

# Sedimentološke i geokemijske karakteristike kopnenih naslaga u dolini rijeke Raše

---

**Tomić, Doroteja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*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:217:550362>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Doroteja Tomić

**SEDIMENTOLOŠKE I GEOKEMIJSKE  
KARAKTERISTIKE KOPNENIH NASLAGA U  
DOLINI RIJEKE RAŠE**

Diplomski rad

Zagreb, 2022. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
GEOLOŠKI ODSJEK

Doroteja Tomić

**SEDIMENTOLOŠKE I GEOKEMIJSKE  
KARAKTERISTIKE KOPNENIH NASLAGA U  
DOLINI RIJEKE RAŠE**

Diplomski rad  
predložen Geološkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
magistra geologije

Mentori:  
Doc. dr. sc. Kristina Pikelj  
Doc. dr. sc. Željka Fiket

Zagreb, 2022. godina.

## IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

Ja, Doroteja Tomić, studentica Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s prebivalištem na adresi Podokička 8, 10257 Hrvatski Leskovac, OIB 92723147463, JMBAG 0119038401, ovim putem izjavljujem pod materijalnom i kaznenom odgovornošću da je moj diplomski rad pod naslovom: Sedimentološke i geokemijske karakteristike kopnenih naslaga u dolini rijeke Raše, isključivo moje autorsko djelo, koje je u potpunosti samostalno napisano uz naznaku izvora drugih autora i dokumenata korištenih u radu.

U Zagrebu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Potpis

### ***Zahvaljujem se***

... svojim mentoricama doc. dr. sc. Kristini Pikelj i doc. dr. sc. Željki Fiket na strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

... doc. dr. sc. Igoru Felji za pomoć pri uzorkovanju i laboratorijskim analizama.

... prijateljima Dominiku, Karli, Ines, Nini, Vedranu i Moniki jer su najbolji.

Najveća hvala roditeljima i bratu na požrtvovnosti, podršci i razumijevanju.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek

Diplomski rad

### SEDIMENTOLOŠKE I GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE KOPNENIH NASLAGA U DOLINI RIJEKE RAŠE

**Doroteja Tomić**

**Rad je izrađen u:** Geološko-paleontološkom zavodu, Geološki odsjek, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 102b, 10 000 Zagreb

#### **Sažetak:**

Poznavanje prirodnih koncentracija elemenata koji se nalaze u tlu određenog područja ključno je u procjeni rizika njihovog utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi. Kemijski sastav analiziranih tala i sedimenata odraz su geoloških procesa, promjena u okolišu i antropogenih utjecaja koji su ih oblikovali. U ovom radu određene su sedimentološke i geokemijske karakteristike kopnenih naslaga u dolini rijeke Raše. Uz granulometrijski sastav, u uzorcima je određen i udio karbonatne komponente. Primjenom tehnike masene spektrometrije visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu određene su ukupne koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima. Granulometrijske karakteristike istraživanih naslaga ukazuju na intenzivnu sedimentaciju sitnozrnastih čestica, a raspodjela koncentracija lantanida je u skladu s prijašnjim istraživanjima. Na temelju rezultata provedenih analiza ustanovljeno je da prirodni čimbenici imaju dominantan utjecaj na sedimentološke i geokemijske karakteristike kopnenih naslaga doline rijeke Raše.

**Ključne riječi:** elementi rijetkih zemalja, rijeka Raša, multielementna analiza

**Rad sadrži:** 36+VIII stranica, 12 slika, 7 tablica, 43 literaturni navod i 3 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad je pohranjen u:** Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

**Mentor(i):** Doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

**Ocjenjivači:** Doc. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

Doc. dr. sc. Katarina Gobo PMF, Zagreb

**Datum završnog ispita:** 24. 2. 2022.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Geology

### Graduate Thesis

## SEDIMENTOLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LAND DEPOSITS IN THE RAŠA RIVER VALLEY

Doroteja Tomić

**Thesis completed in:** Division of Geology and Paleontology, Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102b

#### Abstract:

Knowing the natural concentrations of elements found in the soil of a particular area is crucial in assessing the risk of their impact on the environment and human health. The chemical composition of the analysed soils and sediments reflect geological processes, changes in the environment and anthropogenic influences. In this thesis, the sedimentological and geochemical characteristics of terrestrial deposits in the Raša river valley are determined, such as granulometry and carbonate content. The total concentrations of REE were determined using high-resolution mass spectrometry with inductively coupled plasma. The granulometric compositions of analysed deposits indicate intensive sedimentation of fine-grained particles, and the distribution of lanthanide concentrations are consistent with previous research. Results obtained from previously mentioned analysis indicate a dominant influence of natural processes on the sedimentological and geochemical characteristics of terrestrial deposits of the Raša river valley.

**Keywords:** rare earth elements, river Raša, multielement analysis

**Thesis contains:** 36+VIII pages, 12 pictures, 7 tables, 43 references and 3 plates

**Original in:** Croatian

**Thesis deposited in:** Central Library of Geology, Department of Geology, Faculty of Science

**Supervisor(s):** Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant professor, PMF, Zagreb  
Željka Fiket, Ph.D., research associate, IRB, Zagreb

**Reviewers:** Kristina Pikelj, Ph.D., Assistant professor, PMF, Zagreb  
Željka Fiket, Ph.D., research associate, IRB, Zagreb  
Katarina Gobo, Ph.D., Assistant professor, PMF, Zagreb

**Date of the final exam:** February 24, 2022.

**Sadržaj**

1.	Uvod.....	1
2.	Pregled dosadašnjih istraživanja .....	2
3.	Karakteristike istraživanog područja .....	3
3.1.	Opis geomorfološke i geološke podloge šireg istraživanog područja .....	3
3.2.	Opis hidrogeološke podloge šireg istraživanog područja .....	5
3.3.	Opis geološke podloge istraživanog područja.....	6
4.	Elementi rijetkih zemalja .....	7
4.1.	Interpretacija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima.....	8
5.	Materijali i metode istraživanja .....	10
5.1.	Područje istraživanja i uzorkovanje .....	10
5.2.	Određivanje boje .....	12
5.3.	Granulometrijska analiza .....	12
5.3.1.	Granulometrijski parametri .....	15
5.4.	Analiza udjela karbonata u uzorcima.....	16
5.5.	Multielementna analiza.....	18
6.	Rezultati .....	19
6.1.	Boja uzoraka.....	19
6.2.	Raspodjela veličine čestica u uzorcima.....	20
6.3.	Udio karbonata u uzorcima.....	21
6.4.	Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima.....	22
7.	Rasprava.....	27
7.1.	Sedimentacija na estuariju rijeke Raše.....	27
7.2.	Elementi rijetkih zemalja u uzorcima .....	28
8.	Zaključak.....	32
9.	Literatura.....	33
10.	Prilozi.....	V



## 1. Uvod

Istra je turistički i gospodarski važna regija Republike Hrvatske s razvijenom prerađivačkom industrijom, poljoprivredom, brodogradnjom i dr. [1]. Istarski poluotok je ujedno i najveći jadranski poluotok te ga dijele tri države: Hrvatska, Slovenija i Italija. Najveći dio (3130 km<sup>3</sup>) pripada Republici Hrvatskoj.

Na istočnom dijelu istarskog poluotoka nalazi se rijeka Raša. Njezina duljina s glavnim tokom i pritocima potoka Posterski, Tupaljski i Krapanski (bez povremenih bujičnih pritoka) iznosi 50 km [2]. Važnost tog područja te same rijeke Raše raste u 20. st. kada se eksploatira raški ugljen. Prvenstveno zbog iscrpljenosti nalazišta, rudnik je zatvoren [3], no dolina je meliorirana pa je danas to područje značajno za poljodjelstvo [4]. Za potrebe rudarske djelatnosti gradi se utovarna luka Bršica koja danas služi kao terminal za prihvata i otpremu drva, žive stoke, rasutog materijala, opasnog tereta i dr. [5]. U njoj blizini se nalazi i termoelektrana Plomin koja je ujedno i jedina aktivna termoelektrana na ugljen u Hrvatskoj. Za njene potrebe se danas više ne upotrebljava raški ugljen već se on uvozi. [3].

Više desetljeća rudarske aktivnosti, razvoj industrije, turizma, poljoprivrede i dr. posljedično mijenjaju kemijske značajke okoliša, što su potvrdile mnogobrojne studije provedene na tom području (MEDUNIĆ i sur., 2018; 2020ab; FIKET i sur., 2016; 2018a; 2021). Kako kemijski sastav tla, odnosno kopnenih naslaga, odražava prirodne i antropogene utjecaje (PEH i sur., 2003), njihovo određivanje i poznavanje ključno je kod procjene rizika za okoliš i ljudsko zdravlje (RAMOS i sur., 2016).

Istraživanja u okolišu sve češće uključuju i elemente rijetkih zemalja. Iako se njihova primjena već upotrebljava za proučavanje izvorišnog područja materijala i rekonstrukcije paleookoliša, njihova mobilnost i frakcionacija tijekom geoloških procesa od erozije do taloženja i dalje su nerazjašnjena (SU i sur., 2017). Neophodni su i za širu primjenu u suvremenoj tehnologiji kao što su: baterije, transport, zdravstveni sustav, zrakoplovstvo i dr. U zadnje vrijeme njihova se primjena znatno povećala i u poljoprivredi. Sve navedeno za posljedicu ima njihove sve veće koncentracije u različitim dijelovima okoliša.

Cilj ovog diplomskog rada je odrediti sedimentološke i geokemijske značajke prikupljenih močvarnih i naplavnih naslaga doline rijeke Raše, uključujući raspodjelu veličine čestica u njima, udio karbonatne komponente te raspodjelu elemenata rijetkih zemalja. Svrha rada je identificirati prirodne i antropogene čimbenike utjecaja na promatrani sedimentacijski okoliš.

## 2. Pregled dosadašnjih istraživanja

Dosadašnja istraživanja šireg područja rijeke Raše obuhvaćaju uglavnom njezine sedimentološke te geotehničke karakteristike (SONDI i sur., 1995; ARBANAS i sur., 2004). Opaženo je kako na području ušća rijeke Raše u sedimentu prevladavaju prah i glina. Veliki dio riječnog sedimenta nastao je intenzivnom erozijom eocenskog fliša iz gornjeg dijela drenažnog područja. Sedimentacija se događa u uvjetima malih oscilacija plime i oseke te niske energije vode, a sitnozrnasta tvar se akumulira na vrhu ušća te uzrokuje progradaciju čeone delte (SONDI i sur., 1995).

Osim sedimentoloških karakteristika promatrane su i geokemijske značajke s posebnim naglaskom na tla oko termoelektrane Plomin te raški ugljen. Istraživanja su pokazala kako kemijski sastav vode i sedimenta na ušću rijeke Raše ponajprije odražava erodirani materijal podloge drenažnog sliva (fliš i vapnenac), miješanje slatke i morske vode, a primijećene oscilacije koncentracija elemenata bakara (Cu), olovo (Pb) i cinka (Zn) pripisana su antropogenim utjecajima kao što su obližnja luka i turističke aktivnosti (FIKET i sur., 2021). S druge strane, potrebno je uzeti u obzir i dugotrajnu primjenu raškog ugljena koji je obogaćen organskim sumporom (S), selenom (Se), uranijem (U), vanadijem (V) te molibdenom (Mo) (MEDUNIĆ i sur., 2018). Njihovo moguće ispiranje podzemnim vodama uočeno je i u povišenim koncentracijama u okolnom morskom okolišu (MEDUNIĆ i sur., 2020a).

Većina dosadašnjih istraživanja o elementima rijetkih zemalja na ovom području odvijala su se u blizini potencijalnih antropogenih izvora REE. Neki od primjera su utjecaj termoelektrane Plomin na okolna tla (FIKET i sur., 2016), u kojem je zaključeno da se koncentracije REE u tlima oko termoelektrane Plomin ne razlikuju značajno od svjetskog prosjeka, ali je uočeno smanjenje koncentracija REE s udaljenosti od termoelektrane. Također, primijećena je i niža koncentracija REE u uzorcima pepela dobivenih izgaranjem raškog ugljena od pepela dobivenog izgaranjem uvoznog ugljena koji je u trenutnoj upotrebi. Zatim, istraživanja su se provodila i na okolnim odlagalištima ugljenog pepela, koja su rezultat desetljeća djelovanja termoelektrane (FIKET i sur., 2018a). Odlagališta pepela nastala taloženjem radioaktivnog pepela i troske na površini od 120 000 m<sup>2</sup>, iako smanjeno sanacijom neposredne okolice postrojenja 90-tih godina, ostavilo je trag na tlu.

