchison, J., Greenacre, M. (2002) Biplots of compositional data. *Applied Statistics*, 51, 375-392.
- Altherr, R., Lugović, B., Meyer, H.P., Majer, V. (1995) Early miocene post-collisional calc-alkaline magmatism along the easternmost segment of the periadriatic fault system (Slovenia and Croatia). *Mineralogy and Petrology*, 54(3-4), 225-247.
- Ankers, C., Walling, D.E., Smith, R.P. (2003) The influence of catchment characteristics on suspended sediment properties. *Hydrobiologia*, 494, 159-167.
- Armiento, G., Bellatreccia, F., Cremisini, C., Della Ventura, G., Nardi, E., Pacifico, R. (2013) Beryllium natural background concentration and mobility: a reappraisal examining the case of high Be-bearing pyroclastic rocks. *Environ. Monit. Assess.* 185 (1), 559-572.
- Arso (2004) I. del: Pregled hidroloških razmer v letu 2004, Hidrološki letopis Slovenije, 1-86.
- Arso (2018) [http://gis.arso.gov.si/atlasokolja/profile.aspx?id=Atlas\\_Okolja\\_AXL@Arso](http://gis.arso.gov.si/atlasokolja/profile.aspx?id=Atlas_Okolja_AXL@Arso).
- Babić-Mladenović, M., Bekić, D., Grošelj, S., Kupusović, T., Mikoš, M., Oskoruš, D., Damjanović, V., Ninković, D., Milačić, M., Petković, S. (2013) Towards Practical Guidance for Sustainable Sediment Management using the Sava River Basin as a Showcase. *ISRBC-International Sava River Basin Commission*, Zagreb, Croatia.
- Bahlburg, H., Dobrzinski, N. (2011) A review of the chemical index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. In: Arnaud E., Halverson G.P., Shields, G.A. (eds.). *The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations*. Memoir, 36. Geological Society, London, 81-92.
- Bahun, S., Bojanić, L., Herak, M., Capar, A., Čakarun, I., Kostović, K., Miletić, P. (1969) *Geologija i hidrogeologija sliva rijeke Save*. Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 1-65.
- Ballantine, D.J., Walling, D.E., Collins, A.L., Leeks, G.J.L. (2008) The phosphorus content of fluvial suspended sediment in three lowland groundwater-dominated catchments. *Journal of Hydrology*, 357, 140-151.

- Barth, M.G., McDonough, W.F., Rudnick, R.L. (2000) Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology*, 165, 197-213.
- Barber, Polona. (2016) Pedološke, mineralne in geokemične lastnosti tal na paleozojskem kremenovem peščenjaku iz okolice Ljubljane. Ljubljana, Slovenija, 1-72.
- Bau, M., Dulski, P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37-55.
- Bauer, A., Velde, B. (2014) *Geochemistry at the Earth's Surface*. Springer, Berlin, 1-315.
- Bavec, M., Verbič, T. (2011) Glacial History of Slovenia. *Developments in Quaternary Science*, Chapter 29, 15:385-392.
- Beck, M., Dellwig, O., Schnetger, B., Brumsack, H.J. (2008) Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 2822-2840.
- Berner, R.A., Lassaga, A.C., Garrels, R.M. (1983) The carbonate - silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science*, 284, 1183-1192.
- Bezak, N., Brilly, M., Šraj, M. (2016) Flood frequency analyses, statistical trends and seasonality analyses of discharge data: a case study of the Litija station on the Sava River. *Journal of Flood Risk Management*, 9, 154–168.
- Bhatia, M.R. (1983) Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology*, 91, 611-627.
- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W. (1986) Trace element characteristics of greywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 181-193.
- Bibby, R.L., Webster-Brown, J.G. (2005) Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. *Science of the Total Environment*, 34, 177-197.
- Biscaye, P. E. (1965) Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76, 803-831.
- Blott, J.S., Pye, K. (2006) Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: an experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape, *Sedimentology*, 53, 671-685.

- Bonacci, O., Ljubenkov, I. (2008) Changes in flow conveyance and implication for flood protection, Sava River, Zagreb. *Hydrological Processes*, 22, 1189-1196.
- Borovec, Z. (1993) Partitioning of silver, beryllium and molybdenum among chemical fractions in the sediments from the Labe (Elbe) river in Central Bohemia, Czech Rep. *GeoJournal* 29(4):359-364.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P. (2011a) Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12, (3): 1-24.
- Bracciali, L., Marroni, M., Pandolfi, L., Rocchi, S. (2007) Geochemistry and petrography of Western Tethys Cretaceous sedimentary covers (Corsica and Northern Apennines): from source area to contiguration of margins. In: Arribas, J., Critelli, S., Johnsson, M.J.(Eds.), *Sedimentary provenance and petrogenesis: Perspectives from petrography and Geochemistry. Special Papers - Geological Society of America*, 420, 73-93.
- Buggle, B., Glaser, B., Hambach, U., Gerasimenko, N., Marković, S. (2011) An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosols studies. *Quaternary International*, 240, 12-21.
- Buser, S., Ramovs, A., Drovenik, M., Plenicar, M. (1989) Geological setting of Slovenia. In: Javornik M, Voglar D, Dermastia A (eds) *Encyclopedia of Slovenia. Mladinska knjiga, Ljubljana*, 195-203.
- Canfield, D.E. (1997) The geochemistry of river particulates from the continental USA: major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16):3349-3365.
- Chamley, H. (1971) *Recherches sur la sedimentation argileuse en Mediterranee. Sci. Geol., Strasbourg, mem. 35*, 1-225.
- Chamley, H. (1989) *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin.
- Chayes, F. (1971) *Ratio Correlation*. University of Chicago Press, Chicago.
- Chen, J.B., Gaillardet, J., Bouchez, J., Louvat, P., Wang, Y.N. (2014) Anthropophile elements in river sediments: overview from the Seine River, France. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15, 4526-4546.
- Chetelat, B., Liu, C., Wang, Q., Zhang, G. (2013) Assessing the influence of lithology on weathering indices of Changjiang river sediments, *Chemical Geology*, 359, 108-115.
- Claridge, G.G.C. (1960) Clay minerals, accelerated erosion, and sedimentation in the Waipaoa River catchment. *New Zealand. Journal of Geology and Geophysics*, 3(2):184-191.
- Comas, M., Thió-Henestrosa, S. (2011) CoDaPack 2.0: a stand-alone multi-platform compositional software, in: Egozcue, J.J., TolosanaDelgado, R., Ortego, M.I. (Eds.),



- CoDaWork'11: 4th International Workshop on Compositional Data Analysis. Saint Feliu de Guixols, Girona, Spain.
- Condie, K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Cox, R., Lowe, D.R., Cullers, R.L. (1995) The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (14): 2919-2940.
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Galy, V., Hilton, R. G., Louvat, P., France-Lanord, C. (2014) Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion. *Earth and Planetary Science Letters*, 401, 359-372.
- Depetris, P.J., Pasquini, A.I., Lecomte, K.L. (2014) *Weathering and the Riverine Denudation of Continents*. Springer, Berlin, 1-95.
- Diekmann, B., Petschick, R., Gingele, F.X., Fütterer, D.K., Abelmann, A., Gersonde, R., Mackensen, A. (1996) Clay mineral fluctuations in Late Quaternary sediments of the southeastern South Atlantic: Implications for past changes of deep-water advection. In: Wefer, G., Berger, W.H., Siedler, G., Webb, D. (eds.). *The South Atlantic: Present and Past Circulation*. Heidelberg, Springer, 621-644.
- Dietze, E., Hartmann, K., Diekmann, B., Ijmker, J., Lehmkuhl, F., Opitz, S., Stauch, G., Wünnemann, B., Borchers, A. (2012) An end-member algorithm for deciphering modern detrital processes from lake sediments of Lake Donggi Cona, NE Tibetan Plateau, China. *Sedimentary Geology*, 243-244: 169-180.
- Dinis, P., Castilho, A.M. (2012) Integrating Sieving and Laser Data To Obtain Bulk Grain-Size Distributions. *Journal of Sedimentary Research*, 82, 747-754.
- Dinis, P., Oliveira, A. (2016) Provenance of Pliocene clay deposits from the Iberian Atlantic margin and compositional changes during recycling. *Sedimentary Geology*, 336, 171-182.
- Dinis, P.A., Soares, A.F. (2007a) Controlling factors on clay mineral assemblages: insights from facies analysis of Pliocene to Pleistocene coastal margin deposits, Western Portugal. *Geologica Acta* 5, 177-193.
- Dinis, P.A., Fernandes, P., Jorge, R.C.G.S., Rodrigues, B., Chew, D.M., Tassinari, C.G. (2018) The transition from Pangea amalgamation to fragmentation: Constraints from detrital zircon geochronology on West Iberia paleogeography and sediment sources. *Sedimentary Geology*, 375, 172-187.

- Dolinar, B., Vrecl-Kojc, H. (2010) Measurements of the characteristics of the suspended load and micro-organisms in the Sava River reservoir, Slovenia. *International Journal Sustainable Development Planning*, 5, 269-281.
- Dragun, Z., Roje, V., Mikac, N., Raspor, B. (2009c) Preliminary assessment of total dissolved trace metal concentrations in Sava River water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159, 99-110.
- Dupuis, C., Hébert, R., Dubois-Côté, V., Guilmette, C., Wang, C.S., Li, Z.J. (2006) Geochemistry of sedimentary rocks from mélange and flysch units south of the Yarlung Zangbo suture zone, southern Tibet. *Journal of Asian Earth Sciences*, 26, 489-508.
- Egozcue, J. J., Pawlowsky-Glahn, V. (2005) Groups of Parts and Their Balances in Compositional Data Analysis. *Mathematical Geology*, 37 (7): 795-828.
- Egozcue, J. J., Pawlowsky Glahn, V., Mateu-Figueras, G., Vidal. C.B. (2003) Isometric Logratio for Compositional Data Analysis. *Mathematical Geology*, 35 (3): 279-300.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.L., Dupuy, C. (1999) Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin. *Chemical Geology*, 157, 319-334.
- Esquevin, J. (1969) Influence de la composition chimique des Illites sur cristallinite. *Bulletin du Centre de Recherches de Pau*, 3, 147-153.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23: 921-924.
- Fiket, Ž. (2014) Geokemijske značajke sedimenata područja Novigradskog mora. *Doktorski rad*, 1-309.
- Fiket, Ž., Mikac, N., Kniewald, G. (2017) Mass fractions of forty-six major and trace elements, including rare earth elements, in sediment and soil reference materials used in environmental studies. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41, 123-135.
- Fiket, Z., Roje, V., Mikac, N., Kniewald, G. (2007) Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croatia Chemica Acta* 80, 91-100.
- Filzmoser, P., K. Hron, and C. Reimann. (2009) Principal Components Analysis for Compositional Data with Outliers. *Environmetrics*, 20 (6): 621-632.
- Fralick, P.W. (2003) Geochemistry of clastic sedimentary rocks: ratio techniques. In: Lentz, D. (Ed.), *Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary*

- Considerations to Mineral Deposit-forming Environments. *GEOtext* 4. Geological Association of Canada, 85-103.
- Fralick, P.W., Kronberg, B.I. (1997) Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113, 111-124.
- Fralick, P.W., Hollings, P., Metsaranta, L., Heaman, M. (2009) Using sediment geochemistry and detrital zircon geochronology to categorize eroded igneous units: An example from the Mesoarchean Birch-Uchi Greenstone Belt, Superior Province. *Precambrian Research* 168(1):106-122.
- Frančičkovič-Bilinski, S. (2008) Detection of geochemical anomalies in stream sediments of the upper Sava River drainage basin (Slovenia, Croatia). *Fresenius Environmental Bulletin* 17, 188-196.
- Frančičkovič-Bilinski, S., Bilinski, H., Tibljaš, D., Hanžel, D., Mertelj, A. (2002). Characterization of sediments from Voglajna and Savinja rivers - preliminary results. *Geologija* 45(2), 367-372.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J. (1999) Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 4037-4051.
- Galović, L., Peh, Z. (2014) Eolian contribution to geochemical and mineralogical characteristics of some soil types in Medvednica Mountain, Croatia. *Catena*, 117, 145-156.
- Gams, I. (2000) The situation in the (physical) geographical regionalization of Slovenia. *Geografski vestnik*, 72-1, 53-60.
- Garzanti, E., Resentini, A. (2016) Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands). *Sedimentary Geology*, 336, 81-95.
- Garzanti, E., Ando, S., Vezzoli, G. (2009) Grain-size dependence of sediment composition and environmental bias in provenance studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 422-432.
- Garzanti, E., Padoan, M., Setti, M., López-Galindo, A., Villa, I.M. (2014b) Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chemical Geology*, 366, 61-74.
- Garzanti, E., Andò, S., France-Lanord, C., Galy, V., Censi, P., Vignola, P. (2011) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters*, 302, 107-120.

- Garzanti, E., Padoan, M., Andò, S., Resentini, A., Vezzoli, G., Lustrino, M. (2013a) Weathering and relative durability of detrital minerals in equatorial climate: sand petrology and geochemistry in the East African Rift. *The Journal of Geology*, 121, 547-580.
- Garzanti, E., Padoan, M., Setti, M., Peruta, L., Najman, Y., Villa, I.M. (2013b) Weathering geochemistry and Sr–Nd fingerprints of equatorial upper Nile and Congo muds. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 14, 292-316.
- Garzanti, E., Resentini, A., Vezzoli, G., Andò, S., Malusà, M.G., Padoan, M. (2012) Forward compositional modelling of Alpine orogenic sediments. *Sedimentary Geology*, 280, 149-164.
- Garzanti, E., Vermeesch, P., Padoan, M., Resentini, A., Vezzoli, G., Andò, S. (2014a) Provenance of passive-margin sand (southern Africa). *The Journal of Geology*, 122, 17-42.
- Garzanti E., Ando S., France-Lanord C., Vezzoli G., Censi P., Galy V., Najman Y. (2010) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments: 1. Bedload sand (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters*, 299, 368-381.
- Gingele, F.X. (1996) Holocene climatic optimum in Southwest Africa - evidence from the marine clay mineral record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology*, 122, 77-87.
- Gippel, C.J. (1995) Potential of turbidity monitoring for measuring the transport of suspended solids in streams. *Hydrological Processes*, 9(1), 83-97.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89, 35-47.
- Goossens, D. (2008) Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. *Sedimentology*, 55, 65-96.
- Guo, Y., Yang, S., Li, C., Bi, L., Zhao, Y. (2017) Sediment recycling and indication of weathering proxies. *Acta Geochimica*, 36(3):498-501.
- Guo, Y., Yang, S., Su, N., Li, C., Yin, P., Wang, Z. (2018) Revisiting the effects of hydrodynamic sorting and sedimentary recycling on chemical weathering indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227, 48-63.
- Hamilton, N. (2017) Ggtern: An Extension to “Ggplot2, for the Creation of Ternary Diagrams. R Package Version 2.2.12.
- Harnois, L. (1988) The CIW index: a new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55(3–4):319-322.

- Henderson, P. (1982) *Inorganic Geochemistry*. Oxford (Pergamon Press).
- Herron, M.M. (1988) Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 820-829.
- Hinterlechner-Ravnik, A., Pleničar, M. (1967) Smrekovski andezit in njegov tuf. *Geologija*, 10, 219-237.
- Hofmann, A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90, 297-314.
- Horowitz, A.J., Elrick, K. (1987) The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2, 437-451.
- Ingersoll, R.V. (1990) Actualistic sandstone petrofacies: discriminating modern and ancient source rocks. *Geology*, 18, 733-736.
- Jolliffe, I.T., Cadima, J. (2016) Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 1-16.
- Johnsson, M.J. (1993) The system controlling the composition of clastic sediments. In: Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.), *Processes controlling the composition of clastic sediments: Special Papers - Geological Society of America*, 284, 1-19.
- Kanduč, T., Kocman, D., Verbovšek, T. (2017) Biogeochemistry of some selected Slovenian rivers (Kamniška Bistrica, Idrija and Sava in Slovenia): Insights into river water geochemistry, stable carbon isotopes and weathering material flows. *Geologija*, 60(1): 9-26.
- Kotnik, J., Horvat, M., Milačič, R., Ščančar, J., Fajon, V., Križanovski, A. (2003) Heavy metals in the sediment of Sava River, Slovenia. *Geologija*, 46, 263-272.
- Konta, J. (1985) Crystalline materials and chemical maturity of suspended solids of some major world rivers. *Mineralogical and Petrographical Acta*, 29, 121-133.
- Kristensen, P. i sur., (2018) EEA European waters assessment. European Environment Agency, EEA Report No 7/2018 Affiliation.
- Kübler, B., Jaboyedoff, M. (2000) Illite crystallinity. *Comptes Rendue de l'Académie des Sciences*, 331, 75-89.
- Kutterolf, S., Diener, R., Schacht, U., Krawinkel, H. (2008) Provenance of the Carboniferous Hochwipfel Formation (Karawanken Mountains, Austria/Slovenia)-Geochemistry versus petrography. *Sedimentary Geology*, 203, 246-266.
- Kynčlová, P., Hron, K., Filzmoser, P. (2017) Correlation Between Compositional Parts Based on Symmetric Balances. *Mathematical Geosciences*, 49:6, 777-796.

- Lechler, P.J., Desilets, M.O. (1987) A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis. *Chemical Geology*, 63, 341-344.
- Linn, A.M., DePaolo, D.K. (1993) Provenance controls on the Nd-Sr-0 isotopic composition of sandstones: Example from Late Mesozoic Great Valley forearc basin, California. In: Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. Geological Society of America, Special Papers, 284, 121-133.
- Liu i sur. (2016) Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea. *Earth-Science Reviews*, 153, 238-273.
- Lizaga, I., Latorre, B., Gaspar, L., Navas, A. (2018) fingerPro: An R Package for Sediment Source Tracing. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1402029>.
- Mader, H.M., Neubauer, F. (2004) Provenance of Palaeozoic sandstones from the Carnic Alps (Austria): petrographic and geochemical indicators. *International Journal of Earth Sciences*, 93, 262-281.
- Mao, C., Chen, J., Yuan, X., Yang, Z., Balsam, W., Ji, J. (2010) Seasonal variation in the mineralogy of the suspended particulate matter of the lower Changjiang River at Nanjing, China. *Clays and Clay Minerals*, 58(5), 691-706.
- Markovics, R., Kanduč, T., Szramek, K., Golobočanin, D., Milačič, R., Ogrinc, N. (2010) Chemical dynamics of the Sava riverine system. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 2165-2176.
- Martínez-Carreras, N., Krein, A., Gallart, F., Iffly, J.F., Hissler, C., Pfister, L., Hoffmann, L., Owens, P.N. (2012) The influence of sediment sources and hydrologic events on the nutrient and metal content of finegrained sediments (Attert River basin, Luxembourg). *Water Air and Soil Pollution*, 223:5685-5705.
- Marttila, H., Saarinen, T., Celebi, A., Kløve, B. (2013) Transport of particleassociated elements in two agriculture-dominated boreal river systems. *Science of Total Environment*, 461-462:693-705.
- Massoudieh, A., Gellis, A., Banks, W.S., Wicczorek, M.E. (2013) Suspended sediment source apportionment in Chesapeake Bay watershed using Bayesian chemical mass balance receptor modeling. *Hydrological Processes*, 27, 3363-3374.
- Maynard, J. B. (1992) Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols: *Journal of Geology*, 100, 279-289.
- McConnachie, J.L., Petticrew E.L. (2006) Tracing organic matter sources in riverine suspended sediment: Implications for fine sediment transfers. *Geomorphology*, 79, 13-26.

- McDonald, D.M., Lamoureux, S.F., Warburton, J. (2010) Assessment of a time-integrated fluvial suspended sediment sampler in a high Arctic setting. *Geografiska Annaler Series A Physical Geography*, 92A:225-235.
- McDonough, W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- McLennan, S.M. (1993) Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 101, 295-303.
- McLennan, S.M., Murray, R.W. (1999) Geochemistry of Sediments. In: Marshall, C.P. & Fairbridge, R.W. (eds.) *Encyclopedia of geochemistry*, Dordrecht: Kluwer Academic, 282-292.
- McLennan, S.M., Hemming, S., Mcdaniel, D.K., Hanson, G.N. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In: Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments: Geological Society of America-Special Paper*, 284, 21-40.
- Mikoš, M., Jošt, D., Petkovšek, G. (2006) Rainfall and runoff erosivity in the alpine climate of north Slovenia: a comparison of different estimation methods. *Hydrological Sciences Journal*, 51, 115-126.
- Milačič, R., Ščančar, J., Paunović, M. (2014) *The Sava River. The Handbook of Environmental Chemistry* Springer, 1-506.
- Milačič, R., Ščančar, J., Murko, S., Kocman, D., Horvat, M. (2010) A complex investigation of the extent of pollution in sediments of the Sava River, Part I: Selected elements. *Environmental Monitoring Assessment* 163, 263-275.
- Milačič, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Oprčkal, P., Ščančar, J. (2017) Potentially toxic elements in water and sediments of the Sava River under extreme flow events. *Science of the Total Environment*, 605–606, 894-905.
- Milliman, J.D., Syvitski, J.P.M., (1992) Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *Journal of Geology*, 100(5): 525-544.
- Millot, G. (1953) Heritage et neoformation dans la sedimentation argileuse: *Congres Geologique International*, 1952, Fascicule 18, 163-175.
- Mioč, P. (2003) Outline of the geology of Slovenia. *Acta Geologica Hungarica* (Budapest), 46/1: 3-27.

- Moller, P., Paces, T., Dulski, P., Morteani, G. (2002) Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic, *Environmental Science and Technology*, 36, 2387-2394.
- Molnar, F. M., Rothe, P., Foerstner, U., Stern, J., Ogorelec, B., Sercelj, A., i sur. (1978) Lakes Bled and Bohinj: Origin, composition, and pollution of recent sediments. *Geologija*, 21(1.del), 93-164.
- Muhs, D.R., Bettis, E.A., Been, J., McGeehin, J.P. (2001) Impact of climate and parent material on chemical weathering in loess-derived soils of the Mississippi River valley. *Soil Science Society of America Journal*, 65 (6), 1761-1777.
- Muller, G. (1961) Palygorskit und Sepiolith in tertiären und quartären Sedimenten von Hadramaut (S-Arabien). *Neues Jahrb. Mineralogie Abhande.* 97, (2), 275.
- Murko, S., Milačič, R., Veber, M., Ščančar, J. (2010) Determination of Cd, Pb and As in sediments of the Sava River by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75, 113-128.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1659-1666.
- Ni, S., Ju, Y., Hou, Q., Wang, S., Liu, Q., Wua, Y., Xiao, L. (2009) Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process. *Progress in Natural Science*, 19 (9), 1133-1139.
- Nosrati, K., Govers, G., Semmens, B.X., Ward, E.J. (2014) A mixing model to incorporate uncertainty in sediment fingerprinting. *Geoderma* 217-218:173-180
- Ogorelec, B., Bole, B., Leonidakis, J., Cermelj, B., Mišič, M., Faganeli, J. (2006) Recent Sediment of Lake Bled (NW Slovenia): Sedimentological and Geochemical Properties. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 6: 141-149.
- Ogrinc, N., Ščančar, J. (2013) Suspended particulate matter and water quality of the Sava River Basin. *River Systems*, 20, 197-211.
- Ogrinc, N., Markovics, R., Kanduč, T., Walter, L.M., Hamilton, S.K. (2008) Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied Geochemistry* 23, 3685-3698.



