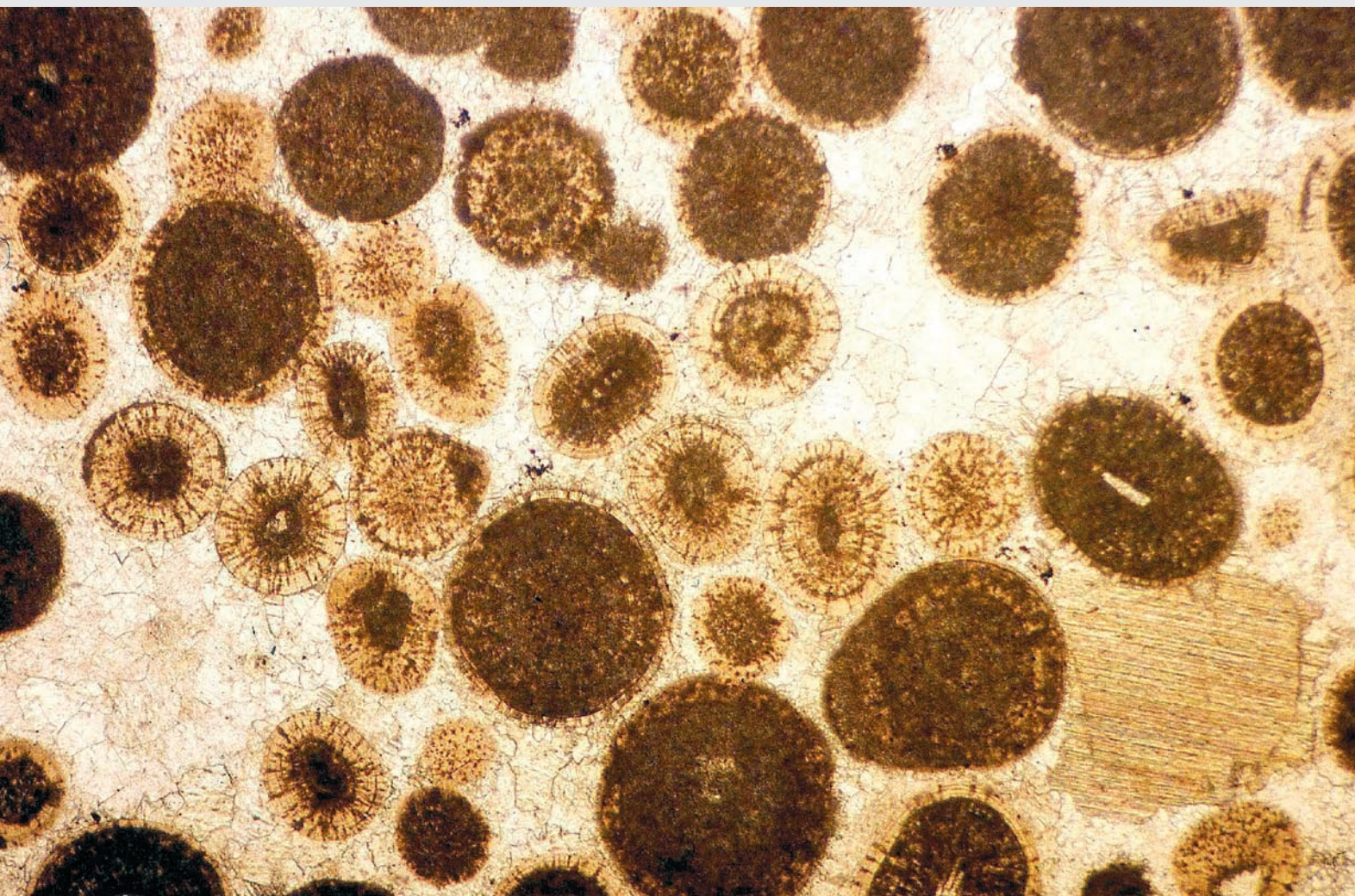


GEOLOGIJA

2009 | št.: **52/2**



Geološki zavod Slovenije
Geological Survey of Slovenia

ISSN 0016-7789
ISSN 1854-620X

GEOLOGIJA

52/2 – 2009



GEOLOGIJA	2009	52/2	149-264	Ljubljana
------------------	-------------	-------------	----------------	------------------

GEOLOGIJA

ISSN 0016-7789

© Geološki zavod Slovenije

Izdajatelj: Geološki zavod Slovenije, zanj direktor MARKO KOMAC
Publisher: Geological Survey of Slovenia, represented by Director MARKO KOMAC
Financirata Javna agencija za knjigo Republike Slovenije in Geološki zavod Slovenije
Financed by the Slovenian Book Agency and the Geological Survey of Slovenia

Vsebina številke 52/2 je bila sprejeta na seji Uredniškega odbora, dne 24. 11. 2009.
Manuscripts of the Volume 52/2 accepted by Editorial and Scientific Advisory Board on November 24, 2009.

Glavni in odgovorni urednik / Editor-in-Chief: BOJAN OGORELEC

Uredniški in recenzijski odbor / Scientific Advisory Board:

MIHAEL BRENČIČ, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
GIOVANNI BATTISTA CARULLI, Dip. di Sci. Geol., Ambientali e Marine, Università di Trieste
KATICA DROBNE, Znanstveno Raziskovalni Center SAZU, Ljubljana
MATIJA DROVENIK, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana
JADRAN FAGANELI, Nacionalni inštitut za Biologijo, Morska biološka postaja Piran
MATEJA GOSAR, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana
JANOS HAAS, Etvös Lorand University, Budapest
BOGDAN JURKOVŠEK, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana
ROMAN KOCH, Institut für Paläontologie, Universität Erlangen-Nürnberg
MARKO KOMAC, Geološki zavod Slovenije, Ljubljana
HARALD LOBITZER, Geologische Bundesanstalt, Wien
RINALDO NICOLICH, D.I.N.M.A., Sezione Georisorse e Ambiente, Università di Trieste
SIMON PIRC, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
MARIO PLENIČAR, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana
DANILO RAVNIK, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
MIHAEL RIBIČIČ, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
MARKO ŠPARICA, Institut za geološka istraživanja, Zagreb
SAŠO ŠTURM, Inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana
†JOSIP TIŠLJAR, Rudarsko-gološki naftni fakultet, Zagreb
DRAGICA TURNŠEK, Slovenska akademija znanosti in umetnosti, Ljubljana
MIRAN VESELIČ, Fakulteta za Gradbeništvo in Geodezijo, Univerza v Ljubljani

Tehnična urednica / Technical Editor: BERNARDA BOLE

Naslov uredništva / Editorial Office: GEOLOGIJA Geološki zavod Slovenije / Geological Survey of Slovenia

Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Tel.: +386 (01) 2089-700, Fax: +386 (01) 2089-753, e-mail: urednik@geologija-revija.si

Spletni naslov / URL: <http://www.geologija-revija.si/>

GEOLOGIJA izhaja dvakrat letno. GEOLOGIJA is published two times a year.

GEOLOGIJA je na voljo tudi preko medknjižnične izmenjave publikacij / GEOLOGIJA is available also on exchange basis.

Baze, v katerih je Geologija indeksirana / Indexation bases of Geologija: GeoRef, Chemical Abstracts, PASCAL, Zoological Record

Cena / Price

Posamezni izvod / Single Issue

Posameznik / Individual: 15 €

Institucija / Institutional: 25 €

Letna naročnina / Annual Subscription

Posameznik / Individual: 25 €

Institucija / Institutional: 40 €

Tisk / Printed by: Tiskarna Formatisk d.o.o.

Naslovnica: Spodnje jurski oolitni apnenec, Preserje pri Borovnici, 5x pov. (Ogorelec, članek v tej številki).

Cover: Lower Jurassic oolitic limestone, Preserje near Borovnica, 5x (Ogorelec, paper in this issue).

VSEBINA – CONTENTS

<i>Mikuž, V.</i>	
Miocenske mitilide iz okolice Stolnika v Tunjiškem gričevju	153
Miocene sea mussels from neighbourhood of Stolnik in Tunjiško gričevje (Tunjice hills), Slovenia	
<i>Brenčič, M.</i>	
Unevenly spaced time series analysis: Case study using calcimetry data from BV-1 and BV-2 boreholes in Ljubljansko barje (central Slovenia)	165
Analiza neenakomernih časovnih vrst: Študija kalcimetrijskih podatkov iz vrtin BV-1 in BV-2 na Ljubljanskem barju	
<i>Brenčič, M., Prestor, J., Kompare, B., Matoz, H. & Kranjc, S.</i>	
Integrated approach to delineation of drinking water protection zones	175
Integrirani pristop k določanju vodovarstvenih območij	
<i>Miler, M., Curk, U. & Mirtič, B.</i>	
The use of SEM/EDS method in mineralogical analysis of ordinary chondritic meteorite	183
Uporaba SEM/EDS metode pri mineraloški analizi navadnega hondritnega meteorita	
<i>Ogorelec, B.</i>	
Spodnje jurske plasti v Preserju pri Borovnici	193
Lower Jurassic beds at Preserje near Borovnica (Central Slovenia)	
<i>Mikuž, V.</i>	
Skutele iz miocenskih skladov Slovenije	205
Scutellids from Miocene beds in Slovenia	
<i>Raslan, M. F.</i>	
Mineralogical and geochemical characteristics of uranium-rich fluorite in El-Missikat mineralized granite, Central Eastern Desert, Egypt	213
<i>Zorn, M. & Mikoš, M.</i>	
Erozija tal v slovenski Istri	221
Soil erosion in Slovene Istria	
<i>Janža, M.</i>	
Modeliranje heterogenosti vodonosnika Ljubljanskega polja z uporabo Markovih verig in geostatistike	233
Modelling heterogeneity of Ljubljana polje aquifer using Markov chain and geostatistics	
<i>Jamnik, B., Auersperger, P., Urbanc, J., Lah, K. & Prestor, J.</i>	
Ostanki zdravil kot pokazatelj antropogenih vplivov na podzemno vodo Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja	241
Pharmaceuticals as indicators of anthropogenic influence on the groundwater of Ljubljansko polje and Ljubljansko barje aquifers	
<i>Komac, M. & Grebenc, M.</i>	
Mednarodni raziskovalni in razvojni projekti Geološkega zavoda Slovenije za obdobje 1995 – 2009	249
International research and development projects at Geological Survey of Slovenia for the period 1995 – 2009	

Poročila

<i>Brenčič, M.</i> : 3. Hidrogeološki kolokvij, Ljubljana, 26. 11. 2009	255
<i>Brenčič, M.</i> : 10. Šukljetovi dnevi, Brdo pri Kranju, 25. 9. 2009	256
<i>Brenčič, M. & Prestor, J.</i> : Posvetovanje »Urejanje prostora na vodovarstvenih območjih«, Ljubljana, 6. 11. 2009	257
Navodila avtorjem	261
Instructions to authors	263

Miocenske mitilide iz okolice Stolnika v Tunjiškem gričevju

Miocene sea mussels from neighbourhood of Stolnik in Tunjiško gričevje (Tunjice hills), Slovenia

Vasja MIKUŽ

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Privoz 11
SI – 1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: vasja.mikuz@ntf.uni-lj.si

Prejeto / Received 4. 11. 2009; Sprejeto / Accepted 17. 11. 2009

Ključne besede: školjke, miocen, Stolnik, Tunjiško gričevje, Slovenija
Key words: bivalvia, Miocene, Stolnik, Tunjice hills, Slovenia

Izvleček

V prispevku so obravnavani miocenski mehkužci iz Tunjiškega gričevja. Pri Stolniku so bila najdena kamena jedra mitilidnih školjk, ki so v Sloveniji zelo redke. Ostale najdbe pripadajo školjčnim družinam Crassatellidae, Cardiidae in Veneridae. Pogostni so še polži iz družine Turritellidae.