### 3. Karakteristike istraživog područja

#### 3.1. Opis geomorfološke i geološke podloge šireg istraživog područja

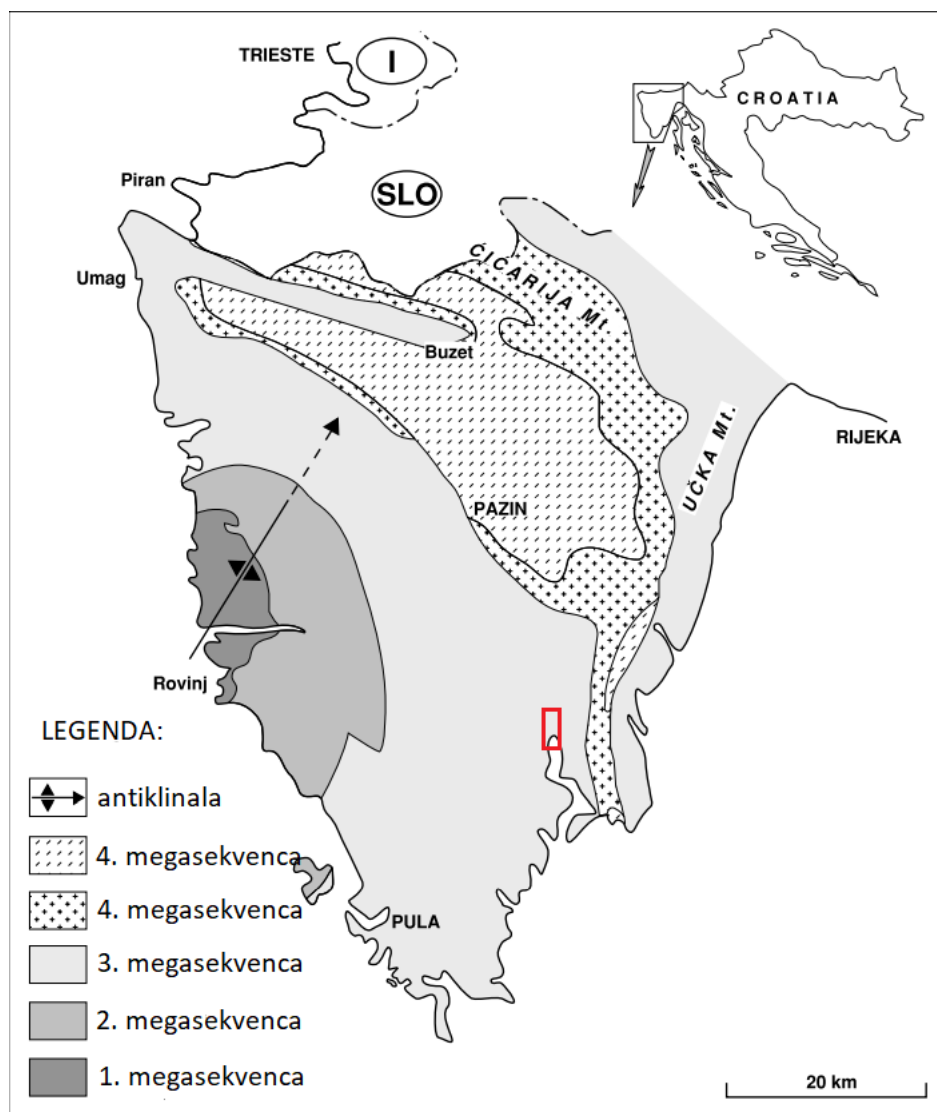
Najstarije stijene na istarskom poluotoku su jurski i kredni vapnenci taloženi na jadranskoj karbonatnoj platformi. U razdoblju od gornje jure do kraja srednjeg eocena na istarskom poluotoku traju faze sedimentacije isprekidane emerzijama, što je rezultiralo formiranjem četiri različite sedimentne jedinice, odnosno megasekvence (slika 1.) (VELIĆ i sur., 1995; PEH i sur., 2003).

1.) Donjobatonska - donjokimeridžijska regresivna jedinica. Najstarija jedinica koju karakteriziraju pretežito plitkovodni vapnenci s pojavom povremenih naslaga boksita u gornjim dijelovima.

2.) Gornjotitonsko - gornjoaptska transgresivno-regresivna jedinica. Sastavljena pretežito od vapnenaca s rano i kasnodijagenetskim dolomitima te emerzijskim brečama.

3.) Gornjoalbska - gornjosantonska jedinica. Naslage velike debljine i facijske heterogenosti s naslagama boksita nastalih uslijed emerzije nakon čega slijede laramski pokreti tijekom kasnog senona.

4.) Paleocensko - eocenska jedinica. Litološki promjenjiva jedinica koja se sastoji od relativno debelog slijeda karbonatnih, klastičnih i prijelaznih naslaga. Ova megasekvencija se još može podijeliti na podjedinice: od najnižih, Liburnijskih naslaga (slatkovodni i bočati paleocenski vapnenci), zatim naslaga donjeg i srednjeg eocena (foraminiferski vapnenci i prijelazne naslage) te naslage fliša koje su se taložile od srednjeg do gornjeg eocena.



**Slika 1.** Karta koja prikazuje distribuciju megasekvenci na poluotoku Istre, s oznakom smještaja istraživog područja (prilagođeno prema VELIĆ i sur., 1995)

Ukratko, prema geološkoj i geomorfološkoj strukturi istarski poluotok se može podijeliti na tri područja (GULAM i sur., 2014) (slika 2):

- 1) Bijela Istra: Karbonatne platformne naslage kredne i paleogenske starosti nalaze se na planinskom sjevernom i sjeveroistočnom rubu poluotoka, gdje su najviši vrhovi Učka (1396 m), odnosno Planik (1273 m), najviši vrh Ćićarije.
- 2) Siva Istra: Kredni vapnenci i eocenski flišni bazen koji se sastoji od nepropusnih lapora, glina i pješčenjaka nalaze se u srednjoj Istri, odnosno jugozapadno od Bijeje Istre.

- 3) Crvena Istra: Vapnenačka zaravan uz morsku obalu, ime je dobila po debelim kvartarnim naslagama terra rosse koje prekrivaju karbonatnu podlogu mezozojske starosti.



**Slika 2.** Jednostavna geomorfološka podjela Istre s oznakom istraživanog područja.

Prilagođeno prema [6].

### 3.2. Opis hidrogeološke podloge šireg istraživanog područja

Rijeka Raša duga je 50 km, s drenažnom površinom od 205 km<sup>2</sup> (SONDI i sur., 1995) Hidrološki režim rijeke Raše je tipičan krški režim. Srednji godišnji protok u uzvodnom dijelu iznosi 2,3 m<sup>3</sup>/s, a u nizvodnom dijelu 8,0 m<sup>3</sup>/s, dok u ušću maksimalni protok iznosi 185 m<sup>3</sup>/s i minimalni 0,3 m<sup>3</sup>/s (JURAČIĆ i sur., 1995). Tok započinje spojem najsjevernijeg pritoka vodotoka Posert i Karbunskog potoka (MIČETIĆ i PETROVIĆ, 2001). U srednjem dijelu toka Raša prima vodu iz nekoliko većih stalnih i povremenih krških izvora: Bolobani, Češljari, Sušmica, Sv. Anton, Sušak, Grdak i Rakonek, do kojih voda dolazi kroz krško podzemlje iz sliva Pazinskog potoka (RUBINIĆ, 1994). S obzirom da u tim drenažnim područjima prevladava fliš s dosta laporovite komponente, prisutna je intenzivna erozija,

stoga su prisutni i brojni kratkotrajni bujični tokovi s visokim koncentracijama suspendiranih i sitnozrnastih čestica (ARBANAS i sur., 2014).

### 3.3. Opis geološke podloge istraživanog područja

Današnji oblik doline rijeke Raše i njezinog ušća definiran je tijekom gornjeg pleistocena (BENAC i sur., 1992), a zapunjavanje ušća započelo je nakon usporavanja porasta razine mora prije otprilike 6000 godina (SONDI i sur., 1995).

Prisutne naslage na drenažnom području rijeke Raše su sedimentne stijene gornje krede i paleogena (ARBANAS i sur., 2014), a dominiraju u gornjem i donjem dijelu sliva te u dijelu doline i ušća. Na gornjem dijelu sliva nalaze se i paleogenski foraminiferski vapnenci te eocenski fliš u kojem se naizmjenice pojavljuju lapori, pješčenjaci i breče (SONDI i sur., 1995; ARBANAS i sur., 2014). Kao rezultat mehaničkog trošenja flišnih naslaga, na ovom području nastaju velike količine sitnozrnastih čestica (SONDI i sur., 1995). Nizvodno su naslage sačinjene od uslojenog i blago naboranog rudistnog vapnenca gornjokredne starosti (VELIĆ i sur., 1995, preuzeto iz ARBANAS i sur., 2014). Dolina rijeke i ušće prekriveni su naslagama holocenskog aluvija i estuarijskog sedimenta (ARBANAS i sur., 2014).

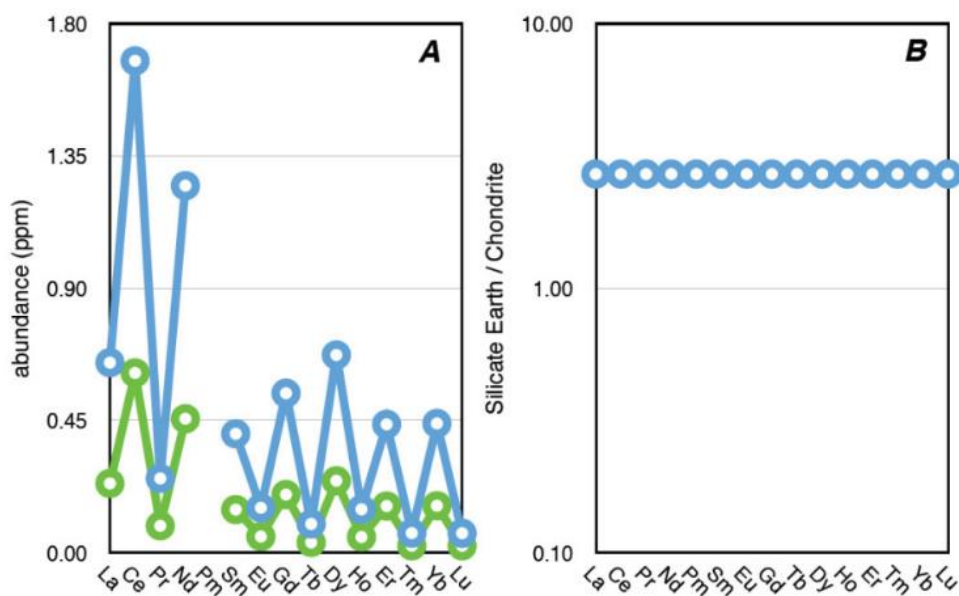
#### 4. Elementi rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja (eng. *rare earth elements*, REE) definirane po IUPAC-U sačinjavaju grupu od 17 elemenata sa sličnim fizikalno-kemijskih svojstvima. Njih 15 pripada skupini lantanida s atomskim brojevima između  $Z=57$  i  $Z=71$ , redom to su: lantan (La), cerij (Ce), praseodimij (Pr), neodimij (Nd), prometij (Pm), samarij (Sm), europij (Eu), gadolinij (Gd), terbij (Tb), disporzij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm), iterbij (Yb) i lutecij (Lu) te još dva elementa sličnih karakteristika skandij (Sc,  $Z=21$ ) i itrij (Y,  $Z=39$ ). Obično se dijele u tri skupine: lagane (eng. *ligh rare earth elements*, LREE) (La, Ce, Pr, Nd, Pm i Sm), srednje (eng. *medium rare earth elements*, MREE) (Eu, Gd i Tb) te teške (eng. *heavy rare earth elements*, HREE) (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu i Y). LREE nalaze se u većoj količini u okolišu zbog manje atomske mase, veće topljivosti i alkalnosti, dok HREE i MREE imaju veću atomsku masu te manju topljivost i lužnatost (ROGAN ŠMUC i sur., 2012). Minerali mogu sadržavati sve REE u različitim omjerima i uz predominaciju pojedinih elemenata npr. La i Ce (GUPTA i KRISHNAMURTHY, 1992). REE su kemijski i fizički vrlo slični, a ova sličnost proizlazi iz prirode njihove elektronske konfiguracije, tvoreći trovalentne katione. Iznimka su europij (Eu) i cezij (Ce) koji se još mogu pronaći u dvovalentnom (Eu), odnosno četverovalentnom (Ce) oksidacijskom stanju. Također, posebnost ove skupine elemenata je i lantanidna kontrakcija, pojam koji označava proporcionalno smanjivanje efektivnog ionskog polumjera trovalentnih iona idući od  $\text{La}^{3+}$  do  $\text{Lu}^{3+}$  (MIGASZEWSKI i GAŁUSZKA, 2015). Elementi rijetkih zemalja imaju afinitet prema kisiku te ih najčešće nalazimo u fosfatnim, karbonatnim, fluoridnim i silikatnim mineralima (TYLER, 2004).