- Oreščanin, V., Lulić, S., Pavlović, G., Mikelić, L. (2004) Granulometric and chemical composition of the Sava River sediments upstream and downstream of the Krško nuclear power plant. *Environmental Geology*, 46, 605-614.
- Oreščanin, V., Mikelić, L., Lulić, S., Pavlović, G., Coumbassa, N. (2007) Seasonal variations in the concentrations of selected heavy metals and radionuclides in Sava river sediments upstreams and downstreams of NPP Krsko. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 263, 85-89.
- Palazón, L., Gaspar, L., Latorre, B., Blake, W., Navas, A. (2015a) Identifying sediment sources by applying a fingerprinting mixing model in a Pyrenean drainage catchment. *Journal of Soils and Sediments*, 15, 2067-2085.
- Panwar, S, Khan, M.Y.A., Saini, R.K., Chakrapani, G.J. (2016) Grain size characteristics and provenance determination of sediment and dissolved load of Alaknanda River, Garhwal Himalayas, India. *Environmental Earth Science*, 75:91.
- Pavlović, G., Prohić, E., Tibljaš, D. (2004): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava, Croatia.– *Environmental Geology*, 46, 132-143.
- Pawlowsky-Glahn, V., Buccianti, A. (2011) *Compositional Data Analysis. Theory and Applications*.
- Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J.J. (2006) *Compositional data and their analysis: an introduction*. Geological Society, London, Special Publications, 264, 1-10.
- Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J.J., Tolosana-Delgado, R. (2015) *Modeling and Analysis of Compositional Data*. John Wiley & Sons, Chichester (UK).
- Pearce, J. A. (1980) Geochemical evidence for the genesis and eruptive setting of lava from Tethyan ophiolites. *Proceedings International Ophiolite Symposium, Cyprus*, 261-272.
- Pearce, J. A. (1983) Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In: Hawkesworth, C., Norry, M. (Eds.), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva Publications, Nantwich, Cheshire, 230-249.
- Phillips, J.M., Russel, M.A., Walling, D.E. (2000) Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes*, 14, 2589-2602.
- Piper, D.Z., Bau, M. (2013) Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(10): 69-83.
- Placer, L. (2008) Principles of the tectonic subdivision of Slovenia. *Geologija*, 51/2, 205-217.

- Pollard, P. (1989) Geochemistry of granites associated with tantalum and niobium mineralization. En: Möller, P., Černý, P. y Saupé, F. (eds.), Lanthanides, Tantalum and Niobium. Springer, Berlin, Heidelberg, 145-168.
- Price, J.R., Velbel, M.A. (2003) Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*, 202, 397-416.
- Primožič, M., Kobold, M., Brilly M. (2008) The implementation of the HBV model on the Sava River Basin. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science* 4(1): 012004.
- Probst, J.L., Suchet, P.A. (1993) Fluvial suspended sediment transport and mechanical erosion in the Maghreb (North Africa). *Hydrological Sciences -Journal- des Sciences Hydrologiques*, 37 (6): 621-637.
- Radloff, K.A., Zheng, Y., Michael, H.A., Stute, M., Bostick, B. C., Mihajlov, I., Bounds, M., Huq, R., Choudhury, I., Rahman, M. W., Schlosser, P., K. M. Ahmed, K.M., A. van Geen (2011) Arsenic migration to deep groundwater in Bangladesh influenced by adsorption and water demand, *Nature Geoscience*, 4, 793-798.
- Railsback, L.B. (2003) An earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology*, 31 (9), 737-740.
- Rainbird, R.H., Nesbitt, H.W., Donaldson, J.A. (1990) Formation and diagenesis of a sub-Huronian saprolite: Comparison with a modern weathering profile: *Journal of Geology*, 98, 801-822.
- Ramesh, R., Ramanathan, A., Ramesh, S., Purvaja, R., Subramanian, V. (2000) Distribution of rare earth elements and heavy metals in the surficial sediments of the Himalayan river system. *Geochemical Journal*, 34, 295-319.
- Ribčič, M., Šinigoj, J., Komac, M. (2003) New general engineering geological map of Slovenia. *Geologija*, 46/2, 397-404.
- Riđanović, J. (1983) Hidrogeografske značajke SR Hrvatske (Hydrogeographic characteristics of SR Croatia—in Croatian). *Hrvatski Geografski Glasnik*, 45: 33-41.
- Rogerson, M., Pedley, H. M., Wadhawan, J. D., Middleton, R. (2008) New Insights into Biological Influence on the Geochemistry of Freshwater Carbonate Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4976-4987.
- Rollinson, H. (1993) *Using Geochemical Data: Evolution, Presentation, Interpretation*. Longman Scientific and Technical, England, 1-352.

- Roser, B.P., Korsch, R.J. (1988) Provenance signatures of Sandstone–Mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology*, 67, 119-139.
- Russel, M.A., Walling, D.E., Hodgkinson, R.A. (2000) Appraisal of a simple sampling device for collecting time-integrated fluvial suspended sediment samples. In: Stone M (ed) *The role of erosion and sediment transport in nutrient and contaminant transfer*, IAHS Publication No. 263. IAHS Press, Wallingford, 119-127.
- Ryan, K.M. Williams, D.M. (2007) Testing the reliability of discrimination diagrams for determining the tectonic depositional environment of ancient sedimentary basins. *Chemical Geology*, 242, 103-125.
- Sawyer, E.W. (1986) The influence of source rock type, chemical weathering and sorting on the geochemistry of elastic sediments from the Quetico metasedimentary belt, Superior Province, Canada. *Chemical Geology*, 55, 77-95.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamić, J., i sur. (2005) FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, 1-526.
- Schultz, L.G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. U. S. Geological Survey, Professional Paper 391-C.
- Setti, M., Galindo, A.L., Padoan, M., Garzanti, E. (2014) Clay mineralogy in southern Africa river muds. *Clay Minerals*, 49(5): 717-733.
- Sharma, A., Rajamani, V. (2001a) Weathering of charnockites and sediment production in the catchment area of the Cauvery River, southern India. *Sedimentary Geology*, 143(1-2):169-184.
- Shepard, F.P. (1954) Nomenclature Based on Sand-Silt-Clay Ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24, 151-158.
- Sheth, H.C., Torres-Alvarado, I.S., Verma, S.P. (2002) What Is the "Calc-alkaline Rock Series"?. *International Geology Review*, 44(8), 686-701.
- Singh, P. (2009) Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: influence of provenance and sedimentary processes. *Chemical Geology*, 266, 251-264.
- Singh, P., Rajamani, V. (2001) REE Geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: implication to source area weathering and sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (18), 3093-3108.

- Smital, T., Terzić, S., Lončar, J., Senta, I., Žaja, R., Popovic, M., Mikac, I., Tollefsen, K.E., Thomas, K.V., Ahel, M. (2013) Prioritisation of organic contaminants in a river basin using chemical analyses and bioassays. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 1384-1395.
- Smith, T.B., Owens, P.N. (2014) Flume- and field-based evaluation of a timeintegrated suspended sediment sampler for the analysis of sediment properties. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39, 1197-1207.
- Smith, H.G., Karam, D.S., Lennard, A.T. (2018) Evaluating tracer selection for catchment sediment fingerprinting. *Journal of Soils and Sediments*, 18, 3005-3019.
- Song, Y.H., Choi, M.S. (2009) REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea. *Chemical Geology*, 266, 328-342.
- Srivastava, R.K., Samal, A.K. (2018) Geochemical characterization, petrogenesis, and emplacement tectonics of Paleoproterozoic high-Ti and low-Ti mafic intrusive rocks from the western Arunachal Himalaya, northeastern India and their possible relation to the ~1.9 Ga LIP event of the Indian shield. *Geological Journal* in press. <https://doi.org/10.1002/gj.3172>.
- Stutenbecker, L., Delunel, R., Schlunegger, F., Silva, T.A., Šegvić, B., Girardclos, S., Bakker, M., Costa, A., Lane, S.N., Loizeau, J.-L., Molnar, P., Akçar, N., Christl, M. (2018) Reduced sediment supply in a fast eroding landscape? A multi-proxy sediment budget of the upper Rhône basin, central alps. *Sedimentary Geology*, 375, 105-119.
- Szramek, K., Walter, L.M., Kanduč, T., Ogrinc, N. (2011) Dolomite versus calcite weathering in hydrogeochemically diverse watersheds established on bedded carbonates (Sava and Soča rivers, Slovenia). *Aquatic Geochemistry*, 17(4):357-396.
- Sun, S.S., McDonough, W.F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD, Norry MJ (eds) *Magmatism in the ocean basins*. Geological Society London Special Publications, 42, 313-345.
- Šajn, R. (1999) Geokemične lastnosti urbanih sedimentov na ozemlju Slovenije. Geološki zavod Slovenije, Ljubljana, 1-136.
- Šajn, R. (2005) Using attic dust and soil for the separation of anthropogenic and geogenic elemental distributions in an old metallurgic area (Celje, Slovenia). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5, 59-67.

- Šajn, R., Gosar, M. (2007) Soil pollution in surroundings of Litija as a reflection of mining, metallurgy and natural conditions. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 50, 131-145.
- Šajn, R., Gosar, M. (2014) Multivariate statistical approach to identify metal sources in Litija area (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 138, 8-21.
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A. (1979) Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, Tumač za list Zagreb L 33-80, Geološki zavod, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 75 p.
- Štern, J., Förstner, U. (1976) Heavy metals distribution in the sediment of the Sava Basin in Slovenia. *Geologija*, 19, 259-274.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford Blackwell, London, 1-312.
- Templ, M., Hron, K., Filzmoser, P. (2011) Package RobCompositions. In *Data Analysis. Theory and Applications*, edited by V. Pawlowsky-Glahn and A. Buccianti, 341–45. John Wiley & Sons, Chichester (UK).
- Thevenot, D. R., R. Moilleron, L. Lestel, M.-C. Gromaire, V. Rocher, P. Cambier, P. Bonte, J.-L. Colin, C. de Ponteves, Meybeck, M. (2007a) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, *Science of Total Environment*, 375, 180-203.
- Tolosana-Delgado, R. (2012) Uses and misuses of compositional data in Sedimentology. *Sedimentary Geology*, 280 (1): 60-79.
- Tošić, I, Zorn, M., Ortar, J., Unkašević M., Gavrilov, M.B., Marković, S. (2015) Annual and seasonal variability of precipitation and temperatures in Slovenia from 1961 to 2011. *Atmospheric Research*, 168, 220-233.
- Trninić, D., Bošnjak, T. (2009) Karakteristični protoci Save kod Zagreba (Characteristic discharges of the river Sava in Zagreb - In Croatian). *Hrvatske vode*, 17, 257-268.
- Turniški, Rok. (2016) *Pedološke, mineralne, in geokemične lastnosti izpranih tal v Sloveniji*. Magistrsko delo, Ljubljana, Slovenija, 1-55.
- USGS (2011) Mineral commodity summaries. Rare Earths. Retrieved from [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/mcs-2011-raree.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2011-raree.pdf).
- Vale, S.S., Fuller, I.C., Procter, J.N., Basher, L.R., Smith, I.E. (2016) Application of a confluence-based sediment-fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand. *Hydrological Processes*, 30, 812-829.
- van den Boogaart, K.G., Tolosana-Delgado, R. (2008) compositions: A Unified R Package to Analyze Compositional Data. *Computers and Geosciences*, 34 (4), 320-338.

- van Noort, R., Mørkved, P.T., Dundas, S.H. (2018) Acid Neutralization by Mining Waste Dissolution under Conditions Relevant for Agricultural Applications. *Geosciences*, 8:30, 1-25.
- Vermeesch, P., Resentini, A., Garzanti, E. (2016) An R package for statistical provenance analysis. *Sedimentary Geology*, 336, 14-25.
- Vidic, N., Pavich, M., Lobnik, F. (1991) Statistical analyses of soil properties on a Quaternary terrace sequence in the upper Sava River valley, Slovenia, Yugoslavia. *Geoderma*, 51, 189-212.
- Vidmar, J., Zuliani, T., Novak, P., Drinčić, A., Ščančar, J., Milačič, R. (2016) Elements in water, suspended particulate matter and sediments of the Sava River. *Journal of Soils Sediments*, 17, 1917-1927.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. *Science of Total Environment*, 407, 853-868.
- von Eynatten, H., Dunkl, I. (2012) Assessing the sediment factory: The role of single grain analysis. *Earth-Science Reviews*, 115, 97-120.
- Walling, D.E. (2005) Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Science of Total Environment*, 344, 159-184.
- Walling, D.E., Fang, D. (2003) Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, 39 (1–2), 111-126.
- Wedepohl, K. H. (1978) *Handbook of Geochemistry*. Vol. II/5.
- Weltje, G.J. (2012) Quantitative models of sediment generation and provenance: State of the art and future developments. *Sedimentary Geology*, 280, 4-20.
- Weltje, G.J., Prins, M.A. (2003) Muddled or mixed? Inferring palaeoclimate from size distributions of deep-sea clastics. *Sedimentary Geology*, 162, 39-62.
- White, W.M. (2013) *Geochemistry*. Wiley-Blackwell.
- Woodward, J.C., Walling, D.E. (2007) Composite suspended sediment particles in river systems: their incidence, dynamics and physical characteristics. *Hydrological Processes*, 21, 3601-3614.
- Woodward, J.C., Porter, P.R., Lowe, A.T., Walling, D.E., Evans, A. (2002) Composite suspended sediment particles and flocculation in glacial meltwaters: preliminary evidence from Alpine and Himalayan basins. *Hydrological Processes*, 16(9): 1735-1744.

- Wu, W., Zheng, H., Xu, S., Yang, J., Liu, W. (2013) Trace element geochemistry of riverbed and suspended sediments in the upper Yangtze River. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 67-78.
- Xu, J. (2007) Trends in suspended sediment grain size in the upper Yangtze River and its tributaries, as influenced by human activities. *Hydrological Sciences Journal*, 52(4), 777-792.
- Xu, Z., Lim, D., Choi, J., Yang, S., Jung, H., (2009b) Rare earth elements in bottom sediments of major river around the Yellow Sea: implications for sediment provenance. *Geo-Marine Letters*, 29, 291-300.
- Yang, S., Jung, H., Choi, M., Li, C. (2002) The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Scientific Letters*, 201, 407-419.
- Yang, S.Y., Li, C.X., Yang, D.Y., Li, X.S. (2004) Chemical weathering of the loess deposits in the lower Changjiang Valley, China, and paleoclimatic implications. *Quaternary International*, 117, 27-34.
- Zanon, F., Borga, M., Zoccatelli, D., Marchi, L., Gaume, E., Bonnifait, L., Delrieu, G. (2010) Hydrological analysis of a flash flood across a climatic and geologic gradient: the September 18, 2007 event in Western Slovenia. *Journal of Hydrology*, 394, 182-197.
- Zhao, Y., Zoue, X., Gaoe, J., Wange, C., Lie, Y., Yaoe, Y., Zhaoe, W., Xua, M. (2017) Clay mineralogy and source-to-sink transport processes of Changjiang River sediments in the estuarine and inner shelf areas of the East China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 152, 91-102.
- Zhu, X., Lang, Y., Zhong, J., Ding, H., He, H., Yan, Z., Li, S. (2018) Variations of trace elements under hydrological conditions in the Min River, Eastern Tibetan Plateau. *Acta Geochimica*, 37(4), 1-10.

[http://zgs.zrc-sazu.si/Portals/8/Slo\\_Geo\\_Over/10.pdf](http://zgs.zrc-sazu.si/Portals/8/Slo_Geo_Over/10.pdf)







## 10. ŽIVOTOPIS

Mavro Lučić rođen je 21.08.1985. godine u Zagrebu gdje je završio osnovnu školu i opću gimnaziju (VII.). Nakon završene srednje škole upisuje studij geologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, gdje je 2011. godine diplomirao na smjeru mineralogija i petrologija. Od veljače 2013. godine zaposlen je u Laboratoriju za geokemiju koloida, kasnije Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, na radnom mjestu stručnog suradnika, gdje radi i danas. Doktorski studij iz Geologije upisuje 2015. godine, a doktorski rad izrađuje pod vodstvom dr. sc. Nede Vdović i prof.dr.sc. Gorana Kniewalda. Tijekom studija boravio je mjesec dana u Laboratoriju za sedimentologiju Sveučilišta u Coimbri, Portugal. Šire područje njegovog znanstvenog rada vezano je za proučavanje različitih geoloških procesa na geokemijski sastav sedimenata i tala. Istraživanja vezana za ovaj doktorski rad provedena su u okviru HRZZ projekta pod naslovom *Transport i kemodinamika elemenata u tragovima u slatkovodnim i priobalnim sedimentacijskim sustavima*, pod vodstvom prof.dr.sc. Gorana Kniewalda.

### Izvorni znanstveni radovi u CC časopisu

- Lučić, M.**, Jurina, I., Ščančar, J., Mikac, N., Vdović, N. (2019) Sedimentological and geochemical characterization of river suspended particulate matter (SPM) sampled by time-integrated mass flux sampler (TIMS) in the Sava River (Croatia). *Journal of soils and sediments*, 19(2) 989-1004. doi:10.1007/s11368-018-2104-2 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
- Pošćić, F., Runjić, M., Jukić Špika, M., Mikac, N., Rengel, Z., Romić, M., Urlič, B., Bačić, N., **Lučić, M.**, Bakić, H., Fiket, Ž., Strikić, F., Klepo, T., Perica, S. (2018) Nutrient deficiencies in olives grown on typical Mediterranean soils (Terra rossa, Rendzina, Lithosol). *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(13), 1777-1790. doi:10.1080/03650340.2018.1457785 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)
- Tomašić, N., Kampić, Š., Juranović Cindrić, I., Pikelj, K., **Lučić, M.**, Mavrić, D., Vučetić, T. (2013) Cation exchange capacity of loess and overlying soil in the non-carbonate loess sections, North-Western Croatia. *Central European journal of geosciences*, 5(4), 457-464. doi:10.2478/s13533-012-0149-0 (međunarodna recenzija, članak, znanstveni)

### Sažeci u zbornicima skupova

- Lučić, M.**, Vdović, N., Mikac, N., Jurina, I., Bačić, N. (2019) Element geochemistry as a tool for determining the suspended particulate matter (SPM) pollution sources in the Sava River headwaters. 11th International SedNet Conference, Dubrovnik, Hrvatska: Deltares, str. 100-100.
- Urlič, B., Poščić, F., Fiket, Ž., Mikac, N., Romić, M., Bakić, H., Bačić, N., **Lučić, M.**, Jukić Špika, M., Runjić, M., Klepo, T., Strikić, F., Rengel, Z., Perica, S. (2017) Soil plant-available nutrients and olive leaf concentrations in Terra rossa soil from Adriatic coast. *Proceedings Book of XVIII International Plant Nutrition Colloquium / Carstensen, Andreas ; Laursen, Kristian H ; Schjørring, Jan K ; (ur.)*. Copenhagen: University of Copenhagen, str. 731-732 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Runjić, M., Mikac, N., Romić, M., Fiket, Ž., Bačić, N., **Lučić, M.**, Bakić, H., Strikić, F., Urlič, B., Klepo, T., Rengel, Z., Perica, S. (2016) Olive groves soil geochemistry of the island Brač. *Book of Abstracts, 8. International Olive Symposium Split, 2016* (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- Pošćić, F., Fiket, Ž., Bačić, N., **Lučić, M.**, Mikac, N., Jukić Špika, M., Žanetić, M., Rengel, Z., Perica, S. (2016) Development of method for multielement analysis of olive oil by ICPMS. *Book of Abstracts, 8. International Olive Symposium Split, 2016*. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

Vdović, N., **Lučić, M.**, Bačić, N., Mikac, N. (2016) Sampling and characterization of riverine suspended particulate material (SPM): the Sava River (Croatia). Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia - book of abstracts / Lepitkova, S. ; Boev, B. (ur.). Struga: Makedonsko geološko društvo, 2016. str. 169-170 (poster, sažetak, ostalo)

Tomašić, N., **Lučić, M.**, Vučetić, T., Kampić, Š., Juranović Cindrić, I., Pikelj, K. (2012) Adsorption properties of loess and overlying topsoil of the continental loess sections in northwestern Croatia. Book of Abstracts, 6th Mid-European Clay Conference (MECC'12) / Štasny, Martin ; Žigova, Anna (ur.). Pruhonice: Czech National Clay Group, 2012. str. 145-145 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

**Lučić, M.**, Tomašić N. (2011) Decalcification in loess of Ivanić-Grad area, Croatia. Book of abstracts // International Scientific Symposium "Man and Karst" Sarajevo, Međugorje, 2011. str. 60-61 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, ostalo).

#### **Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

Mikac, N., Bačić, N., **Lučić, M.**, Ivanić, M., Vdović, N., Barešić, D. (2017) Geokemijske značajke sedimenata Visovačkog jezera. Zbornik radova sa znanstveno-stručnog skupa vizija i izazovi upravljanja zaštićenim područjima prirode u Republici Hrvatskoj: aktivna zaštita i održivo upravljanje u Nacionalnom parku Krka. Drago Marguš (ur.). Šibenik, Hrvatska : Javna ustanova, str. 671-685 (predavanje, domaća recenzija, objavljeni rad).



**Prilog 1.** Granulometrijske značajke sitnozrnatog sedimenta rijeke Save (< 63 µm). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina (%)	Silt (%)	Pijesak (%)	Mz (µm)	d50 (µm)
S1	9,4	84,7	5,9	25,8	20,5
S2	16,5	79,4	4,1	23,5	17,0
S3	19,0	78,2	2,8	15,7	8,3
S4	14,7	81,1	4,2	19,9	10,8
S5	16,5	78,9	4,7	19,1	8,9
S6	14,8	79,7	5,6	23,8	13,8
S7	14,2	81,1	4,6	22,3	12,8
S8	15,0	78,8	6,3	24,0	13,3
S9	14,1	78,5	7,4	24,6	15,9
S10	9,5	85,2	5,3	22,4	15,3
S11	14,6	81,6	3,8	17,9	9,3
S12	11,0	83,0	6,1	23,4	13,5
S13	10,1	82,0	7,8	26,0	16,8
S14	10,4	81,1	8,5	26,6	17,2
S15	10,7	82,5	6,8	25,0	15,3
S16	10,5	81,2	8,4	25,8	15,0
S17	11,4	85,5	3,1	19,2	13,1
S18	10,2	83,2	6,7	24,0	14,9
S19	11,0	79,3	9,7	26,9	16,8
S20	13,6	86,4	0,0	12,8	8,6
S21	9,9	79,6	10,5	28,1	18,8
S22	11,2	81,1	7,7	25,1	14,4
S23	10,9	76,1	13,1	34,7	16,8

**Prilog 2.** Granulometrijske značajke sitnozrnatog sedimenta glavnih pritoka (< 63 µm). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
Bo1	18,8	79,6	1,6	13,5	7,7
Bo2	12,0	84,0	4,0	22,3	15,0
Bo3	20,5	77,6	2,0	14,8	7,8
TB	10,9	84,1	5,1	22,5	15,5
Ko	10,8	85,1	4,1	20,0	13,0
So	10,2	87,3	2,6	18,7	12,6
KB	8,8	87,9	3,4	22,1	16,7
Kk	12,4	84,9	2,7	19,3	14,1
Su	13,6	83,2	3,2	16,5	9,1

**Prilog 3.** Granulometrijske značajke sitnozrnatog sedimenta rijeke Savinje (< 63  $\mu\text{m}$ ). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )
Sa1	11,4	86,1	2,6	17,5	11,4
Sa2	11,8	83,5	4,7	23,1	16,0
Sa3	16,0	81,6	2,3	15,8	10,3
Sa4	13,1	84,3	2,6	17,0	11,5
Sa5	12,2	85,8	2,0	17,0	11,8
Sa6	10,2	85,1	4,7	22,7	13,4
Sa7	11,3	85,6	3,0	17,9	11,2

**Prilog 4.** Granulometrijske značajke sitnozrnatog sedimenta rijeke Krapine (< 63  $\mu\text{m}$ ). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz ( $\mu\text{m}$ )	d50 ( $\mu\text{m}$ )
Kr1	10,0	88,3	1,7	15,6	10,4
Kr2	9,9	87,5	2,6	16,8	10,4
Kr3	11,2	86,7	2,1	15,4	9,7
Kr4	10,6	87,3	2,1	15,1	10,1
Kr5	10,7	85,8	3,5	18,4	11,9
Kr6	11,2	85,4	3,4	17,6	10,7