Abstract

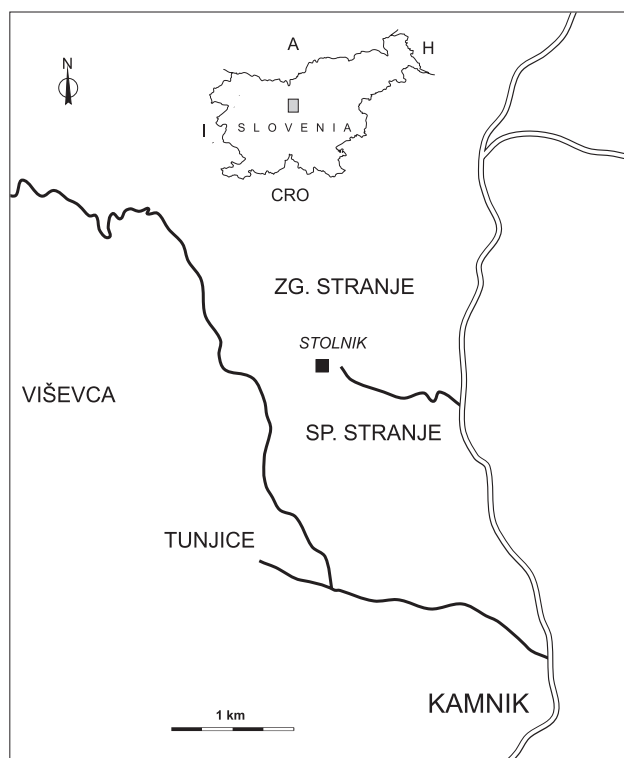
In the contribution Miocene molluscs from Tunjice hills are dealt with. At Stolnik were found stony casts of mytilid bivalves that are very rare in Slovenia. Other finds belong to bivalve families Crassatellidae, Cardiidae, and Veneridae. Frequent are in addition gastropods of family Turritellidae.

Uvod

Ozemlje severno od Komende in Križa ter zahodno od Kamniške Bistrice je zgrajeno pretežno iz terciarnih kamnin, spodnje do zgornjemiocenske starosti. Nekatere so zelo bogate s fosilnimi ostanki zelo različnih rastlinskih in živalskih skupin. Spomladi 2009 je zbiralec in dober poznavalec mineralov in fosilov iz Kranja, gospod Vili Rakovec obiskal stara nahajališča fosilnih ostankov v Tunjiškem gričevju, ki jih je pred mnogimi leti že pregledoval. V grapi med Zgornjimi in Spodnjimi Stranjami je blizu Stolnika (slika 1) zakopal v že načeti breg in odluščil večji kos kamnine s številnimi mehkužci. Izkazalo se je, da je našel zelo lepe primerke miocenskih mitilidnih školjk in še druge spremljajoče školjke. V bistvu gre predvsem za njihova kamena jedra, saj so lupine že večinoma raztopljene. Dne 10. junija 2009 mi je V. Rakovec prinesel fosilne ostanke v določitev, hkrati je vse najdbe poklonil Oddelku za geologijo Univerze v Ljubljani. Ker so najdbe miocenskih mitilidnih školjk v Sloveniji zelo redke in povečini slabo ohranjene, smo se odločili, da jih predstavimo s krajšim prispevkom.

Dosedanje raziskave miocenskih školjk Tunjiškega gričevja

LIPOLD (1857, 217) je pisal, da so mlajšeterciarne plasti v okolici Kamnika, Tunjic in Viševce bo-



Sl. 1. Geografski položaj najdišča miocenskih mehkužcev pri Stolniku

Fig. 1. Geographic position of site of Miocene molluscs at Stolnik

gate s fosilnimi ostanki in navaja nekaj školjk in polžev. Med njimi niso omenjene najdbe mitilid. FUCHS (1875, 49) izdvaja iz okolice Kamnika miocenski konglomerat z ostanki mehkužcev, v katerem je najdena tudi školjka *Mytilus fuscus* Hörnes. Iz grape pri Viševci HILBER (1881, 474) omenja med velikimi školjkami tudi kamena jedra vrste *Mytilus haidingeri* M. Hoernes. ROBIČ (1882, 28) iz okolice Šenturške gore oziroma iz jarka blizu Vrhovij omenja številne fosilne ostanke. Zelo slikovit je odstavek v katerem omenja tudi mitiluse: "Ta peščenec pokriva rujavi škrlasto in v njem se dobijo:" *Isocardia cor*, popolno podobna srcu, le škoda, da se ne giblje, kar poljubil bi ga; potem še *Anomia sp.*, *Arca sp.*, znabiti diluvii; potem *Pyru-la condita*, *Turitella Rieperi*, *Tur. bicarinata*, *Turbo sp.*, *Mytilus Haidingeri* in mnogo drugih, kojih še ne poznam." HILBER (1883, 175-176) znova poroča o miocenskih fosilih iz okolice Tunjic, Viševce in Vrhovij, vendar ne omenja ostankov mitilid. TELLER (1884) poroča o geološki zgradbi okolice Kamnika, navaja nekaj miocenskih fosilov, vendar ne ostankov mitilid. SAJOVIC (1909, 28) omenja vrsto *Mytilus haidingeri* M. Hoernes iz okolice Dobrave pri Komendi. RAKOVEC (1932, 233), ki je opisoval miocensko favno kamniškega predgorja, samo omenja školjko vrste *Mytilus fuscus* Hörn. povzeto iz Fuchsovega seznama. KÜHNELL (1933, 72-73) poroča, da so v spodnjemiocenskih plasteh pri Soteski našli ostanke školjke *Mytilus haidingeri* Hörnes. KÜHNELL (1933, 81-82) iz okolice Kamnika oziroma iz profila ob cesti Hrib - Nevlje omenja vrsto *Mytilus haidingeri* Hörnes iz lumakele ali breče s številnimi ostanki mehkužcev. KÜHNELL (1933, 95) v seznamu srednjemiocenskih ostankov profila Hrib znova omenja isto mitilidno vrsto. ŽALOHAR & ZEVIK (1998, 98-99) poročata o fosilnih ostankih z ozemlja v okolici Tunjic, Viševce, Vrhovij, Stranj in Soteske. V seznamu miocenskih vrst omenjata tudi vrsto *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes. MIKUŽ (2005) opisuje najdbe školjk vrste *Modiolus brocchii* (Hörnes, 1867) iz Tunjiškega gričevja. ŽALOHAR & ZEVIK (2006, 295) znova poročata o najdbah školjk rodu *Mytilus* znotraj badenijskih skladov laške formacije.

Paleontološki del

Sistematika školjk po: COX IN SOD., 1969 in SCHULTZ (2001, 2003, 2005)

Classis Bivalvia Linné, 1758
 Subclassis Pteriomorpha Beurlen, 1944
 Ordo Mytiloidea Férussac, 1822
 Superfamilia Mytilacea Rafinesque, 1815
 Familia Mytilidae Rafinesque, 1815
 Subfamilia Mytilinae Rafinesque, 1815
 Genus *Mytilus* Linné, 1758

Mytilus (Mytilus) haidingeri Hörnes, 1867
 Tab. 1, sl. 1a-1b, 2a-2b; tab. 2, sl. 1a-1b, 2

1870 *Mytilus Haidingeri* Hörn. - HÖRNES, 356, Taf. 46, Figs. 1a-1c, 2, 3

1881 *Mytilus Haidingeri* M. Hoern. - HILBER, 474
 1910 *Mytilus Haidingeri* Hörn. - SCHAFFER, 48, Taf. 24, Figs. 1-3
 1998 *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes - SCHULTZ, 80, Taf. 33, Fig. 3
 2001 *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867 - SCHULTZ, 98, Taf. 7, Figs. 6, 7

Opis: Ohranjeni sta dve v celoti izolirani kameni jedri ter trije polovični deli v kamnini oziroma lumakeli. Kamena jedra so srednje velika, visoka z zašiljenimi vrhovi. Sprednji del je vbočen s širokim in izrazitim ter ukrivljenim grebenom, navzdol sledi polkrožni ventralni del, ki prehaja v rahlo izbočen, zelo dolg in priostren zadnji del kamenega jedra. Ponekod je ohranjena plast biserne matice.

Velikost primerkov (Size of specimens):

Primerok Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	124	54	38
2	109	55	19 (1/2)
3	105	46	19 (1/2)
4	98	42	18 (1/2)
5	98	43	25

Primerjava: Primerok, ki ga predstavlja HÖRNES (1870, 356, Taf. 46, Fig.1) je razmeroma velik, saj meri v višino 190 mm, širino 80 mm in debelino 60 mm. Tudi primerok 3 na tabli 24 (SCHAFFER 1910, 48) je večji od naših in ima višino 134 mm, dolžino 64 in debelino obeh lupin 55 mm.

Stratigrafska in geografska razširjenost: SCHULTZ (2001, 99-101) piše, da so primerke vrste *Mytilus (Mytilus) haidingeri* našli v eggenburgijskih, ottangijskih, karpatijskih in badenijskih skladih Avstrije. Zunaj Avstrije je ista vrsta omenjana tudi iz karpatijskih in badenijskih plasti Madžarske.

Spremljajoči mehkužci iz istega najdišča

Subclassis Heterodonta Neumayr, 1884
 Ordo Veneroidea H. Adams & A. Adams, 1856
 Superfamilia Crassatelloidea Férussac, 1822
 Familia: Crassatellidae Férussac, 1822
 Subfamilia Crassatellinae Férussac, 1822
 Genus *Eucrassatella* Iredale, 1924

Eucrassatella raulini (Cossmann & Peyrot, 1912)
 Tab. 2, sl. 3a-3c, 4a-4c

1912 *Crassatella Raulini* nov. sp. - COSSMANN & PEYROT, 124, Pl. 1, Figs. 1-4

Opis: Ohranjeni sta dve kameni jedri z nekaj ostanki notranjosti lupin. Vrh je pomaknjen proti sprednjemu krajšemu in polkrožnemu delu kamenega jedra. Zadnji del je daljši z za vrsto značilnim grebenom, ki poteka od vrha proti ventral-

nemu robu. Na desni polovici kamenega jedra je greben bolj izrazit kot na levi. Ponekod se na površini obeh polovic kamenega jedra vidijo odtisi koncentričnih prirastnic.