Raspodjela REE u okolišu ovisit će o: 1.) trošenju ishodišnih stijena/sedimenata, 2.) intenzitetu trošenja mineralnih faza obogaćenih ili osiromašenih određenim REE, 3.) brzini reakcija u procesima reakcije voda-stijena, 4.) fizikalno-kemijskim karakteristikama (pH, redoks uvjeti, koncentracije organskih i anorganskih tvari, stabilnost REE sustava) i 5.) sadržaju koloida i/ili čestica (CIDU i sur., 2013). Nažalost, na kemijski sastav tla ne utječu samo prirodni procesi, nego i brojni antropogeni utjecaji. Stoga, industrijske zone, poljoprivreda, urbana okolica i rudarenje „okidač“ su za nakupljanje elemenata koje u većim koncentracijama postaju potencijalno opasni. Jedni od tih mogu biti i REE elementi, no ono što ih čini još „opasnijima“ su oskudnija istraživanja i nedovoljna praćenja stanja okoliša (RAMOS i sur., 2016).

#### 4.1. Interpretacija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima

Kod interpretacije REE elementa potrebno je normalizirati koncentracije u uzorku u odnosu na referentni materijal, odnosno standard. Razlog normalizacije je eliminacija nazubljene krivulje koja je posljedica Oddo-Harkisovog pravila, prema kojem je element s parnim atomskim brojem rasprostranjeniji od oba elementa sa susjednim većim i manjim neparnim atomskim brojevima (slika 3.) [7].



**Slika 3.** Primjer normalizacije koncentracija REE elemenata prema referentnom materijalu. Preuzeto iz [7].

Najčešći korišteni referentni materijali su *World Shale Average* (WSA), *North American Shale Composite* (NASC), *Post Archean Australian Shale* (PAAS), *Upper Continental Crust* (UCC) te prosječni hondrit, pri čemu se normalizirane koncentracije prikazuju pomoću grafa Masuda-Coryell (slika 3.). Graf prikazuje omjer uzorka i referentnog materijala svakog REE elementa prema rastućem atomskom broju [5].

Najrelevantnije značajke grafa su sljedeće:

- 1) Ukupna koncentracija REE i nagib krivulje, npr. omjer (La/Lu) ili (La/Yb)
- 2) Europijeva anomalija. Zbog svoje pojave u oksidacijskom stanju  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{2+}$  Eu se često ponaša drugačije od ostalih dominantno trovalentnih REE, što rezultira njegovim obogaćenjem ili osiromašenjem u odnosu na ostale elemente grupe elemenata, a takvo ponašanje se odražava u anomaliji koja je definirana omjerom



(Eu/Eu\*) gdje je Eu koncentracija europija u uzorku, a Eu\* očekivana vrijednost dobivena interpolacijom pripadnih vrijednosti Sm i Gd.

$$\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}_{\text{NASC}} / (\text{Sm}_{\text{NASC}} \times \text{Gd}_{\text{NASC}})^{0.5}$$

3) Cerijeva anomalija. Zbog svoje pojave u oksidacijskom stanju Ce<sup>3+</sup> i Ce<sup>4+</sup>, Ce se također često ponaša drugačije od ostalih dominantno trovalentnih REE što rezultira njegovim obogaćenjem ili osiromašenjem u odnosu na ostale elemente grupe. Takvo ponašanje se odražava u anomaliji koja je definirana omjerom (Ce/Ce\*) gdje je Ce koncentracija Ce u uzorku, a Ce\* očekivana vrijednost dobivena interpolacijom pripadnih vrijednosti La i Pr, slično kao i za Eu anomaliju:

$$\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_{\text{NASC}} / (\text{La}_{\text{NASC}} \times \text{Pr}_{\text{NASC}})^{0.5}$$

Ako je vrijednost >1 kažemo da je anomalija pozitivna, a obrnuto ako je < 1 kažemo da je anomalija negativna.

4) Indeksi frakcionacije npr. (La/Lu)<sub>NASC</sub>, (La/Sm)<sub>NASC</sub> i (Gd/Lu)<sub>NASC</sub> koriste se za određivanje predominacije pojedinog dijela normalizirane krivulje, odnosno njenog prvog tj. LREE (eng. *ligh rare earth elements*), drugog MREE (eng. *medium rare earth elements*) ili trećeg, odnosno HREE (*heavy rare earth elements*) dijela

## 5. Materijali i metode istraživanja

### 5.1. Područje istraživanja i uzorkovanje

Područje uzorkovanja obuhvaća 12 lokacija (slika 4.) od ušća rijeke Raše do mosta Raša. Uzorci uključuju osam površinskih (prvih cca 10 cm) jezgri močvarnih i naplavnih naslaga uzetih na poplavnoj ravnici rijeke Raše i tri uzorka riječkog sedimenta uzeta s grablicom bačenom s mosta. Koordinate lokacija uzorkovanja prikazane su u tablici 1.



**Slika 4.** Satelitska karta s lokacijama uzorkovanja. Prilagođena s aplikacijom Google Earth.

**Tablica 1.** Geografske koordinate prikupljenih uzoraka s metodama uzorkovanja i opisom istih.

IME UZORKA	ZEMLJOPISA ŠIRINA	ZEMLJOPISA DUŽINA	METODA UZORKOVANJA	OPIS UZORKA
<b>R1</b>	45° 1' 57.4536"	14° 2' 55.7268"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R2</b>	45° 2' 4.0806"	14° 2' 51.0678"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R3</b>	45° 2' 13.8474"	14° 2' 49.2714"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R4</b>	45° 2' 17.6244"	14° 2' 53.8614"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R5</b>	45° 2' 51.756"	14° 2' 59.7474"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R5 (A)</b>	45° 2' 53.124"	14° 3' 1.4754"	Grabilica	Sediment
<b>R6</b>	45° 2' 56.4714"	14° 2' 59.028"	T štap za uzorkovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R6 (A)</b>	45° 2' 57.48"	14° 3' 2.4834"	Grabilica	Sediment
<b>R7</b>	45° 1' 57.2514"	14° 2' 45.7434"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R8</b>	45° 3' 36.3594"	14° 2' 34.0794"	T štap za jezgrovanje	Močvarne i naplavne naslage
<b>R8 (A)</b>	45° 3' 35.8554"	14° 2' 33.6114"	Grabilica	Sediment

Svi uzorci prikupljeni su 2. lipnja 2021. godine. Korištena oprema za uzorkovanje uključuje: T štap za jezgrovanje, grabilicu, konop za grabilicu, nož i plastične vrećice (slika 5.). Za jezgrovanje potrebno je štap postaviti na željeno mjesto te ga okretati u smjeru kazaljke na satu, izvući ga iz tla te jezgru prebaciti u plastičnu vrećicu. Za uzorkovanje grabilicom potrebno je otvorenu grabilicu zavezati na jedan kraj konopa, zatim ju baciti (u ovom slučaju s mosta) te držati za drugi kraj. Kada grabilica dođe do dna aktivira se mehanizam zatvaranja, nakon čega se cijeli sklop povuče nazad te se sadržaj prebaci u plastičnu vrećicu. Po povratku u laboratorij na svježim uzorcima je određena boja te su osušeni na sobnoj temperaturi i pohranjeni do daljnjih analiza.



**Slika 5.** Oprema korištena za uzorkovanje. T-štap za jezgrovanje, nož, grabilica i konop. Fotografirao Luka Đukan.

## 5.2. Određivanje boje

Boja sedimenata određena je na svježim uzorcima pomoću Munsellovog sustava boja (MUNSELL, 2010), u kojem se boje identificiraju na temelju tri svojstva boje: nijansa, intenzitet i svjetlina. Ovakav način klasifikacije boja stvorio je profesor Albert H. Munsell u prvom desetljeću 20. stoljeća [8].

## 5.3. Granulometrijska analiza

Granulometrijski sastav uzoraka određen je primjenom kombinirane metode mokrog sijanja za čestice veće od 0,063 mm i sedigrafa za čestice manje od 0,063 mm. Za potrebe mokrog prosijavanja odvojeno je 20 g svakog uzorka te su oni prosijani kroz sita s otvorima promjera: 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm i 0,063 mm (slika 6.) uz stalno ispiranje destiliranom vodom.



Slika 6. Sita za prosijavanje uzoraka s promjerima 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm i 0,063 mm. Fotografirala Stella Šušnjar.

Zaostale frakcije na sitima prebačene su u posudice za vaganje te je njihov sadržaj izvagan nakon isparavanja vode. Ostatak, odnosno dio sedimenta manji od 0,063 mm analiziran je na sedigrafu (slika 7.) prema dolje opisanom postupku.



Slika 7. Uređaj SediGraph 5100 s računalom. Fotografirao Šimun Aščić.

Metoda određivanja veličine zrna sedigrafom u tekućini temelji se na gravitacijskoj sedimentaciji koju opisuje Stokes-ov zakon:

$$v = \frac{1}{18} \cdot g \cdot \frac{\varphi - \varphi_f}{\eta} \cdot d^2$$

Gdje je:

v - brzina taloženja čestica

g – gravitacijsko ubrzanje (m/s<sup>2</sup>)

φ – gustoća čestica (kg/m<sup>3</sup>)

φ<sub>f</sub> – gustoća fluida (kg/m<sup>3</sup>)

η – viskozitet fluida

d – promjer čestica

te apsorciji (niskoenergetskih) rendgenskih zraka. Prije analize uzoraka na sedigrafu analizirana je čista sedimentacijska tekućina (destilirana voda s natrijevim heksametafosfatom kao antikoagulansom) čime je dobivena bazna linija–linija koja pokazuje prolaznost (apsorpciju) x – zraka u pripremljenoj otopini. Prolaznost za dotične analize bila je ~ 70 Kcnts/s. Da bi analiza bila valjana, krivulja prolaznosti x – zraka za suspendirani uzorak treba biti 50–70 % bazne linije (64–90 Kcnts/s) (MICROMERITICS, 2002). Sedigraph 5100 proizvod tvrtke Micrometrics Instrument Corporation, sastoji se od analizatora, sučelja i računala te radi uz pomoć računalnog programa SediGraphWin 5100. U analizatoru se nalazi fiksno položeni rendgenski izvor i detektorski sustav te kompletan vodovodni sustav za cirkulaciju sedimentacijske tekućine.

Zatim je analiza podataka o raspodjeli veličine zrna u uzorcima provedena primjenom programa GRADISTAT (BLOTT i PYE, 2001), a za svaki uzorak su izračunati granulometrijski parametri prema FOLK i WARD (1957).