**Prilog 5.** Granulometrijske značajke SPM-a iz uzorkovala (TMP), sedimenta (S23) i jednokratnog uzorka SPM-a (S23 SPM) s lokacije Prisavlje (Sava). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMP1	7,9	73,8	18,3	44,3	20,2
TMP2	6,0	72,1	22,0	56,0	26,5
TMP3	7,2	77,7	15,1	48,9	17,9
TMP4	9,5	72,1	18,5	40,6	20,7
TMP5	8,7	66,5	24,9	52,2	23,8
TMP6	10,7	75,3	14,0	41,1	14,7
S23 - listopad 2016	17,6	81,4	1,1	11,1	7,5
S23 - studeni 2016	15,6	81,8	2,6	15,7	9,1
S23 - veljača 2017	15,9	80,5	3,6	16,3	8,2
S23 - srpanj 2017	13,8	84,1	2,1	15,0	9,4
S23 - studeni 2017	13,6	81,8	4,7	21,9	9,7
S23 SPM 121016	5,9	66,7	27,3	56,3	29,0
S23 SPM 281016	12,8	82,3	4,9	19,6	13,0
S23 SPM 111116	19,3	67,6	13,1	25,6	9,5
S23 SPM 181116	15,7	58,9	25,4	42,1	15,3
S23 SPM 201116	15,1	75,8	9,1	23,0	10,7
S23 SPM 030217	2,6	46,9	50,5	138,6	64,5
S23 SPM 070217	9,1	72,7	18,2	51,7	18,1
S23 SPM 280417	8,8	75,3	15,9	36,1	18,2
S23 SPM 231017	7,8	78,9	13,2	30,4	16,9
S23 SPM 081117	9,6	78,2	12,3	30,0	16,2
S23 SPM 131117	11,9	76,6	11,5	30,5	13,3

**Prilog 6.** Granulometrijske značajke SPM-a pridnenog uzorkovala (TMPB) i jednokratnog uzorka SPM-a (S23 SPM) s lokacije Prisavlje (Sava). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMPB1	9,6	65,5	25,0	50,9	22,9
TMPB2	15,2	78,7	6,1	21,6	9,6
TMPB3	15,0	75,8	9,2	24,9	10,6
S23 SPM 130917	10,6	70,8	18,6	40,9	20,2
S23 SPM 150917	7,6	61,6	30,8	58,8	30,6
S23 SPM 200917	14,3	78,5	7,3	20,9	10,4



**Prilog 7.** Granulometrijske značajke SPM-a pridnenog uzorkovala (TMRA) i sedimenta (S5) s lokacije Radovljica (Sava). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMRA1	9,0	63,8	27,2	72,6	25,5
TMRA2	9,6	71,2	19,2	54,2	26,1
TMRA3	10,3	64,7	25,1	69,3	25,3
S5 - listopad 2016	9,6	63,5	26,9	43,5	40,2
S5 - studeni 2016	9,5	74,6	15,9	37,1	32,9

**Prilog 8.** Granulometrijske značajke SPM-a pridnenog uzorkovala (TMLJ) i sedimenta (Lju) s lokacije Podgrad (Ljubljana). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMLJ1	6,5	71,2	22,3	64,9	19,8
TMLJ2	6,9	65,9	27,2	65,1	27,4
TMLJ3	5,6	54,6	39,7	102,3	40,0
TMLJ4	4,9	57,7	37,5	90,9	38,5
Lju - siječanj 2017	15,0	82,3	2,7	15,8	9,1
Lju - veljača 2017	13,5	81,5	5,0	18,8	10,3
Lju - travanj 2017	8,5	88,0	3,5	21,7	15,7
Lju - svibanj 2017	12,4	84,5	3,2	18,2	11,3
Lju - kolovoz 2017	10,4	86,5	3,1	19,2	12,7
Lju - listopad 2017	10,2	85,6	4,2	21,5	12,3
Lju - studeni 2017	10,4	83,9	5,8	23,1	12,7

**Prilog 9.** Granulometrijske značajke SPM-a pridnenog uzorkovala (TMS) i sedimenta (Sa6) s lokacije Veliko Širje (Savinja). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMS1	10,2	81,3	8,5	25,8	11,5
TMS2	17,4	73,9	8,7	24,7	10,2
TMS3	10,6	77,6	11,9	29,7	16,7
TMS4	6,5	64,0	29,5	71,6	30,0
Sa7 - veljača 2017	10,8	82,3	6,9	23,2	14,4
Sa7 - travanj 2017	12,5	85,0	2,5	17,0	10,4
Sa7 - svibanj 2017	13,7	83,4	2,9	16,4	9,6
Sa7 - kolovoz 2017	11,3	85,0	3,7	18,7	11,2
Sa7 - listopad 2017	12,8	85,5	1,7	15,4	10,2
Sa7 - studeni 2017	11,7	86,8	1,5	16,4	11,7

**Prilog 10.** Granulometrijske značajke SPM-a uzorkovala (TMKR), sedimenta (Kr5) i jednokratnog uzorka SPM-a (Kr5 SPM) s lokacije Zaprešić (Krapina). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
TMKR1	11,6	83,0	5,4	19,5	11,2
TMKR2	8,0	79,5	12,6	31,1	17,9
TMKR3	7,4	74,4	18,2	44,2	20,2
Kr5 - travanj 2017	10,6	87,5	1,9	15,8	10,6
Kr5 - svibanj 2017	10,1	86,7	3,2	17,4	11,1
Kr5 - kolovoz 2017	10,7	85,8	3,5	18,4	11,9
Kr5 - listopad 2017	12,2	85,8	2,0	15,1	9,6
Kr5 SPM 080417	21,9	61,4	16,7	28,2	12,9
Kr5 SPM 190917	12,0	79,1	8,9	24,0	12,3
Kr5 SPM 091117	10,6	76,4	13,0	31,5	14,5

**Prilog 11.** Granulometrijske karakteristike izvornih uzoraka tala (T) i 2 uzorka izvorišnog materijala (IS)-lijevo. U desnom stupcu isti uzorci nakon tretmana vodikovim peroksidom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Mz – prosječna veličina čestica, d50 – srednja veličina čestica

	Izvorno tlo					Tlo bez organske				
	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)	Glina %	Silt %	Pijesak %	Mz (µm)	d50 (µm)
T1	5,6	63,5	31,0	82,2	30,6	20,1	71,9	8,0	24,1	10,7
T2	13,1	76,2	10,8	28,6	12,1	21,9	74,8	3,3	14,6	8,4
T3	8,0	51,1	41,0	85,7	46,4	18,8	50,4	30,8	62,5	33,1
T4	9,1	65,6	25,3	69,2	18,4	29,7	67,3	3,0	12,5	6,0
T5	7,4	61,8	30,8	81,8	33,0	15,6	53,9	30,5	52,1	30,2
T6	18,4	64,8	16,9	41,2	12,2	29,4	63,0	7,6	21,6	7,1
T7	15,5	68,7	15,8	37,6	10,4	31,9	60,3	7,7	20,9	5,7
IS7	9,2	80,3	10,5	32,9	28,2	17,3	76,6	6,2	26,0	22,2
T8	6,5	64,3	29,3	89,1	25,0	24,0	64,0	12,0	28,1	10,4
T9	6,2	61,4	32,4	103,7	28,0	22,3	74,4	3,3	13,3	6,4
T10	11,6	63,7	24,8	56,0	20,8	18,6	62,3	19,1	35,6	15,4
T13	16,1	64,2	19,8	58,5	12,3	33,5	54,5	12,0	27,4	5,9
T14	7,8	54,8	37,4	82,5	38,3	15,7	63,3	21,0	53,5	16,3
T16	7,2	59,8	33,0	95,5	26,3	21,1	68,1	10,8	29,0	9,1
T17	10,3	72,2	17,6	45,2	14,2	25,2	68,5	6,3	19,8	7,4
T18	10,2	63,2	26,6	75,2	23,0	38,2	57,9	3,9	13,1	4,7
T19	7,0	37,8	55,2	175,5	84,6	15,6	66,3	18,1	98,5	32,4
T20	7,5	55,3	37,3	108,6	31,0	19,6	55,7	24,7	68,3	11,5
T21	5,4	42,7	51,9	121,9	67,8	17,5	68,2	14,4	30,3	14,9
T22	15,7	72,2	12,1	29,7	10,7	20,9	72,8	6,3	20,2	7,8
T23	14,0	61,1	25,0	62,0	17,9	21,1	57,5	21,5	40,9	9,8
T24	7,8	40,2	52,0	120,7	69,8	21,2	58,0	20,7	40,9	11,8
IS8	13,6	62,2	24,2	57,6	14,5	21,5	53,0	25,6	62,3	11,8
T25	6,5	53,4	40,1	77,8	45,8	22,7	56,5	20,8	40,3	12,3
T26	6,5	49,3	44,2	105,9	46,9	16,7	61,2	22,1	46,4	15,7

**Prilog 12.** Maseni udio ukupnog organskog ugljika (TOC) u sedimentima rijeke Save i pritoka. U tablicama 3 i 4 može se naći detaljan opis i lokacije navedenih uzoraka.

Uzorak	TOC (%)
S1	2,7
S2	0,4
S3	1,4
S4	1,1
S5	1,4
S6	1,2
S7	1,6
S8	0,8
S9	0,8
S10	2,2
S11	2,4
S12	2,7
S13	3,0
S14	2,2
S15	2,2
S16	2,1
S17	2,7
S18	3,1
S19	2,7
S20	2,1
S21	2,5
S22	3,8
S23	2,8
Bo	1,5
TB	0,6
Ko	2,1
So	1,7
KB	5,2
Lju	3,4
Sa	2,4
Kk	3,5
Su	3,1
Kr	2,7

**Prilog 13.** Relativni udio minerala u sitnozrnatom sedimentu duž toka rijeke Save i pritoka dobiven na temelju površine difrakcijskih maksimuma (Biscaye, 1965; Schultz, 1964)

	Kvarc	Feldspati	Filosilikati	Kalcit	Dolomit
S1	10	1	2	0	86
S2	3	1	2	31	63
S3	22	4	14	16	43
S5	34	3	8	37	19
S7	40	2	9	25	25
S11	43	5	18	14	20
S14	41	4	10	16	30
S16	39	6	18	16	21
S17	50	5	16	14	15
S19	32	2	17	24	24
S20	34	3	16	21	27
S23	32	4	15	30	19
Bo	19	3	5	41	32
TB	26	4	26	12	32
Ko	38	6	17	11	28
So	49	6	28	7	11
KB	36	3	10	28	22
Lju	35	7	22	15	20
Sa	41	6	19	18	15
Kk	39	5	13	31	12
Su	61	4	14	13	8
Kr	48	10	30	8	5

**Prilog 14.** Koncentracija elemenata u vodi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) duž toka rijeke Save

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn
Ljubljana	3,25	0,32	20,3	0,01	0,04	0,26	0,33	2,14	0,61	0,18
Jevnica	2,68	0,31	22,9	0,02	0,06	0,44	0,93	4,35	0,99	0,38
Brežice	15,3	0,37	24,5	0,02	0,07	0,74	0,71	1,49	1,60	0,23
Otok	2,83	0,42	23,0	0,02	0,05	0,34	0,63	2,10	1,31	0,62
Jankomir	3,56	0,48	22,7	0,02	0,06	0,35	0,62	3,23	1,39	0,96
Oborovo	3,34	0,48	23,4	0,02	0,07	0,39	0,66	5,11	1,33	5,07
Crnac	6,51	0,61	28,2	0,01	0,07	0,19	0,59	11,6	1,03	10,1

	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sn	Sr	Ti	U	V	Zn
Ljubljana	0,69	0,46	0,05	0,57	0,11	0,10	117	0,08	0,51	0,19	9,41
Jevnica	0,64	0,74	0,05	0,86	0,11	0,20	117	0,10	0,58	0,30	5,80
Brežice	1,40	1,37	0,04	1,37	0,15	0,13	134	0,28	0,61	0,54	2,08
Otok	1,09	1,18	0,04	1,09	0,13	0,11	116	0,02	0,58	0,41	3,21
Jankomir	1,38	1,25	0,05	1,20	0,13	0,08	125	0,03	0,61	0,44	5,35
Oborovo	1,36	1,61	0,05	1,28	0,15	0,06	122	0,04	0,62	0,46	5,92
Crnac	0,97	0,72	0,07	1,01	0,13	0,20	118	0,05	0,66	0,49	4,21

**Prilog 15.** Koncentracija elemenata u vodi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na lokaciji S23 (Prisavlje, Zagreb)

Datum	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
280816	5,46	0,61	0,03	0,14	0,37	0,72	11,4	2,74	3,76	1,03	0,48	0,46	2,41	147	0,54	2,26
051016	4,60	0,58	0,01	0,13	0,33	0,70	13,0	1,58	2,81	1,12	0,48	0,01	1,84	139	0,51	0,78
121016	5,54	0,60	0,01	0,08	0,35	0,71	16,2	1,89	3,10	2,06	0,68	0,01	1,79	152	0,51	0,74
191016	9,83	0,54	0,03	0,13	0,43	0,84	13,1	1,82	2,13	1,01	0,51	0,01	1,60	149	0,55	2,42
281016	18,7	0,52	0,01	0,09	0,30	0,91	32,4	0,91	4,57	0,52	0,73	0,17	1,26	116	0,67	4,54
041116	5,99	0,50	0,01	0,07	0,33	0,63	16,9	1,26	4,83	0,60	0,36	0,01	1,26	134	0,50	0,71
111116	17,5	0,41	0,01	0,07	0,28	0,68	23,4	0,88	4,21	0,77	0,39	0,03	1,07	108	0,51	0,52
181116	10,1	0,38	0,00	0,06	0,30	0,72	16,0	0,81	6,02	0,80	2,28	0,11	1,10	126	0,49	2,58
170117	7,16	0,40	0,01	0,09	0,48	1,07	16,6	2,10	7,30	1,23	0,48	0,33	1,89	155	0,36	5,07
240117	3,35	0,38	0,01	0,10	0,42	0,87	14,1	1,79	6,03	1,13	0,52	0,01	1,39	160	0,37	2,94
310717	2,87	0,44	0,02	0,12	0,46	0,99	16,1	1,26	7,29	1,90	0,62	0,29	1,63	168	0,38	5,93
070217	30,5	0,47	0,02	0,15	0,33	1,26	66,0	0,91	10,0	0,62	0,68	0,12	1,24	123	0,54	1,85
160217	5,41	0,36	0,00	0,07	0,31	0,59	13,5	1,05	6,95	0,65	1,89	0,01	1,01	132	0,40	0,52
040417	3,71	0,44	0,02	0,12	0,33	0,71	20,9	1,68	1,36	1,10	0,57	0,12	1,27	129	0,34	5,27
110417	4,87	0,48	0,01	0,10	0,30	0,87	12,4	1,89	1,74	1,08	0,76	0,04	1,40	132	0,35	2,22
180417	4,53	0,52	0,01	0,08	0,33	0,67	18,6	2,53	1,56	1,23	0,58	0,03	1,42	129	0,42	1,69
260417	6,12	0,39	0,01	0,09	0,27	0,71	13,3	1,81	1,42	0,82	1,31	0,05	1,24	125	0,40	3,25
280417	3,26	0,46	0,02	0,10	0,34	0,79	9,09	1,75	0,46	1,06	0,84	0,05	1,33	125	0,34	3,15
040717	6,26	0,57	0,01	0,10	0,26	1,03	10,4	1,00	1,32	0,54	1,46	0,16	1,07	88,4	0,49	8,39
140717	1,69	0,63	0,01	0,12	0,31	0,70	2,96	1,96	1,21	1,20	0,56	0,15	1,29	112	0,45	1,21
190717	4,39	0,65	0,01	0,10	0,60	0,76	12,1	2,04	0,65	0,82	0,65	0,12	1,51	105	0,49	0,66
260717	3,53	0,73	0,01	0,15	0,38	0,90	6,45	2,26	1,14	1,10	0,70	0,23	1,42	101	0,52	3,25
020817	1,55	0,76	0,01	0,12	0,28	0,80	5,00	1,47	1,15	1,10	0,60	0,13	1,56	122	0,52	1,07
130917	3,55	0,65	0,01	0,09	0,26	0,83	8,08	1,65	2,16	1,14	0,79	0,06	1,75	137	0,70	1,64
150917	7,90	0,51	0,01	0,08	0,28	0,88	6,56	0,94	1,61	0,62	0,66	0,05	1,13	108	0,62	2,38
200917	8,99	0,67	0,03	0,19	0,28	1,54	15,1	1,12	6,45	0,73	7,11	0,40	1,36	124	0,79	2,81
231017	4,31	0,74	0,02	0,13	0,31	1,26	13,8	2,09	3,74	1,18	0,86	0,07	1,63	161	0,65	1,81
131117	5,05	0,56	0,01	0,08	0,30	0,88	9,16	1,09	3,11	0,72	0,58	0,06	1,08	133	0,50	0,98

**Prilog 16.** Usporedba izmjerenih i očekivanih koncentracija elemenata ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) u certificiranom referentnom materijalu – SLRS4 (River water reference material for trace metals, NRC, Kanada) (aritmetička sredina  $\pm$  standardna devijacija)

SLRS4				
	Izmjereno			Certificirana vrijednost
Al	58,3	$\pm$	8,44	54,0
As	0,811	$\pm$	0,096	0,680
Ba	14,6	$\pm$	1,30	12,2
Be	0,003	$\pm$	0,004	0,007
Bi	0,005	$\pm$	0,004	
Cd	0,016	$\pm$	0,002	0,012
Co	0,040	$\pm$	0,006	0,033
Cr	0,320	$\pm$	0,054	0,330
Cs	0,008	$\pm$	0,001	
Cu	2,00	$\pm$	0,262	1,81
Fe	103	$\pm$	14,4	103,0
Li	0,572	$\pm$	0,103	
Mn	3,67	$\pm$	0,524	3,37
Mo	0,243	$\pm$	0,034	0,210
Ni	0,758	$\pm$	0,123	0,670
Pb	0,102	$\pm$	0,006	0,086
Rb	1,66	$\pm$	0,212	
Sb	0,279	$\pm$	0,026	0,230
Sn	0,128	$\pm$	0,024	
Sr	32,1	$\pm$	3,91	26,3
Ti	1,30	$\pm$	0,205	
Tl	0,008	$\pm$	0,001	
U	0,059	$\pm$	0,004	0,050
V	0,383	$\pm$	0,060	0,320
Zn	0,981	$\pm$	0,119	0,930

**Prilog 17.** Usporedba izmjerenih i očekivanih koncentracija elemenata ( $\text{g kg}^{-1}$  i  $\text{mg kg}^{-1}$ ) u certificiranom referentnom materijalu – 73302 (aritmetička sredina  $\pm$  standardna devijacija)

Soil NCS DC 73302				
	Izmjereno			Certificirana vrijednost
Al	46,0	$\pm$	1,7	54,9
As	170	$\pm$	8,07	188
Ba	219	$\pm$	4,04	260
Be	21,9	$\pm$	0,87	26,0
Bi	48,7	$\pm$	1,39	50,0
Ca	2,77	$\pm$	0,33	4,70
Cd	2,06	$\pm$	0,12	2,30
Ce	48,6	$\pm$	0,49	58,0
Co	6,96	$\pm$	0,29	8,50
Cr	34,4	$\pm$	1,89	40,0
Cs	15,9	$\pm$	0,17	17,4
Cu	66,2	$\pm$	4,25	78,6
Dy	4,64	$\pm$	0,18	7,20
Er	2,84	$\pm$	0,06	4,60
Eu	0,49	$\pm$	0,03	0,60
Fe	25,1	$\pm$	1,1	30,7
Ga	14,9	$\pm$	0,19	18,5
Gd	4,53	$\pm$	0,18	
Ge	1,72	$\pm$	0,11	1,81
Ho	0,93	$\pm$	0,02	1,40
K	23,1	$\pm$	1,14	27,2
La	23,2	$\pm$	0,33	30,0
Li	67,5	$\pm$	2,11	70,6
Lu	0,45	$\pm$	0,09	0,78
Mg	2,92	$\pm$	0,069	3,72
Mn	2170	$\pm$	44,5	2490
Mo	6,18	$\pm$	0,11	5,90
Na	2,82	$\pm$	0,01	3,41
Nb	20,2	$\pm$	0,31	25,0
Nd	22,3	$\pm$	0,71	27,0
Ni	12,2	$\pm$	0,91	14,3
P	166	$\pm$	6,60	255
Pb	607	$\pm$	19,1	636
Pr	6,07	$\pm$	0,08	7,40
Rb	337	$\pm$	3,07	408
S	103	$\pm$	3,64	170
Sb	14,5	$\pm$	0,22	14,9
Sc	6,32	$\pm$	0,76	7,40
Sm	5,47	$\pm$	0,21	6,20
Sn	56,0	$\pm$	2,41	370
Sr	25,7	$\pm$	0,52	29,0
Tb	0,77	$\pm$	0,04	1,13
Th	22,6	$\pm$	0,78	23,3
Ti	1709	$\pm$	95,3	2100
Tl	2,51	$\pm$	0,11	2,90
Tm	0,40	$\pm$	0,10	0,74
U	8,74	$\pm$	0,40	9,10
V	39,6	$\pm$	1,35	46,8
W	120	$\pm$	4,38	126
Y	24,3	$\pm$	0,17	42,7
Yb	3,07	$\pm$	0,13	5,10
Zn	321	$\pm$	12,2	373

**Prilog 18.** Usporedba izmjerenih i očekivanih koncentracija elemenata (g kg<sup>-1</sup> i mg kg<sup>-1</sup>) u certificiranom referentnom materijalu – 73309 (aritmetička sredina ± standardna devijacija)

Stream sediment NCS DC 73309				
	Izmjereno			Certificirana vrijednost
Al	69,4	±	0,64	77,0
As	10,2	±	0,08	10,5
Ba	598	±	40,2	623
Be	2,58	±	0,24	2,60
Bi	0,41	±	0,05	0,37
Ca	8,13	±	0,60	14,2
Cd	0,15	±	0,01	0,09
Ce	66,8	±	2,08	76,6
Co	12,1	±	0,14	12,8
Cr	59,6	±	1,20	66,0
Cs	7,54	±	0,17	7,90
Cu	20,5	±	0,80	23,2
Dy	4,06	±	0,15	5,30
Er	2,39	±	0,05	2,90
Eu	1,15	±	0,10	1,20
Fe	27,7	±	0,32	32,2
Ga	16,0	±	0,49	18,8
Gd	4,82	±	0,37	5,60
Ge	1,42	±	0,00	1,60
Ho	0,85	±	0,04	1,10
K	18,9	±	0,11	25,9
La	32,7	±	2,09	37,6
Li	35,2	±	1,32	33,2
Lu	0,32	±	0,01	0,46
Mg	6,5	±	0,46	7,5
Mn	667	±	5,74	706
Mo	0,86	±	0,11	0,84
Na	13,6	±	0,81	14,1
Nb	14,7	±	0,79	17,1
Nd	30,3	±	1,35	34,4
Ni	26,6	±	0,06	27,6
P	353	±	3,87	439
Pb	32,1	±	2,33	29,2
Pr	7,86	±	0,41	8,80
Rb	110	±	8,22	109
S	162	±	19,6	174
Sb	1,36	±	0,06	0,93
Sc	10,8	±	0,65	11,4
Sm	6,13	±	0,21	6,60
Sn	4,10	±	0,32	4,20
Sr	189	±	0,20	188
Tb	0,75	±	0,08	0,85
Th	12,2	±	1,84	12,0
Ti	4315	±	26,9	4600
Tl	0,69	±	0,05	0,62
Tm	0,38	±	0,08	0,48
U	2,35	±	0,20	2,40
V	80,1	±	0,51	82,7
W	5,15	±	0,21	5,00
Y	22,3	±	1,93	27,4
Yb	2,40	±	0,03	3,10
Zn	73,5	±	4,33	72,8



**Prilog 19.** Rezultati silikatne analize izvorišnog materijala (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
IS1	53,0	7,48	3,70	0,73	14,6	0,71	1,94	0,51	0,13	0,10	0,12	17,0
IS2	13,1	1,75	1,23	3,51	39,7	0,08	0,22	0,09	0,07	0,17	0,08	40,0
IS3	55,4	23,1	7,14	1,80	0,37	1,67	3,97	1,00	0,14	0,05	0,30	5,01
IS4	76,7	11,9	0,67	0,38	0,50	1,62	5,80	0,26	0,03	0,01	0,15	1,92
IS5	59,9	15,2	6,01	2,55	4,84	2,74	1,06	0,89	0,18	0,14	0,29	6,19
IS6	29,3	9,50	3,10	2,24	24,0	0,60	1,91	0,30	0,07	0,03	0,45	28,5
IS7	31,7	5,25	1,66	4,93	27,7	0,66	1,17	0,23	0,06	0,05	0,11	26,4
IS8	44,3	6,23	2,60	5,50	17,1	0,58	0,94	0,39	0,13	0,06	0,14	22,0