Velikost primerkov (Size of specimens):

Primerek Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	36	47	21
2	37	45	21

Primerjava: Vrsta *Crassatella raulini* je v marsičem podobna vrsti *Eucrassatella hardeggeri* (Hörnes, 1865), ki jo predstavlja SCHULTZ (2003, 510, Taf. 74, Figs. 2a-2b). Slednja vrsta je videti nekoliko nižja in daljša, razlike med njima niso velike in gre tako morda celo za isto vrsto?

Stratigrafska in geografska razširjenost: Vrsta *Eucrassatella raulini* (Cossmann & Peyrot, 1912) je po podatkih avtorjev vrste najdena v burdigaljskih (nekdanjih helvetijskih) plasteh Francije. Zelo podobna vrsta *Eucrassatella hardeggeri* (Hörnes, 1865) je najdena v badenijskih skladih Avstrije in Češke Republike.

Superfamilia Cardioidea Lamarck, 1809
 Familia Cardiidae Lamarck, 1809
 Subfamilia Cardiinae Lamarck, 1809
 Genus *Cardium* Linné, 1758
 Subgenus *Bucardium* Gray, 1853

Cardium (Bucardium) ringens danubianum
 Mayer, 1866
 Tab. 3, sl. 1

- 1870 *Cardium hians* Brocc. – HÖRNES, 181, Taf. 26, Figs. 1-5
 1960 *Cardium (Ringicardium) hians* var. *danubiana* (Mayer 1866) – KOJUMDŽIEVA, Tabl. 14, Figs. 1-4
 1998 *Cardium (Bucardium) hians danubianum* Mayer – SCHULTZ, 102-103, Taf. 45, Fig. 4
 2003 *Bucardium hians danubianum* Mayer – MIKUŽ, 310, Tab. 13, Fig. 49
 2003 *Cardium (Bucardium) ringens danubianum* Mayer, 1866 – SCHULTZ, 519, Taf. 75, Figs. 2a-2b; Taf. 76, Fig. 9

Opis: V kamnini je ohranjen del kamenega jedra leve lupine. Vidi se povit in izbočen obvršni del, od koder poteka osem močno zašiljenih radialnih reber z vmesnimi širokimi medrebrnimi doli. Na sredini vsakega medrebrnega dola je ena šibka radialna črta.

Primerjava: Predstavljena podvrsta *Cardium (Bucardium) ringens danubianum* Mayer, 1866 je po morfoloških značilnostih (radilana rebra, vmesni doli, izbočenost, velikost) zelo podobna še dvema vrstama, ki jih predstavljata PFISTER & WEGMÜLLER (1998), *Cardium burdigalinum* Lamarck 1819 (Taf. 9, Fig. 2) in *Cardium kunstleri* Cossmann & Peyrot 1912 (Taf. 10, Figs. 1-4).

Velikost primerka (Size of specimen):

Primerek Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	~55	-	-

Opomba: Ta školjka je razmeroma pogostna v srednjemiocenskih skladih Dolenjske. MIKUŽ (2003, 310) jo omenja iz Vinjega Vrha nad šmarjeto in Gorenje vasi, najdena je tudi drugod.

Stratigrafska in geografska razširjenost: Po podatkih SCHULTZA (2003, 521-524) vrsta *Cardium (Bucardium) ringens* živi še danes ob obalah zahodne Afrike. Fosilna je najdena v srednjemiocenskih plasteh severnomorske province, v miocenskih plasteh Atlantske province ter od miocena do danes v Mediteranski provinci. Podvrsta *danubianum* pa je najdena v miocenskih skladih Avstrije od eggenburgija do badenija. Zunaj Avstrije je podvrsta registrirana v Zahodni in Centralni Paratetidi v spodnje in srednjemiocenskih (badenijskih) skladih številnih držav.

Superfamilia Veneroidea Rafinesque, 1815
 Familia Veneridae Rafinesque, 1815
 Subfamilia Dosiniinae Deshayes, 1853
 Genus *Dosinia* Scopoli, 1777

Dosinia exoleta (Linné, 1758)
 Tab. 3, sl. 2

- 1870 *Dosinia orbicularis* Ag. – HÖRNES, 142, taf. 16, Figs. 1a-1c
 1870 *Dosinia exoleta* Linn. – HÖRNES, 143, Taf. 16, Figs. 2a-2b
 1998 *Dosinia (Pectunculus) exoleta* (Linné) – SCHULTZ, 104-105, Taf. 46, Fig. 1
 2005 *Dosinia (Pectunculus) exoleta* (Linnaeus, 1758) – SCHULTZ, 927, Taf. 136, Figs. 7a-7b, 8, 9; Taf. 137, Figs. 1a-1b

Opis: Ohranjeno je kameno jedro oziroma odtis notranjosti desne lupine z mišičnim odtiskom sprednjega aduktorja. Obvršni del je odlomljen, odtis ima kroglast obris, ventralni rob je polkrožen.

Velikost primerka (Size of specimen):

Primerek Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	71	76	~11(1/2)

Stratigrafska in geografska razširjenost: SCHULTZ (2005, 928-930) poroča, da je vrsta *Dosinia (Pectunculus) exoleta* (Linné, 1758) najdena v eggenburgijskih in badenijskih skladih Avstrije. Najdena je še v različno starih miocenskih plasteh Zahodne in Centralne Paratetide, Severnomorske in Atlantske province.

Subfamilia Tapetinae H. Adams & A. Adams, 1857
 Genus *Paphia* Röding, 1798
 Subgenus *Callistotapes*, 1900

Paphia (Callistotapes) subcarinata grundensis
Kautsky, 1936
Tab. 3, sl. 3

- 1936 *Paphia subcarinata* Schaff. var. *grundensis* nov. var. - KAUTSKY, 16-17, Taf. 3, Figs. 8-10
2005 *Paphia (Callistotapes) subcarinata grundensis* Kautsky, 1936 - SCHULTZ, 939, Taf. 139, Figs. 1a-1b, 2a-2b

Opis: Ohranjena je leva polovica kamenega jedra. Obvršni del je neizrazit, nekoliko pomaknjen proti sprednjemu robu. Sprednji rob je kratek in strm, zadnji dolg in bolj položen. Odtis je razpogtegnjen po dolžini, ventralni rob je dolg in rahlo izbočen do raven.

Velikost primerka (Size of specimen):

Primerek Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	32	52	~9 (1/2)

Stratigrafska in geografska razširjenost: KAUTSKY (1936, 17) novo podvrsto opisuje iz nekdanjih helvetijskih (danes otnangijsko-karpatijskih) skladov najdišč Grund in Grussbach v Avstriji. Po podatkih SCHULTZA (2005, 939-940) je podvrsta *Paphia (Callistotapes) subcarinata grundensis* Kautsky, 1936 ugotovljena v karpatijskih in badenijskih skladih Avstrije, pretežno v badenijskih. Ponekod v Paratetidi je najdena tudi v otnangijskih skladih. MANDIC (2003, 221) omenja vrsto *Paphia (Callistotapes) subcarinata* (Schaffer, 1910) iz karpatijskih skladov v kotlini Korneuburg v Avstriji.

Genus *Venerupis* Lamarck, 1818

Venerupis (Venerupis) basteroti (Mayer, 1857)
Tab. 3, sl. 4a-4b, 5a-5b

- 1870 *Tapes Basteroti* Mayer - HÖRNES, 113, Taf. 10, Figs. 8a-8b
1998 *Tapes (Ruditapes) basteroti* Mayer - SCHULTZ, 108-109, Taf. 48, Fig. 1
2005 *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857) - SCHULTZ, 943, Taf. 141, Figs. 4a-4b, 5a-5b

Opis: Ohranjeni sta dve različno veliki kameni jedri. Obvršni del jeder je zelo blizu sprednjega roba, ki je kratek in strm. Zadnji rob je dolg in položen, na koncu se zoži. Ventralni rob je dolg in skoraj raven. Izbočenost lupin je srednja, na površini kamenih jeder so ponekod ohranjeni deli lupin, na katerih se vidijo zelo drobne na gosto posejane radialne črte.

Velikost primerkov (Size of specimens):

Primerek Specimen	Višina Height	Dolžina Length	Debelina Thick
1	39	~70	25
2	33	-	23

Stratigrafska in geografska razširjenost: HÖRNES (1879, 113) piše, da so primerki te vrste redki, našli pa so jih v najdiščih Grund, Gauderndorf in Niederkreuzstätten v Avstriji. SCHULTZ (2005, 944-945) piše, da so primerke vrste *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857) našli v Avstriji v miocenskih skladih od eggenburgija do badenija. Ista vrsta je ugotovljena še v miocenskih plasteh Zahodne in Centralne Paratetide ter Atlantske province. MANDIC (2003, 221) opisano vrsto omenja iz karpatijskih plasti kotline Korneuburg in madžarsko-slovaške kotline.

Sistematika polžev po: GOLIKOV & STAROBOGATOV, 1975

Classis Gastropoda Cuvier, 1797
Subclassis Pectinibranchia Blainville, 1814
Superordo Littorinomorpha Golikov & Starobogatov, 1975
Ordo Protopoda Fischer, 1884
Superfamilia Turritelloidea Woodward, 1851
Familia Turritellidae Woodward, 1851
Genus *Turritella* Lamarck, 1799

Turritella sp.
Tab. 3, sl. 6

Opis: Ohranjen del hišice in odtis enajstih zavojev ozko konične ter tipično turitellidne hišice. V višino meri 38 mm, v širino 9 mm. Ponekod se vidijo odtisi dveh do treh spiralnih grebenov.

Superordo Cerithiimorpha Golikov & Starobogatov, 1975
Ordo Hamiglossa Gray, 1853
Superfamilia Muricoidea Rafinesque, 1815
Familia Vasidae H. Adams & A. Adams, 1853
Genus *Tudicla* Bolten in Röding, 1798

Tudicla (Tudicla) rusticula (Basterot, 1825)
Tab. 3, sl. 7a-7b

- 1825 *P. rusticula*. Nob. - BASTEROT, 68, Pl. 7, Fig. 9
1856 *Pyrula rusticula* Bast. - HÖRNES, 266, Taf. 27, Figs. 3, 4a-4b
1997 *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot, 1825) - BALUK, 40, Pl. 12, Figs. 1-5
1998 *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot) - SCHULTZ, 70-71, Taf. 28, Fig. 5
2002 *Tudicla rusticula* (Basterot, 1825) - HARZHAUSER, 108, Taf. 9, Fig. 11
2007 *Tudicla rusticula* (Basterot) - FÖZY & SZENTE, 294-295, Figs. 1-2

Opis: Ohranjeno je kameno jedro zgornjega dela hišice, ki sestoji iz treh involutnih zavojev. Ustje in sifonalni kanal nista ohranjena. Na zgornjem delu zadnjega zavoja so nanizane za vrsto značilne izbokline od trnov, ki so bili posejani na že omenjenem robu nekdanje hišice. Ostanek je visok 22 mm in širok 40 x 30 mm.