### 5.3.1. Granulometrijski parametri

Podaci su obrađeni u programu GRADISTAT (BLOTT i PYE, 2001). Navedeni su rezultati za udio pojedinih frakcija u uzorku, srednja i prosječna veličina čestica, sortiranost uzorka te koeficijent asimetričnosti.

1. **Srednja veličina zrna (eng. *median*):** veličina zrna od koje je 50% čestica uzorka manje, a 50% veće

$$M_d = \Phi 50$$

2. **Prosječna veličina zrna (eng. *mean*):** aritmetička vrijednost prosječne veličine čestica

$$M_z = \frac{(\Phi 16 + \Phi 50 + \Phi 84)}{3}$$

3. **Koeficijent sortiranosti (eng. *sorting*):** koeficijent distribucije veličine čestica

$$S_0 = \frac{(\Phi 84 - \Phi 16)}{4} + \frac{(\Phi 95 - \Phi 5)}{6,6}$$

Gdje je:

< 0,35	vrlo dobro sortirano
0,35 – 0,50	dobro sortirano
0,5 – 0,70	umjereno dobro sortirano
0,70 – 1,00	umjereno sortirano
1,00 – 2,00	loše sortirano
2,00 – 4,00	vrlo loše sortirano
> 4,00	izrazito loše sortirano

4. **Koeficijent asimetričnosti (eng. *skewness*):** pokazatelj simetričnosti distribucije čestica. Pozitivne vrijednosti ukazuju na prevladavanje krupnije frakcije, a negativne vrijednosti na prevladavanje sitnijih frakcija.

$$Sk = \frac{\Phi 16 + \Phi 84 - 2\Phi 50}{2(\Phi 84 - \Phi 16)} + \frac{\Phi 5 + \Phi 95 - 2\Phi 50}{5(\Phi 95 - \Phi 5)}$$

Gdje je:

-1,00 – -0,30	vrlo negativno zakošena krivulja
-0,30 – -0,10	negativno zakošena krivulja
-0,10 – 0,10	gotovo simetrična krivulja
0,10 – 0,29	pozitivno zakošena krivulja
0,30 – 1,00	vrlo pozitivna zakošena krivulja

5. **Zaoštrenost krivulje (eng. *kurtosis*):** odnosi se na raspršenost raspodjele materijala. Ukoliko je krivulja zaoštrena, materijal je raspoređen oko jedne veličine zrna, a ukoliko je zaravnjena, prisutno je više granulometrijskih frakcija.

$$Kg = \frac{(\Phi 95 - \Phi 5)}{2,44 (\Phi 75 - \Phi 25)}$$

Gdje je:

<0,67	vrlo zaravnjena krivulja
0,67 – 0,90	zaravnjena krivulja
0,90 – 1,11	srednje zaoštrena krivulja
1,11 – 1,50	zaoštrena krivulja
1,50 – 3,00	vrlo zaoštrena krivulja
>3,00	izuzetno zaoštrena krivulja

Također, određen je i tip sedimenta prema Folkovoj klasifikaciji (FOLK, 1954) te su analizirani uzorci prikazani pomoću trokomponentnog dijagrama.

#### 5.4. Analiza udjela karbonata u uzorcima

Udio karbonata u uzorcima određen je volumetrijski Scheiblerovom metodom (slika 8.). Metoda se temelji na određivanju volumnog udjela ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) koji nastaje pri reakciji otapanja karbonata u klorovodičnoj kiselini (HCl). Prethodno analizi neprosijani uzorci su usitnjeni u ahatnom tarioniku. Prije određivanja udjela karbonata u uzorcima, izmjeren je standard, odnosno čisti kalcijev karbonat (CaCO<sub>3</sub>). Svakom uzorku (0,3 g) dodano je 5 mL klorovodične kiseline (HCl) razrijeđene s destiliranom vodom u omjeru 1:1



te je posudica s uzorkom stavljena na magnetnu miješalicu. Reakcija se odvijala kroz 5 min, a zatim se očitava volumen ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) koji se razvio u reakciji. Za izračun, osim volumena ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) potrebno je očitati tlak i temperaturu prostorije. Udio karbonata u uzorku izračunat je pomoću formule:

$$\%CaCO_3 = \frac{mL CO_2 \cdot F_{t,p} \cdot 2,274}{mg_{(uzorak)}} \cdot 100$$

Gdje je:

- Faktor (F<sub>t,p</sub>) – očitani faktor temperature i tlaka
- mL (CO<sub>2</sub>) – volumen ugljikovog dioksida nastao reakcijom
- 2, 274 – konstanta

Za svaki uzorak provedeno je mjerenje u duplikatu. Kao konačna vrijednost uzeta je aritmetička sredina dobivenih rezultata.



**Slika 8.** Scheiblerova aparatura za određivanje udjela karbonata u uzorku s magnetnom miješalicom. Fotografirala Nina Furčić.

## 5.5. Multielementna analiza

Za potrebe multielementne analize uzorci su podvrgnuti totalnoj digestiji u mikrovalnoj pećnici (Multiwave 3000, Anton Paar, Graz, Austria) u dva koraka. Prije razgradnje uzorci su osušeni na zraku te homogenizirani u ahatnom tarioniku. U prvom koraku svakom uzorku (0,05 g) dodana je smjesa od 4 mL dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ , 65%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska), 1 mL klorovodične kiseline ( $\text{HCl}$ , 36% pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska) i 1 mL fluorovodične kiseline ( $\text{HF}$ , 48%, pro analysi, Kemika, Zagreb, Hrvatska). U drugom koraku uzorcima je dodano 6 mL borne kiseline ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Fluka, Steinheim, Switzerland). Nakon digestije, uzorci su razrijeđeni 10 puta te je dodano 8,7 ml Milli-Q, 200  $\mu\text{L}$  2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  (65%, supra pur, Fluka, Steinheim, Švicarska) te indij ( $\text{In}$ , 1  $\mu\text{L}^{-1}$ ) kao interni standard.

Nakon digestije uzorci su analizirani na spektrometru masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu, odnosno HR-ICP-MS (eng. *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*, Element 2, Thermo, Njemačka). U svim uzorcima analizirane su ukupne koncentracije elemenata rijetkih zemalja. Kao kontrola kvalitete korištena je usporedna priprema slijepih proba i certificiranog referentnog materijala tla (Soli NCS DC 77302, poznat i kao GBW 07410; China National Analysis Centre for Iron and Steel, Peking, Kina). Ova metoda se koristi zbog svoje sposobnosti detekcije metala i nekih nemetala u uzorcima pri vrlo niskim koncentracijama.

## 6. Rezultati

### 6.1. Boja uzoraka

U tablici 2. dani su rezultati boje tla određeni na svježim uzorcima prema Munsellovom atlasu boja (MUNSELL, 2010). Boja uzoraka varira u sivim tonovima.

**Tablica 2.** Opisne karakteristike boje uzoraka. Prema (MUNSELL, 2010).

UZORAK	NIJANSA	SVJETLINA/INTENZITET BOJE	IME BOJE
R1	5Y	4/2	Maslinasto siva
R2	GLE Y	4/5GY	Tamno zelenkasto siva
R3	5Y	5/1	Siva
R4	GLE Y 1	5/10Y	Zelenkasto siva
R5	2.5Y	4/2	Tamno sivkasto smeđa
R5 (A)	GLAY 1	2.5/10GY	Zelenkasto crna
R6	2.5Y	4/2	Tamno sivkasto smeđa
R6 (A)	5Y	5/2	Maslinasto siva
R7	5Y	5/2	Maslinasto siva
R8	2.5Y	5/2	Sivkasto smeđa
R8 (A)	5Y	5/2	Maslinasto siva

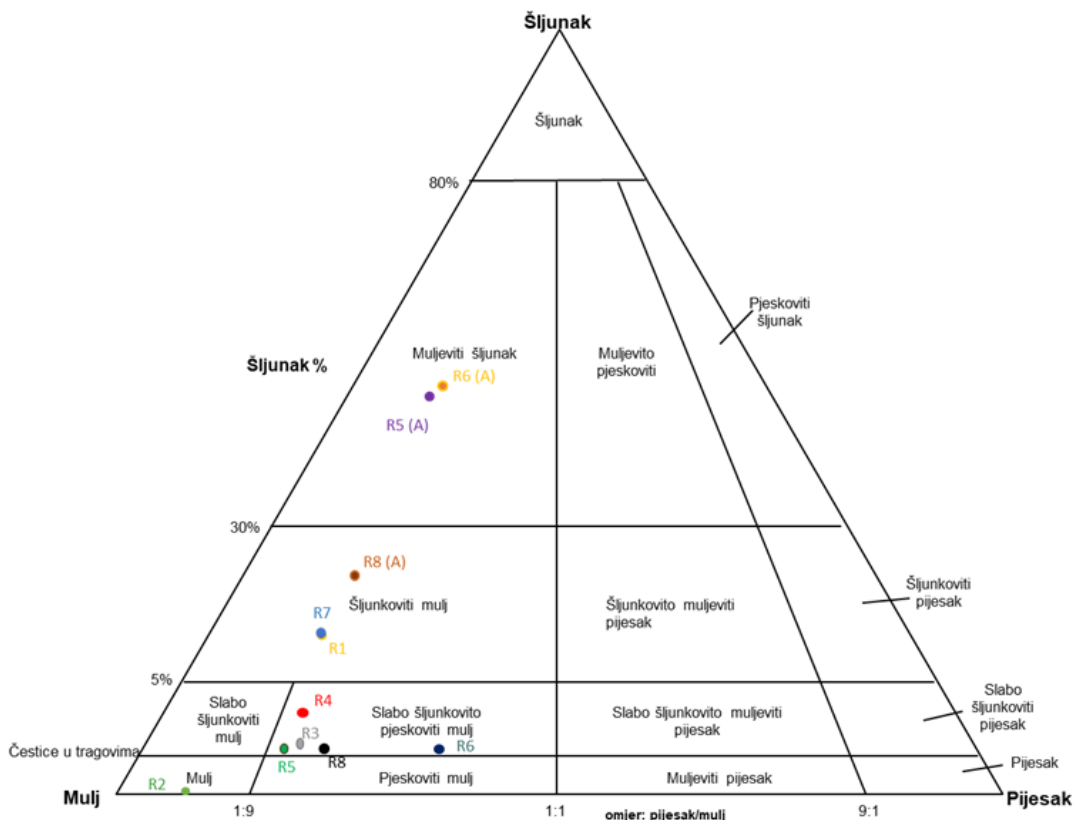
## 6.2. Raspodjela veličine čestica u uzorcima

Rezultati udjela pojedinih frakcija u uzorcima (šljunak, pijesak, prah i glina) prikazani su u tablici 3., a granulometrijski parametri u prilogu 1. (slika 9.).

Može se primijetiti da u uzorcima prevladava prahovita frakcija s prosječnim udjelom od 69,2%, pri čemu je najniži udio praha u uzorku R6 (A) s 34,9%, a najviši u uzorku R5 s 86,1%. Prosječni udio gline iznosi 5,2%, a kreće se u rasponu od 0,7% (R8), do 10,1% (R2). Udio pijeska u uzorcima kreće se od 4,3% (R2) do 32,4% (R8) s prosjekom od 11,1%, a šljunka ima u rasponu od 0% (R2) do 52,3% (R6 A) s prosjekom od 14,5%.