**Prilog 20.** Rezultati silikatne analize tala (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
T1	39,0	8,04	2,72	6,75	8,51	0,27	1,79	0,48	0,17	0,03	0,19	32,1
T2	55,2	18,4	6,08	1,51	1,23	0,96	3,26	0,78	0,12	0,10	0,21	12,2
T3	18,5	2,55	1,06	14,7	23,4	0,29	0,42	0,12	0,07	0,02	0,12	38,7
T4	54,0	12,9	5,27	2,53	2,34	0,81	2,42	0,65	0,20	0,20	0,21	18,4
T5	14,0	2,78	0,96	17,2	23,3	0,30	0,56	0,13	0,04	0,02	0,07	40,6
T6	55,5	18,9	7,64	1,74	1,43	0,77	2,23	0,84	0,07	0,07	0,22	10,6
T7	43,5	8,56	3,29	5,19	11,4	0,55	1,28	0,45	0,19	0,15	0,17	25,3
T8	33,3	6,39	2,53	8,27	13,6	0,44	1,07	0,34	0,14	0,06	0,14	33,8
T9	48,5	12,7	4,21	3,18	9,63	1,01	2,55	0,51	0,11	0,11	0,23	17,3
T10	41,8	9,32	3,68	4,53	9,76	0,52	1,16	0,63	0,30	0,11	0,21	28,0
T11	58,0	14,6	5,67	1,34	1,06	0,36	1,87	0,77	0,15	0,16	0,19	15,9
T12	51,0	13,0	5,33	2,77	5,13	0,63	2,21	0,68	0,12	0,08	0,18	18,9
T13	51,8	9,70	3,57	2,86	7,16	0,77	1,35	0,45	0,16	0,14	0,18	21,9
T14	43,5	7,73	3,29	7,12	12,3	0,72	1,30	0,40	0,07	0,08	0,13	23,4
T15	45,5	8,47	2,97	5,36	13,1	0,74	1,59	0,48	0,12	0,07	0,13	21,4
T16	74,1	10,4	2,77	0,57	0,41	0,64	1,69	0,71	0,07	0,02	0,15	8,47
T17	58,9	17,5	6,40	0,93	0,32	0,81	2,65	1,00	0,17	0,14	0,23	10,9
T18	21,0	3,05	1,54	9,46	26,3	0,16	0,52	0,16	0,10	0,03	0,15	37,6
T19	56,3	7,99	2,83	4,35	9,38	1,18	1,31	0,42	0,08	0,07	0,15	15,9
T20	57,4	9,69	3,62	3,03	6,94	1,12	1,77	0,55	0,11	0,08	0,18	15,5
T21	55,3	10,8	4,47	2,55	4,52	0,88	2,71	0,54	0,14	0,20	0,26	17,6
T22	59,3	19,2	7,02	1,08	0,27	0,76	3,18	1,07	0,09	0,10	0,20	7,7
T23	30,2	6,27	2,41	9,99	16,2	0,20	1,07	0,37	0,08	0,07	0,12	33,0
T24	47,9	8,71	3,53	4,15	10,8	0,66	1,46	0,48	0,14	0,01	0,12	22,0
T25	49,4	6,15	2,56	4,64	12,6	0,59	1,04	0,34	0,10	0,01	0,13	22,5
T26	43,0	7,42	2,84	5,42	15,8	0,73	1,30	0,41	0,11	0,06	0,17	22,7

**Prilog 21.** Rezultati silikatne analize sedimenata duž toka rijeke Save (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
S1	11,1	3,51	0,76	16,3	24,3	0,24	0,52	0,17	0,06	0,01	0,10	42,9
S2	15,6	2,32	0,93	12,0	31,2	0,23	0,42	0,14	0,04	0,02	0,06	37,0
S3	30,3	11,0	4,22	7,95	16,5	0,51	1,60	0,48	0,10	0,07	0,18	27,1
S4	46,8	11,1	4,54	4,35	10,9	0,85	1,92	0,63	0,13	0,08	0,47	18,3
S5	34,1	10,3	4,72	4,65	18,6	0,59	1,84	0,49	0,14	0,09	0,51	24,0
S6	35,5	7,43	3,08	5,61	19,6	0,58	1,33	0,41	0,10	0,08	0,26	26,0
S7	40,8	8,13	3,10	4,67	15,4	0,48	1,38	0,44	0,11	0,06	0,21	25,2
S8	29,5	8,27	3,28	8,22	20,1	0,54	1,49	0,44	0,10	0,08	0,21	27,8
S9	38,3	8,77	3,37	6,59	16,5	0,74	1,48	0,56	0,12	0,06	0,22	23,3
S10	37,9	16,5	6,13	4,65	11,3	1,14	3,33	0,76	0,21	0,11	0,43	17,7
S11	42,5	12,8	4,35	4,22	11,4	0,83	2,59	0,55	0,16	0,10	0,23	20,3
S12	40,9	13,7	4,59	4,26	11,2	0,81	2,54	0,59	0,23	0,10	0,24	20,8
S13	41,9	10,4	3,60	4,16	12,8	0,71	1,75	0,46	0,25	0,08	0,22	23,7
S14	45,8	9,91	3,58	4,30	11,9	0,73	1,67	0,56	0,17	0,05	0,23	21,1
S15	42,7	13,1	4,54	3,71	11,3	0,81	2,31	0,57	0,20	0,08	0,25	20,5
S16	48,9	12,1	4,47	3,57	8,55	0,91	1,82	0,61	0,17	0,10	0,30	18,5
S17	48,5	11,8	3,82	3,54	9,27	0,88	1,90	0,59	0,21	0,05	0,22	19,2
S18	48,9	12,3	4,14	3,36	8,54	0,87	2,04	0,58	0,18	0,06	0,22	18,9
S19	39,7	9,98	3,72	4,08	14,5	0,60	1,61	0,53	0,22	0,09	0,26	24,7
S20	38,3	11,8	3,89	4,78	15,0	0,52	1,74	0,50	0,19	0,07	0,19	23,0
S21	37,1	10,7	3,80	4,69	15,9	0,67	1,92	0,53	0,22	0,09	0,27	24,1
S22	35,7	10,2	4,09	4,36	15,8	0,61	1,79	0,48	0,26	0,09	0,35	26,2
S23	33,8	10,7	3,99	4,43	18,0	0,67	1,94	0,52	0,27	0,09	0,32	25,2

**Prilog 22.** Rezultati silikatne analize sedimenata pritoka (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
Bo	29,3	5,80	2,47	6,30	22,7	0,36	0,92	0,27	0,09	0,08	0,16	31,6
TB	44,1	10,6	3,92	4,98	12,3	0,55	2,29	0,51	0,10	0,06	0,20	20,5
Ko	47,1	12,2	4,20	4,46	8,82	0,91	1,65	0,69	0,15	0,07	0,21	19,6
So	56,0	12,8	4,69	2,76	5,49	0,99	2,65	0,57	0,14	0,07	0,28	13,6
KB	46,1	7,37	2,85	2,69	11,5	0,51	1,24	0,33	0,35	0,06	0,24	26,8
Lju	49,2	12,0	4,33	3,39	6,72	0,71	1,53	0,62	0,27	0,12	0,25	20,8
Kk	40,2	8,68	3,76	2,22	15,9	0,39	1,17	0,58	0,28	0,13	0,21	26,5
Su	52,0	10,6	5,28	2,12	7,45	0,75	1,81	0,65	0,28	0,23	0,24	18,5

**Prilog 23.** Rezultati silikatne analize sedimenata rijeke Krapine (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
Kr1	51,3	12,7	6,03	1,84	5,63	0,70	2,25	0,70	0,21	0,12	0,27	18,3
Kr2	62,6	15,5	6,54	1,59	0,86	0,97	2,68	0,93	0,14	0,06	0,25	7,89
Kr3	54,8	16,1	6,62	2,13	3,20	1,09	2,18	0,83	0,25	0,15	0,30	12,3
Kr4	50,3	14,7	7,97	2,15	5,65	0,86	1,90	0,77	0,39	0,27	0,41	14,7
Kr5	45,3	11,3	5,46	1,79	13,0	0,81	1,89	0,65	0,23	0,15	0,31	19,2
Kr6	51,9	13,0	6,58	2,18	5,90	0,90	2,18	0,78	0,32	0,12	0,29	15,9

**Prilog 24.** Rezultati silikatne analize sedimenata rijeke Savinje (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
Sa1	44,0	11,0	4,09	5,11	11,1	0,76	2,35	0,60	0,12	0,06	0,20	20,5
Sa2	30,0	7,04	2,85	8,56	19,5	0,56	1,43	0,38	0,11	0,05	0,15	29,4
Sa3	47,7	9,46	4,25	3,75	11,6	0,90	1,92	0,54	0,11	0,11	0,19	19,5
Sa4	43,0	11,3	4,17	5,29	10,8	0,82	1,61	0,55	0,13	0,09	0,24	22,0
Sa5	48,8	10,5	4,46	3,03	9,85	0,72	1,82	0,61	0,18	0,07	0,44	19,5
Sa6	46,4	9,50	3,75	2,64	12,5	0,77	1,77	0,52	0,20	0,09	0,37	21,5
Sa7	49,0	11,0	4,47	2,82	9,61	0,79	2,02	0,61	0,19	0,09	0,36	19,1

**Prilog 25.** Rezultati silikatne analize SPM-a iz uzorkovala s lokacije Prisavlje, Zagreb (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
TMP1	33,7	11,1	3,85	4,20	15,8	0,58	1,65	0,48	0,30	0,15	0,30	27,8
TMP2	38,6	12,5	4,26	4,08	11,9	0,71	1,99	0,56	0,23	0,11	0,28	24,8
TMP3	38,9	10,8	4,06	2,92	13,0	0,62	1,61	0,52	0,36	0,12	0,35	26,8
TMP4	39,3	11,2	3,86	4,31	14,6	0,78	1,89	0,54	0,20	0,11	0,3	22,9
TMP5	26,4	7,52	2,59	2,44	20,9	0,36	1,10	0,32	0,42	0,13	0,28	37,6
TMP6	42,7	10,4	4,00	3,22	11,9	0,58	1,52	0,56	0,24	0,13	0,24	24,5
TMPB1	39,7	9,01	4,16	4,56	15,1	0,94	1,96	0,65	0,21	0,08	0,43	23,2
TMPB2	38,3	10,4	3,55	3,91	13,9	0,64	1,63	0,49	0,27	0,10	0,27	26,6
TMPB3	36,4	11,4	3,95	4,07	14,8	0,69	1,65	0,52	0,22	0,12	0,26	25,9

**Prilog 26.** Rezultati silikatne analize SPM-a iz uzorkovala duž pritoka (%). TE – zbroj koncentracija svih elemenata u tragovima i ERZ koji je prikazan kao postotak, LOI – gubitak žarenjem

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TE	LOI
TMRA1	31,9	6,64	2,85	4,69	18,0	0,46	1,10	0,34	0,28	0,11	0,37	33,2
TMRA2	34,4	5,63	2,35	5,40	19,3	0,41	0,99	0,32	0,11	0,08	0,21	30,8
TMRA3	26,7	4,46	1,78	3,60	24,5	0,34	0,78	0,23	0,12	0,06	0,30	37,1
TMS1	44,8	13,4	4,88	3,06	8,53	0,88	2,24	0,66	0,32	0,12	0,38	20,8
TMS2	41,9	13,5	4,89	4,39	11,2	1,08	2,41	0,67	0,21	0,13	0,39	19,2
TMS3	43,4	11,0	3,72	2,57	10,6	0,69	1,90	0,51	0,26	0,17	0,33	24,8
TMS4	47,4	11,2	4,25	2,40	9,38	0,76	1,85	0,57	0,23	0,11	0,31	21,5
TMKR1	42,4	14,0	7,26	2,27	6,81	0,89	2,01	0,73	0,66	1,05	0,37	21,5
TMKR2	33,1	10,5	4,91	2,15	15,6	0,93	1,55	0,55	0,52	0,65	0,56	29,1
TMKR3	54,9	13,1	5,92	1,85	3,82	0,82	2,10	0,74	0,31	0,19	0,26	15,9
TMLJ1	40,8	10,5	3,79	3,69	10,3	0,57	1,47	0,54	0,28	0,08	0,25	27,7
TMLJ2	37,6	13,2	4,63	4,17	10,5	0,71	1,94	0,68	0,33	0,12	0,28	25,9
TMLJ3	46,9	9,97	3,62	3,11	8,93	0,65	1,64	0,50	0,46	0,14	0,33	23,8
TMLJ4	42,7	9,76	3,64	2,65	9,50	0,46	1,60	0,52	0,32	0,08	0,27	28,5

**Prilog 27.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u izvorišnom materijalu

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge
IS1	39,6	104	25,9	16,1	4,4	5,2	0,58	0,11	3,1	3,8	235	2,4	0,20	0,09	11,0	34,2	5,8	15,2	9,2	0,76
IS2	9,3	284	8,6	1,8	21,1	0,57	0,28	0,15	0,53	3,3	66,3	0,62	0,05	0,44	3,4	144	1,1	6,5	1,9	0,14
IS3	122	2,6	50,0	33,0	10,9	12,4	0,61	0,75	6,0	19,9	691	10,5	0,63	0,10	21,1	127	11,5	48,9	30,1	1,9
IS4	63,1	3,6	4,7	48,2	2,3	12,0	0,14	0,082	1,6	3,7	662	2,1	0,26	0,09	4,0	9,1	10,2	5,6	16,7	0,94
IS5	80,6	34,6	42,0	8,8	15,4	20,3	0,78	0,93	5,3	5,6	384	1,5	0,13	0,19	14,0	5,1	0,52	20,4	17,0	0,95
IS6	50,3	172	21,7	15,9	13,5	4,4	0,31	2,9	1,8	5,8	155	6,0	0,22	0,07	9,1	45,3	7,1	17,8	12,0	0,74
IS7	27,8	198	11,6	9,7	29,7	4,9	0,25	0,29	1,4	6,0	167	1,0	0,17	0,34	4,5	50,8	3,4	13,9	6,0	0,60
IS8	33,0	122	18,2	7,8	33,2	4,3	0,56	0,34	2,3	7,0	274	3,0	0,16	0,31	7,3	42,0	3,5	16,9	7,5	0,98

	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl	Th	U	V	Zn	W
IS1	13,2	798	0,27	10,5	20,4	10,4	73,5	0,52	6,1	3,1	228	0,43	8,0	2,4	46,1	173	1,7
IS2	9,1	1355	0,25	1,5	35,6	23,9	11,6	0,27	3,3	0,73	275	0,15	1,3	0,75	19,8	25,9	0,22
IS3	196	382	0,92	18,5	60,8	34,3	149	2,5	19,0	6,2	127	1,0	15,9	3,5	186	173	2,8
IS4	31,4	70,0	0,34	10,4	4,3	17,1	210	0,42	8,1	4,8	65,8	1,6	13,3	4,1	21,2	61,7	2,2
IS5	40,1	1066	0,34	8,2	3,4	10,9	23,1	0,38	16,0	3,0	836	0,23	7,3	2,4	129	113	1,3
IS6	56,2	259	0,94	6,4	26,5	14,1	83,2	0,68	8,2	2,8	896	0,48	4,8	3,3	62,1	94,3	1,1
IS7	15,2	417	0,23	5,2	21,0	12,3	45,4	0,48	5,2	2,1	150	0,38	6,2	2,0	28,1	49,0	0,85
IS8	28,4	490	1,2	6,9	22,6	23,5	48,6	0,86	6,1	2,8	215	0,37	6,2	2,7	48,0	94,9	1,2

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
IS1	21,6	23,1	50,7	6,3	24,5	5,6	1,1	5,0	0,74	4,3	0,83	2,3	0,32	1,9	0,29
IS2	10,8	8,2	9,5	1,9	7,5	1,6	0,31	1,4	0,23	1,3	0,28	0,80	0,10	0,64	0,09
IS3	7,9	33,4	75,4	9,3	35,3	6,8	1,1	3,2	0,41	2,0	0,41	1,2	0,17	1,5	0,22
IS4	12,2	22,5	73,8	6,9	25,7	5,7	0,73	4,2	0,59	3,4	0,64	2,0	0,30	2,2	0,35
IS5	37,1	19,8	40,9	5,1	20,7	5,4	1,3	5,6	0,94	6,1	1,4	4,4	0,64	4,3	0,63
IS6	8,7	13,7	27,2	3,3	12,0	2,2	0,41	1,4	0,28	1,6	0,35	1,0	0,14	1,0	0,14
IS7	15,0	16,4	32,9	4,0	15,7	3,5	0,55	3,1	0,46	2,9	0,60	1,6	0,22	1,4	0,26
IS8	11,7	15,4	31,2	3,7	14,4	3,0	0,66	2,7	0,36	2,3	0,51	1,4	0,19	1,3	0,26

**Prilog 28.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u tlima

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co
T1	42,6	60,8	19,0	14,8	40,7	2,0	0,75	0,86	2,9	10,3	213	1,5	0,31	0,91	7,9
T2	97,4	8,8	42,6	27,0	9,1	7,1	0,52	0,32	4,7	24,2	508	3,1	0,50	0,41	18,2
T3	13,5	167	7,4	3,5	88,8	2,1	0,32	0,78	0,74	5,1	60	1,0	0,21	0,48	3,1
T4	68,4	16,7	36,9	20,1	15,3	6,0	0,89	0,59	3,9	16,0	329	2,9	0,48	0,74	13,0
T5	14,7	167	6,7	4,7	104	2,3	0,16	0,31	0,81	4,1	61,7	3,2	0,10	0,37	2,2
T6	100	10,2	53,4	18,5	10,5	5,7	0,29	0,27	5,0	34,3	361	5,3	0,60	0,90	21,3
T7	45,3	81,4	23,0	10,6	31,3	4,1	0,82	0,51	2,7	13,1	239	1,7	0,30	0,62	10,0
T8	33,8	97,2	17,7	8,9	49,9	3,2	0,59	0,59	2,0	10,1	154	1,3	0,19	0,44	7,1
T9	67,1	68,8	29,4	21,2	19,2	7,5	0,48	1,0	3,1	15,0	234	2,5	0,33	0,50	12,2
T10	49,3	69,8	25,7	9,6	27,3	3,9	1,3	0,69	3,8	10,8	287	2,6	0,35	0,81	11,3
T11	68,8	36,6	37,3	18,4	16,7	4,7	0,53	0,35	4,1	11,2	271	2,1	0,38	0,68	16,2
T12	77,0	7,6	39,7	15,5	8,1	2,6	0,66	0,34	4,6	21,4	335	2,7	0,52	1,69	15,9
T13	51,3	51,2	25,0	11,2	17,2	5,7	0,69	0,56	2,7	15,0	263	1,8	0,34	0,71	8,2
T14	40,9	87,8	23,0	10,8	42,9	5,3	0,30	0,36	2,4	12,0	231	2,0	0,23	0,27	9,3
T15	44,8	94,0	20,8	13,2	32,3	5,5	0,52	0,28	2,9	10	268	1,4	0,28	0,39	9
T16	55,2	2,9	19,4	14,1	3,4	4,8	0,32	0,35	4,3	7,8	402	1,9	0,22	0,20	5,1
T17	92,5	2,3	44,8	22,0	5,6	6,0	0,74	0,35	6,0	24,6	596	3,2	0,62	0,40	21,5
T18	16,1	188	10,7	4,3	57,0	1,2	0,44	0,76	0,94	6,6	126	0,55	0,12	0,69	3,4
T19	42,3	67,1	19,8	10,8	26,2	8,8	0,34	0,38	2,5	8,0	396	1,7	0,16	0,27	7,1
T20	51,3	49,6	25,3	14,7	18,3	8,3	0,46	0,45	3,3	11,0	529	1,6	0,22	0,54	9,0
T21	57,3	32,3	31,3	22,5	15,4	6,5	0,62	1,2	3,2	16,6	234	2,1	0,44	0,49	16,9
T22	101	1,9	49,1	26,4	6,5	5,6	0,38	0,09	6,4	24,0	516	4,6	0,51	0,39	21,0
T23	33,2	116	16,8	8,9	60,3	1,5	0,37	0,34	2,2	6,5	185	1,0	0,19	0,31	7,1
T24	46,1	77,3	24,7	12,2	25,0	4,9	0,62	1,2	2,9	11,5	335	1,5	0,32	0,64	9,3
T25	32,5	90,0	17,9	8,6	28,0	4,4	0,43	0,61	2,0	6,7	249	1,2	0,18	0,38	7,2
T26	39,3	113	19,9	10,8	32,7	5,4	0,47	0,58	2,5	8,3	349	1,5	0,21	0,36	7,2

## Prilog 28. (nastavak)

	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl
T1	42,2	5,7	15,5	10,1	0,88	15,5	248	0,52	10,4	17,7	112	76,4	1,2	7,2	3,5	72,8	0,53
T2	93,1	12,5	26,9	23,6	2,0	88,9	749	0,98	16,2	48,7	41,1	159	1,8	16,2	5,4	133	0,89
T3	16,4	1,9	9,1	3,0	0,29	10,9	173	0,75	2,2	8,3	32,0	18,6	0,46	3,2	1,9	78,2	0,24
T4	67,2	8,4	33,6	16,1	1,5	51,4	1533	2,0	13,1	33,6	77,5	121	1,6	12,1	4,8	81,0	0,94
T5	16,1	1,6	9,9	3,4	0,22	11,8	158	0,63	2,8	7,7	28,6	21,2	0,45	3,3	1,6	102	0,22
T6	103	12,0	30,6	23,8	2,2	97,1	509	4,5	16,8	55,5	66,2	130	1,9	18,9	5,7	181	1,5
T7	64,8	5,3	32,5	10,7	0,92	38,4	1171	1,2	10,0	41,0	54,0	74,9	1,4	8,1	3,8	116	0,60
T8	41,1	3,8	16,2	7,7	0,83	28,0	430	0,94	6,6	21,1	30,4	55,4	0,92	6,2	2,6	102	0,45
T9	62,3	8,2	18,0	15,7	1,1	53,0	890	1,4	10,1	39,8	30,1	115	1,2	12,2	4,5	136	0,75
T10	77,0	4,8	106	11,9	0,97	37,2	845	1,8	12,5	30,2	89,3	72,3	1,4	9,1	9,6	115	0,68
T11	128	9,2	33,0	15,4	1,5	66,0	613	1,5	12,5	81,4	32,6	122	1,2	13,3	4,1	103	0,66
T12	71,2	9,8	31,2	18,4	1,6	59,1	1241	2,3	15,4	48,2	44,8	119	2,3	14,9	5,1	88,2	1,2
T13	44,3	5,4	17,1	11,6	1,3	31,5	1085	1,1	9,8	21,6	68,5	76,0	1,4	9,2	4,1	112	0,77
T14	47,4	4,9	22,9	9,4	0,88	36,5	592	0,69	8,0	27,2	46,0	62,4	1,7	7,8	6,9	108	0,47
T15	50,7	4,43	19,0	10,1	1,2	35,3	518	0,69	9,0	36,4	30,4	70,6	1,1	7,0	3,8	111	0,5
T16	52,4	5,0	23,0	12,7	1,7	31,6	162	1,1	14,1	15,7	42,7	94,0	1,1	7,5	4,2	56,4	0,77
T17	96,3	10,7	35,1	22,3	2,3	82,4	1110	1,2	19,4	46,4	148	141	2,8	15,5	6,1	99,6	1,2
T18	22,1	2,7	44,8	3,5	0,45	13,1	242	1,2	3,1	12,8	36,5	25,4	1,7	2,9	4,0	209	0,33
T19	37,0	3,6	16,0	9,1	1,1	29,0	551	0,73	8,0	18,6	26,0	58,7	1,2	7,2	2,8	167	0,40
T20	47,6	4,7	19,2	11,1	1,2	36,7	619	0,79	10,2	30,1	37,7	75,9	1,2	9,1	4,0	131	0,52
T21	89,6	16,2	36,3	15,1	1,3	41,9	1563	1,3	10,6	53,4	41,9	164	2,3	10,2	4,2	71,0	1,3
T22	102	19,2	33,5	24,6	2,1	123	773	1,1	20,1	47,0	65,8	148	1,7	18,9	5,8	94,4	1,1
T23	53,2	3,6	25,5	7,4	0,72	28,5	542	0,45	6,8	40,8	18,9	53,1	0,75	6,9	2,2	80,9	0,39
T24	68,6	6,3	27,2	11,2	1,1	39,3	535	0,78	9,0	31,1	44,6	69,3	1,5	8,4	4,0	135	0,60
T25	46,2	3,8	18,4	7,9	0,94	29,3	480	0,54	6,6	24,0	28,4	51,3	1,0	6,0	2,9	145	0,42
T26	43,4	4,2	22,5	8,6	0,98	32,7	452	0,61	7,7	23,5	29,9	58,4	1,4	6,7	3,2	152	0,44