Stratigrafska in geografska razširjenost: BASTEROT (1825, 68) omenja vrsto *Tudicla (T.) rusticula*

la iz terciarnih plasti najdišča Dax ter iz okolice Bordeauxa v južnozahodni Franciji. O bolj konkretni starosti skladov omenjenih najdišč BASTEROT (1825) ne piše. BAŁUK (1997, 40) poroča, da so primerke vrste *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot, 1825) našli v badenijskih plasteh Poljske in v Dunajski kotlini. Iz grundskih skladov (spodnje lagenidne cone) oziroma iz spodnjega badenija Avstrije jo prikazuje SCHULTZ (1998, 71). HARZHAUSER (2002, 109) poroča, da je omenjena vrsta v Paratetidi registrirana že v zgornjem oligocenu, višek pa je dosegla v karpatiju in spodnjem badeniju. FÓZY & SZENTE (2007, 295) predstavljata lep primerek iz badenijskih plasti Madžarske.

Zaključki

Obraunavanih je pet mitilidnih kamenih jeder in nekaj spremljajočih mehkužcev iz miocenske lumakele v okolici Stolnika v Tunjiškem gričevju. Ugotovljena je mitilidna vrsta *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867 (tab. 1, sl. 1-2; tab. 2, sl. 1-2). Najdena so še kamena jedra drugih školjk *Eucrassatella raulini* (Cossmann & Peyrot, 1912) (tab. 2, sl. 3-4), *Cardium (Bucardium) ringens danubianum* Mayer, 1866 (tab. 3, sl. 1), *Dosinia exoleta* (Linné, 1758) (tab. 3, sl. 2), *Paphia (Callostapes) subcarinata grundensis* Kautsky, 1936 (tab. 3, sl. 3), *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857) (tab. 3, sl. 4-5) ter dveh polžev *Turritella* sp. (tab. 3, sl. 6) in *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot, 1825) (tab. 3, sl. 7).

Miocene sea mussels from neighbourhood of Stolnik in Tunjiško gričevje (Tunjice hills), Slovenia

Conclusions

Considered are five mytilid casts and several accompanying molluscs from a Miocene lumachelle found in surroundings of Stolnik in Tunjice hills. Established was the mytilid species *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867 (pl. 1, figs. 1-2; pl. 2, figs. 1-2). Found were also casts of other bivalves, *Eucrassatella raulini* (Cossmann & Peyrot, 1912) (pl. 2, figs. 3-4), *Cardium (Bucardium) ringens danubianum* Mayer, 1866 (pl. 3, fig. 1), *Dosinia exoleta* (Linné, 1758) (pl. 3, fig. 2), *Paphia (Callostapes) subcarinata grundensis* Kautsky, 1936 (pl. 3, fig. 3), *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857) (pl. 3, figs. 4-5) as well as of two gastropods *Turritella* sp. (pl. 3, fig. 6) and *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot, 1825) (pl. 3, figs. 7).

Zahvale

Gospodu Viliju Rakovcu iz Kranja, najditelju fosilnih ostankov v okolici Stolnika na obrobju Tunjiškega gričevja, se iskreno zahvaljujemo za podarjene fosilne ostanke. Zaslužnemu profesorju dr. Simonu Pircu se zahvaljujemo za prevode v angleščino, sodelavcu Marijani Grmu za fotografsko in drugo tehniško pomoč.

References

- BAŁUK, W. 1997: Middle Miocene (Badenian) gastropods from Korytnica, Poland; Part III. *Acta Geologica Polonica (Warszawa)* 47/1-2: 1-75, Pl. 1-25.
- BASTEROT, M. B. 1825: Description géologique du Bassin Tertiaire du sud-ouest de la France. Description des Coquilles Fossiles des environs de Bordeaux. *Mémoires Soc. Hist. Natur.*, T. 2, (A Paris) Prem. partie: 1-100, Pl. 1-7.
- COX, L. R., NEWELL, N. D., BOYD, D. W., BRANSON, C. C., CASEY, R., CHAVAN, A., COOGAN, A. H., DECHASEAUX, C., FLEMING, C. A., HAAS, F., HERTLEIN, L. G., KAUFFMAN, E. G., KEEN, A. M., LA ROCQUE, A., MC ALESTER, A. L., MOORE, R. C., NUTTALL, C. P., PERKINS, B. F., PURI, H. S., SMITH, L. A., SCOT-RYEN, T., STENZEL, H. B., TRUEMAN, E. R., TURNER, R. D. & WEIR, J. 1969: Part N, Mollusca 6, Bivalvia 1/3. In: R. C. Moore (Editor), *Treatise on Invertebrate Paleontology. The Geological Society of America, Inc. and The University of Kansas (Lawrence): XXXVIII+N1-N489.*
- FÓZY, I. & SZENTE, I. 2007: A Kárpát – medence ősmaradványai. *Gondolat Kiadó (Budapest):* 1-456.
- FUCHS, T. 1875: Die Tertiärbildungen von Stein in Krain. *Verh. Geol. R. A., Jg. 1875 (Wien) Sitz.* 3: 48-49.
- GOLIKOV, A. N. & STAROBOGATOV, Y. I. 1975: Systematics of Prosobranch Gastropods. *Malacologia (Philadelphia)* 15/1: 185-232.
- HARZHAUSER, M. 2002: Marine und brachyhaline Gastropoden aus dem Karpatium des Korneuburger Beckens und der Kreuzstettener Bucht (Österreich, Untermiozän). *Beitr. Paläont. (Wien)* 27: 61-159, (Taf. 1-12).
- HILBER, V. 1881: Ueber das Miocän, insbesondere das Auftreten sarmatischer Schichten bei Stein in Krain. *Jb. Geol. R. A. (Wien)* 31: 473-478.
- HILBER, V. 1883: Ueber eine neue Fossilsendung aus der Miocän-Bucht von Stein in Krain. *Verh. Geol. R. A. (Wien) Bericht* 11: 175-179.
- HÖRNES, M. 1856: Die fossilen Mollusken des Tertiaer-Beckens von Wien. Bd. 1: Univalven. *Abh. Geol. R. A. (Wien)* 3: 1-736, Taf. 1-52.
- HÖRNES, M. 1870: Die fossilen Mollusken des Tertiaer-Beckens von Wien. II. Bd.: Bivalven. *Abh. Geol. R. A. (Wien) Bd. 4: 1-479, Atlas (Taf. 1-85).*
- KAUTSKY, F. 1936: Die Veneriden und Petricoliden des niederösterreichischen Miozäns. *Bohrtechniker-Zeitung (Wien)* 54: 1-28, Taf. 1-3.
- KOJUMDŽIEVA, EM. 1960: Fosilite na B'lgarija. Iskopajemaja fauna Bolgarii, VII, Torton. *Bolgarskaja akademija nauk (Sofija):* 1-317, Tabl. 1-59.
- KÜHNELL, W. 1933: Zur Stratigraphie und Tektonik der Tertiär-mulden bei Kamnik (Stein) in Krain. *Prirodoslovne razprave (Ljubljana)* 2: 61-111.
- LIPOLD, M. V. 1857: Bericht über die geologischen Aufnahmen in Ober-Krain im Jahre 1856. *Jb. Geol. R. A. (Wien)* 8: 205-234.
- MANDIC, O. 2003: Bivalves of the Karpatian in the Central Paratethys. In: Brzobohatý, R., Cicha, I., Kováč, M. & F. Rögel (Editors), *The Karpati-*

Tabla 1 – Plate 1

- 1a *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867; desna stran kamenega jedra, primerek št. 1, Stolnik, naravna velikost
Mytilus (Mytilus) haidingeri Hörnes, 1867; right side of stony cast, specimen no. 1, Stolnik, natural size
- 1b Leva stran primerka št. 1, naravna velikost
Left side of the specimen no. 1, natural size
- 2a *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867; desna stran kamenega jedra, primerek št. 5, Stolnik, naravna velikost
Mytilus (Mytilus) haidingeri Hörnes, 1867; right side of stony cast, specimen no. 5, Stolnik, natural size
- 2b Leva stran tega primerka, naravna velikost
Left side of specimen no. 5, natural size.