**Tablica 3.** Granulometrijske karakteristike uzoraka, prema Folk i Ward (1957).

UZORAK	ŠLJUNAK (%)	PIJESAK (%)	PRAH (%)	GLINA (%)	KLASIFIKACIJA
<b>R1</b>	13,9	8,0	72,5	5,6	Šljunkoviti mulj
<b>R2</b>	0	4,3	85,6	10,1	Mulj
<b>R3</b>	0,2	11,9	83,2	4,7	Slabo šljunkovito pjeskoviti mulj
<b>R4</b>	3,5	10,5	78,9	7,1	Slabo šljunkovito pjeskoviti mulj
<b>R5</b>	0,3	11,1	86,1	2,5	Slabo šljunkovito pjeskoviti mulj
<b>R5 (A)</b>	50,6	5,4	40,3	3,7	Muljeviti šljunak
<b>R6</b>	0,2	16,2	79,7	3,9	Slabo šljunkovito pjeskoviti mulj
<b>R6 (A)</b>	52,3	6,5	34,9	6,3	Muljeviti šljunak
<b>R7</b>	14,3	7,8	72,1	5,8	Šljunkoviti mulj
<b>R8</b>	0,8	32,4	66,1	0,7	Slabo šljunkovito pjeskoviti mulj
<b>R8 (A)</b>	23,7	7,8	61,4	7,1	Šljunkoviti mulj



**Slika 9.** Trokomponentni dijagram za sve analizirane uzorke. Prilagođeno prema Folk (1954).

Prema granulometrijskim parametrima (prilog 1.) loše su sortirani uzorci R2, R3, R5, R6, vrlo loše uzorci R1, R4 i R7 te izrazito loše uzorci R5 (A), R6 (A), R8 (A). Koeficijent asimetričnosti za uzorke R1, R4, R7 i R8 kreće se od -0,575 do -0,347 i predstavlja vrlo negativno zakošenu krivulju. Vrijednosti od -0,160 do -0,115 kod uzorka R3, R5 i R6 pokazuju negativno zakošenu krivulju, R2 (-0,096) i R8 (0,088) imaju gotovo simetričnu krivulju, a uzorci R5 (A) (0,741) i R6 (A) (0,748) imaju vrlo pozitivno zakošenu krivulju. Krivulje su vrlo zaoštrene (1,818 do 1,675) ili srednje zaoštrene (0,977 do 1,097) za uzorke R1, R2, R3, R4, R5, R6 i R7, vrlo zaravnjene (0,490 do 0,657) za uzorke R5 (A), R6 (A) i R8 (A) te zaravnjena za uzorak R8.

### 6.3. Udio karbonata u uzorcima

Određivanje udjela karbonata provedeno je na 11 cjelovitih uzoraka (tablica 4.) kao i na frakciji manjoj od 0,063 mm (tablica 4.). Udio karbonata u cjelokupnim uzorcima kreće se

od 33,1% do 68,6%, dok udjeli karbonata u muljevitim uzorcima imaju manji raspon koji se kreće od 35,4% do 42%.

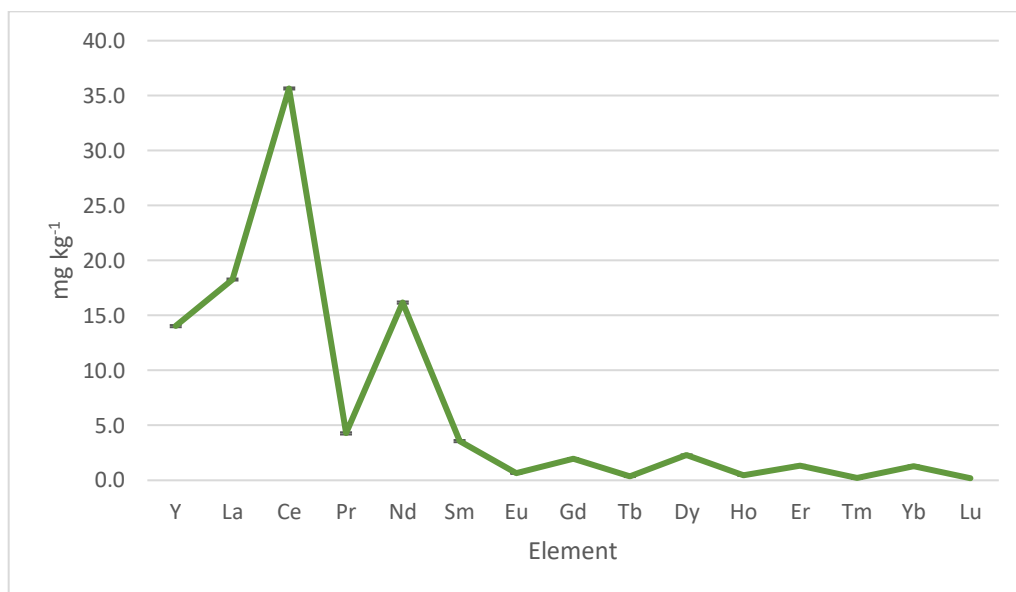
**Tablica 4.** Udio karbonata u cjelovitim uzorcima i frakciji <0,063 mm.

CJELOKUPNI UZORAK		$\overline{\%CaCO_3}$	FRAKCIJA <0,063 mm		$\overline{\%CaCO_3}$
<b>STANDARD</b>		100,8	<b>STANDARD</b>		99,3
<b>R1</b>		43,3	<b>R1</b>		35,4
<b>R2</b>		38,9	<b>R2</b>		37,1
<b>R3</b>		42,7	<b>R3</b>		38,1
<b>R4</b>		33,1	<b>R4</b>		32,7
<b>R5</b>		43,7	<b>R5</b>		40,7
<b>R5 (A)</b>		68,6	<b>R5(A)</b>		37,0
<b>R6</b>		38,8	<b>R6</b>		41,3
<b>R6 (A)</b>		51,7	<b>R6 (A)</b>		38,9
<b>R7</b>		43,0	<b>R7</b>		41,3
<b>R8</b>		44,1	<b>R8</b>		42,0
<b>R8 (A)</b>		41,8	<b>R8 (A)</b>		38,7

#### 6.4. Koncentracije elemenata rijetkih zemalja u uzorcima

Na slici 10. prikazane su srednje vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; REE), uključujući Y (REY), dok su njihove koncentracije s pridodanim najmanjim, najvećim te prosječnim vrijednostima, kao i vrijednostima standardne i relativne devijacije prikazane u prilogu 2. U prilogu 3. prikazane su njihove normalizirane vrijednosti (NASC), također sa pridodanim najmanjim, najvećim te prosječnim vrijednostima, kao i vrijednostima standardne i relativne devijacije. U tablici 5. prikazani su sljedeći parametri: suma elemenata rijetkih zemalja ( $\Sigma$ REE), uključujući i Y ( $\Sigma$ REY), suma lakih (LREE) i teških elemenata grupe (HREE), te udio LREE (%) i Ce (%).

Raspon koncentracija REE (prilog 2.) kreće se i do dva reda veličine, od najmanje koncentracije za Lu i Tm ( $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do Ce s najvećom koncentracijom ( $41,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (prilog 2.). Na slici 10. prikazan je graf s karakterističnom krivuljom koncentracija REE elemenata.



**Slika 10.** Graf srednjih vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja u analiziranim uzorcima.

Raspon  $\Sigma\text{REY}$  je od  $57,9 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $117 \text{ mg kg}^{-1}$ , za sumu LREE vrijedi raspon od  $45,8 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $93,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , a sumu HREE od  $3,61 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $7,10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Njihov omjer (LREE/HREE) u prosjeku iznosi  $13,1 \text{ mg kg}^{-1}$  s dominantnim prosječnim udjelom LREE (79,9%) te cerijem kao najzastupljenijim elementom, u prosjeku s 35,4% (tablica 6.).

**Tablica 5.** Osnovni parametri koncentracija elemenata rijetkih zemalja s pridodanim najmanjim (min), najvećim (max), prosječnim (avg) vrijednostima te vrijednostima standardne devijacije (stdev) te relativne standardne devijacije (RSD)

UZORAK	$\Sigma$ REY	$\Sigma$ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	%LREE	%Ce
<b>R1</b>	93.0	80.4	74.7	5.70	13.10	80.3	35.5
<b>R2</b>	105	90.3	83.9	6.42	13.08	79.9	35.3
<b>R3</b>	96.0	82.5	76.5	5.98	12.80	79.7	35.1
<b>R4</b>	116	100	92.9	7.10	13.09	80.1	35.5
<b>R5</b>	106	91.1	84.5	6.64	12.72	79.5	35.1
<b>R5 (A)</b>	57.9	49.4	45.8	3.61	12.68	79.1	35.2
<b>R6</b>	116.6	100.4	93.4	6.99	13.35	80.1	35.5
<b>R6 (A)</b>	103.8	89.4	83.2	6.13	13.59	80.2	35.3
<b>R7</b>	109.5	94.0	87.2	6.76	12.90	79.7	35.2
<b>R8</b>	90.6	78.0	72.5	5.50	13.19	80.1	35.3
<b>R8 (A)</b>	113.3	98.1	91.2	6.85	13.31	80.5	36.2
<b>min</b>	<b>57.9</b>	<b>49.4</b>	<b>45.8</b>	<b>3.61</b>	<b>12.7</b>	<b>79.1</b>	<b>35.1</b>
<b>max</b>	<b>117</b>	<b>100</b>	<b>93.4</b>	<b>7.10</b>	<b>13.6</b>	<b>80.5</b>	<b>36.2</b>
<b>avg</b>	<b>101</b>	<b>86.7</b>	<b>80.5</b>	<b>6.15</b>	<b>13.1</b>	<b>79.9</b>	<b>35.4</b>
<b>stdev</b>	<b>16.7</b>	<b>14.5</b>	<b>13.5</b>	<b>1.00</b>	<b>0.28</b>	<b>0.39</b>	<b>0.31</b>
<b>RSD</b>	<b>16.6</b>	<b>16.8</b>	<b>16.8</b>	<b>16.2</b>	<b>2.2</b>	<b>0.5</b>	<b>0.9</b>

## Legenda:

REY - suma koncentracija svih REE + Y

REE - suma koncentracija svih REE

LREE - suma koncentracija lakih REE (La do Gd)

HREE - suma koncentracija teških REE (Lu do Gd)

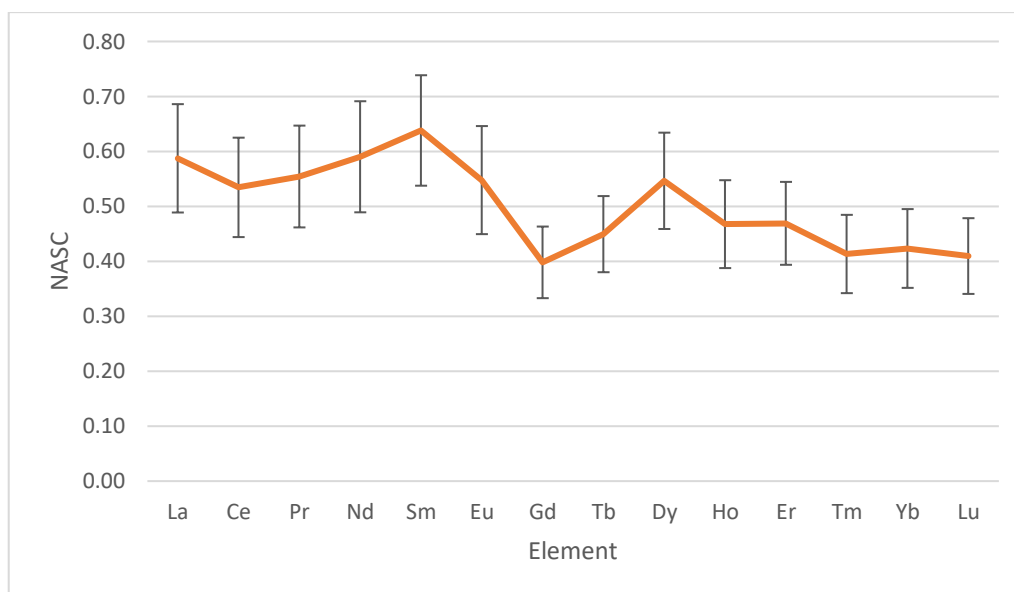
LREE/HREE - omjer lakih REE i teških REE

% LREE - udio lakih REE u ukupnoj koncentraciji REE

% Ce - udio Ce u ukupnoj koncentraciji REE



Normalizirana raspodjela koncentracija REE prema NASC u uzorcima istraživanog područja prikazane su grafom na slici 11. Normalizirane krivulje pokazuju dominaciju LREE naspram HREE.