**Prilog 28. (nastavak)**

	Th	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
T1	8,2	2,7	58,1	138	1,8	14,0	21,8	46,2	5,6	20,8	4,5	0,83	3,3	0,49	2,9	0,57	1,7	0,23	1,5	0,23
T2	16,9	3,6	147	126	2,7	21,8	42,0	84,3	10,3	38,5	8,0	1,4	5,3	0,81	4,3	0,85	2,5	0,37	2,2	0,35
T3	1,7	1,6	23,2	66,7	0,29	5,6	6,7	13,3	1,4	5,0	1,2	0,27	1,2	0,16	0,99	0,22	0,53	0,07	0,48	0,13
T4	12,0	3,8	112	176	2,9	30,3	36,2	72,9	9,0	35,1	7,6	1,6	6,6	0,97	6,2	1,2	3,2	0,45	3,0	0,48
T5	2,0	1,3	24,3	57,4	0,42	4,8	6,3	12,3	1,5	5,8	1,2	0,16	0,51	0,15	0,84	0,16	0,46	0,07	0,43	0,06
T6	17,9	5,1	159	159	2,9	46,2	51,3	106	13,5	53,6	12,0	2,5	11,0	1,7	9,1	1,8	4,9	0,66	4,5	0,67
T7	8,4	2,6	69,2	120	2,5	18,6	24,8	49,2	6,0	22,9	4,7	0,91	4,0	0,60	3,4	0,65	2,0	0,29	1,8	0,27
T8	6,3	2,1	51,2	84,8	1,1	11,8	16,2	33,0	3,8	15,2	3,2	0,64	2,3	0,39	2,3	0,45	1,3	0,18	1,2	0,25
T9	10,5	3,5	91,1	119	1,7	22,6	30,5	61,3	7,1	26,8	5,7	1,1	4,7	0,73	4,3	0,94	2,5	0,35	2,4	0,40
T10	8,9	3,6	85,2	172	2,1	14,3	24,1	52,7	5,7	21,5	4,3	0,81	2,8	0,48	2,5	0,54	1,6	0,24	1,4	0,26
T11	10,3	2,8	126	126	1,9	19,7	27,3	58,0	6,7	25,3	5,0	1,1	4,4	0,68	4,0	0,82	2,2	0,33	2,2	0,38
T12	16,1	4,5	118	137	2,6	36,4	45,4	92,0	11,3	42,6	9,3	1,7	7,7	1,1	6,5	1,3	3,9	0,58	3,5	0,52
T13	10,4	3,4	68,1	123	1,8	27,8	32,8	65,5	7,8	29,9	6,7	1,2	6,0	0,87	5,2	1,03	2,8	0,40	2,6	0,43
T14	7,9	2,4	55,3	78,3	1,4	11,6	19,2	39,4	4,9	18,3	3,9	0,63	2,9	0,41	2,4	0,45	1,4	0,20	1,3	0,19
T15	7,6	2,5	59	104	1,4	13,1	20,7	42,0	4,8	17,5	3,9	0,76	3,5	0,46	2,78	0,55	1,47	0,22	1,39	0,28
T16	8,6	2,9	65,1	74,1	2,0	9,7	22,3	44,8	5,0	18,3	3,8	0,73	2,9	0,39	2,3	0,47	1,2	0,16	1,1	0,24
T17	18,0	4,6	138	124	3,2	14,6	41,9	88,0	10,5	40,9	8,3	1,5	5,6	0,73	3,6	0,69	1,8	0,26	1,8	0,34
T18	2,7	2,4	28,0	90,7	0,55	7,5	9,7	19,3	2,0	7,3	1,7	0,37	1,6	0,21	1,5	0,33	0,79	0,11	0,72	0,18
T19	6,5	2,2	48,1	105	1,3	13,8	17,3	51,4	4,4	16,2	3,5	0,64	2,7	0,44	2,6	0,55	1,6	0,24	1,6	0,23
T20	7,8	2,4	67,9	118	1,5	16,5	20,9	43,8	5,1	19,7	4,4	0,88	3,8	0,54	3,2	0,70	1,9	0,28	2,0	0,33
T21	10,0	3,3	103	139	2,3	28,7	28,5	64,0	6,8	26,2	5,4	0,96	4,7	0,76	4,7	1,1	3,3	0,46	3,0	0,51
T22	19,9	4,5	150	152	3,3	16,5	44,7	99,0	11,9	46,9	8,5	1,5	5,5	0,76	4,1	0,85	2,2	0,32	2,3	0,41
T23	5,6	2,8	62,4	78,7	1,2	18,5	20,9	35,9	4,9	19,7	4,2	0,91	4,0	0,54	3,4	0,70	1,8	0,25	1,6	0,30
T24	8,3	3,0	63,4	171	1,6	15,4	21,7	44,6	5,4	20,1	4,0	0,84	3,9	0,51	2,9	0,59	1,7	0,26	1,6	0,24
T25	6,1	2,2	48,3	87,9	1,3	11,8	17,5	35,3	4,5	16,4	3,1	0,69	3,0	0,40	2,2	0,45	1,4	0,19	1,3	0,19
T26	7,3	2,4	51,7	107	1,3	12,1	19,2	39,6	4,5	17,9	3,7	0,77	3,2	0,42	2,5	0,52	1,4	0,19	1,2	0,27



**Prilog 29.** Koncentracije glavnih elemenata ( $\text{g kg}^{-1}$ ) i onih u tragovima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u sedimentima rijeke Save

	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ti</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Bi</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>
S1	18,6	174	5,3	4,31	98,1	1,7	0,28	0,57	1,0	1,7	73,8	0,57	0,15	0,53	2,2
S2	12,3	223	6,5	3,52	72,2	1,7	0,18	0,26	0,84	2,6	68,7	0,35	0,11	0,51	2,7
S3	58,1	118	29,5	13,3	48,0	3,8	0,45	0,38	2,9	17,5	272	1,9	0,40	0,71	11,1
S4	58,5	77,8	31,8	15,9	26,2	6,3	0,55	3,3	3,8	10,7	234	1,6	0,32	0,36	13,0
S5	54,4	133	33,0	15,3	28,0	4,4	0,60	3,6	2,9	11,3	205	1,5	0,34	0,63	15,3
S6	39,3	140	21,5	11,0	33,9	4,3	0,45	1,6	2,4	8,9	161	1,1	0,24	0,54	10,8
S7	43,0	110	21,7	11,5	28,2	3,5	0,50	0,91	2,7	9,1	227	2,0	0,27	0,36	9,1
S8	43,8	144	22,9	12,3	49,6	4,0	0,46	1,0	2,6	11,5	216	1,3	0,24	0,40	9,8
S9	46,4	118	23,6	12,3	39,7	5,5	0,51	1,1	3,3	10,5	233	1,3	0,26	0,42	9,4
S10	87,1	80,6	42,9	27,7	28,0	8,5	0,92	1,6	4,5	17,2	558	2,7	0,84	0,62	16,7
S11	67,9	81,1	30,4	21,5	25,4	6,2	0,72	0,77	3,3	12,2	402	2,0	0,51	0,41	12,7
S12	72,7	80,4	32,1	21,1	25,7	6,0	1,0	0,80	3,5	15,2	414	2,3	0,66	0,52	13,1
S13	54,8	91,3	25,1	14,5	25,1	5,3	1,1	0,92	2,8	9,6	309	1,6	0,49	0,46	10,5
S14	52,4	84,9	25,1	13,9	25,9	5,4	0,74	0,89	3,4	10,3	373	1,7	0,44	0,42	9,9
S15	69,3	80,5	31,7	19,2	22,4	6,0	0,85	0,74	3,4	13,7	509	2,6	0,49	0,51	12,6
S16	64,2	61,1	31,2	15,1	21,5	6,7	0,75	1,4	3,6	11,9	504	1,8	0,38	0,74	13,0
S17	62,3	66,2	26,7	15,8	21,3	6,5	0,93	0,76	3,6	6,9	370	1,8	0,39	0,47	10,3
S18	65,0	61,0	28,9	16,9	20,3	6,5	0,79	0,54	3,5	11,7	483	1,9	0,45	0,70	11,6
S19	52,8	104	26,0	13,4	24,6	4,4	0,95	1,1	3,2	9,7	328	1,6	0,41	0,80	11,3
S20	62,4	107	27,2	14,5	28,8	3,8	0,81	0,50	3,0	9,7	344	1,8	0,40	0,53	10,5
S21	56,8	114	26,5	16,0	28,3	5,0	0,97	1,2	3,2	10,3	347	1,6	0,40	0,69	11,7
S22	54,1	113	28,6	14,8	26,3	4,5	1,1	1,6	2,9	12,0	355	1,5	0,65	0,77	11,2
S23	56,7	129	27,9	16,1	26,7	4,9	1,2	1,5	3,1	10,7	385	1,7	0,42	0,73	11,7

**Prilog 29.** (nastavak)

	<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>Li</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Sc</b>	<b>Sn</b>	<b>Sr</b>	<b>Tl</b>
S1	17,2	2,5	3,8	4,2	0,26	11,2	50,8	0,24	3,5	7,3	18,8	23,4	0,20	3,3	1,7	80,5	0,82
S2	16,9	1,5	5,7	2,9	0,18	11,2	142	0,24	2,3	9,0	9,8	17,6	0,21	2,6	3,0	82,1	0,18
S3	129	7,4	23,3	13,9	1,2	54,1	564	3,8	10,5	57,1	67,8	87,0	1,3	10,4	4,6	198	0,83
S4	120	6,9	21,5	13,3	1,3	53,5	615	1,0	11,6	54,3	38,9	92,8	0,87	10,9	3,6	191	0,59
S5	108	6,9	31,1	12,2	1,1	47,3	722	1,0	9,1	81,6	52,2	88,2	0,80	10,6	5,0	187	0,58
S6	91,9	4,6	22,7	8,6	0,72	34,5	618	0,75	7,5	52,2	31,4	59,4	0,73	7,5	2,8	153	0,44
S7	81,9	5,9	22,0	9,8	0,85	38,7	469	0,87	8,7	36,0	33,1	69,6	1,1	7,6	3,8	173	0,55
S8	79,9	5,2	19,5	10,3	1,0	37,1	621	1,1	8,3	36,8	38,1	68,4	0,93	7,9	5,1	196	0,51
S9	83,9	5,1	18,8	10,5	1,1	40,6	490	0,91	9,9	36,2	53,6	68,7	1,1	8,2	3,9	167	0,47
S10	192	11,4	47,0	20,5	1,8	74,6	844	1,6	15,3	66,8	69,3	136	2,6	14,7	11,9	164	1,1
S11	81,9	8,7	32,7	16,0	1,3	58,7	746	1,1	11,3	45,3	49,7	104	1,5	11,3	6,0	137	0,80
S12	110	9,4	42,4	16,5	1,3	59,2	761	1,9	12,0	53,8	62,6	111	1,5	12,2	8,5	129	0,85
S13	81,0	6,5	29,3	12,6	1,0	43,7	588	1,5	9,7	41,8	44,8	80,2	1,4	9,3	6,6	126	0,68
S14	77,1	6,5	30,3	12,2	1,1	45,7	412	0,89	11,3	34,7	60,4	81,6	1,4	8,9	6,2	123	0,65
S15	99,3	8,1	37,3	16,3	1,6	58,7	648	2,2	11,5	47,4	108	111	2,6	11,8	21,8	138	0,83
S16	81,8	7,7	29,2	14,6	1,3	48,7	765	1,5	11,3	45,9	49,9	97,9	1,8	11,2	7,0	191	0,72
S17	77,5	7,7	28,2	14,0	1,2	53,8	398	0,79	11,8	37,4	41,5	92,7	1,3	10,4	4,6	141	0,71
S18	90,8	8,5	31,5	15,1	1,4	51,2	496	0,95	11,6	43,0	63,5	99,3	1,9	10,8	6,6	135	0,77
S19	80,5	7,0	32,6	12,5	1,1	43,8	680	1,5	10,6	41,9	50,0	81,0	1,3	9,5	6,6	249	0,70
S20	77,7	8,8	30,0	13,3	1,1	51,0	515	0,80	10,0	42,4	44,5	92,6	1,6	10,0	4,6	171	0,76
S21	85,6	7,4	37,1	13,0	1,1	46,0	671	1,6	10,1	45,5	56,0	84,3	1,4	10,1	7,3	249	0,69
S22	91,4	7,4	92,4	12,0	0,99	43,1	690	2,3	8,8	50,1	141	75,4	10,0	9,5	16,9	234	0,69
S23	90,1	7,3	34,4	12,8	1,2	45,5	697	2,8	9,8	48,2	61,1	82,9	1,5	10,1	10,3	286	0,69

## Prilog 29. (nastavak)

	Th	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S1	3,2	1,4	22,1	29,7	0,55	6,5	8,1	16,3	1,9	7,4	1,6	0,31	1,1	0,20	1,2	0,18	0,57	0,09	0,59	0,20
S2	1,9	0,83	21,4	36,4	0,38	4,7	5,8	11,5	1,4	5,7	1,1	0,23	0,74	0,14	0,86	0,12	0,44	0,07	0,45	0,15
S3	9,6	3,0	89,5	153	2,0	17,2	26,5	53,8	6,5	25,5	5,2	0,99	4,1	0,62	3,5	0,60	1,8	0,27	1,7	0,38
S4	8,9	2,9	98,9	148	2,0	16,4	23,4	48,7	5,8	22,3	4,5	0,97	3,6	0,61	3,4	0,61	1,9	0,28	2,0	0,38
S5	8,6	2,5	95,4	325	1,6	17,4	23,0	47,2	5,7	22,9	4,6	0,90	3,3	0,56	3,3	0,58	1,9	0,26	1,8	0,41
S6	6,7	2,1	64,4	105	1,3	13,9	17,9	36,6	4,4	17,9	3,6	0,72	2,7	0,44	2,6	0,49	1,5	0,21	1,5	0,33
S7	8,2	2,7	66,8	151	1,5	13,1	20,7	43,0	4,9	18,6	3,9	0,78	3,5	0,49	2,7	0,61	1,5	0,21	1,6	0,28
S8	7,6	2,8	66,8	109	1,7	13,2	20,1	41,5	4,9	19,2	3,9	0,75	2,4	0,46	2,6	0,46	1,4	0,22	1,4	0,33
S9	8,1	2,8	71,2	123	1,6	13,2	21,5	44,5	5,3	21,1	4,3	0,78	2,9	0,45	2,7	0,49	1,4	0,23	1,5	0,34
S10	16,2	4,3	112	806	3,0	21,5	40,0	83,5	9,9	37,2	7,7	1,3	5,5	0,73	4,5	0,80	2,4	0,36	2,5	0,50
S11	12,1	3,2	85,7	146	2,3	16,8	30,8	63,6	7,4	29,3	5,9	1,0	3,5	0,60	3,4	0,60	1,7	0,28	2,1	0,43
S12	12,8	3,3	94,5	184	2,2	18,6	30,9	64,0	7,5	29,3	6,0	1,0	4,2	0,66	3,8	0,68	2,2	0,31	2,1	0,44
S13	9,6	2,7	74,2	175	1,7	14,2	23,5	48,2	5,7	22,5	4,7	0,88	2,8	0,51	2,9	0,49	1,5	0,25	1,6	0,39
S14	11,6	3,4	71,6	150	2,3	16,4	28,7	59,2	6,9	26,2	5,5	0,97	4,5	0,65	3,6	0,74	1,9	0,30	2,0	0,36
S15	12,7	3,3	95,2	239	2,2	16,4	30,8	63,4	7,5	27,8	5,8	1,1	4,0	0,62	3,4	0,73	2,0	0,28	1,8	0,38
S16	10,3	3,4	90,7	196	2,1	17,6	24,7	51,5	5,9	24,1	4,9	0,98	3,8	0,62	3,7	0,62	1,9	0,31	2,1	0,48
S17	10,9	3,0	81,1	185	2,2	15,6	26,9	55,6	6,6	26,0	5,4	1,0	3,5	0,58	3,5	0,58	1,7	0,28	1,8	0,41
S18	10,8	3,3	87,3	201	2,3	16,4	25,9	54,7	6,4	24,7	5,2	0,97	3,9	0,59	3,4	0,61	1,9	0,30	2,0	0,43
S19	9,1	3,2	78,6	165	1,9	16,3	24,2	48,8	5,8	22,5	4,4	0,90	3,6	0,56	3,2	0,58	1,8	0,26	1,8	0,39
S20	10,7	3,1	82,4	171	2,0	17,0	26,6	54,9	6,2	24,0	4,9	0,93	4,2	0,62	3,5	0,76	2,0	0,29	2,0	0,38
S21	9,2	3,1	82,0	159	1,9	16,2	24,0	48,2	5,7	22,4	4,8	0,88	3,0	0,55	3,4	0,57	1,7	0,26	1,8	0,43
S22	8,6	3,0	78,2	381	1,9	15,3	22,8	47,2	5,4	21,0	4,4	0,87	3,1	0,53	3,0	0,53	1,6	0,26	1,7	0,39
S23	9,5	3,1	82,8	188	1,8	15,7	24,1	48,7	5,8	23,1	4,5	0,86	3,1	0,56	3,2	0,54	1,7	0,25	1,6	0,40

**Prilog 30.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u sedimentima pritoka

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co
Bo	30,7	162	17,3	7,6	38,0	2,7	0,41	0,55	1,6	6,3	124	0,96	0,21	0,58	10,7
TB	55,9	87,6	27,4	19,0	30,0	4,1	0,43	0,64	3,0	15,2	379	2,1	0,39	0,24	10,7
Ko	64,5	63,1	29,4	13,7	26,9	6,7	0,67	0,73	4,2	10,7	352	2,1	0,35	0,43	12,6
So	67,6	39,2	32,8	22,0	16,6	7,4	0,61	1,1	3,4	20,5	491	2,5	0,52	0,54	12,2
KB	39,0	82,5	19,9	10,3	16,2	3,8	1,5	1,2	2,0	7,1	272	1,4	1,9	0,41	8,0
Lju	68,4	58,0	34,2	19,5	19,7	5,4	1,2	0,72	3,9	10,6	505	2,5	0,75	0,72	16,6
Kk	46,0	113	26,3	9,7	13,4	2,9	1,2	0,78	3,5	8,5	251	1,7	0,50	1,2	14,0
Su	56,3	53,2	36,9	15,0	12,8	5,5	1,2	0,71	3,9	13,0	427	2,0	0,41	0,70	15,9

	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl
Bo	77,3	4,0	24,9	7,0	0,61	25,8	626	0,58	5,1	71,3	22,0	45,9	0,47	6,5	3,4	138	0,42
TB	63,6	7,8	18,9	15,3	1,3	56,0	427	1,4	9,7	28,0	29,9	101	1,5	11,8	5,5	242	0,79
Ko	76,3	6,8	24,3	15,2	1,2	57,3	568	1,1	12,5	36,0	30,7	99,2	1,5	11,4	4,5	141	0,71
So	81,4	9,6	45,6	17,9	1,4	65,3	581	0,83	11,2	48,1	74,6	121	1,9	14,6	8,3	126	1,8
KB	85,6	6,1	36,3	10,1	1,0	35,9	428	1,5	6,6	48,2	50,5	68,9	2,2	8,9	16,3	98,2	0,61
Lju	118	8,3	52,6	17,0	1,4	59,2	950	1,8	12,3	46,1	83,5	117	1,7	12,6	12,8	100	0,99
Kk	81,2	6,0	29,6	12,0	1,0	45,9	1022	1,3	10,0	50,1	34,1	71,7	0,92	11,5	7,0	168	0,70
Su	95,9	8,4	35,7	14,8	1,3	52,2	1770	2,0	11,0	62,1	65,2	103	1,7	13,5	11,8	220	0,82

	Th	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Bo	5,3	1,7	50,9	252	0,94	13,7	15,8	30,2	3,9	16,0	3,5	0,61	2,6	0,40	2,5	0,45	1,3	0,16	1,4	0,30
TB	13,1	3,3	89,3	95,6	1,9	11,1	30,9	60,9	7,4	27,6	5,3	1,0	3,8	0,61	2,5	0,52	1,4	0,30	1,3	0,14
Ko	11,8	3,2	97,8	116	1,9	15,4	33,9	69,7	8,2	31,7	6,1	1,1	4,0	0,58	3,2	0,56	1,6	0,22	1,6	0,37
So	17,1	3,5	95,4	154	2,5	16,7	36,0	72,3	8,7	32,9	6,7	1,2	5,2	0,82	3,5	0,74	2,2	0,42	2,0	0,28
KB	9,2	2,0	59,2	155	2,0	11,9	21,1	42,2	5,2	19,3	3,8	0,75	3,1	0,55	2,2	0,47	1,4	0,32	1,3	0,15
Lju	13,9	3,6	103	242	2,4	18,0	35,3	72,3	8,6	32,6	6,8	1,2	4,8	0,71	3,7	0,73	2,0	0,34	1,9	0,34
Kk	11,0	2,7	88,9	181	1,6	20,9	33,0	61,0	7,7	28,4	5,6	1,1	4,6	0,75	3,6	0,72	2,1	0,43	1,7	0,24
Su	13,1	2,7	104	153	1,9	17,6	33,8	68,1	8,2	31,5	6,3	1,3	4,7	0,82	3,6	0,77	2,2	0,42	1,8	0,24

**Prilog 31.** Koncentracije glavnih elemenata ( $\text{g kg}^{-1}$ ) i onih u tragovima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u sedimentima rijeke Krapine

	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ti</b>	<b>As</b>	<b>Ba</b>	<b>Be</b>	<b>Bi</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>
Kr1	67,1	40,3	42,2	18,7	11,1	5,2	0,94	0,75	4,2	13,5	537	2,3	0,52	0,61	17,5
Kr2	82,0	6,2	45,8	22,3	9,6	7,2	0,62	0,10	5,5	22,7	686	2,7	0,48	0,40	20,2
Kr3	85,4	22,9	46,3	18,1	12,8	8,1	1,1	0,39	5,0	19,2	551	2,7	0,42	0,42	21,4
Kr4	77,6	40,4	55,7	15,8	13,0	6,4	1,7	11,1	4,6	55,5	521	2,3	0,44	0,44	19,5
Kr5	59,5	92,9	38,2	15,7	10,8	6,0	1,0	3,8	3,9	14,7	423	2,0	0,39	0,43	17,3
Kr6	68,6	42,1	46,0	18,1	13,1	6,7	1,4	0,84	4,7	17,5	506	2,4	0,53	0,52	18,9

	<b>Cr</b>	<b>Cs</b>	<b>Cu</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>Li</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Sc</b>	<b>Sn</b>	<b>Sr</b>	<b>Tl</b>
Kr1	103	9,0	36,9	18,1	1,4	52,7	927	1,4	13,0	58,3	35,1	120	1,6	16,8	5,3	162	1,0
Kr2	121	9,9	30,7	22,0	1,9	64,3	460	1,0	16,4	58,7	33,2	137	1,4	19,6	5,8	119	1,1
Kr3	111	8,3	34,5	20,3	1,7	58,1	1123	1,1	15,3	65,0	33,5	125	1,4	15,6	5,0	140	0,89
Kr4	114	8,9	39,8	18,4	1,5	63,4	2116	1,0	13,1	59,7	105	115	1,9	15,2	7,7	161	0,81
Kr5	105	7,7	34,8	15,8	1,3	54,4	1153	1,9	10,2	58,3	56,8	97,3	1,5	15,5	5,2	551	0,70
Kr6	136	8,6	50,4	18,4	1,4	62,9	934	1,3	12,1	63,0	136	112	1,9	18,1	9,3	170	0,80