Tabla 1 – Plate 1

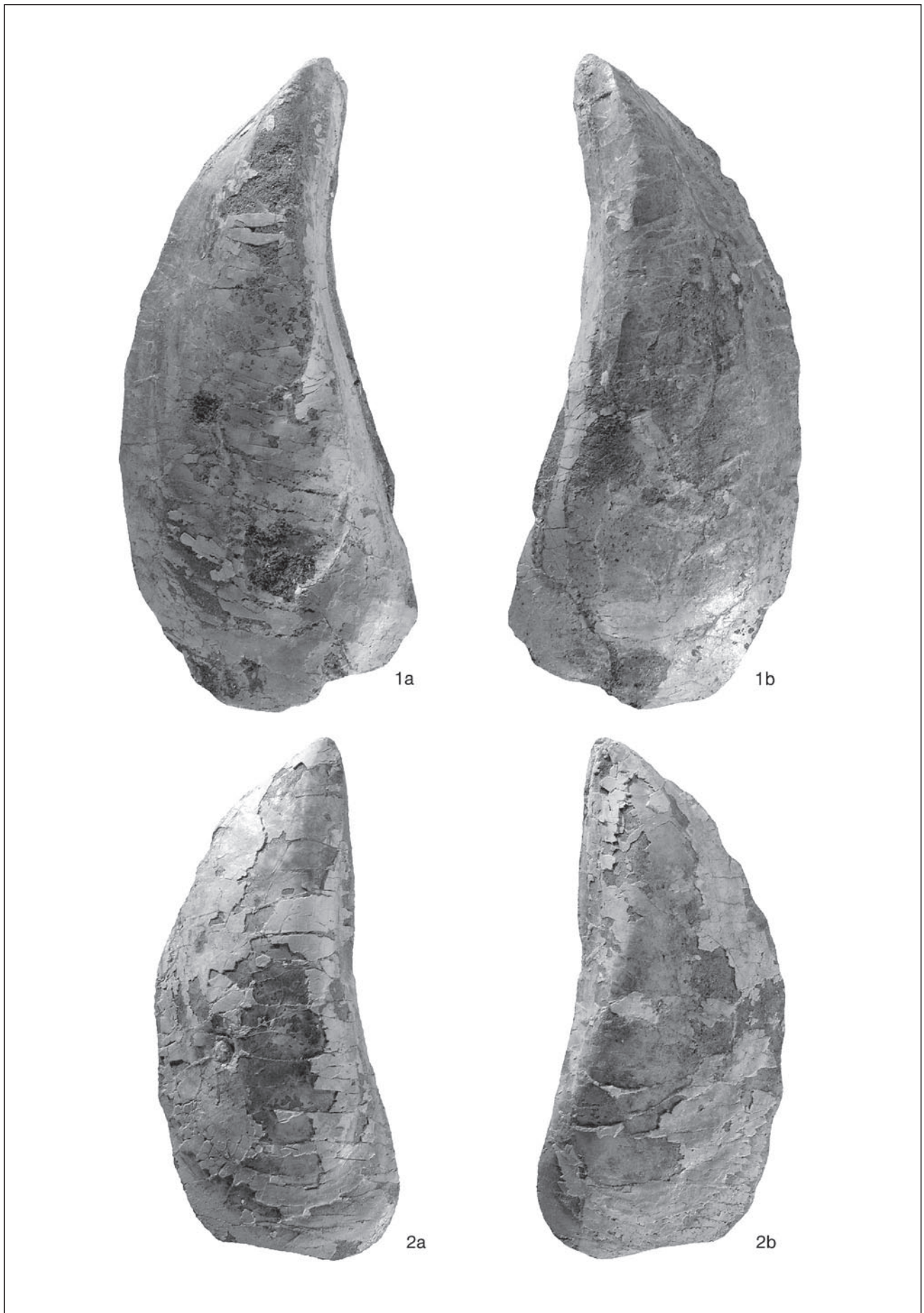


Tabla 2 – Plate 2

- 1a *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867; sprednja stran primerka št. 1, Stolnik, naravna velikost
Mytilus (Mytilus) haidingeri Hörnes, 1867; anterior side of specimen no. 1, Stolnik, natural size
- 1b Zadnja stran istega primerka, naravna velikost
Posterior side of specimen no. 1, natural size
- 2 *Mytilus (Mytilus) haidingeri* Hörnes, 1867; leva stran kamenega jedra, primerek št. 2, Stolnik, naravna velikost
Mytilus (Mytilus) haidingeri Hörnes, 1867; left side of stony cast, specimen no. 2, Stolnik, natural size
- 3a *Eucrassatella raulini* (Cossmann & Peyrot, 1912); leva stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Eucrassatella raulini (Cossmann & Peyrot, 1912); left side of stony cast, Stolnik, natural size
- 3b Isti primerek z zgornje strani, naravna velikost
The same specimen from upper side, natural size
- 3c Desna stran istega primerka, naravna velikost
Right side of the same specimen, natural size
- 4a *Eucrassatella raulini* (Cossmann & Peyrot, 1912); leva stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Eucrassatella raulini (Cossmann & Peyrot, 1912); left side of stony cast, Stolnik, natural size
- 4b Isti primerek z zgornje strani, naravna velikost
The same specimen from upper side, natural size
- 4c Desna stran istega primerka, naravna velikost
Right side of the same specimen, natural size

Tabla 2 – Plate 2

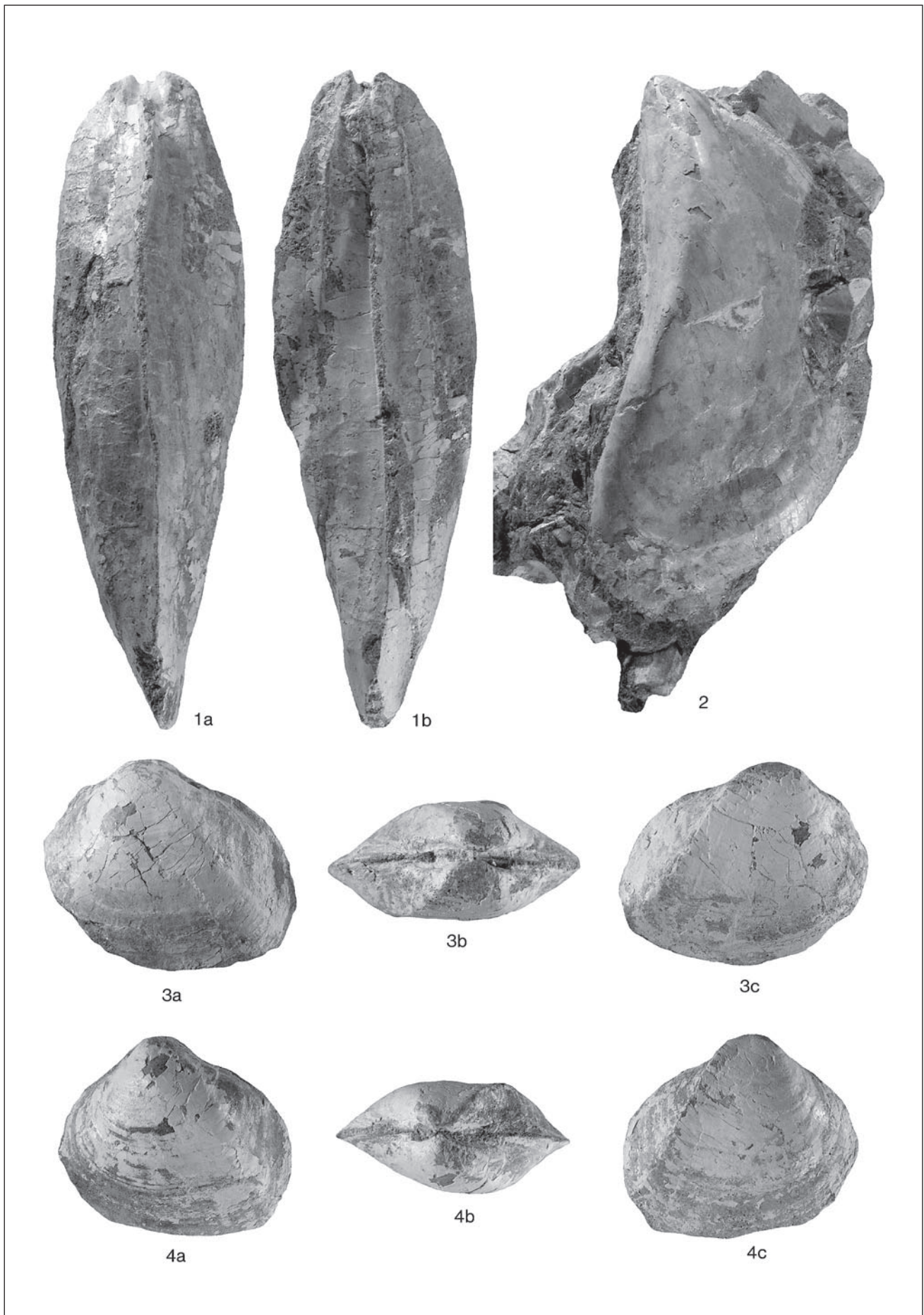
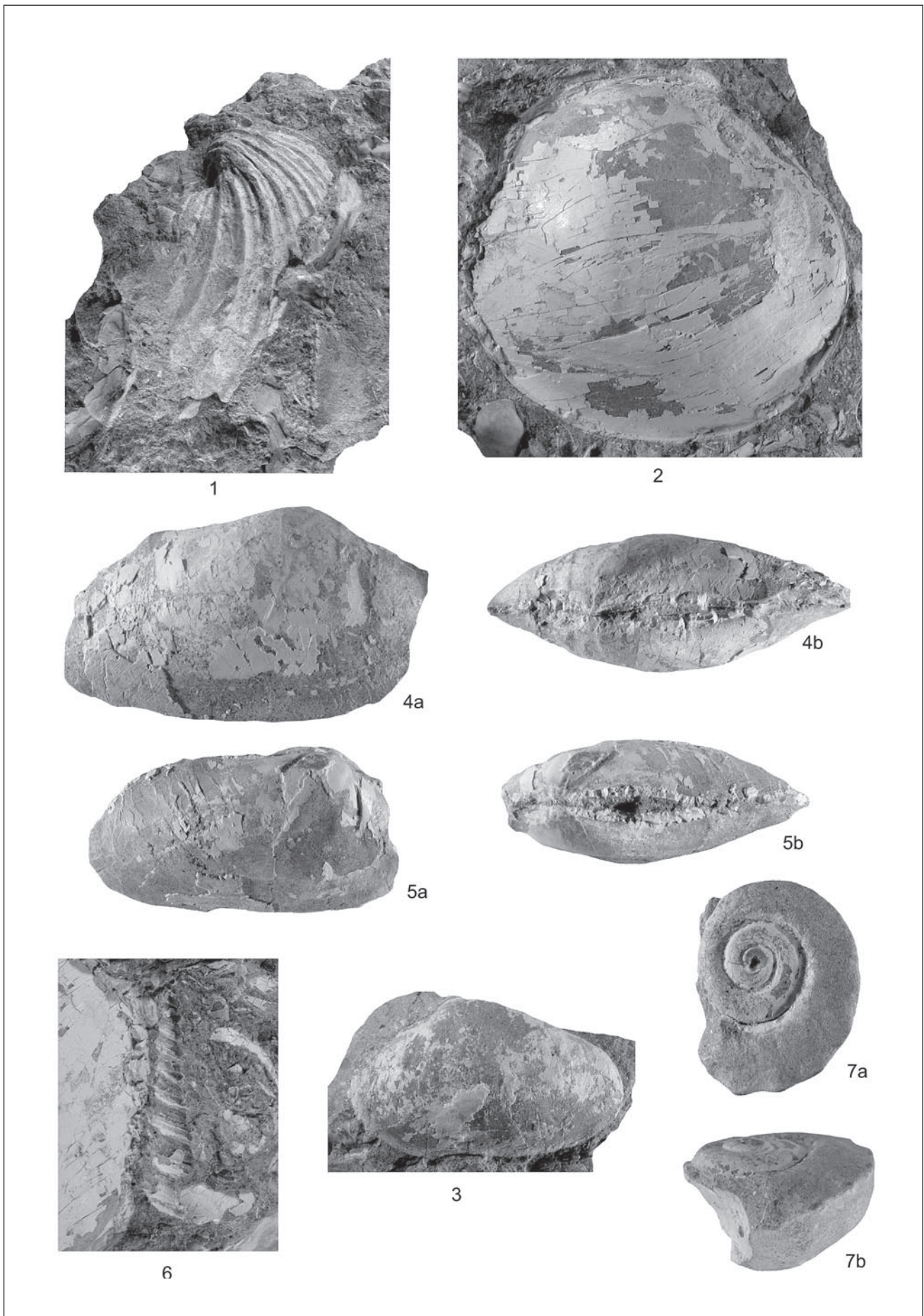