**Slika 11.** Graf normaliziranih koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC.

Normalizirane koncentracije prema NASC (prilog 3.) kreću se od  $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tm, Yb i Lu) do  $0,73 \text{ mg kg}^{-1}$  za Sm. Vrijednosti normaliziranih omjera (NASC) LREE/HREE, te  $(\text{La/Lu})_{\text{NASC}}$ ,  $(\text{La/Sm})_{\text{NASC}}$  i  $(\text{Gd/Lu})_{\text{NASC}}$  prikazani su u tablici 6. Omjer LREE/HREE kreće se od 1,16 do 1,25, a indeksi frakcionacije,  $(\text{La/Lu})_{\text{NASC}}$ ,  $(\text{La/Sm})_{\text{NASC}}$  i  $(\text{Gd/Lu})_{\text{NASC}}$  se kreću za  $(\text{La/Lu})_{\text{NASC}}$  od 1,33 do 1,60, za  $(\text{La/Sm})_{\text{NASC}}$  od 0,87 do 0,96 i za  $(\text{Gd/Lu})_{\text{NASC}}$  od 0,88 do 1,10. Rezultati izračuna europijeve anomalije pokazuju blago negativne (0,97) do blago pozitivnih (1,18) vrijednosti, a cerijeva anomalija blago negativne vrijednosti (0,93-0,95).

**Tablica 6.** Izračunate vrijednosti anomalija  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  i  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  te  $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$ ,  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{NASC}}$  i  $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$  s pridodanim najmanjim (min), najvećim (max) i prosječnim (avg) vrijednostima te vrijednostima standardne devijacija (stdev) i relativne standardne devijacije (RSD)

UZORAK	$\text{Eu}/\text{Eu}^*$	$\text{Ce}/\text{Ce}^*$	$(\text{La}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$	$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{NASC}}$	$(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$	$(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{NASC}}$
<b>R1</b>	1.18	0.93	1.60	0.94	1.10	1.24
<b>R2</b>	1.04	0.93	1.49	0.93	1.06	1.21
<b>R3</b>	1.11	0.93	1.40	0.90	0.88	1.18
<b>R4</b>	1.14	0.94	1.39	0.93	0.93	1.20
<b>R5</b>	1.09	0.94	1.38	0.89	0.96	1.19
<b>R5 (A)</b>	0.97	0.94	1.33	0.90	0.92	1.16
<b>R6</b>	1.13	0.94	1.43	0.95	0.94	1.22
<b>R6 (A)</b>	1.07	0.93	1.46	0.96	0.96	1.24
<b>R7</b>	1.04	0.94	1.40	0.90	0.91	1.19
<b>R8</b>	1.07	0.94	1.43	0.87	1.03	1.25
<b>R8 (A)</b>	1.07	0.95	1.49	0.95	1.02	1.22
<b>min</b>	<b>0.97</b>	<b>0.93</b>	<b>1.33</b>	<b>0.87</b>	0.88	<b>1.16</b>
<b>max</b>	<b>1.18</b>	<b>0.95</b>	<b>1.60</b>	<b>0.96</b>	1.10	<b>1.25</b>
<b>avg</b>	<b>1.08</b>	<b>0.94</b>	<b>1.43</b>	<b>0.92</b>	0.97	<b>1.21</b>
<b>stdev</b>	<b>0.06</b>	<b>0.01</b>	<b>0.07</b>	<b>0.03</b>	0.07	<b>0.03</b>
<b>RSD</b>	<b>5.2</b>	<b>0.6</b>	<b>5.1</b>	<b>3.2</b>	6.9	<b>2.3</b>

Legenda:  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  - europska anomalija  
 $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  - cerijeva anomalija  
 $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$  - index frakcionacije lakih REE naspram teških REE  
 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{NASC}}$  - index frakcionacije lakih REE naspram srednjih REE  
 $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{NASC}}$  - index frakcionacije srednjih REE naspram teških REE  
 $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{NASC}}$  - omjer normaliziranih koncentracija lakih REE naspram teških REE

## 7. Rasprava

### 7.1. Sedimentacija u estuariju rijeke Raše

Sedimentacija u estuariju rijeke Raše opisana je na temelju boje, granulometrijskih karakteristika i udjela karbonata promatranih uzoraka.

Boja svježih uzoraka prevladava u sivim tonovima (tablica 2.), što ukazuje na značajnu količinu muljevite komponente uzoraka. Iznimku čine uzorci R5 (A) i R6 (A) koji imaju najveće udjele šljunčane frakcije (tablica 3.). Zastupljenost krupnije frakcije prepoznata je i na temelju zakošenih krivulja (vrlo pozitivno zakošene) (prilog 1.). Navedeni uzorci ujedno, pokazuju i najveće udjele karbonata 68,2%, odnosno 51,7% u cjelokupnim uzorcima (tablica 4.), dok je u odnosu na ostale uzorke udio karbonatnih minerala u frakciji mulja kod ovih uzoraka primjetno niži. Razlog tomu najvjerojatnije je prisutnost čestica biogenog podrijetla (ljušture i skeleti) koje se u pravilu nalaze u krupnijim frakcijama (pijesak i šljunak). Prisutnost biogenih čestica mijenja i raspodjelu veličina čestica u uzorku, ali i ukupni mineralni sastav.

Prevladavanje sitnije frakcije vidljivo je na ostalim uzorcima osim na R2 i R8 gdje je raspodjela gotovo simetrična (prilog 1.). Uzorci, na temelju granulometrijskih karakteristika ukazuju na taloženje u različitim dijelovima estuarija (tablica 3.). Uzorci R1 i R7 uzeti na suprotnim stranama ušća, bliže obali imaju nešto veće udjele šljunka u odnosu na uzorke R2, R3, R4, R5 i R6 u kojima se smanjuje udio šljunkovite frakcije, a povećava udio pijeska i praha, dok se na uzorcima R8 i R8 (A) uočava porast krupnozrnastije komponente i smanjenje prahovite. Stoga, gruba podjela uzorka temelji se na uzorcima uzetim uzvodno od ušća (R8 i R8 A), zatim na uzorke uzete na različitim zamočvarenim dijelova estuarija (R2, R3, R4, R5 i R6) te na uzorke uzete neposredno kraj ušća (R1 i R7). Iako bi podjela bila jasnija s većim brojem uzoraka, može se primijetiti blagi porast prahovite frakcije od mora prema rijeci (tablica 3.). Udjeli karbonata na frakciji manjoj od 0,063 mm u prosjeku iznose 38,5% te ne pokazuju znatnu varijabilnost.

Literaturni podaci kao i zahvat produbljivanja luke Bršica zbog nakupljanja nanosa kojeg donosi rijeka Raša [9], ukazuju na intenzivnu sedimentaciju suspendiranog materijala na ušću. Ono je rezultat donosa terigenog materijala s drenažnog područja u kojem prevladava fliš (ARBANAS i sur., 2004). Navedeno, za posljedicu ostavlja kontinuiranu morfološku promjenu ušća rijeke Raše, odnosno progradaciju delte (SONDI i sur., 1995). Potonje je

vidljivo i u dobivenim granulometrijskim rezultatima (tablica 3.), gdje je očita dominacija prahovite frakcije ne uzimajući u obzir uzorke s visokim udjelom šljunčane frakcije R6 (A) i R8 (A). Granulometrijske karakteristike vrlo su značajne za geokemiju tla jer elementi u tragovima, uključujući REE, obično budu obogaćeni u sitnozrnastim sedimentima (MCLENNAN, 1989; SU i sur., 2017).

## 7.2. Elementi rijetkih zemalja u uzorcima

Pomoću koncentracija elemenata rijetkih zemalja u uzorcima određeni su prirodni odnosno antropogeni utjecaji.

Uzorci pokazuju dominaciju LREE naspram HREE. Prosječna vrijednost LREE/HREE iznosi 13, 1 mg kg<sup>-1</sup> (tablica 5.), dok je prosječna vrijednost za normalizirane podatke 1,21 mg kg<sup>-1</sup> (tablica 6). Takvo obogaćenje razlog je afiniteta LREE elemenata prema sitnozrnastim česticama dok HREE elementi preferiraju rezistentnije minerale, koje se pronalaze u pjeskovitim tlima te otopine (CASPARI i sur., 2006).

Europijeva anomalija je blago pozitivna za sve uzorke osim za uzorak R5 (A) čija vrijednost je blago negativna i iznosi 0,97 (tablica 6.). U većini slučajeva pozitivna europijeva anomalija povezana je s pojavom feldspata, odnosno minerala glina nastalih trošenjem feldspata (MCLENNAN, 1989; GALÁN i sur., 2007). Pojava pozitivnih ili negativnih Ce anomalija tipična je za oksidacijske uvjete u kojima je Ce prisutan kao Ce<sup>4+</sup>, stoga je manje topiv od ostalih REE (MCLENNAN, 1989). Blago negativne vrijednosti cerijeve anomalije uočene su na svim uzorcima (tablica 6.), a prema zaključcima SU i sur. (2017) blage ili nikakve pojave Ce anomalije u riječnim sedimentima mogu biti rezultat procesa sortiranja čestica, koji uključuju eroziju sliva, miješanje izvora i riječni transport. Također i Eu i Ce anomalije mogu biti povezane s izvorišnom stijenom (LIDMAN i sur., 2019).

Koncentracija ΣREY pokazuje malu varijabilnost osim za uzorak R5 (A) čija je ΣREY 57,9 mg kg<sup>-1</sup> što je skoro dvostruko manje od ostalih uzoraka. Međutim, uzorak R5 (A) za ostale parametre poput omjera LREE/HREE, anomalija i indeksa frakcionacije ne pokazuje velika odstupanja od ostalih uzoraka (tablica 5.). Razlog tomu vjerojatno je vrlo visok sadržaj karbonatnog, odnosno biogenog materijala te manjak akcesornih minerala koji su uglavnom nositelji REY elemenata (slika 12.) (FIKET i sur., 2018b).



**Slika 12** Uzorak R5 (A)

Tablica 7. prikazuje usporedbu raspona koncentracije u analiziranim uzorcima s rasponima koncentracija prikazanim u Geokemijskom atlasu Europe (eng. *Forum of European Geological Surveys, FOREGS*) za istraživano područje (SALMINEN i sur., 2005) za gornji dio tla (eng. *top soil*) i potočni sediment (eng. *stream sediment*) te rezultati REE koncentracija iz sedimenata luke u Rijeci (CUKROV i sur., 2011), kao i sa rezultatima tla i u blizini termoelektrane Plomin (FIKET i sur., 2016).

**Tablica 7.** Raspon koncentracija ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) za istraživano područje, Geokemijski atlas Europe za tlo (eng. *top soil*, FOREGS, SALMINEN i sur., 2005) i potočni sediment (eng. *stream sediment*, FOREGS, SALMINEN i sur., 2005).

ELEMENT	OVO ISTRAŽIVANJE ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	FOREGS ( <i>top soil</i> ) ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	FOREGS ( <i>stream sediment</i> ) ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	LUKA RIJEKA (CUKROV i sur., 2011)	TLO (C1) (FIKET i sur. 2018)
Y	8,48-16,2	34,0-42,0	18,1-21,6	7,38-14,5	13,5
La	10,5-21,3	39,1-51,8	17,6-21,9	8,10-14,1	13,9
Ce	20,4-41,4	79,7-100	34,9-43,5	18,5-30,8	19,4
Pr	2,43-4,96	9,30-11,8	4,80-5,80	2,30-3,80	4,64
Nd	8,86-18,8	34,2-43,5	19,0-23,0	8,39-14,5	19,7
Sm	2,10-4,10	6,60-8,60	3,70-4,38	1,90-3,30	4,65
Eu	0,34-0,78	1,30-1,70	0,57-0,72	0,50-0,80	0,928
Gd	1,15-2,25	6,30-8,10	3,46-4,17	1,90-3,20	4,42
Tb	0,23-0,44	0,97-1,21	0,55-0,65	0,30-0,50	0,629
Dy	1,33-2,58	5,30-6,50	3,15-3,72	1,49-2,49	2,77
Ho	0,27-0,57	1,06-1,30	0,64-0,76	0,30-0,50	0,754
Er	0,79-1,57	3,10-3,70	1,83-2,19	0,70-1,20	2,10
Tm	0,12-0,24	0,46-0,55	0,27-0,33	0,10-0,20	0,295
Yb	0,76-1,52	3,10-3,60	1,78-2,08	0,50-0,90	2,04
Lu	0,12-0,23	0,44-0,53	0,32-0,39	/	0,305
min-max $\Sigma\text{REY}$	57,9–117	225–285	111-135	52,4–90,8	/

Ukoliko usporedimo najmanje i najveće  $\Sigma\text{REY}$  koncentracije ovog istraživanja  $57,9 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $117 \text{ mg kg}^{-1}$  s  $\Sigma\text{REY}$  koncentracijama za potočne sedimente  $111 \text{ mg kg}^{-1}$  –  $135 \text{ mg kg}^{-1}$  (SALMINEN i sur., 2005), uočiti će se niže koncentracije kod ovog istraživanja u odnosu na one iz Geokemijskog atlasa Europe (SALMINEN i sur., 2005). Međutim, raspodjela elemenata rijetkih zemalja u uzorcima pokazuje ili podudaranje s rasponima koncentracija navedenih u Geokemijskom atlasu Europe (SALMINEN i sur., 2005), kao u slučaju: Y, La,

Ce, Pr, Nd, Sm i Eu ili pokazuje niže vrijednosti za elemente Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu, što je vjerojatno učinak veličine čestica u uzorcima.