	<b>Th</b>	<b>U</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>	<b>W</b>	<b>Y</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
Kr1	15,8	2,8	120	132	2,4	18,3	37,8	74,0	8,9	34,2	6,4	1,5	5,6	0,93	4,0	0,84	2,2	0,50	2,1	0,25
Kr2	19,3	3,1	145	146	3,1	21,9	50,2	98,5	11,9	45,5	8,9	1,9	7,0	1,1	5,1	1,0	2,8	0,50	2,2	0,32
Kr3	14,5	2,5	127	144	2,6	22,6	42,8	92,6	10,8	42,3	8,6	1,7	6,0	0,91	4,9	0,86	2,5	0,34	2,4	0,42
Kr4	12,1	2,4	133	266	2,5	19,2	33,2	71,7	8,3	32,9	6,9	1,3	4,6	0,71	4,0	0,74	2,1	0,32	2,1	0,39
Kr5	11,1	2,8	116	134	2,3	17,3	30,0	61,5	7,3	27,3	5,7	1,2	4,3	0,79	3,4	0,70	2,0	0,46	1,7	0,21
Kr6	13,3	2,5	130	254	2,5	18,9	33,8	69,2	8,4	31,8	6,4	1,4	4,8	0,85	3,9	0,80	2,2	0,44	2,0	0,25

**Prilog 32.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u sedimentima rijeke Savinje

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co
Sa1	58,4	79,7	28,6	19,5	30,8	5,6	0,52	0,70	3,6	14,0	378	2,1	0,38	0,27	12,2
Sa2	37,2	139	20,0	11,8	51,6	4,2	0,47	0,55	2,3	5,9	203	1,2	0,33	0,36	8,7
Sa3	50,0	82,9	29,7	15,9	22,6	6,6	0,50	0,70	3,2	8,1	256	1,4	0,32	0,35	11,9
Sa4	59,6	77,1	29,2	13,4	31,9	6,1	0,58	1,2	3,3	9,6	273	1,6	0,34	0,71	12,0
Sa5	55,7	70,4	31,2	15,1	18,3	5,4	0,77	3,1	3,6	7,7	284	1,7	0,45	0,49	13,2
Sa6	50,3	89,5	26,2	14,7	15,9	5,7	0,86	2,0	3,1	8,1	500	1,7	0,46	2,6	13,7
Sa7	58,0	68,7	31,2	16,8	17,0	5,8	0,84	1,9	3,7	9,7	497	2,0	0,46	1,6	14,0

	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl
Sa1	72,3	7,5	22,6	16,7	1,2	59,6	464	0,97	10,5	33,5	26,7	106	1,6	12,8	5,9	188	0,71
Sa2	47,1	4,5	17,4	9,8	0,78	35,8	425	0,93	6,4	26,0	27,8	60,9	1,1	9,0	4,3	196	0,45
Sa3	69,9	6,4	25,5	12,9	1,1	47,5	829	0,95	8,6	45,2	44,3	89,3	0,93	12,5	8,5	189	0,58
Sa4	70,8	7,1	22,5	13,6	1,2	46,9	690	1,3	9,5	49,8	30,4	90,3	6,6	11,2	4,1	185	0,69
Sa5	78,8	8,2	27,4	14,4	1,3	52,6	563	1,3	10,1	48,1	33,7	96,3	1,7	13,9	4,7	193	0,65
Sa6	69,2	7,7	37,2	13,0	1,1	47,4	684	1,2	9,0	38,4	57,9	84,0	2,6	12,2	6,2	200	0,64
Sa7	90,9	9,5	32,9	15,1	1,3	54,5	687	2,6	10,5	53,0	58,8	98,7	2,0	14,1	7,4	193	0,73

	Th	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sa1	11,9	2,8	104	129	1,8	10,1	28,2	56,6	6,7	25,2	4,8	0,97	3,7	0,61	2,2	0,50	1,3	0,36	1,1	0,11
Sa2	6,6	2,4	72,5	74,9	1,1	8,4	15,5	32,2	3,9	14,5	2,9	0,71	2,5	0,45	1,7	0,40	1,1	0,29	0,96	0,10
Sa3	9,8	2,7	100	93,5	1,5	13,9	20,8	41,6	4,8	18,8	3,8	0,90	3,3	0,63	2,9	0,63	1,9	0,40	1,9	0,23
Sa4	9,1	2,9	100	120	1,7	17,0	23,0	47,8	5,6	23,3	4,8	0,98	3,3	0,57	3,4	0,59	1,9	0,25	1,9	0,22
Sa5	11,0	2,9	104	139	1,9	16,2	26,7	53,1	6,2	23,5	5,1	1,1	4,1	0,73	3,3	0,69	2,0	0,45	1,9	0,26
Sa6	11,5	2,5	79,9	309	2,2	15,2	27,9	57,5	6,8	25,6	5,2	1,0	3,9	0,72	3,0	0,64	1,9	0,40	1,7	0,20
Sa7	12,8	2,9	94,1	245	2,1	17,5	31,5	65,7	7,8	29,3	5,7	1,2	5,0	0,79	3,5	0,77	2,3	0,46	1,9	0,23

**Prilog 33.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u uzorkovalima

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co
TMP1	59,0	113	27,0	13,7	25,3	4,3	1,3	1,6	2,9	12,0	317	1,7	0,53	0,67	11,6
TMP2	66,2	84,7	29,8	16,5	24,6	5,3	1,0	1,3	3,4	11,4	351	2,0	0,40	0,68	12,8
TMP3	57,1	92,9	28,4	13,3	17,6	4,6	1,6	1,9	3,1	11,6	330	1,6	0,39	0,56	11,8
TMP4	59,3	104	27,0	14,9	26,0	5,8	0,87	1,4	3,2	10,6	325	1,6	0,40	0,48	11,7
TMP5	39,8	149	18,1	9,1	14,7	2,7	1,8	1,7	1,9	8,7	236	1,1	0,31	0,33	7,6
TMP6	55,0	85,3	28,0	12,6	19,4	4,3	1,0	1,0	3,3	10,7	317	2,5	0,43	0,62	12,1
TMPB1	47,7	108	29,1	16,3	27,5	7,0	0,92	2,6	3,9	8,5	290	1,2	0,37	0,32	10,9
TMPB2	54,8	99,1	24,8	13,5	23,6	4,7	1,2	1,4	2,9	8,7	308	1,5	0,40	0,49	10,6
TMPB3	60,4	106	27,6	13,7	24,6	5,1	1,0	1,2	3,1	11,5	332	1,7	0,38	0,52	12,3
TMB1	60,2	110	28,2	18,1	21,9	5,3	1,0	1,2	3,4	12,0	347	1,8	0,67	0,51	12,4
TMB2	59,2	66,6	25,9	16,5	25,2	8,1	0,67	1,5	3,6	10,7	360	1,9	0,31	0,42	11,4
TMB3	48,4	33,1	25,4	11,5	10,9	4,7	0,78	1,0	2,8	10,3	287	5,8	0,30	0,37	11,2
TMB4	34,0	147	17,3	8,3	13,1	3,6	1,9	2,4	1,8	8,1	225	4,9	0,58	0,44	9,2
TMRA1	35,1	129	20,0	9,1	28,3	3,4	1,2	2,1	2,1	8,3	162	4,1	0,31	0,61	19,0
TMRA2	29,8	138	16,4	8,2	32,6	3,0	0,48	1,2	1,9	6,5	118	0,70	0,20	0,47	10,2
TMRA3	23,6	175	12,5	6,4	21,7	2,5	0,52	2,1	1,4	5,3	109	0,52	0,17	0,35	8,7
TMLJ1	55,5	73,9	26,5	12,2	22,3	4,3	1,2	1,1	3,2	9,3	273	1,8	0,61	0,77	11,8
TMLJ2	69,8	74,8	32,4	16,1	25,2	5,3	1,4	1,2	4,1	11,8	375	2,2	0,61	0,84	16,1
TMLJ3	52,8	63,8	25,3	13,6	18,7	4,8	2,0	1,7	3,0	8,1	345	7,1	0,94	0,63	14,4
TMLJ4	51,7	67,9	25,5	13,3	16,0	3,4	1,4	1,4	3,1	9,5	328	2,1	0,69	0,67	11,8
TMS1	70,7	60,9	34,1	18,6	18,5	6,5	1,4	2,1	4,0	13,6	395	1,9	0,40	0,83	15,0
TMS2	71,3	80,0	34,2	20,0	26,5	8,0	0,92	2,3	4,0	11,9	389	2,0	0,37	0,61	14,7
TMS3	58,1	75,7	26,0	15,7	15,5	5,2	1,1	1,7	3,1	9,7	335	3,8	0,45	2,1	13,8
TMS4	59,2	67,1	29,8	15,3	14,5	5,6	1,0	1,6	3,4	11,7	375	4,1	0,42	0,76	12,3
TMKR1	74,3	48,7	50,8	16,6	13,7	6,6	2,9	1,4	4,4	39,3	610	2,2	0,65	0,92	22,9
TMKR2	55,4	111	34,3	12,8	13,0	6,9	2,3	3,8	3,3	33,2	458	1,5	0,44	0,71	15,8
TMKR3	69,5	27,3	41,4	17,4	11,2	6,1	1,3	0,75	4,4	17,0	489	2,2	0,48	0,44	17,1

**Prilog 33. (nastavak)**

	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl
TMP1	82,1	7,4	35,5	12,8	0,93	47,9	1138	1,5	9,4	46,4	43,2	85,2	1,5	10,1	4,4	299	0,63
TMP2	87,2	8,5	35,6	14,8	1,3	54,9	882	1,2	10,9	48,3	41,9	101	1,6	10,9	4,6	210	0,72
TMP3	87,9	7,0	35,6	13,0	1,0	46,9	935	1,5	10,1	44,5	58,4	86,4	1,5	10,3	4,9	332	0,66
TMP4	79,0	7,1	31,7	13,4	1,2	49,9	852	1,1	10,1	42,1	36,1	88,7	1,3	9,8	3,9	196	0,59
TMP5	54,0	5,2	22,3	9,2	0,56	33,0	1009	0,88	6,3	30,0	32,9	59,6	0,92	7,0	3,4	223	0,4
TMP6	79,6	6,6	32,4	12,3	1,2	45,6	1033	1,2	10,4	41,7	51,6	85,1	1,4	9,8	4,4	192	0,61
TMPB1	79,7	4,9	28,2	10,1	1,2	44,3	510	0,9	10,5	40,2	30,1	77,1	1,1	8,0	3,9	201	0,42
TMPB2	78,2	6,8	30,9	12,3	1,0	45,9	811	1,0	9,3	39,0	42,0	81,8	1,2	10,2	4,3	211	0,57
TMPB3	80,0	7,2	31,2	13,3	1,1	49,4	948	1,1	10,0	42,3	49,9	87,5	1,4	10,1	4,3	232	0,64
TMB1	80,8	7,8	29,9	14,0	1,0	48,4	946	1,1	11,2	42,3	42,0	93,7	1,3	10,6	4,7	201	0,69
TMB2	71,6	6,4	24,1	13,3	0,98	49,1	736	1,1	11,6	36,4	33,5	86,5	1,3	10,1	4,0	181	0,62
TMB3	74,1	5,8	28,2	11,7	0,79	38,2	816	1,1	9,1	41,7	32,3	76,9	1,1	9,1	4,2	120	0,54
TMB4	56,9	4,8	29,6	7,8	0,58	30,1	1422	1,7	5,9	31,9	33,1	54,0	1,0	6,0	3,9	196	0,40
TMRA1	176	4,7	34,8	8,0	0,80	32,0	875	2,0	7,0	62,6	50,6	53,6	0,82	6,7	4,3	164	0,42
TMRA2	101	3,6	25,6	6,7	0,59	27,0	590	0,74	6,2	55,5	25,8	44,9	0,63	6,2	2,8	136	0,34
TMRA3	75,9	3,0	16,1	5,2	0,48	22,0	446	0,74	4,6	32,8	21,6	37,3	0,48	4,6	2,9	182	0,26
TMLJ1	123	6,0	37,9	12,5	1,0	47,7	602	2,3	11,1	45,2	33,4	81,0	1,3	9,4	5,2	96,1	0,78
TMLJ2	120	7,7	44,7	16,2	1,3	60,0	895	1,9	13,6	50,2	40,7	108	2,5	11,9	7,0	111	0,9
TMLJ3	88,0	6,7	70,6	12,3	0,87	43,8	1065	2,3	9,8	37,4	50,4	84,0	2,0	8,9	9,2	105	0,64
TMLJ4	87,1	6,0	50,8	12,0	0,89	44,4	634	1,2	10,1	37,1	77,1	80,0	1,7	8,8	8,0	82,6	0,73
TMS1	105	9,0	34,1	16,1	1,4	58,4	961	2,3	12,8	61,6	33,9	112	1,5	12,7	4,5	228	0,76
TMS2	90,5	8,5	29,4	16,3	1,5	61,2	974	1,0	12,4	51,9	28,7	111	1,5	12,9	4,2	240	0,67
TMS3	81,0	8,5	33,4	13,3	1,1	47,5	1340	2,5	10,2	43,9	41,3	91,5	2,5	10,3	4,3	200	0,63
TMS4	92,9	7,8	30,3	13,6	1,4	48,4	847	2,8	11,4	48,5	35,1	94,0	2,1	10,4	4,2	210	0,71
TMKR1	131	8,4	59,9	17,8	1,4	59,2	8148	1,9	13,4	61,8	207	110	2,3	13,8	12,8	196	0,76
TMKR2	96,3	6,0	43,0	13,0	0,99	43,6	5019	1,5	9,8	47,0	148	80,9	3,6	10,6	7,0	299	0,57
TMKR3	129	7,9	41,3	16,6	1,4	56,2	1472	0,83	13,4	51,7	156	104	1,9	13,3	9,0	134	0,80



## Prilog 33. (nastavak)

	Th	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
TMP1	7,8	2,6	86,4	165	2,3	15,6	22,5	45,1	5,5	19,8	4,1	0,75	3,0	0,47	2,7	0,51	1,5	0,23	1,4	0,23
TMP2	9,2	2,7	94,1	170	2,0	18,0	26,8	54,2	6,5	24,2	5,1	0,87	3,5	0,55	3,1	0,64	1,8	0,27	1,7	0,26
TMP3	7,6	2,6	89,2	165	2,1	15,6	22,7	44,8	5,5	20,3	4,2	0,77	3,0	0,49	2,7	0,54	1,6	0,23	1,6	0,22
TMP4	8,6	2,5	85,1	142	1,7	15,7	23,7	48,7	5,7	21,9	4,4	0,79	3,2	0,50	2,7	0,56	1,7	0,24	1,6	0,23
TMP5	5,5	1,6	59,9	125	1,1	9,8	15,8	31,5	3,7	13,6	2,8	0,44	1,8	0,31	1,7	0,34	1,0	0,13	1,0	0,14
TMP6	8,7	2,3	85,2	147	1,9	16,7	25,0	50,1	5,9	22,0	4,7	0,99	4,2	0,56	3,3	0,69	1,7	0,24	1,7	0,31
TMPB1	7,7	1,6	79,8	115	1,4	15,2	22,9	46,6	5,3	20,5	4,1	0,79	3,0	0,48	2,5	0,53	1,6	0,23	1,4	0,21
TMPB2	8,4	2,5	78,1	149	2,3	15,2	22,2	45,1	5,4	20,5	4,3	0,73	2,8	0,49	2,8	0,55	1,7	0,23	1,6	0,24
TMPB3	8,8	2,5	88,2	138	1,8	15,9	24,5	49,5	5,9	22,1	4,8	0,82	3,1	0,52	2,9	0,54	1,7	0,25	1,7	0,24
TMB1	9,4	2,6	89,2	154	2,2	16,9	26,5	53,2	6,3	24,2	5,1	0,91	3,7	0,56	3,0	0,62	1,8	0,25	1,7	0,25
TMB2	9,5	2,8	83,7	115	2,0	15,8	26,6	54,2	6,7	24,4	5,0	0,89	3,6	0,52	2,9	0,60	1,8	0,26	1,6	0,26
TMB3	6,9	1,7	77,5	131	1,6	13,1	20,4	41,4	4,9	18,4	3,9	0,69	2,7	0,44	2,4	0,49	1,5	0,21	1,3	0,20
TMB4	5,1	1,6	52,6	191	1,4	9,7	14,8	29,1	3,4	12,9	2,8	0,42	1,9	0,29	1,7	0,33	1,0	0,14	0,94	0,13
TMRA1	5,3	1,7	60,4	567	2,0	12,1	15,5	31,1	3,8	14,3	3,2	0,50	2,0	0,40	2,1	0,42	1,3	0,20	1,2	0,17
TMRA2	4,5	1,5	51,9	123	1,1	12,3	14,2	27,4	3,5	13,8	2,9	0,47	2,2	0,34	1,9	0,43	1,3	0,16	1,2	0,18
TMRA3	3,1	1,1	41,2	247	0,72	7,4	9,6	18,9	2,3	8,6	2,0	0,28	1,1	0,22	1,2	0,24	0,7	0,11	0,70	0,10
TMLJ1	9,3	2,8	90,0	177	3,7	18,0	26,4	52,6	6,6	24,5	5,1	0,90	3,8	0,57	3,2	0,64	2,3	0,30	2,0	0,30
TMLJ2	11,7	3,3	110	201	5,5	20,9	32,9	65,7	8,1	29,5	7,1	1,1	4,2	0,66	3,9	0,77	1,8	0,25	1,7	0,26
TMLJ3	8,6	2,4	74,0	334	9,9	13,8	23,2	46,9	5,7	21,2	5,5	0,78	3,2	0,49	2,6	0,50	1,4	0,22	1,4	0,21
TMLJ4	9,2	2,9	78,3	208	2,8	15,8	24,8	50,6	5,8	22,0	4,9	0,94	3,7	0,56	3,2	0,67	1,8	0,25	1,8	0,33
TMS1	9,6	2,8	109	204	3,2	19,1	27,0	55,4	6,8	24,6	5,3	0,95	3,6	0,60	3,3	0,71	2,1	0,30	1,9	0,28
TMS2	10,2	3,0	111	155	2,5	19,3	26,9	55,3	6,6	24,9	5,4	1,0	4,3	0,64	3,6	0,72	2,2	0,33	2,2	0,31
TMS3	9,3	2,3	79,9	281	3,3	16,8	24,7	50,8	6,2	22,9	4,7	0,79	3,7	0,56	3,3	0,64	1,9	0,27	1,8	0,27
TMS4	10,3	3,0	85,5	175	2,2	18,4	26,8	54,8	6,3	24,2	5,1	1,0	4,2	0,65	3,8	0,80	2,1	0,31	2,1	0,40
TMKR1	10,3	2,2	122	299	6,3	19,5	29,3	60,5	7,4	27,4	5,8	1,1	4,2	0,67	3,8	0,72	2,0	0,30	1,9	0,29
TMKR2	7,5	2,1	97,0	242	4,5	14,1	21,2	43,8	5,3	19,9	4,0	0,77	3,2	0,46	2,7	0,55	1,5	0,23	1,5	0,21
TMKR3	11,9	2,6	113	214	2,8	19,4	31,4	66,1	7,7	30,2	6,3	1,3	5,3	0,72	4,2	0,86	2,3	0,33	2,2	0,38

**Prilog 34.** Koncentracije glavnih elemenata (g kg<sup>-1</sup>) i onih u tragovima (mg kg<sup>-1</sup>) u jednokratnom uzorku SPM-a na lokaciji Prisavlje

Datum	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr
280916	63,6	118	28,5	16,9	18,7	3,8	2,3	15,4	343	1,5	0,58	0,78	12,1	78,2
051016	65,8	110	27,2	15,7	19,5	3,6	2,4	12,4	328	2,5	0,45	0,60	11,4	76,2
121016	64,9	92,8	27,3	15,4	19,7	3,5	2,3	12,8	323	1,8	0,57	0,64	11,4	73,5
191016	64,0	121	27,1	14,5	20,7	3,6	2,3	12,2	324	1,7	0,49	0,70	10,9	76,3
271016	89,8	79,5	38,8	19,5	17,6	3,9	3,5	14,5	411	3,4	0,55	1,3	14,8	107
281016	80,1	89,2	33,7	18,0	17,8	4,4	2,9	11,8	339	2,3	0,53	0,79	13,9	92,1
041116	72,2	104	32,6	17,0	16,3	3,6	2,6	15,6	344	1,7	0,73	0,92	11,7	98,8
111116	61,6	162	26,8	14,2	25,3	3,3	2,3	10,1	280	1,5	0,38	0,74	10,3	71,6
181116	84,6	99,5	37,4	17,9	19,4	3,7	3,2	13,6	344	2,1	0,51	0,91	13,7	101
201116	66,4	69,2	29,0	17,3	21,7	5,2	3,0	11,8	368	5,6	0,41	0,49	12,7	80,0
240117	42,6	121	30,0	12,9	12,2	3,3	1,6	20,6	253	0,79	0,79	0,89	8,7	70,7
310117	22,4	52,4	17,7	7,4	7,1	3,3	0,89	16,5	149	0,43	0,42	0,33	4,0	39,2
070217	72,4	42,6	39,0	17,0	14,5	5,4	4,2	14,8	442	2,3	0,45	0,49	15,1	112
160217	56,2	65,0	27,8	11,8	12,7	2,7	2,1	13,8	255	2,4	0,50	0,63	9,1	72,6
040417	38,1	65,4	22,9	17,0	10,9	3,2	1,4	18,7	231	1,1	0,57	0,51	8,4	55,7
110417	33,5	49,5	17,2	13,0	8,7	1,8	1,2	10,4	196	1,2	0,39	0,43	7,2	45,1
180417	41,8	58,6	19,5	14,6	11,0	2,3	1,5	9,5	218	1,6	0,60	0,51	8,7	56,0
260417	13,2	25,8	7,1	11,8	4,4	1,1	0,47	9,3	77,7	0,15	0,19	0,19	2,3	22,9
280417	57,0	94,6	27,0	13,9	23,6	5,2	3,1	10,6	331	1,9	0,43	0,56	11,8	79,4
040717	80,4	154	35,9	20,7	23,7	4,1	3,1	17,2	399	3,3	0,65	0,94	15,5	99,0
140717	21,0	86,7	10,0	14,0	9,4	2,0	1,0	8,6	147	0,61	0,23	0,38	4,8	30,1
190717	20,0	80,4	9,4	11,9	8,8	1,7	0,89	9,7	150	0,85	0,15	0,41	5,1	28,0
260717	39,1	94,1	18,7	14,5	15,9	2,2	1,7	14,0	303	0,94	0,39	0,37	8,3	57,1
020817	19,4	84,2	10,1	12,1	9,8	2,3	0,86	10,5	312	0,34	1,9	0,39	4,7	28,5
130917	46,6	149	22,9	10,9	19,7	3,5	2,5	9,1	296	1,8	0,37	0,58	9,4	63,8
150917	48,0	124	21,9	11,7	24,1	4,2	2,5	8,6	274	1,3	0,37	0,53	9,3	63,4
200917	67,6	97,3	32,7	20,1	22,5	5,4	3,7	16,4	473	1,8	0,40	0,55	15,0	96,1
231017	67,6	49,5	36,7	16,5	16,0	5,3	3,7	15,4	415	3,9	0,51	0,51	15,2	101
311017	52,3	65,2	33,2	12,7	12,3	2,9	2,1	18,1	275	3,1	0,66	0,84	11,0	82,9
071117	75,5	109	37,7	19,0	24,3	4,6	3,6	14,1	414	2,3	0,54	0,72	16,3	111
131117	91,9	126	45,5	20,8	26,8	5,7	4,4	19,6	482	3,0	0,51	0,78	19,1	134