Tabla 3 – Plate 3

- 1 *Cardium (Bucardium) ringens danubianum* Mayer, 1866; kameno jedro, Stolnik, naravna velikost
Cardium (Bucardium) ringens danubianum Mayer, 1866; stony cast, Stolnik, natural size
- 2 *Dosinia exoleta* (Linné, 1758); desna stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Dosinia exoleta (Linné, 1758); right side of stony cast, Stolnik, natural size
- 3 *Paphia (Callistotapes) subcarinata grundensis* Kautsky, 1936; leva stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Paphia (Callistotapes) subcarinata grundensis Kautsky, 1936; left side of stony cast, Stolnik, natural size
- 4a *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857); desna stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Venerupis (Venerupis) basteroti (Mayer, 1857); right side of stony cast, Stolnik, natural size
- 4b Isti primerek z zgornje strani, naravna velikost
The same specimen from upper side, natural size
- 5a *Venerupis (Venerupis) basteroti* (Mayer, 1857); desna stran kamenega jedra, Stolnik, naravna velikost
Venerupis (Venerupis) basteroti (Mayer, 1857); right side of stony cast, Stolnik, natural size
- 5b Isti primerek z zgornje strani, naravna velikost
The same specimen from upper side, natural size
- 6 *Turritella* sp.; kameno jedro, Stolnik, naravna velikost
Turritella sp.; stony cast, Stolnik, natural size
- 7a *Tudicla (Tudicla) rusticula* (Basterot, 1825); zgornja stran, Stolnik, naravna velikost
Tudicla (Tudicla) rusticula (Basterot, 1825); upper side, Stolnik, natural size
- 7b Isti primerek s strani, naravna velikost
The same specimen from lateral side, natural size

Tabla 3 – Plate 3



- an – A Lower Miocene Stage of the Central Paratethys (Brno): 217-227, (Pl. 1).
- MIKUŽ, V. 2003: Fossilna dediščina Dolenjske v sliki in besedi. (Das Fossilenerbe von Dolenjsko in Bild und Wort). V: A. Smrekar (urednik), Vekov tek, Kostanjevica na Krki 1252-2002. Zbornik ob 750. obletnici prve listinske omembe mesta. Krajevna skupnost Kostanjevica na Krki (Kostanjevica na Krki): 302-314.
- MIKUŽ, V. 2005: *Modiolus brocchii* iz miocenskih plasti Tunjiškega gričevja. (*Modiolus brocchii* from Miocene beds in Tunjiško gričevje (Tunjice hills), Slovenia). Razprave IV. razreda SAZU (Ljubljana) 46/1: 97-109, (Tab. 1-2).
- PFISTER, T. & WEGMÜLLER, U. 1998: Bivalven aus der Oberen Meeresmolasse bei Bern. Beschreibung, Vergleich und Verbreitung der Bivalven-Arten aus den Belpbergschichten (Obere Meeresmolasse, mittleres Burdigalien) in der Umgebung von Bern, Schweiz. 2. Teil: Ostreacea, Heterodonta *pro parte* (Lucinacea, Chamacea, Carditacea und Cardiacea). Eclogae geol. Helv. (Basel) 91: 457-491, (Taf. 1-15).
- RAKOVEC, I. 1932: Zur Miozänfauna der Steiner Voralpen. Prirodoslovne razprave (Ljubljana) 2: 233-266, Taf. 14-16.
- ROBIČ, Š. 1882: Kratek popis nekaterih gričev in jarkov v znožji šenturške gore v geološkem in paleontološkem obziru. Novice gospodarske, obrtniške in narodne (V Ljubljani) 40: 27-28.
- SAJOVIC, G. 1909: Ein Beitrag zur Geschichte der Steiner Alpen. Carniola (Laibach) Jg. 2: 24-29.
- SCHAFFER, F. X. 1910: Die Bivalven der Miocänbildungen von Eggenburg. In: Das Miocän von Eggenburg. Die Fauna der ersten Mediterranstufe des Wiener Beckens und die geologischen Verhältnisse der Umgebung des Manhartsberges in Niederösterreich. Abh. Geol. R. A. (Wien) 22/1: 5-126, Taf. 1-47.
- SCHULTZ, O. 1998: Tertiärfossilien Österreichs. Wirbellose, niedere Wirbeltiere und marine Säugetiere. Goldschneck-Verlag (Korb): 1-159, (Taf. 1-65).
- SCHULTZ, O. 2001: Bivalvia neogenica (Nuculacea – Unionacea), Band 1/Teil 1. In: W. E. Piller (Edit.), Catalogus Fossilium Austriae. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Wien): XLVIII+1-379, Taf. 1-56.
- SCHULTZ, O. 2003: Bivalvia neogenica (Lucinoidea – Mactroidea), Band 1/Teil 2. In: W. E. Piller (Edit.), Catalogus Fossilium Austriae. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Wien): X+1-381-690, Taf. 57-95.
- SCHULTZ, O. 2005: Bivalvia neogenica (Solenioidea – Clavagelloidea), Band 1/Teil 3. In: W. E. Piller (Edit.), Catalogus Fossilium Austriae. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Wien): V+691-1067, Taf. 96-152.
- TELLER, F. 1884: Notizen über das Tertiär von Stein in Krain. Verh. Geol. R. A. (Wien) Bericht 15: 315-318.
- ŽALOHAR, J. & ZEVNIK, J. 1998: Terciarni plasti v okolici Kamnika. Kamniški zbornik (Ljubljana) 14: 96-101.
- ŽALOHAR, J. & ZEVNIK, J. 2006: Miocenske plasti v Tunjiškem gričevju. Kamniški zbornik (Kamnik) 18: 289-301.

Unevenly spaced time series analysis: Case study using calcimetry data from BV-1 and BV-2 boreholes in Ljubljansko barje (central Slovenia)

Analiza neenakomernih časovnih vrst Študija kalcimetrijskih podatkov iz vrtin BV-1 in BV-2 na Ljubljanskem barju

Mihael BRENČIČ^{1,2}

¹University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Geology, Chair of Karst Geology and Hydrogeology, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; e-mail: mihael.brencic@ntf.uni-lj.si

²Geological Survey of Slovenia, Department of Hydrogeology, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Prejeto / Received 9. 6. 2009; Sprejeto / Accepted 3. 8. 2009

Key words: unevenly spaced time series, interpolation, weighted influence function, autocorrelation, power spectrum, maximum entropy, calcimetry, sedimentation, Quaternary, Ljubljansko barje, Slovenia

Ključne besede: neenakomerne časovne vrste, interpolacija, utežna funkcija vpliva, avtokorelacija, spekter, maksimalna entropija, kalcimetrija, sedimentacija, kvartar, Ljubljansko barje, Slovenija

Abstract

Statistical analyses of calcimetric data from boreholes BV-1 (north of Podpeč) and BV-2 (south of Črna vas) on Ljubljansko barje in central Slovenia are given. The original data are represented as unevenly spaced time series that are translated into evenly spaced time series. To calculate the interpolation weighted influence function, a model based on the power correlated influence is defined. Parameter selection is performed based on the maximum entropy principle. In the reconstructed time series, autocorrelation and Fourier power spectrum analyses are performed. In both time series, a transition from white noise to red noise was detected. Such behaviour can be described by a Lorentz process. Red noise is the result of a stochastic process with long-term memory. This effect can be seen predominantly in the autocorrelation function of borehole BV-1. In the calcimetric time series of borehole BV-2, periodicity with a period between 10.0 m and 12.5 m was also detected. We suppose that this period reflects climatic fluctuations during the Quaternary Period.

Izvleček

V članku je obravnavana statistična analiza kalcimetrijskih podatkov iz vrtin BV-1 (severno od Podpeči) in BV-2 (južno od Črne vasi) na Ljubljanskem barju. Objavljeni podatki predstavljajo neenakomerno časovno vrsto, ki jo je bilo potrebno prevesti v enakomerno časovno vrsto. V ta namen je bil postavljen interpolacijski model, ki temelji na parametrični utežni funkciji s potenčnim vplivom. Parameter utežne funkcije je bil izbran na podlagi principa maksimalne entropije. Na rekonstruiranih časovnih vrstah je bil izveden izračun avtokorelacijske funkcije in Fourierjeve spektralne analize. V obeh časovnih vrstah je bil ugotovljen prehod od belega do rdečega šuma. Takšen prehod je opisan z Lorentzovim procesom. Rdeči šum je rezultat stohastičnega procesa z dolgim spominom. Ti efekti se odražajo predvsem na avtokorelogramu vrtine BV-1. Na kalcimetrijski časovni vrsti vrtine BV-2 je ugotovljena tudi periodičnost s periodo med 10 m do 12,5 m. Predpostavljamo, da je ta perioda povezana s klimatskimi nihanjem v kvartarju.

Introduction

The marshy plain of Ljubljansko barje that extends south of Ljubljana has been studied extensively since the dawn of modern science. It represents an important boundary limiting the development of Slovenia's capital city Ljubljana as well as for other activities in the area, related especially to agriculture. The sediments of Ljubljansko barje also constitute an important geological and climatic archive. Several authors have studied

various aspects of Ljubljansko barje. The most recent overview of the state of the art can be found in PAVŠIČ (2008) and references therein. In our attempt to study past and recent geological processes in Ljubljansko barje, a simple consolidation model has been investigated (BRENČIČ, 2007). During this study it was envisaged that data from boreholes BV-1 and BV-2 (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967; SOVINČ, 1965; ŠERCELJ, 1965, 1966; POHAR, 1978) could be studied more thoroughly. Unfortunately, until now these two boreholes are the

only published deep boreholes from Ljubljansko barje with more or less complete data sets. There are many more (MENCEJ, 1990) but data are sparse and no details are available. With many remaining open problems, the publication of other available data and even the drilling of new boreholes is urgently needed.

In 1959, the BV-1 borehole was drilled down to the dolomite basement to a depth of 103.80 m in the area between Notranje gorice and Podpeč, and, in 1962, the BV-2 borehole was drilled south of Črna vas (Fig. 1) to the dolomite basement at 116.80m (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967; POHAR, 1978). In the present paper, data of carbonate concentrations (represented as mass ratio of CO_2 or CaCO_3 in the sample) from boreholes BV-1 (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967) and BV-2 (POHAR, 1978) are analysed based on statistical time series techniques. The article consists of two parts that are equally important. In the first part, an unevenly spaced time series was studied by an interpolation technique based on a weighted influence function. Data of CO_2 or CaCO_3 concentrations along the borehole core (borehole depth) in BV-1 and BV-2 can be described as an unevenly spaced time series where time (length) distances between particular data are not equal. These differences have some empirical distributions. For this type of data, several statistical techniques have been developed (e.g. DIGGLE, 1990), however our calculations were defined by independent consideration and we have developed our own statistical model. Therefore, the method also represents a new contribution to the data reduction of unevenly spaced time series. Based on this model, we have reconstructed an equally spaced data time series which was the basis for the second part of the paper. In the second part, the structure of the time series was explored

with an autocorrelation function in the time domain and with a power spectrum in the frequency domain. The periodicity of the data was extracted and the types of noise contained in the signal were analysed. An attempt was made to interpret the results from a sedimentation point of view.

Methods

Data reconstruction

Data for the analyses were obtained by digitization of originally published borehole profiles given in the works of GRIMŠIČAR & OCEPEK (1967) and POHAR (1978). The diagram showing the CO_2 profile in borehole BV-1 was digitized by scanning all the data points on the borehole diagram (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967). In the diagram of the CaCO_3 profile in borehole BV-2 (POHAR, 1978), data points were not given. In this case digitization was performed along a line and data points chosen where a discontinuity was observed in the line. These values are probably not exactly the same values as the data obtained in the laboratory by the authors of the original paper. Unfortunately, data especially for borehole BV-2 are not published and are not available to the author. However, because we are not particularly interested in the particular values of the carbonate concentration, but more in the general shape of the curve along the borehole, we believe that data obtained with digitization of published diagrams are suitable for our analyses.