Prosječne vrijednosti REE koncentracija dobivene u ovom istraživanju iznose  $87 \pm 15$  mg kg<sup>-1</sup> te su niže od koncentracija REE kontrolnog tla uzetih 10 km sjeveroistočno od termoelektrane Plomin. Prema FIKET i sur. (2016), koncentracije REE u tlima neposredno uz termoelektranu iznose  $229 \pm 45$  mg kg<sup>-1</sup>, dok su niže koncentracije ( $187 \pm 67$  mg kg<sup>-1</sup>) izmjerene u kontrolnim uzorcima tla 10 km od termoelektrane. Također, udaljavanjem od termoelektrane primijećena je i veća frakcionacija između LREE i HREE. Iako njihovi rezultati nisu značajno varirali od svjetskog prosjeka, uočili su smanjenje koncentracije REE s udaljenosti od termoelektrane Plomin. Rasponi koncentracija dobiveni za obalu estuarija rijeke Raše usporedivi su s koncentracijama kontrolnog tla (C1) uzetog 10 km sjeveroistočno od termoelektrane Plomin (tablica 7.). Kako je napomenuto u radu smatra se da je taj uzorak (C1) bio pod najmanjim utjecajem termoelektrane.

Međutim, usporedivi rasponi koncentracija  $\Sigma$ REY/ Lu ( $52,4$  mg kg<sup>-1</sup> –  $90,8$  mg kg<sup>-1</sup>) s onima iz ovog istraživanja ( $57,9$  mg kg<sup>-1</sup> –  $117$  mg kg<sup>-1</sup>) uočeni su za sedimente iz Riječke luke (tablica 7.). Prema CUKROV i sur. (2011) stanje onečišćenja riječke luke usporedivo je s uvjetima u većem dijelu Jadrana i većini luka diljem svijeta.

Nadalje, rasponi  $\Sigma$ REY koncentracija za močvarne i naplavne naslage te sediment rijeke Raše ( $57,9$  mg kg<sup>-1</sup> –  $117$  mg kg<sup>-1</sup>) pokazuju uočljivo manje raspone od  $\Sigma$ REY koncentracija za *top soil* ( $225$  mg kg<sup>-1</sup> –  $285$  mg kg<sup>-1</sup>) prema FORGES-u (SALMINEN i sur., 2005) (tablica 7.), što je i za očekivati s obzirom na lokaciju uzorkovanja.

Iz dobivenih rezultata i njihove usporedbe s literaturnim vrijednostima uočavamo kako su koncentracije REE u naslagama doline rijeke Raše usporedive s koncentracijama REE u Riječkoj luci (CUKROV i sur. 2011) te u *stream* sedimentima navedenim u Geokemijskom atlasu Europe (SALMINEN i sur., 2005). Međutim, pokazuju niže vrijednosti koncentracija REE izmjerene u opterećenim tlima uz termoelektranu Plomin (FIKET i sur., 2016). Sve navedeno ukazuje na utjecaj prvenstveno prirodnih čimbenika na njihove koncentracije u promatranim uzorcima.

## **8. Zaključak**

Istražene naslage međusobno pokazuju relativno malu varijabilnost udjela karbonata kod frakcije manje od 0,063 mm. Suprotno tome, značajno se razlikuju po granulometriji. Granulometrijske karakteristike ukazuju na taloženje u različitim dijelovima estuarija te na dominaciju sitnozrnastog materijala na području ušća rijeke Raše što je rezultat erozije fliških naslaga na njezinom drenažnom području. Uočena je dominacija LREE nad HREE, što je karakteristika sitnozrnastog materijala te blago pozitivne vrijednosti europijeve anomalije i blago negativne vrijednosti cerijeve anomalije koje su vjerojatno povezane s trošenjem izvorišne stijene. Vrijednosti koncentracija REE u skladu su s postojećom literaturom te odražavaju prvenstveno utjecaj prirodnih čimbenika poput trošenja izvorišne stijene, raspodjele veličine zrna te fizikalno-kemijskih karakteristika područja, a iz njih nije vidljiv antropogeni utjecaj.



## 9. Literatura

ARBANAS, Ž., BENAC, Č., RUBINIĆ, J. (2004): The geotechnical properties of the sediment body in the estuary of the Raša River. Croatia. *Environmental Studies*, 10, 212–217.

BENAC, Č., ARBANAS, Ž., JARDAS, B. (1992): Morphogenesis and Evolution of the River Mouths in the Kvarner Area. *Proceedings of International Symposium Geomorphology and Sea*, Faculty of Science: Zagreb, 37–45.

BLOTT, S.J. i PYE, K. (2001): GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237–1248.

CASPARI, T., BÄUMLER, R., NORBU, C., TSHERING, K., BAILLIE, I. (2006): Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan. *Eastern Himalayas. Geoderma*, 136, 436–458.

CIDU, R., VITTORI ANTISARI, L., BIDDAU, R., BUSCAROLI, A., CARBONE, S., DA PELO, S., DINELLI, E., VIANELLO, G., ZANNONI, D. (2013): Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). *Geoderma*, 193–194, 52–67.

CUKROV, N., FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S., HLAČA, B., BARIŠIĆ, D. (2011): A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 154–167.

FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., KNIEWALD, G. (2016): Rare earth elements distribution in soil nearby thermal power plant. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1–9.

FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., FURDEK TURK, M., KNIEWALD, G. (2018a): Rare earth elements in superhigh-organic-sulfur Raša coal ash (Croatia). *International Journal of Coal Geology*, 194, 1–10.

FIKET, Ž., MLAKAR, M., KNIEWALD, G. (2018b): Distribution of Rare Earth Elements in Sediments of the Marine Lake Mir (Dugi Otok, Croatia). *Geosciences*, 8, 1–18.

FIKET, Ž., PETROVIĆ, M., MEDUNIĆ, G., IVOŠEVIĆ, T., FIKET, T., XU, L. Z., WANG, Y., DING, S. (2021): Evaluation of the Potential Release Tendency of Metals and Metalloids from the Estuarine Sediments: Case Study of Raša Bay. *Molecules*, 26, 1–15.

- FOLK, R. L. (1954): The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature. *The Journal of Geology* 62(4), 344–359.
- FOLK, R. L. i WARD, W. C. (1957): A Study in the Significance of Grain Size Parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3–26.
- GALÁN, E., FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C., MIRAS, A., APARICIO, P., MÁRQUEZ, M. G. (2007): Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Minerals*, 42, 341–352.
- GULAM, V., POLLAK, D., PODOLSKKI, L. (2014): The analysis of the flysch badlands inventory in central Istria, Croatia. *Geologia Croatica*, 67, 1–15.
- GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. (1992): Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 37, 197–248.
- JURAČIĆ, M., SONDI, I. RUBINIĆ, J., PRAVDIĆ, V. (1995): Sedimentation in disequilibrium estuary under river influence: Karstic estuary of the Raša River, Croatia. *Sedimentology*, 42, 265–268.
- LIDMAN, F., LAUDON, H., TABERMAN, I., KOHLER, S (2019): Eu anomalies in soils and soil water from a boreal hillslope transect—A tracer for Holocene lanthanide transport?. *Geochim. Cosmochim. Acta* 267, 147–163.
- MCLENNAN, S.C. (1989): Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 21, 169–225.
- MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., KRIVOHLAVEK, A., FIKET, Ž., RAĐENOVIĆ, A., GÖDEL, K., KAMPIĆ, Š., KNIEWALD, G. (2018): Geochemistry of Croatian superhigh-organic-sulphur Raša coal, imported low-S coal and bottom ash: their Se and trace metal fingerprints in seawater, clover, foliage and mushroom specimens. *International Journal of Oil, Gas, and Coal Technology* 18, 3–24.
- MEDUNIĆ, G., BUCKOVIĆ, D., PREVENDAR CRNIĆ, A., BITUH, T., GAURINA SRČEK, V., RADOŠEVIĆ, K., BAJRAMOVIĆ, M., ZGORELEC, Ž. (2020a): Sulfur, metal(loid)s, radioactivity, and cytotoxicity in abandoned karstic Raša coal-mine discharges (the north Adriatic Sea). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 1–16.
- MEDUNIĆ, G., GRIGORE, M., DAI, S., BERTI, D., HOCELLA, M.F., MASTALERZ, M., VALENTIM, B., GUEDES, A., HOWER, J. C. (2020b): Characterization of superhigh-

organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. *International Journal of Coal Geology*, 217, 1–16.

MICROMERITICS (2002): *SediGraph 5100 Particle size analysis system operator' manual*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, Georgia.

MIČETIĆ, G., PETROVIĆ, G. (2001): *Vodnogospodarska osnova Hrvatske – I. faza. Postojeće stanje – karta hidrografske mreže i neposrednih slivova*. Hrvatske vode VGO Rijeka.

MIGASZEWSKI, Z.M., GAŁUSZKA, A. (2015): The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment. *Environmental Science and Technology*, 45, 429–471.

MUNSELL COLOR (FIRM) (2010): *Munsell soil color charts: with genuine Munsell color chips*. Grand Rapids, MI: Munsell Color.

PEH, Z., MIKO, S., BUKOVEC, D. (2003): The geochemical background in Istrian soils. *Natura Croatica*, 12, 195–232.

RAMOS, S.J., DINALI, G.S., OLIVEIRA, C., MARTINS, G.C., MOREIRA, C.G., SIQUEIRA, J.O., GUILHERME, L.R.G. (2016): Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Current Pollution Reports*, 2, 28–50.

ROGAN ŠMUC, N., DOLENEC, T., SERAFIMOVSKI, T., DOLENEC, M., VRHOVNIK, P. (2012): Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma*, 183-184, 1–11.

RUBINIĆ, J. (1994): Hidrološka analiza bilanca i mutnoća vode izvora Rakonek. Drugi stručni skup Sekcije za vodoopskrbu i odvodnju, Zbornik radova. (ur. Makvić, Ž., Vančina, F.). Hrvatsko društvo za zaštitu voda i mora, Zagreb, 259–263.

SALMINEN, R., BATISTA, M.J., BIDOVEC, M., DEMETRIADES, A., DE VIVO, B., DE VOS, W., DURIS, M., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., HALAMIC, J., HEITZMANN, P., LIMA, A., JORDAN, G., KLAVER, G., KLEIN, P., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MAZREKU, A., O'CONNOR, P.J., OLSSON, S.Å., OTTESEN, R.-T., PETERSELL, V., PLANT, J.A., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A., TARVAINEN, T. (2005):

Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 str.

SONDI, I., JURAČIĆ, M., PRAVDIĆ, V. (1995): Sedimentation in a disequilibrium river-dominated estuary: the Raša River Estuary (Adriatic Sea, Croatia). *Sedimentology*, 42, 769–782.

SU, N., YANG, S., GUO, Y., YUE, W., WANG, X., YIN, P., HUANG, X. (2017): Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18, 935–955.

TYLER, G. (2004): Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant Soil*, 267, 191–206.

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D. VLAHOVIĆ, I. (1995): A review of the geology of Istria.: 1st Croatian Geological Congress, Excursion guide-book, 21–30.