## Prilog 34. (nastavak)

Datum	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl	Th
280916	7,9	43,4	12,2	0,74	50,5	3198	1,9	8,1	44,3	68,5	83,8	1,4	9,4	5,2	338	0,74	9,6
051016	7,9	37,4	12,7	0,88	51,9	1825	1,6	8,4	40,8	48,5	83,5	1,4	9,4	4,0	289	0,71	9,4
121016	7,9	39,6	12,1	0,86	52,4	1722	2,1	7,8	42,3	56,2	83,4	1,4	9,5	4,2	250	0,69	9,5
191016	7,6	40,2	12,5	0,88	51,0	1510	1,5	8,1	41,2	45,9	83,1	1,7	9,3	4,0	337	0,67	8,8
271016	11,0	43,4	18,6	1,5	76,9	1082	1,7	12,2	56,4	65,5	60,1	2,0	13,1	5,5	227	1,0	13,2
281016	9,9	37,7	16,0	1,1	65,0	1213	1,4	10,4	48,8	66,1	78,6	1,8	11,8	5,3	195	0,92	12,2
041116	8,9	54,3	14,1	1,0	56,5	1250	3,2	9,3	55,8	63,6	93,3	2,0	10,6	5,5	283	0,86	10,9
111116	6,8	28,1	12,2	0,92	47,9	800	1,3	8,1	42,7	39,9	79,1	1,1	9,0	3,5	225	0,67	9,1
181116	9,5	40,4	16,8	1,1	67,7	1072	1,7	11,2	54,9	81,2	98,9	1,5	12,2	9,7	213	0,91	11,8
201116	9,3	29,5	15,9	1,1	56,5	776	0,87	10,4	45,0	40,7	106	1,5	11,7	4,5	176	0,75	10,9
240117	5,8	54,9	8,5	0,52	32,0	2150	2,7	5,3	55,9	44,6	58,7	2,0	6,8	8,5	588	0,58	5,9
310117	2,9	27,6	4,5	0,25	16,7	501	1,7	2,9	35,7	36,7	30,5	1,0	3,4	6,4	181	0,33	3,1
070217	9,1	36,4	17,2	1,5	58,4	952	1,2	13,7	53,5	60,7	114	1,7	13,5	5,6	154	0,87	12,5
160217	6,5	35,1	11,2	0,59	44,7	811	1,3	7,3	38,8	50,8	70,5	1,3	8,3	4,4	178	0,63	8,2
040417	4,6	54,2	7,5	0,51	27,7	3745	2,1	4,8	31,0	48,0	61,5	1,1	5,8	5,1	155	0,38	5,4
110417	4,0	31,5	6,3	0,68	24,6	2156	1,4	4,1	24,6	39,4	52,3	0,82	5,0	3,3	130	0,33	4,6
180417	4,9	41,4	7,8	0,66	31,2	1781	1,5	5,1	27,4	43,7	62,5	1,1	6,1	3,8	149	0,43	5,7
260417	1,6	17,5	2,7	0,25	10,1	850	0,79	1,6	9,0	16,1	30,4	0,32	2,1	1,7	68	0,15	1,9
280417	7,6	28,5	13,1	1,1	48,2	1173	1,4	10,3	42,2	40,0	87,7	1,3	10,0	4,4	258	0,65	9,1
040717	11,1	45,3	17,2	1,3	66,7	1940	2,0	9,8	54,7	60,4	114	1,8	12,9	5,8	244	0,85	12,3
140717	2,7	29,5	4,6	0,53	16,9	1817	2,7	2,9	23,1	33,8	37,8	0,84	3,5	3,3	163	0,23	3,0
190717	2,5	24,7	4,4	0,59	16,5	1724	1,4	2,7	23,4	22,6	35,3	2,7	3,5	2,9	267	0,22	3,0
260717	5,0	44,5	8,5	0,69	32,9	1386	1,3	5,2	36,4	48,1	57,1	1,0	7,0	3,1	951	0,39	5,1
020817	2,5	24,5	3,9	0,24	15,3	2595	1,7	2,7	21,8	37,8	32,4	0,88	3,9	4,0	130	0,54	3,5
130917	6,5	27,6	10,5	0,85	40,7	1021	1,0	7,7	32,3	38,7	75,9	1,2	8,2	3,7	256	0,52	7,6
150917	6,1	25,1	10,9	0,89	39,3	842	1,0	8,1	33,5	36,6	71,8	1,1	8,3	3,5	242	0,55	7,4
200917	8,5	35,5	15,5	1,2	57,9	949	1,1	11,3	51,8	140	101	1,9	12,7	4,5	210	0,76	10,4
231017	8,4	38,9	15,8	1,2	54,4	1470	1,2	11,8	52,5	91,3	110	1,7	12,3	7,8	163	0,74	10,1
311017	6,6	60,7	11,3	0,54	43,2	1988	1,9	6,7	52,8	66,9	70,5	3,7	8,9	8,8	157	0,60	8,0
071117	8,9	45,0	16,4	1,4	60,6	1728	1,4	10,9	57,2	84,4	101	1,7	12,8	7,0	214	0,82	11,1
131117	10,3	48,8	20,1	1,6	74,1	1495	1,5	13,3	66,5	72,0	102	1,9	16,1	5,8	267	0,96	13,1

**Prilog 34. (nastavak)**

Datum	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
280916	3,2	83,3	391	1,8	17,4	26,7	51,5	6,2	23,5	4,9	0,55	3,6	0,61	3,4	0,70	1,6	0,28	1,8	0,29
051016	2,8	84,1	168	1,9	15,6	25,1	48,8	5,9	23,5	4,9	0,53	3,5	0,51	3,0	0,62	1,7	0,27	1,6	0,25
121016	2,8	79,7	247	1,7	16,1	24,4	47,3	5,7	22,7	4,7	0,49	3,5	0,54	3,0	0,63	1,6	0,25	1,5	0,25
191016	3,2	78,6	212	1,9	15,4	24,0	46,9	5,5	21,5	4,4	0,45	3,5	0,50	2,9	0,57	1,5	0,24	1,6	0,23
271016	3,4	120	212	2,5	19,5	30,7	62,7	7,8	31,4	6,6	0,70	5,0	0,72	4,2	0,84	2,4	0,34	2,3	0,33
281016	3,1	103	199	2,0	19,6	29,7	59,0	7,4	29,1	5,8	0,65	4,8	0,66	4,0	0,81	2,2	0,33	2,1	0,32
041116	3,3	95,0	293	2,9	18,4	28,9	55,4	7,0	26,0	5,3	0,55	4,2	0,60	3,5	0,75	1,8	0,29	2,1	0,27
111116	2,5	85,6	218	1,6	16,6	24,8	46,9	5,9	23,5	4,9	0,52	4,0	0,55	3,2	0,64	1,7	0,26	1,7	0,25
181116	3,0	115	234	2,1	22,2	31,5	59,8	7,5	30,2	6,0	0,68	5,0	0,69	4,1	0,79	2,3	0,36	2,2	0,35
201116	2,7	92,9	131	2,0	17,4	28,0	55,7	6,8	25,3	5,2	0,87	3,5	0,57	3,1	0,67	1,9	0,28	1,8	0,27
240117	2,8	65,5	352	1,5	13,5	18,1	31,8	4,0	13,7	3,0	0,35	2,4	0,42	2,3	0,50	1,1	0,22	1,4	0,17
310117	1,4	34,7	246	0,92	6,8	9,5	16,4	2,2	3,1	1,3	0,18	0,25	0,23	1,3	0,22	0,25	0,09	0,78	0,08
070217	3,0	115	146	2,4	21,0	32,9	67,1	7,7	29,3	6,3	1,3	4,6	0,75	4,3	0,89	2,4	0,33	2,3	0,42
160217	2,2	79,2	245	1,5	15,0	22,3	41,0	5,1	18,4	4,1	0,44	3,2	0,49	2,8	0,58	1,4	0,24	1,6	0,22
040417	1,5	51,9	427	1,5	11,0	16,1	29,8	3,7	11,7	2,6	0,35	2,2	0,32	2,2	0,38	0,70	0,15	1,1	0,18
110417	1,3	45,7	224	0,94	8,6	13,4	25,8	3,1	11,4	2,4	0,27	1,8	0,29	1,7	0,32	0,80	0,14	0,83	0,12
180417	1,6	52,2	204	1,8	10,3	15,8	31,6	3,7	14,2	3,1	0,32	2,7	0,34	2,0	0,39	1,0	0,17	1,1	0,15
260417	0,68	18,5	115	0,38	3,7	5,5	10,6	1,3	4,0	0,91	0,12	0,74	0,12	0,68	0,13	0,17	0,07	0,41	0,06
280417	2,7	84,9	155	1,8	16,4	24,9	49,2	6,2	22,5	4,8	0,80	3,2	0,50	2,9	0,60	1,7	0,26	1,6	0,26
040717	3,0	111	290	2,1	21,1	34,0	67,5	8,2	32,2	6,2	1,1	4,0	0,79	4,0	0,70	2,3	0,41	2,3	0,47
140717	1,0	29,3	168	0,91	5,8	8,8	17,3	2,1	8,7	1,6	0,34	0,53	0,38	1,2	0,19	0,69	0,23	0,84	0,27
190717	0,92	28,1	191	0,66	5,4	7,9	15,9	1,9	8,1	1,4	0,30	0,66	0,33	1,1	0,22	0,66	0,22	0,77	0,30
260717	1,4	61,9	173	1,3	8,8	13,8	27,6	3,2	12,7	2,4	0,49	1,9	0,39	1,7	0,35	1,0	0,25	1,1	0,27
020817	1,1	27,9	322	1,3	5,4	8,4	16,5	2,0	8,2	1,3	0,29	0,24	0,44	1,2	0,20	0,78	0,29	1,0	0,34
130917	2,3	67,6	136	1,4	13,8	20,6	41,2	4,6	17,7	3,6	0,75	3,5	0,44	2,5	0,58	1,5	0,21	1,4	0,29
150917	2,3	69,5	121	1,5	13,5	20,5	41,0	4,9	18,6	3,9	0,64	2,9	0,44	2,4	0,51	1,4	0,21	1,4	0,19
200917	2,7	108	145	2,2	19,0	28,1	56,4	6,9	26,7	5,5	0,92	3,8	0,62	3,4	0,71	2,1	0,30	2,0	0,29
231017	2,3	106	184	2,1	17,9	27,3	56,5	6,8	25,2	5,3	1,0	4,0	0,63	3,4	0,69	1,9	0,29	1,9	0,27
311017	1,9	81,8	270	1,6	16,8	22,8	42,3	5,2	21,3	4,3	0,78	1,9	0,84	3,1	0,60	1,8	0,48	2,0	0,54
071117	2,7	115	178	2,2	18,9	30,4	61,4	7,4	28,9	5,6	1,1	4,7	0,68	3,6	0,68	2,0	0,32	1,9	0,32
131117	3,1	140	194	2,4	22,9	36,1	73,5	9,0	34,9	6,9	1,3	5,2	0,82	4,4	0,85	2,4	0,38	2,3	0,36

**Prilog 35.** Koncentracije glavnih elemenata ( $\text{g kg}^{-1}$ ) i onih u tragovima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u jednokratnom uzorku SPM-a na lokacijama Podgrad (Lj), Veliko Širje (Sa) i Zaprešić (Kr)

Datum	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr
Lj 200117	85,7	76,3	44,8	17,5	14,8	3,9	3,0	18,6	327	2,1	1,3	0,84	14,5	132
Lj 030417	48,5	64,9	26,5	11,9	11,2	3,7	1,8	14,6	237	0,60	0,75	0,60	9,9	105
Lj 060517	124	84,1	54,6	24,2	20,3	5,4	4,4	21,3	498	2,8	1,0	1,2	22,2	160
Lj 020817	58,2	102	31,5	16,0	16,9	3,9	2,7	11,2	352	3,4	1,5	0,73	14,1	118
Lj 241117	95,3	117	51,0	21,6	23,9	4,4	4,3	19,1	433	2,7	1,0	1,2	19,9	184
Sa 200117	61,0	75,4	33,3	14,3	19,2	7,4	2,7	16,8	439	0,90	0,62	2,0	13,5	82,2
Sa 030417	59,1	90,8	36,0	18,0	16,6	8,7	2,3	31,4	336	1,8	0,74	1,2	13,0	87,3
Sa 060517	84,5	87,7	37,9	20,6	23,1	6,5	3,5	14,9	375	2,0	0,60	1,1	17,6	99,1
Sa 060717	105	81,6	42,8	24,5	19,0	7,6	3,9	18,7	476	2,5	0,81	2,9	18,7	109
Kr 020817	32,3	135	32,4	19,6	9,8	3,2	1,5	42,1	356	2,0	0,29	0,29	8,9	56,7
Kr 190917	86,8	21,5	46,3	20,3	13,3	6,1	5,2	20,8	488	3,4	0,51	0,52	21,3	134
Kr 071117	96,6	33,6	55,6	23,0	15,9	5,3	4,6	21,4	578	3,2	0,68	0,62	21,2	149
Kr 270318	128	48,7	84,0	28,7	19,3	6,2	5,8	40,3	808	3,6	0,98	1,1	27,2	214
Kr 291118	58,9	27,3	46,9	14,7	9,4	4,6	3,8	21,5	461	2,3	0,51	0,49	21,5	119
P1 230517	46,4	88,9	26,7	17,9	17,4	4,2	2,2	13,1	313	2,9	0,88	1,1	12,3	97,7
P1 291117	79,0	93,8	34,7	17,5	17,6	2,6	2,8	13,3	324	2,1	0,41	0,72	12,6	98,6
P1 270318	55,1	98,4	31,6	13,3	22,2	3,8	3,0	12,4	345	1,8	0,55	0,95	11,9	87,5
P2 230517	42,4	75,9	25,5	13,2	16,9	4,0	2,3	11,5	307	1,0	0,66	0,81	10,5	78,1
P2 291117	77,3	97,4	36,9	17,6	20,5	3,3	3,0	13,1	351	2,1	0,41	0,62	12,8	100
P2 181217	38,2	107	20,3	9,5	25,9	4,3	2,3	8,2	252	1,2	0,33	0,39	7,8	54,7
P2 270318	63,2	59,0	40,5	13,8	14,8	4,4	3,5	15,6	394	2,0	0,59	0,70	16,7	107
P3 291117	129	161	60,3	28,7	30,1	4,6	4,6	22,5	543	3,7	0,79	1,0	21,1	171
P3 181217	48,3	113	25,6	11,4	27,8	5,1	2,8	9,5	318	1,4	0,31	0,45	10,2	69,2
P3 270318	52,2	100	29,3	12,1	26,3	5,3	3,2	10,4	331	2,0	0,42	0,60	11,8	82,0
P4 230517	47,9	73,8	27,5	14,1	19,4	4,4	2,7	8,8	347	1,4	0,71	0,82	10,7	87,4
P4 291117	81,1	114	36,5	19,3	23,4	4,1	3,2	12,2	380	2,7	0,52	0,67	14,4	105
P4 181217	49,9	118	26,2	11,6	21,8	3,1	2,2	9,6	291	1,6	0,41	0,45	9,8	63,3
P4 270318	55,8	94,4	34,5	13,3	20,6	4,5	3,1	13,1	363	2,0	0,68	0,84	13,7	94,8
P5 230517	54,7	62,1	34,8	14,2	17,3	4,1	2,9	12,5	397	2,0	0,62	0,92	12,6	93,1
P5 291117	114	110	57,0	28,0	25,8	8,0	6,0	18,9	616	3,4	0,75	0,82	24,9	174
P5 181217	80,2	38,3	45,8	16,3	16,7	5,0	4,1	15,2	514	2,6	0,98	1,0	16,9	124
P5 270318	60,7	60,0	38,1	12,5	16,7	3,9	3,3	13,8	378	1,8	0,65	0,89	13,3	99,0

**Prilog 35. (nastavak)**

Datum	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl	Th
Lj 200117	9,5	79,9	17,0	0,90	72,3	1241	2,5	10,4	65,9	52,7	107	1,9	12,0	11,0	109	1,2	12,0
Lj 030417	5,6	52,4	9,4	0,15	38,3	1298	2,0	6,3	41,3	41,1	64,6	1,2	7,2	7,1	89,6	0,60	7,2
Lj 060517	12,8	63,9	23,1	1,4	95,5	2196	2,8	15,9	82,6	71,3	153	2,1	16,8	9,4	138	1,5	17,1
Lj 020817	6,8	89,1	12,8	0,63	46,9	2470	1,9	8,4	52,5	69,5	81,7	1,7	9,3	10,7	139	0,68	9,2
Lj 241117	11,2	95,0	20,8	1,2	82,5	1602	2,5	14,1	91,1	73,1	130	2,1	15,6	10,8	144	1,4	14,1
Sa 200117	7,0	46,9	11,7	0,71	44,4	3497	2,9	8,4	40,8	52,5	78,5	4,6	8,9	5,7	209	0,62	8,6
Sa 030417	7,7	62,2	11,7	0,59	45,2	6070	5,0	7,6	51,6	51,4	82,4	1,9	9,3	9,6	273	0,74	8,0
Sa 060517	10,1	41,9	16,7	1,3	68,8	2190	2,3	11,5	58,0	47,2	115	1,9	12,7	5,2	238	0,80	11,9
Sa 060717	12,7	55,1	19,9	1,6	71,6	3097	2,6	13,1	60,8	68,4	136	3,2	15,2	7,6	261	0,94	14,4
Kr 020817	3,6	27,4	7,1	1,1	26,1	4624	1,0	4,3	28,9	261	50,9	1,1	6,2	4,7	242	0,31	4,6
Kr 190917	10,2	53,5	20,9	1,6	73,4	1348	1,9	15,5	65,9	127	125	2,1	17,1	8,9	135	0,86	13,0
Kr 071117	10,3	58,8	22,3	1,8	77,4	1877	1,4	13,5	68,2	156	105	2,3	17,3	11,5	152	0,94	13,7
Kr 270318	13,9	206	29,1	2,3	99,0	1547	2,4	16,7	99,8	250	135	3,1	22,2	19,7	227	1,3	17,1
Kr 291118	8,4	47,9	17,7	1,6	58,8	1467	1,1	11,3	86,2	70,0	75,6	2,0	12,3	6,0	152	0,80	9,5
P1 230517	7,8	49,6	12,1	0,99	43,8	1858	1,9	7,7	67,5	73,5	88,0	1,5	9,1	7,8	214	0,77	9,3
P1 291117	10,5	42,7	17,3	0,94	63,5	794	1,2	9,0	56,1	41,0	112	1,4	12,5	5,0	169	0,91	10,9
P1 270318	8,2	33,1	14,0	1,1	51,8	958	1,9	10,2	52,3	47,5	90,6	1,9	10,3	5,3	219	0,80	10,4
P2 230517	6,7	62,2	10,9	1,0	38,7	1575	1,9	7,6	56,7	83,5	77,5	1,7	8,4	5,8	207	0,66	9,0
P2 291117	9,9	36,8	17,1	1,1	61,5	829	1,2	9,0	54,5	52,3	105	1,5	12,9	5,1	192	0,85	10,8
P2 181217	4,8	22,4	9,4	0,82	33,1	516	0,82	7,5	29,0	30,0	60,5	1,0	7,2	3,9	200	0,51	6,8
P2 270318	8,5	48,1	15,9	1,4	55,6	1237	1,4	10,6	70,6	62,9	100	2,3	12,8	5,7	184	0,77	11,6
P3 291117	17,1	62,0	28,7	2,0	102	1299	2,2	14,6	95,8	88,7	181	2,3	22,0	9,2	307	1,5	18,7
P3 181217	6,1	23,3	12,2	1,1	42,1	680	0,90	9,2	36,2	37,3	76,1	1,3	9,1	4,9	237	0,61	8,8
P3 270318	6,1	37,8	12,4	1,1	46,3	853	1,2	9,4	47,6	50,8	79,9	3,1	10,1	5,1	218	0,52	8,6
P4 230517	7,6	47,4	12,8	1,1	43,3	1343	1,2	8,8	79,4	65,4	85,8	1,4	9,3	5,3	184	0,68	9,7
P4 291117	10,2	43,6	17,8	1,3	63,2	891	1,2	10,1	56,7	55,8	112	1,6	13,7	5,2	211	0,91	12,1
P4 181217	7,5	25,7	12,8	0,94	45,0	646	0,88	7,3	40,2	34,7	84,7	1,3	9,4	3,5	221	0,66	9,2
P4 270318	8,0	44,0	14,3	1,4	47,9	1046	2,0	9,8	58,8	67,6	90,4	3,4	11,0	6,0	227	0,78	10,9
P5 230517	8,5	40,0	14,6	1,2	50,2	1483	1,2	9,8	49,7	67,5	96,1	1,6	10,5	5,2	170	0,85	10,9
P5 291117	13,0	62,2	26,6	2,4	96,9	1902	1,9	18,1	90,8	73,8	76,4	2,1	19,7	6,9	243	1,3	16,4
P5 181217	11,9	70,7	21,5	1,5	72,5	1036	2,0	14,2	65,1	103	120	3,1	15,0	9,1	132	1,2	15,2
P5 270318	8,3	51,3	15,8	1,3	53,9	1041	1,6	10,1	62,2	81,5	96,6	4,2	11,9	7,3	159	0,86	11,2