From the published data, it follows that values of the CO_2 ratio in borehole BV-1 (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967) and of CaCO_3 ratio in BV-2 (POHAR, 1978) are not directly comparable. Unfortunately information about analytical methods for CO_2 and

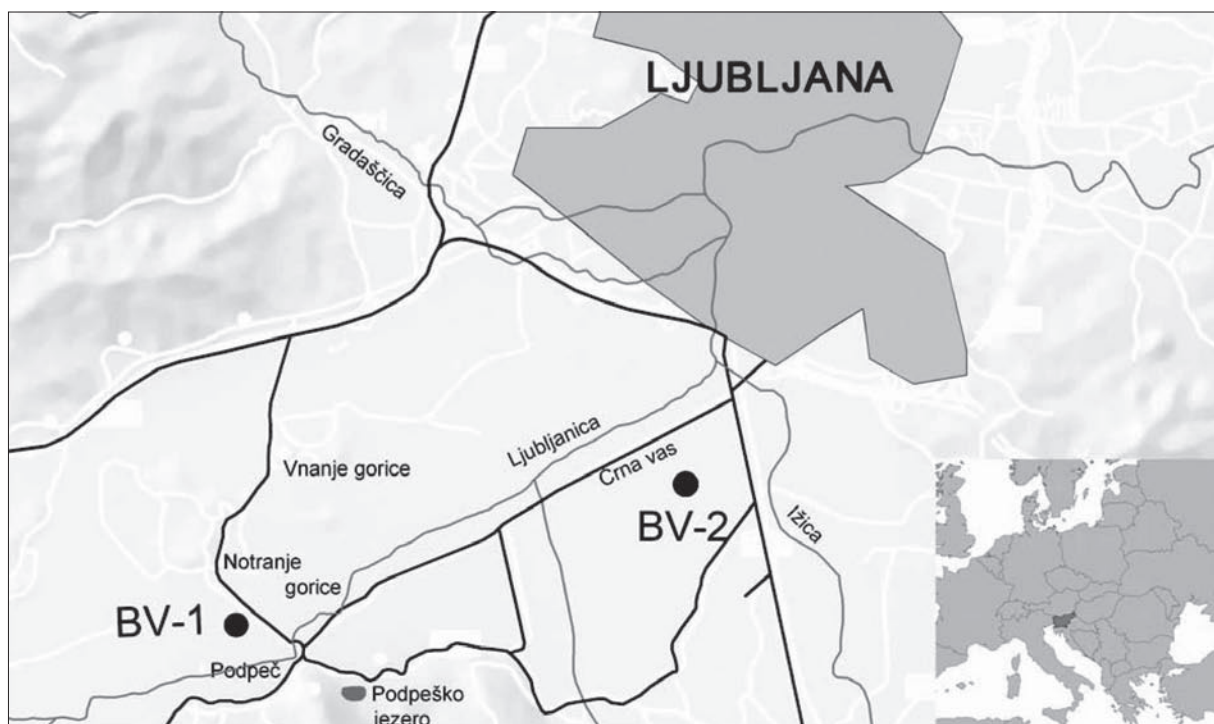


Figure 1. Position of boreholes BV-1 and BV-2 at Ljubljansko barje (summarized and adapted according to GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967)

CaCO₃ determination are very sparse. GRIMŠIČAR & OČEPK (1967) report a calcimetric analysis with HCl acid in the ratio of 1:2.5 where they probably measured the mass ratio between sample and diluting agent. Readings were controlled for pure calcite and the precision of the reading was 0.1%. No information about the grain size of the sampled sediment is available. POHAR (1978) report that samples were weighed and sieved and grains smaller than 1 mm were used for the CaCO₃ determination. How the determination of CaCO₃ was performed is not reported.

Because both boreholes BV-1 and BV-2 were drilled within a short period of time and, in both cases, experts from the same institutions were involved and were cooperating on the project, we can suppose that determination of CO₂ and CaCO₃ were performed by calcimetry on the same or similar fraction of the sediment sample. Therefore we have to recalculate concentrations of CaCO₃ in BV-2 based on molar masses derived from the ratio of CO₂ concentrations. By such a transformation, we obtain data on comparable scales.

Time series analyses

Suppose that $\mathbf{X} = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n\}$ is a random vector where values $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ are defined at time coordinates $t = 1, 2, \dots, n$. If $\Delta t = t_{i-1} - t_i = t_i - t_{i+1}$, the time series is evenly spaced. If $\Delta t = t_{i-1} - t_i \neq t_i - t_{i+1}$ then the time series is uneven and data are not equally spaced. Irregular time series data are common when equally spaced data cannot be obtained owing to limitations of data access, or more often in cases when natural conditions do not allow equally spaced sampling. Such cases are very frequent in stratigraphy. The reader interested in regular time series analyses can find more information elsewhere (e.g DIGGLE, 1990; WEEDON, 2003).

For the regular time series, the τ -th autocovariance coefficient is defined as:

$$g_k = \sum_{i=k+1}^n \left(x_i - \bar{x} \right) \left(x_{i-\tau} - \bar{x} \right) / n$$

where the mean value of random vector \mathbf{X} is defined as:

$$\bar{x} = \sum_i^n x_i / n$$

Index τ represents a time lag. The definition of the empirical τ -th autocorrelation coefficient r_τ follows from this result. It represents an estimate of the function $\rho(t)$ of the stochastic process \mathbf{X} that gave rise to sample defined as \mathbf{X} . The τ -th autocorrelation coefficient r_τ is defined as

$$r_\tau = g_\tau / g_0$$

where g_0 is the autocovariance at time lag $\tau = 0$. A diagram of r_τ versus τ is defined as an autocorrelation diagram that defines the structure of the time series in the time domain. Time series analysis can also be performed in the frequency domain, where

components of periodic trends inside the time series can be detected by harmonic analysis. We assume that the time series y_t can be modelled as:

$$y_t = \sum_{i=1}^{n/2} \{ \alpha_i \cos(\omega_i t) + \beta_i \sin(\omega_i t) \} + U(t)$$

where:

- α_i, β_i are parameters to be estimated from the data,
- ω is the frequency of cyclic fluctuations defined as $\omega = 2\pi/p$ where p is the period,
- $U(t)$ is a random component.

We can define:

$$A_i = \sum_{t=1}^n y_t \cos(\omega_i t)$$

$$B_i = \sum_{t=1}^n y_t \sin(\omega_i t) \quad \text{and}$$

$$C_i = [A_i^2 + B_i^2]$$

where C_i denotes periodogram ordinates. A plot of C_i as ordinate against frequency ω is called the power spectrum of y_t .

Interpolation procedure

From the definitions given above for g_k , it is not possible to calculate the autocorrelation diagram in an unevenly spaced time series. It can be calculated from the variogram (DIGGLE, 1990) or from a regular time series reconstructed by interpolation techniques from the original unevenly spaced time series. Interpolation of an irregular time series to a regular time series is feasible only if the density of observation points is large enough. From the Parseval theorem, it follows that the smallest frequency and information from it depends on the distance Δt between observations.

Suppose that the random vector \mathbf{X}_e is a sample of a stochastic process so that $\Delta t = t_{i-1} - t_i = t_i - t_{i+1}$ is valid. The \mathbf{X}_e represents an evenly spaced time series. Suppose also that random vector \mathbf{X}_n is a sample of a stochastic process so that $\Delta t = t_{i-1} - t_i \neq t_i - t_{i+1}$. The \mathbf{X}_n represents an unevenly spaced time series. Random vectors \mathbf{X}_e and \mathbf{X}_n correspond to each other if the relation $\mathbf{X}_e | \Delta t = \mathbf{X}_n | \Delta t_{\min}$ is valid. Interpolation is defined as a procedure where random \mathbf{X}_n is transformed into correspondence vector \mathbf{X}_e so that $\mathbf{X}_n = \{x_1, x_2, \dots, x_n\} \rightarrow \mathbf{X}_e = \{x_1, {}_1x, \dots, {}_n x, x_2, \dots, x_n\}$ where ${}_1x, \dots, {}_n x$ represent interpolated values for which $\Delta t = t_1 - {}_1t = {}_1t - {}_{i+1}t = {}_n t - t_2 = \Delta t_{\min}$ is valid.

From the sedimentation processes, it follows that the properties of adjacent sediments or rocks in the vertical stratigraphical column and therefore in the time series are correlated. In sedimentology, we are very much interested in the value of this correlation and whether some periodicity exists in the data.

In the reconstruction of an evenly spaced time series, an *a priori* dependence model between the data must be proposed. A dependence model based on a weighted influence function W_i defined as

$$W_i = \Delta t_i^{-a}$$

is proposed, where Δt_i denotes the distance between successive data points in an unevenly spaced time series and a is a weighting parameter. If $a > 0$, the influence of particular data at t_i reduces with distance. The level of reduction is defined by parameter a . At large a , the influence of x_i diminishes quickly and at small a , it reduces slowly.

Parameter a can be defined based on the expert's judgment. However, it is better to find an independent procedure for selection of the parameter a . There are many possible procedures. For the selection process in our analyses, we have used the maximum entropy principle based on a definition of the entropy E (e.g. Ross, 1989):

$$E = -\sum_i^n p_i \log p_i,$$

where p_i is the probability of a particular event from stochastic processes \mathbf{X} estimated from the frequencies in random vector \mathbf{X}_e . It was hypothesized that a maximum amount of information is available in the reconstructed time series \mathbf{X}_e obtained with parameter a_i when the entropy E_{\max} ($E_{a1}, E_{a2}, \dots, E_{an}$) is maximum.

Kernel densities

In a classical statistical analysis, the empirical distribution of the data is usually represented by an histogram. Although many approaches for the determination of histogram class width can be found in the literature, they are still biased representations of the real data. Alternative ways for graphically representing the data is the kernel density approach (e.g. WILLIAMS, 1997; REISS & THOMAS, 1997). According to this method, the probability density $g_b(x, k(x))$ for particular data is estimated as:

$$g_b(x, k(x)) = \frac{1}{N_b} k\left(\frac{x - x_i}{b}\right),$$

where $k(x)$ is the kernel such that

$$\int k(y) dy = 1$$

and where b is the bandwidth and $b > 0$. We have used the Epanechnikov kernel (REISS & THOMAS, 1997):

$$k(x) = \frac{3}{4}(1 - x^2)I(-1 \leq x \leq 1)$$

In summing up the single terms, one gets the kernel density (Reiss & Thomas, 1997):

$$f_{N,b}(x) = \sum_{i \leq N} g_b(x, k(x)) = \frac{1}{Nb} \sum_{i \leq N} k\left(\frac{x - x_i}{b}\right)$$

Calculation procedures

After digitization, the data taken from the original publications were analysed by the kernel density approach and basic descriptive statistics were calculated. It was decided that, for interpolation purposes, a minimum distance Δt_{\min} would be used for a regular time series reconstruction.