#### INTERNETSKI IZVORI

[1]: <http://stariweb.istra-istria.hr/index.php?id=263> (pristupljeno 16. 12. 2021.)

[2]: <http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=2313> (pristupljeno 3. 1. 2022.)

[3]: <https://tz-rasa.hr/povijesni-vodic-kroz-rasu/rudnik-rasa-1928-1966/> (pristupljeno 14. 2. 2022.)

[4]: <https://www.istrapedia.hr/hr/natuknice/894/rasa-rijeka> (pristupljeno 14. 2. 2022.)

[5]: <http://istra.lzmk.hr/clanak.aspx?id=412> (pristupljeno 14. 2. 2022.)

[6]: [https://www.istraistria.hr/fileadmin/dokumenti/gospodarstvo/2013/Rudarsko\\_geoloska\\_studija\\_IZ/POGLAVLJE\\_2\\_GEOGRAFSKI\\_PREGLED.pdf](https://www.istraistria.hr/fileadmin/dokumenti/gospodarstvo/2013/Rudarsko_geoloska_studija_IZ/POGLAVLJE_2_GEOGRAFSKI_PREGLED.pdf) (pristupljeno 4.1. 2022.)

[7]: [https://www.uhu.es/fexp/sem2015/arc/seminarios/seminario\\_1.pdf](https://www.uhu.es/fexp/sem2015/arc/seminarios/seminario_1.pdf) (pristupljeno 7. 1. 2022.)

[8]: [https://en.wikipedia.org/wiki/Munsell\\_color\\_system](https://en.wikipedia.org/wiki/Munsell_color_system) (pristupljeno 15. 1. 2022.)

[9]:

[https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20OPUO/elaborat\\_zastite\\_okolisa\\_824.pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/ARHIVA%20DOKUMENATA/ARHIVA%20---%20OPUO/elaborat_zastite_okolisa_824.pdf) (pristupljeno 25.1.2022.)

## 10. Prilozi

### Prilog 1. Granulometrijski parametri

UZORAK	MEDIAN ( $D_{50}$ ) ( $\Phi$ )	MEAN ( $\bar{x}$ ) ( $\Phi$ )	SORTING ( $\Sigma$ ) ( $\Phi$ )	OPIS	SKEWNESS (SK) ( $\Phi$ )	OPIS	KURTOSIS (K) ( $\Phi$ )	OPIS
<b>R1</b>	6,639	5,395	3,528	Vrlo loše sortirano	-0,554	Vrlo negativno zakošena krivulja	1,710	Vrlo zaoštrena krivulja
<b>R2</b>	7,276	7,220	1,562	Loše sortirano	-0,096	Gotovo simetrična krivulja	1,097	Srednje zaoštrena krivulja
<b>R3</b>	6,589	6,451	1,776	Loše sortirano	-0,160	Negativno zakošena krivulja	1,052	Srednje zaoštrena krivulja
<b>R4</b>	7,105	6,896	2,237	Vrlo loše sortirano	-0,347	Vrlo negativno zakošena krivulja	1,818	Vrlo zaoštrena krivulja
<b>R5</b>	6,294	6,207	1,685	Loše sortirano	-0,115	Negativno zakošena krivulja	1,082	Srednje zaoštrena krivulja
<b>R5 (A)</b>	-1,339	1,276	4,406	Izrazito loše sortirano	0,741	Vrlo pozitivna zakošena krivulja	0,490	Vrlo zaravnjena krivulja
<b>R6</b>	6,307	6,063	1,862	Loše sortirano	-0,148	Negativno zakošena krivulja	0,977	Srednje zaoštrena krivulja
<b>R6 (A)</b>	-1,329	1,361	4,517	Izrazito loše sortirano	0,748	Vrlo pozitivno zakošena krivulja	0,512	Vrlo zaravnjena krivulja
<b>R7</b>	6,570	4,887	3,839	Vrlo loše sortirano	-0,575	Vrlo negativno zakošena krivulja	1,675	Vrlo zaoštrena krivulja
<b>R8</b>	5,097	5,118	1,575	Loše sortirano	0,088	Gotovo simetrična krivulja	0,769	Zaravnjena krivulja
<b>R8 (A)</b>	6,258	4,161	4,442	Izrazito loše sortirano	-0,544	Vrlo negativno zakošena krivulja	0,657	Vrlo zaravnjena krivulja

**Prilog 2.** Koncentracije elemenata rijetkih zemalja s pridodanim najmanjim (min), najvećim (max) i prosječnim (avg) vrijednostima te vrijednostima standardne devijacije (stdev) i relativne standardne devijacije (RSD)

UZORAK	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>R1</b>	12.6	17.0	33.0	3.98	15.0	3.24	0.65	1.83	0.36	2.09	0.44	1.29	0.18	1.20	0.16
<b>R2</b>	14.7	19.1	37.1	4.45	16.8	3.68	0.66	2.13	0.40	2.42	0.50	1.36	0.21	1.34	0.19
<b>R3</b>	13.5	17.3	33.7	4.07	15.7	3.46	0.61	1.71	0.37	2.23	0.46	1.26	0.20	1.27	0.18
<b>R4</b>	16.0	21.2	41.2	4.88	18.5	4.10	0.78	2.25	0.44	2.56	0.55	1.57	0.24	1.52	0.23
<b>R5</b>	15.1	19.1	37.3	4.46	16.9	3.88	0.70	2.10	0.42	2.53	0.52	1.44	0.21	1.32	0.21
<b>R5_A</b>	8.5	10.5	20.4	2.43	8.9	2.10	0.34	1.15	0.23	1.33	0.27	0.79	0.12	0.76	0.12
<b>R6</b>	16.2	21.3	41.4	4.96	18.8	4.02	0.76	2.21	0.43	2.58	0.57	1.49	0.22	1.48	0.22
<b>R6_A</b>	14.5	19.0	36.6	4.40	17.1	3.56	0.64	1.98	0.37	2.24	0.49	1.29	0.20	1.33	0.19
<b>R7</b>	15.5	19.8	38.6	4.57	17.7	3.95	0.67	2.03	0.42	2.49	0.50	1.47	0.21	1.47	0.21
<b>R8</b>	12.6	16.2	31.9	3.86	14.7	3.34	0.60	1.85	0.35	2.09	0.43	1.20	0.16	1.10	0.17
<b>R8_A</b>	15.2	20.6	41.0	4.88	17.9	3.89	0.71	2.22	0.42	2.52	0.53	1.50	0.22	1.46	0.20
<b>min</b>	<b>8.48</b>	<b>10.5</b>	<b>20.4</b>	<b>2.43</b>	<b>8.86</b>	<b>2.10</b>	<b>0.34</b>	<b>1.15</b>	<b>0.23</b>	<b>1.33</b>	<b>0.27</b>	<b>0.79</b>	<b>0.12</b>	<b>0.76</b>	<b>0.12</b>
<b>max</b>	<b>16.2</b>	<b>21.3</b>	<b>41.4</b>	<b>4.96</b>	<b>18.8</b>	<b>4.10</b>	<b>0.78</b>	<b>2.25</b>	<b>0.44</b>	<b>2.58</b>	<b>0.57</b>	<b>1.57</b>	<b>0.24</b>	<b>1.52</b>	<b>0.23</b>
<b>avg</b>	<b>14.0</b>	<b>18.3</b>	<b>35.7</b>	<b>4.27</b>	<b>16.2</b>	<b>3.57</b>	<b>0.65</b>	<b>1.95</b>	<b>0.38</b>	<b>2.28</b>	<b>0.48</b>	<b>1.33</b>	<b>0.20</b>	<b>1.30</b>	<b>0.19</b>
<b>stdev</b>	<b>2.21</b>	<b>3.07</b>	<b>6.03</b>	<b>0.71</b>	<b>2.77</b>	<b>0.56</b>	<b>0.12</b>	<b>0.32</b>	<b>0.06</b>	<b>0.37</b>	<b>0.08</b>	<b>0.21</b>	<b>0.03</b>	<b>0.22</b>	<b>0.03</b>
<b>RSD</b>	<b>15.8</b>	<b>16.8</b>	<b>16.9</b>	<b>16.7</b>	<b>17.1</b>	<b>15.8</b>	<b>18.0</b>	<b>16.4</b>	<b>15.4</b>	<b>16.0</b>	<b>17.1</b>	<b>16.1</b>	<b>17.2</b>	<b>16.9</b>	<b>16.8</b>

**Prilog 3.** Normalizirane vrijednosti koncentracija elemenata rijetkih zemalja prema NASC s pridodanim najmanjim (min), najvećim (max) i prosječnim (avg) vrijednostima te vrijednostima standardne devijacije (stdev) i relativne standardne devijacije (RSD)

UZORAK	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>R1</b>	0.545	0.495	0.516	0.547	0.580	0.547	0.373	0.422	0.500	0.427	0.453	0.367	0.393	0.340
<b>R2</b>	0.613	0.556	0.579	0.613	0.659	0.556	0.435	0.467	0.579	0.490	0.479	0.445	0.438	0.412
<b>R3</b>	0.556	0.505	0.529	0.572	0.619	0.517	0.349	0.440	0.535	0.448	0.445	0.410	0.416	0.398
<b>R4</b>	0.681	0.618	0.634	0.676	0.733	0.661	0.460	0.512	0.613	0.537	0.552	0.507	0.498	0.492
<b>R5</b>	0.615	0.559	0.580	0.617	0.694	0.592	0.428	0.492	0.606	0.507	0.506	0.440	0.432	0.447
<b>R5_A</b>	0.338	0.306	0.315	0.323	0.377	0.289	0.235	0.270	0.318	0.264	0.278	0.248	0.248	0.254
<b>R6</b>	0.684	0.621	0.644	0.685	0.718	0.644	0.452	0.512	0.619	0.558	0.526	0.455	0.483	0.479
<b>R6_A</b>	0.610	0.549	0.572	0.623	0.637	0.545	0.404	0.439	0.538	0.482	0.455	0.422	0.435	0.418
<b>R7</b>	0.635	0.578	0.594	0.645	0.707	0.565	0.414	0.489	0.597	0.488	0.518	0.448	0.479	0.454
<b>R8</b>	0.522	0.479	0.501	0.536	0.598	0.509	0.377	0.409	0.501	0.422	0.422	0.342	0.359	0.365
<b>R8_A</b>	0.661	0.615	0.634	0.655	0.697	0.601	0.453	0.491	0.605	0.520	0.526	0.464	0.477	0.445
<b>min</b>	<b>0.34</b>	<b>0.31</b>	<b>0.32</b>	<b>0.32</b>	<b>0.38</b>	<b>0.29</b>	<b>0.23</b>	<b>0.27</b>	<b>0.32</b>	<b>0.26</b>	<b>0.28</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>	<b>0.25</b>
<b>max</b>	<b>0.68</b>	<b>0.62</b>	<b>0.64</b>	<b>0.69</b>	<b>0.73</b>	<b>0.66</b>	<b>0.46</b>	<b>0.51</b>	<b>0.62</b>	<b>0.56</b>	<b>0.55</b>	<b>0.51</b>	<b>0.50</b>	<b>0.49</b>
<b>avg</b>	<b>0.59</b>	<b>0.53</b>	<b>0.55</b>	<b>0.59</b>	<b>0.64</b>	<b>0.55</b>	<b>0.40</b>	<b>0.45</b>	<b>0.55</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.41</b>	<b>0.42</b>	<b>0.41</b>
<b>stdev</b>	<b>0.10</b>	<b>0.09</b>	<b>0.09</b>	<b>0.10</b>	<b>0.10</b>	<b>0.10</b>	<b>0.07</b>	<b>0.07</b>	<b>0.09</b>	<b>0.08</b>	<b>0.08</b>	<b>0.07</b>	<b>0.07</b>	<b>0.07</b>
<b>RSD</b>	<b>16.8</b>	<b>16.9</b>	<b>16.7</b>	<b>17.1</b>	<b>15.8</b>	<b>18.0</b>	<b>16.4</b>	<b>15.4</b>	<b>16.0</b>	<b>17.1</b>	<b>16.1</b>	<b>17.2</b>	<b>16.9</b>	<b>16.8</b>