## Prilog 35. (nastavak)

	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lj 200117	3,2	121	591	2,3	23,5	34,0	62,9	7,8	29,6	6,7	0,72	4,2	0,73	4,2	0,87	2,1	0,38	2,4	0,35
Lj 030417	2,1	68,4	255	1,6	14,0	20,7	38,4	4,8	15,1	4,4	0,41	2,9	0,46	2,8	0,50	1,0	0,23	1,6	0,17
Lj 060517	4,3	171	345	2,8	30,7	46,8	89,6	11,3	41,2	9,3	1,0	8,2	1,1	6,3	1,2	2,8	0,49	3,0	0,46
Lj 020817	2,4	84,0	387	2,5	17,7	27,9	54,0	6,5	25,3	5,2	0,89	3,6	0,79	3,4	0,63	1,9	0,47	2,0	0,52
Lj 241117	4,0	151	657	2,7	30,0	40,9	78,4	10,0	38,4	7,0	1,5	7,4	1,2	5,5	1,0	3,1	0,63	3,2	0,75
Sa 200117	2,3	82,9	607	2,4	15,7	25,1	49,9	5,9	21,3	4,9	0,46	3,5	0,55	3,3	0,60	1,4	0,27	1,6	0,23
Sa 030417	2,5	88,3	785	2,7	15,4	21,5	40,9	5,2	12,9	4,1	0,46	1,6	0,53	3,3	0,57	0,59	0,23	1,7	0,27
Sa 060517	3,3	119	287	2,4	20,8	30,4	60,1	7,4	28,7	5,8	0,61	4,8	0,72	4,2	0,83	2,3	0,36	2,5	0,37
Sa 060717	3,3	119	421	2,8	24,7	38,5	78,3	9,0	32,6	7,1	0,75	5,8	0,91	5,1	0,93	2,5	0,39	2,7	0,36
Kr 020817	0,88	76,3	165	2,1	9,5	13,4	28,1	3,3	12,9	2,7	0,53	2,1	0,44	1,9	0,35	1,1	0,22	1,2	0,24
Kr 190917	2,7	147	182	3,0	23,0	35,6	73,5	8,9	33,2	6,5	1,3	5,1	0,81	4,4	0,89	2,6	0,19	2,5	0,29
Kr 071117	2,7	149	223	2,9	21,3	33,2	69,7	8,6	33,9	6,9	1,4	5,6	0,81	4,4	0,84	2,3	0,37	2,3	0,35
Kr 270318	3,6	199	443	3,5	29,5	43,6	89,4	11,2	42,2	8,5	1,8	6,6	1,1	6,0	1,1	3,2	0,55	3,4	0,55
Kr 291118	2,4	127	170	2,6	15,8	26,0	55,8	6,7	26,5	5,5	1,2	4,9	0,65	3,6	0,71	2,0	0,29	1,9	0,31
P1 230517	2,7	82,0	604	2,4	17,1	25,5	49,2	5,7	22,1	3,1	0,88	3,2	0,55	2,4	0,68	2,4	0,29	1,9	0,27
P1 291117	2,7	113	218	1,7	20,6	28,5	55,3	6,8	26,8	5,3	1,0	4,2	0,81	3,8	0,72	2,2	0,44	2,1	0,47
P1 270318	3,0	94,8	328	2,3	20,0	29,0	55,1	6,9	25,9	5,5	1,1	4,7	0,64	3,5	0,75	2,1	0,31	2,1	0,31
P2 230517	2,5	71,7	461	2,3	15,4	24,0	47,2	5,7	20,6	3,7	0,87	3,3	0,51	2,6	0,60	2,0	0,25	1,7	0,25
P2 291117	2,6	113	169	1,7	20,1	27,3	53,6	6,7	25,7	5,6	1,0	3,9	0,76	3,8	0,73	2,2	0,41	2,4	0,41
P2 181217	2,3	60,0	112	1,5	13,0	18,4	36,4	4,5	16,5	2,9	0,67	2,8	0,42	2,2	0,50	1,5	0,21	1,4	0,22
P2 270318	2,6	112	318	2,2	20,2	31,1	63,3	7,6	29,4	5,9	1,2	5,2	0,70	3,7	0,82	2,4	0,31	2,1	0,30
P3 291117	4,5	190	436	2,9	34,2	45,8	88,1	10,8	41,8	8,6	1,8	6,4	1,2	6,3	1,3	3,7	0,63	3,6	0,66
P3 181217	2,9	77,3	124	1,7	16,4	23,9	47,5	5,9	22,3	4,3	0,90	3,9	0,55	3,1	0,65	1,9	0,26	1,8	0,27
P3 270318	2,3	85,7	254	1,8	16,1	24,8	50,2	6,1	22,7	4,6	0,87	3,9	0,55	3,0	0,60	1,8	0,24	1,6	0,23
P4 230517	2,8	77,7	330	2,0	16,1	25,0	50,3	6,1	23,1	4,3	0,93	4,3	0,59	2,9	0,66	1,9	0,28	1,9	0,29
P4 291117	2,9	114	277	2,0	20,7	31,5	61,9	7,6	28,9	5,9	1,1	4,9	0,78	3,9	0,74	2,1	0,39	2,1	0,39
P4 181217	2,6	82,3	198	1,4	15,0	22,8	44,7	5,6	21,3	4,4	0,83	3,5	0,50	2,8	0,58	1,7	0,25	1,6	0,25
P4 270318	2,9	97,2	317	2,3	19,0	28,7	57,7	7,1	26,6	5,3	1,1	4,9	0,64	3,7	0,72	2,1	0,31	2,1	0,31
P5 230517	2,9	96,0	296	2,1	17,7	29,0	59,2	7,2	27,3	5,6	1,1	4,8	0,65	3,6	0,74	2,2	0,29	2,0	0,28
P5 291117	4,3	181	306	3,2	26,3	40,1	85,7	10,8	41,4	8,7	1,6	6,7	0,97	5,5	1,1	3,0	0,46	2,8	0,46
P5 181217	4,2	141	603	4,7	22,0	38,5	73,4	9,2	34,8	7,3	1,5	6,3	0,86	4,8	0,94	2,7	0,40	2,4	0,38
P5 270318	2,9	108	422	2,3	19,2	29,6	58,1	7,1	27,4	5,3	1,1	5,1	0,69	3,6	0,77	2,3	0,31	2,0	0,34

**Prilog 36.** Koncentracije glavnih elemenata ( $\text{g kg}^{-1}$ ) i onih u tragovima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u sedimentu na lokacijama Prisavlje (S23), Podgrad (Lj), Veliko Širje (Sa) i Zaprešić (Kr)

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr
S23 141016	60,3	104	29,6	13,2	22,0	3,9	1,4	1,5	2,8	11,4	354	1,9	0,48	0,74	21,2	84,4
S23 160217	58,6	101	30,2	13,0	26,8	4,9	1,0	1,4	2,9	12,0	368	1,8	0,37	0,64	14,0	92,1
S23 110417	56,7	129	27,9	16,1	26,7	4,9	1,2	1,5	3,1	10,7	385	1,7	0,42	0,73	11,7	90,1
S23 300417	57,1	82,5	27,6	11,8	25,4	5,2	0,86	1,3	3,1	10,2	330	1,8	0,37	0,57	11,3	78,0
S23 140717	46,6	120	27,3	14,0	22,4	4,3	1,0	1,2	2,8	10,2	374	1,6	0,46	0,74	11,7	77,9
S23 251117	51,3	105	26,7	12,3	23,5	3,9	0,94	1,0	2,9	10,7	325	2,7	0,42	0,57	10,9	76,0
Lj 200117	72,2	55,5	38,8	23,3	17,8	5,0	1,4	0,83	3,9	12,2	513	2,9	1,7	0,76	19,8	121
Lj 230217	67,0	62,4	37,7	22,3	21,8	5,2	1,3	0,60	3,8	10,5	535	2,5	0,83	0,83	19,2	136
Lj 030417	63,7	48,0	30,3	12,7	20,5	5,3	1,2	0,79	3,7	9,4	428	2,4	0,56	0,71	14,9	94,9
Lj 060517	72,5	56,3	33,2	21,2	21,7	5,7	1,1	0,75	3,8	10,2	464	2,5	0,69	0,67	15,9	98,4
Lj 060717	82,1	45,1	36,5	20,8	20,4	6,6	1,1	0,58	4,1	11,4	551	2,7	0,56	0,63	18,6	104
Lj 020817	67,8	55,0	32,1	19,0	18,4	5,1	1,1	0,78	4,0	12,1	487	2,5	0,72	0,64	14,8	95,3
Lj 201017	64,4	54,3	31,5	20,5	19,1	6,5	0,93	0,62	4,1	10,0	519	2,4	0,45	0,51	15,7	87,5
Lj 241117	74,8	47,0	37,9	22,0	17,4	5,7	1,0	0,59	4,2	12,3	575	3,0	0,67	0,77	18,0	109
Sa 170217	54,9	68,0	32,1	17,2	16,9	5,4	0,93	1,5	3,4	13,1	628	1,9	0,54	1,2	14,7	90,5
Sa 030417	51,6	65,0	29,6	16,6	15,7	5,3	0,77	2,2	3,4	8,3	404	1,7	0,43	0,80	12,8	84,4
Sa 060717	63,0	65,5	30,8	15,8	16,5	5,6	0,81	1,5	3,7	11,4	495	1,8	0,46	1,5	14,4	95,0
Sa 201017	61,7	80,5	30,5	15,8	16,9	5,8	0,76	1,5	3,7	10,5	455	2,3	0,45	1,1	12,9	94,1
Kr 190517	66,8	36,4	47,6	18,7	12,2	7,3	1,6	0,89	4,9	19,8	557	2,2	0,56	0,53	18,5	143
Kr 020817	59,5	92,9	38,2	15,7	10,8	6,0	1,0	3,8	3,9	14,7	423	2,0	0,39	0,43	17,3	105
Kr 201017	77,0	34,9	48,1	17,7	12,2	7,3	1,4	0,77	5,8	21,3	470	2,3	0,50	0,50	19,7	140



## Prilog 36. (nastavak)

	Cs	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sn	Sr	Tl	Th
S23 141016	8,5	39,8	13,7	1,0	50,1	1098	1,8	9,0	55,8	77,8	89,5	1,4	10,9	10,4	308	0,76	9,0
S23 160217	7,4	33,1	13,3	1,2	49,3	1044	2,5	9,0	52,0	73,2	87,8	1,4	10,6	21,3	274	0,71	9,6
S23 110417	7,3	34,4	12,8	1,2	45,5	697	2,8	9,8	48,2	61,1	82,9	1,5	10,1	10,3	286	0,69	9,5
S23 300417	7,4	28,9	13,5	1,2	50,5	785	1,3	9,7	49,3	41,3	89,4	1,3	10,6	5,4	192	0,66	9,7
S23 140717	7,6	33,5	12,5	1,0	45,7	677	1,7	8,1	40,1	65,5	80,7	1,3	11,4	6,2	286	0,70	10,8
S23 251117	6,8	28,1	11,8	1,0	42,9	826	2,1	9,3	37,3	55,6	78,3	1,3	9,2	5,4	249	0,66	9,5
Lj 200117	8,7	69,4	18,8	1,4	66,0	814	1,7	11,8	51,0	91,0	125	1,9	16,0	13,8	103	1,0	14,7
Lj 230217	8,6	57,0	18,0	1,5	61,4	1073	3,6	11,9	61,3	109	123	1,6	14,7	28,9	105	1,1	17,0
Lj 030417	7,6	47,1	15,6	1,4	55,2	910	1,4	11,5	41,8	64,5	106	1,4	11,0	8,2	94,9	0,83	12,2
Lj 060517	8,0	48,7	17,0	1,4	59,0	699	1,5	12,0	44,3	65,3	118	1,6	12,0	9,9	96,6	0,88	13,0
Lj 060717	8,7	59,9	19,1	1,7	62,9	1185	2,2	12,8	49,6	73,3	134	1,6	13,2	12,1	95,9	1,0	14,0
Lj 020817	8,5	53,9	16,4	1,3	57,7	646	1,3	13,3	37,4	71,4	115	1,8	11,4	9,7	98,6	0,98	13,3
Lj 201017	7,7	41,3	15,8	1,3	54,6	1474	1,4	13,1	36,9	66,5	113	1,3	10,2	10,2	94,7	0,94	12,5
Lj 241117	9,4	45,7	18,8	1,5	64,9	1232	2,1	13,8	46,6	89,7	130	1,7	12,5	13,1	95,6	1,1	15,1
Sa 170217	8,8	32,3	14,4	1,3	50,0	949	2,7	10,2	53,0	85,1	98,8	1,7	13,3	17,9	198	0,78	13,4
Sa 030417	8,6	29,9	13,7	1,1	50,2	679	1,8	9,9	51,7	40,1	98,4	1,4	12,2	7,1	211	0,75	12,4
Sa 060717	9,4	32,4	14,8	1,3	51,8	815	2,8	12,2	49,2	57,2	99,6	2,7	11,4	7,4	190	0,79	12,4
Sa 201017	8,6	31,0	14,1	1,2	52,6	881	1,9	11,9	44,7	45,7	97,9	1,8	11,2	5,8	221	0,73	11,3
Kr 190517	8,7	46,0	18,2	1,5	57,4	779	1,7	13,3	60,2	142	111	1,8	17,7	12,0	199	0,84	16,2
Kr 020817	7,7	34,8	15,8	1,3	54,4	1153	1,9	10,2	58,3	56,8	97	1,5	15,5	5,2	551	0,70	11,1
Kr 201017	8,6	44,6	17,7	1,7	63,8	1074	1,0	17,1	57,4	156	108	2,1	15,6	8,8	171	0,82	13,2

**Prilog 36. (nastavak)**

	U	V	Zn	W	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
S23 141016	3,0	89,4	197	1,8	15,9	25,0	50,8	5,9	23,5	4,9	0,88	3,0	0,52	3,0	0,54	1,5	0,20	1,7	0,36
S23 160217	2,9	87,0	177	1,7	15,8	25,4	52,7	6,2	24,4	4,9	0,92	3,7	0,53	3,0	0,58	1,7	0,21	1,6	0,37
S23 110417	3,1	82,8	188	1,8	15,7	24,1	48,7	5,8	23,1	4,5	0,86	3,1	0,56	3,2	0,54	1,7	0,21	1,6	0,40
S23 300417	2,7	85,1	191	1,8	15,6	25,9	53,7	6,3	25,7	5,0	0,94	3,6	0,53	3,1	0,55	1,7	0,20	1,6	0,37
S23 140717	3,2	83,3	179	1,8	14,4	25,7	51,0	6,1	23,5	4,6	0,97	4,0	0,70	2,9	0,62	1,8	0,40	1,7	0,18
S23 251117	3,0	78,3	145	1,7	15,7	25,1	51,6	5,9	22,4	4,6	0,88	3,9	0,54	3,2	0,67	1,8	0,27	1,7	0,32
Lju 200117	3,2	117	264	3,0	17,3	37,0	73,7	9,1	33,6	7,1	1,3	4,9	0,82	3,2	0,71	2,0	0,43	1,8	0,22
Lju 230217	3,9	115	263	2,5	18,2	41,7	82,1	9,6	36,6	7,1	1,4	5,8	0,92	3,9	0,83	2,3	0,49	2,2	0,27
Lju 030417	3,3	92,0	227	2,1	16,6	34,3	70,5	8,5	32,2	6,6	1,1	4,3	0,62	3,4	0,58	1,7	0,23	1,8	0,36
Lju 060517	3,2	98,2	216	2,2	17,4	35,3	73,3	8,7	32,4	7,0	1,1	4,0	0,64	3,5	0,62	1,8	0,24	1,8	0,40
Lju 060717	3,3	106	245	2,5	17,6	37,3	76,8	9,0	34,8	7,2	1,2	3,9	0,68	3,7	0,63	1,8	0,24	1,8	0,41
Lju 020817	4,1	96,3	202	2,8	19,7	33,4	69,8	8,1	31,7	6,9	1,3	5,2	0,64	4,4	0,84	2,2	0,34	2,0	0,40
Lju 201017	3,7	90,9	179	2,5	16,4	29,3	63,5	7,4	28,0	6,0	1,1	5,0	0,53	3,7	0,73	2,0	0,28	1,7	0,35
Lju 241117	4,1	111	229	2,6	19,9	36,6	77,5	9,0	33,7	7,3	1,3	5,3	0,65	4,1	0,85	2,3	0,37	2,0	0,43
Sa7 170217	3,1	91,8	235	2,3	16,9	31,1	60,2	7,4	27,6	5,5	1,2	4,3	0,80	3,6	0,78	2,3	0,45	2,0	0,26
Sa7 030417	2,9	93,6	374	2,0	15,6	29,3	57,5	6,8	25,8	5,3	1,2	4,2	0,82	3,2	0,73	2,0	0,47	1,9	0,19
Sa7 060717	3,3	89,1	253	2,4	20,0	29,6	62,1	7,0	26,4	5,6	1,1	4,6	0,63	4,4	0,88	2,4	0,37	2,1	0,42
Sa7 201017	3,3	90,6	205	2,3	18,8	27,8	58,0	6,8	26,2	5,2	1,0	4,1	0,54	4,0	0,81	2,3	0,32	2,2	0,37
Kr5 190517	2,7	130	232	3,1	21,1	41,2	82,5	9,8	37,7	7,6	1,7	6,3	1,0	4,6	0,88	2,5	0,51	2,3	0,29
Kr5 020817	2,8	116	134	2,3	17,3	30,0	61,5	7,3	27,3	5,7	1,2	4,3	0,79	3,4	0,70	2,0	0,46	1,7	0,21
Kr5 201017	3,2	131	211	3,1	23,6	38,0	80,4	9,5	35,8	7,3	1,6	5,9	0,78	5,1	1,1	2,8	0,40	2,5	0,46

**Prilog 37.** Izabrani indeksi kemijskog trošenja u tlima duž toka rijeke Save (CIA – Nesbitt i Young, 1982; CIX – Garzanti i sur., 2014a; CPA – Buggle i sur., 2011;  $\alpha^{Al}$  – Garzanti i sur., 2013b)

	CIA	CIX	CPA	$\alpha$ Na	$\alpha$ Sr	$\alpha$ Ba	$\alpha$ K	$\alpha$ Rb	$\alpha$ Mg	$\alpha$ Ca
T1	73,64	77,15	94,70	6,25	2,30	1,53	0,82	0,64	0,19	0,22
T2	72,91	78,31	92,11	2,90	2,54	1,51	0,97	0,62	0,29	0,29
T3	63,66	73,20	84,36	1,88	0,68	1,72	1,09	0,84	0,03	0,03
T4	70,44	76,60	90,65	3,39	3,32	1,59	0,97	0,65	0,82	1,29
T5	62,57	71,46	84,75	1,94	0,57	1,82	0,90	0,80	0,03	0,03
T6	78,90	83,76	93,76	5,25	2,18	2,13	1,55	0,89	1,75	3,08
T7	72,32	78,95	90,49	3,33	1,54	1,45	1,22	0,70	0,27	0,18
T8	70,55	77,32	89,92	3,11	1,30	1,68	1,09	0,70	0,12	0,11
T9	67,00	74,17	88,46	2,68	1,94	2,20	0,90	0,67	0,64	0,31
T10	75,30	81,53	91,59	3,81	1,68	1,31	1,46	0,79	0,33	0,22
T11	73,92	79,09	92,58	4,36	2,62	1,95	1,07	0,65	0,76	0,59
T12	81,73	84,80	96,14	8,70	3,43	1,76	1,42	0,75	1,76	3,19
T13	70,17	78,07	88,46	2,68	1,80	1,49	1,31	0,78	0,55	0,32
T14	66,45	74,88	86,70	2,28	1,49	1,36	1,08	0,76	0,17	0,15
T15	66,45	74,25	87,48	2,44	1,58	1,28	0,97	0,73	0,25	0,15
T16	74,14	78,30	90,80	3,45	3,84	1,05	1,12	0,68	2,94	5,92
T17	78,52	80,62	92,90	4,57	3,65	1,19	1,20	0,76	3,02	12,77
T18	73,07	78,62	91,95	3,99	0,30	0,98	1,07	0,73	0,05	0,03
T19	59,20	70,41	80,43	1,44	0,99	0,82	1,11	0,83	0,30	0,20
T20	62,54	72,04	83,98	1,83	1,54	0,74	1,00	0,78	0,51	0,33
T21	64,41	71,2	88,2	2,61	3,16	1,87	0,73	0,40	0,68	0,56
T22	78,70	80,33	93,89	5,37	4,22	1,51	1,09	0,79	2,85	16,43
T23	77,20	80,84	94,98	6,62	1,61	1,37	1,07	0,72	0,10	0,09
T24	69,21	76,52	88,90	2,80	1,34	1,05	1,08	0,77	0,34	0,19
T25	66,03	74,60	86,40	2,22	0,88	1,00	1,08	0,73	0,21	0,11
T26	65,31	73,97	86,04	2,15	1,01	0,86	1,04	0,77	0,22	0,11

**Prilog 38.** Izabrani indeksi kemijskog trošenja sitnozrnatih sedimenata (< 63  $\mu\text{m}$ ) duž toka rijeke Save (CIA – Nesbitt i Young, 1982; CIX – Garzanti i sur., 2014a; CPA – Buggle i sur., 2011;  $\alpha^{\text{Al}}$  – Garzanti i sur., 2013b)

	<b>CIA</b>	<b>CIX</b>	<b>CPA</b>	<b><math>\alpha</math> Na</b>	<b><math>\alpha</math> Sr</b>	<b><math>\alpha</math> Ba</b>	<b><math>\alpha</math> K</b>	<b><math>\alpha</math> Rb</b>	<b><math>\alpha</math> Mg</b>	<b><math>\alpha</math> Ca</b>
S1	71,87	78,75	90,09	3,18	0,91	1,93	1,23	0,92	0,03	0,04
S2	64,57	73,28	85,72	2,10	0,59	1,37	0,99	0,80	0,03	0,02
S3	75,79	81,01	92,85	4,54	1,15	1,64	1,25	0,77	0,22	0,15
S4	68,75	76,09	88,74	2,75	1,21	1,91	1,05	0,73	0,41	0,24
S5	71,73	77,58	91,31	3,67	1,14	2,04	1,02	0,71	0,36	0,13
S6	68,43	75,73	88,70	2,74	1,01	1,88	1,02	0,76	0,21	0,09
S7	72,12	78,11	91,23	3,63	0,98	1,45	1,07	0,71	0,28	0,12
S8	70,47	76,85	90,36	3,28	0,88	1,55	1,01	0,74	0,16	0,10
S9	67,88	75,71	87,87	2,53	1,09	1,52	1,08	0,78	0,21	0,12
S10	68,50	74,99	89,75	3,06	2,09	1,19	0,90	0,74	0,57	0,34
S11	69,27	75,44	90,34	3,27	1,95	1,29	0,90	0,75	0,49	0,26
S12	71,17	77,07	91,13	3,59	2,21	1,35	0,98	0,75	0,52	0,28
S13	70,41	77,17	89,88	3,10	1,71	1,36	1,07	0,79	0,40	0,19
S14	69,58	76,71	89,21	2,89	1,67	1,08	1,08	0,74	0,37	0,19
S15	71,19	77,36	90,79	3,44	1,98	1,04	1,03	0,72	0,57	0,27
S16	70,35	77,79	89,05	2,84	1,32	0,97	1,21	0,76	0,55	0,33
S17	69,76	77,07	89,05	2,84	1,74	1,29	1,13	0,78	0,54	0,30
S18	70,11	77,11	89,52	2,98	1,88	1,03	1,09	0,75	0,59	0,38
S19	72,32	78,51	91,02	3,54	0,83	1,23	1,12	0,75	0,39	0,16
S20	74,56	79,75	92,68	4,42	1,31	1,27	1,13	0,71	0,46	0,19
S21	70,91	77,12	90,68	3,40	0,90	1,25	1,01	0,78	0,37	0,16
S22	71,58	77,64	91,02	3,54	0,91	1,17	1,04	0,83	0,38	0,15
S23	70,84	77,01	90,72	3,41	0,78	1,13	1,00	0,79	0,39	0,14

**Prilog 39.** Izabrani indeksi kemijskog trošenja sitnozrnatih sedimenata (< 63  $\mu\text{m}$ ) duž toka rijeka Savinje i Krapine (CIA – Nesbitt i Young, 1982; CIX – Garzanti i sur., 2014a; CPA – Buggle i sur., 2011;  $\alpha^{\text{Al}}$  – Garzanti i sur., 2013b)

	<b>CIA</b>	<b>CIX</b>	<b>CPA</b>	<b><math>\alpha</math> Na</b>	<b><math>\alpha</math> Sr</b>	<b><math>\alpha</math> Ba</b>	<b><math>\alpha</math> K</b>	<b><math>\alpha</math> Rb</b>	<b><math>\alpha</math> Mg</b>	<b><math>\alpha</math> Ca</b>
Sa1	68,08	74,43	89,83	3,08	1,22	1,18	0,85	0,63	0,35	0,23
Sa2	66,89	74,06	88,42	2,67	0,75	1,40	0,90	0,71	0,13	0,08
Sa3	64,60	72,69	86,51	2,24	1,04	1,50	0,90	0,65	0,41	0,19
Sa4	71,12	78,48	89,34	2,93	1,27	1,67	1,27	0,76	0,34	0,24
Sa5	70,16	76,91	89,84	3,09	1,13	1,50	1,05	0,67	0,56	0,25
Sa6	67,41	74,89	88,19	2,61	0,99	0,77	0,98	0,69	0,58	0,18
Sa7	69,04	75,87	89,44	2,96	1,18	0,89	0,98	0,68	0,63	0,27
Kr1	72,21	77,90	91,62	3,82	1,63	0,96	1,02	0,65	1,11	0,52
Kr2	71,84	77,46	90,62	3,38	2,70	0,92	1,05	0,69	1,57	4,19
Kr3	61,78	79,50	89,97	3,13	2,40	1,19	1,35	0,79	1,22	1,18
Kr4	74,46	80,87	91,21	3,63	1,89	1,14	1,40	0,78	1,10	0,60
Kr5	69,94	76,95	89,45	2,96	0,42	1,08	1,08	0,71	1,01	0,20
Kr6	70,20	76,68	89,74	3,21	1,76	0,93	1,01	0,68	0,99	0,63

**Prilog 40.** Koncentracije cirkonija ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) u pojedinim uzorcima tala, sedimenta ( $< 63 \mu\text{m}$ ) i SPM-a iz uzrokovala. Uzorci (S1, S11, S18, S20, T16) izmjereni pomoću ICP-MS-a nakon razgradnje pomoću  $\text{LiBO}_2$  (ACME), dok su svi ostali navedeni uzorci izmjereni pomoću XRF-a na Institutu Ruđer Bošković.

Uzorak	Zr
T2	292
T5	191
T6	296
T9	195
T12	323
T15	433
T16	286
T20	501
T22	373
T23	152
T26	150
IS8	135
S1	44
S5	201
S11	255
S18	272
S20	172
S23	228
Sa7	253
Lju	242
Kr5	455
TMP3	158
TMP4	217
TMP6	213
TMPB1	188
TMPB2	160
TMRA	119
TMLJ	208
TMS	185