An interpolation was performed based on spreadsheet calculations performed by macros written in Excel. In the first step, all possible differences Δt between unevenly spaced data t_i and data interpolated at the step Δt_{\min} were calculated as $|\Delta t_{\min} - t_1|, |\Delta t_{\min} - t_2|, \dots, |\Delta t_{\min} - t_n|, \dots, |\Delta t_{\min} - t_n|$. Then, each of the $|\Delta t_{\min} - t_i|^{-a}$ terms was calculated over a chosen interval of $z < a < w$, where z and w are any rational numbers. At each Δt_{\min} and x_i in the original data from the unevenly spaced time series, terms $x_i |\Delta t_{\min} - t_i|^{-a}$ were calculated. The final values ${}_i x_i$ at Δt_{\min} were obtained as

$${}_i x_i = \frac{\sum_i^n x_i |\Delta t_{\min} - t_i|^{-a}}{\sum_i^n |\Delta t_{\min} - t_i|^{-a}}$$

The ${}_i x_i$ values in fact represent weighted versions of the x_i values in the original data, with the distance between the original data raised to a power.

The maximum entropy was estimated based on a measure p_i of the area between two adjacent x_i, x_{i+1} data points in the particular parameter a reconstructed on the evenly spaced time series.

All autocorrelation functions and power spectra were calculated with the Statistica 6.0 statistical package. Kernel densities were estimated with the program $X_T R_E M_E S$ (REISS & THOMAS, 1997) where automatic bandwidth selection as well as manual bandwidth determination were chosen.

Results

Digitization results of calcimetry data from GRIMŠIČAR & OČEPEK (1967) are given in Table 1 and results from POHAR (1978) are given in Table 2. Both tables are also represented in the diagrams on Figure 2 where concentrations are expressed in % mass ratio of CO_2 . Data obtained from the digitization procedure are well in accordance with the diagrams from the original sources (GRIMŠIČAR & OČEPEK, 1967; POHAR, 1978). From borehole BV-1, 93 data points were obtained and, from borehole BV-2, 123 data points were obtained. The kernel densities of both data sets are given in Figure 3. The bandwidth was chosen automatically by the program; in the case of BV-1, the bandwidth was 4.87 m and in the case of BV-2 it was 5.11 m. Both densities are very inhomogeneous with several modes. In the data from borehole BV-1, a strong left asymmetry can be observed with a strong mode of around 30 %. Kernel densities for the BV-2 data are more symmetrical, the main mode is around 23 % with two other smaller modes around 13 %

Table 1. Carbonate concentrations from borehole BV-1 expressed as mass ratio of CO₂ in mass % - digitized data from GRIMŠIČAR & OČEPEK (1967)

Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]
0.66	8.0	21.96	12.8	41.61	8.8	64.14	11.2	78.43	16.8
1.49	19.2	22.46	15.2	42.44	8.0	64.97	29.6	80.42	5.6
2.31	28.8	23.78	10.4	43.60	9.6	66.30	1.6	81.59	20.8
3.63	28.8	24.61	8.0	44.59	9.6	67.46	34.4	82.75	20.8
4.46	27.2	25.60	4.0	46.07	1.6	68.13	5.6	84.08	0.8
5.61	29.6	26.42	6.4	46.90	3.2	68.29	0.8	84.74	1.6
6.44	24.8	28.07	9.6	47.39	6.4	69.62	28.0	85.24	7.2
7.60	29.6	29.72	6.4	48.22	4.0	71.12	1.6	87.57	15.2
8.42	31.2	30.72	12.0	48.88	8.8	71.28	32.0	88.23	27.2
9.74	28.0	31.71	3.2	50.37	29.6	71.95	28.0	88.73	23.2
10.57	13.6	32.37	9.6	51.85	5.6	72.61	1.6	89.90	27.2
12.39	22.4	33.69	9.6	52.84	14.4	73.44	29.6	90.40	32.0
13.54	3.2	34.51	8.8	53.50	1.6	74.11	1.6	90.89	17.6
14.37	3.2	35.67	4.8	56.66	1.6	74.61	0.8	92.39	11.2
15.19	1.6	36.33	10.4	57.16	1.6	75.44	4.8	93.05	19.2
16.35	2.4	36.83	12.8	58.65	11.2	76.10	0.8	95.21	38.4
17.17	3.2	37.65	9.6	60.48	2.4	76.44	24.0	99.20	38.4
18.50	4.0	38.31	9.6	63.31	25.6	77.60	16.0		
19.65	28.5	40.46	10.4	63.64	19.2	77.93	0.8		

Table 2. Carbonate concentrations from borehole BV-2 expressed as mass ratio of CO₂ in mass % - digitized and recalculated data from POHAR (1978)

Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]	Depth [m]	CO ₂ [%]
1.00	34.5	33.75	14.5	60.23	15.0	79.48	1.7	101.38	43.4
2.61	32.9	34.35	21.7	60.43	11.1	79.88	13.9	101.49	42.3
2.71	26.7	35.26	22.8	61.54	10.6	82.08	18.9	101.99	1.7
7.53	36.8	35.56	16.2	62.44	18.9	82.98	19.5	102.39	25.1
15.47	4.5	36.56	27.8	63.04	26.2	83.89	23.9	102.90	37.3
17.38	5.0	37.57	8.9	63.54	21.2	85.49	20.1	103.20	12.3
17.68	30.6	40.58	1.1	63.94	18.9	86.29	24.5	103.70	25.6
18.38	22.3	41.99	41.2	64.64	18.9	86.69	26.7	104.51	30.1
20.39	26.7	42.45	41.8	65.45	18.4	88.10	23.4	105.51	20.1
20.69	26.2	43.49	7.8	65.55	26.2	88.50	25.6	105.72	27.8
21.09	24.5	43.79	38.4	66.25	19.5	88.70	25.6	106.42	35.6
22.40	38.4	44.80	44.0	67.25	1.7	88.90	17.8	106.93	22.3
22.90	40.1	45.00	35.1	70.46	11.1	89.10	39.0	107.33	31.2
23.30	12.3	46.00	3.3	72.36	20.1	89.60	21.7	107.53	32.3
23.71	11.1	47.10	14.5	72.76	11.1	90.00	21.2	108.34	0.0
25.31	16.7	47.71	9.5	73.16	21.2	92.12	21.2	108.74	21.7
25.92	26.7	48.51	8.4	73.56	13.4	92.32	2.2	109.85	29.0
26.22	16.2	48.61	20.1	74.27	23.9	95.34	12.8	110.85	23.4
26.82	10.0	49.71	16.7	75.47	17.8	97.96	32.3	111.06	39.0
27.62	8.9	50.51	22.3	76.17	11.1	98.76	43.4	111.86	1.1
28.53	10.0	51.71	26.7	76.47	13.4	99.77	31.7	113.98	41.2
28.83	33.4	53.42	22.8	76.97	10.0	100.18	43.4	114.38	37.9
29.63	22.8	56.12	40.1	77.57	17.8	100.38	32.9	115.39	40.1
30.54	40.7	57.73	3.3	78.47	12.3	100.98	29.0		
33.35	12.3	59.43	22.3	78.88	14.5	101.18	31.2		

Table 3. Calcimetry data in CO₂ mass ratio [%] from boreholes BV-1 and BV-2 - descriptive statistics

Descriptive statistics	BV-1	BV-2
Numerus	93	123
Min	0.8	0.0
Max	38.4	44.0
Median	10.0	21.7
Average	13.6	22.1

Table 4. Distance between data in the vertical column [m] from boreholes BV-1 and BV-2 - descriptive statistics

Descriptive statistics	Distance between data in the vertical column [m]	
	BV-1	BV-2
Numerus	92	122
Min	0.17	0.10
Max	3.99	7.93
Median	0.83	0.70
Average	1.07	0.94

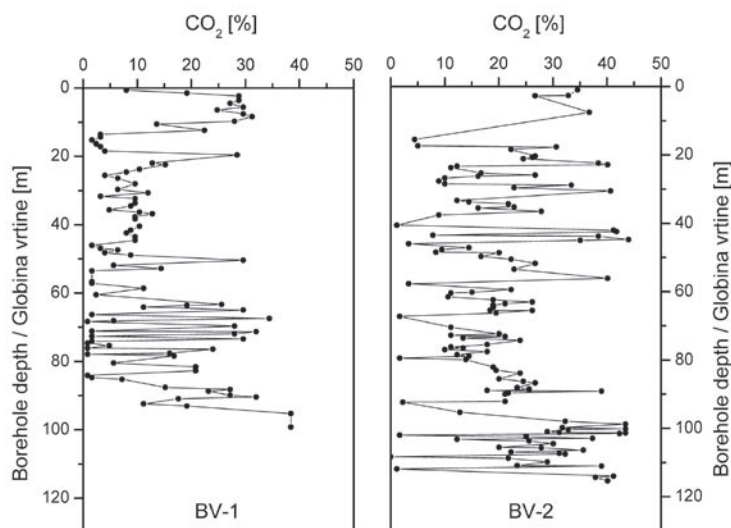


Figure 2. Calcimetry from boreholes BV-1 (GRIMŠIČAR & OČEPEK, 1967) and BV-2 (POHAR, 1978) expressed as mass ratio of CO₂ in mass % along borehole depth - digitized data

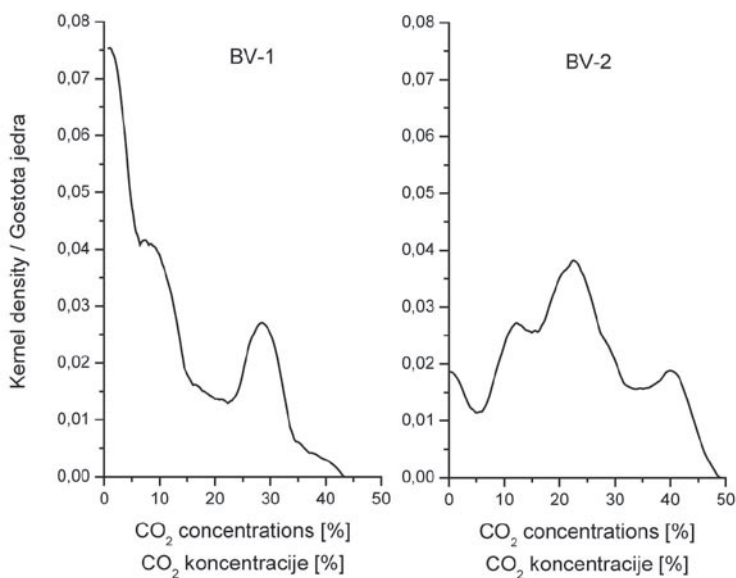


Figure 3. Kernel densities of CO₂ mass ratio concentrations [%] in boreholes BV-1 and BV-2

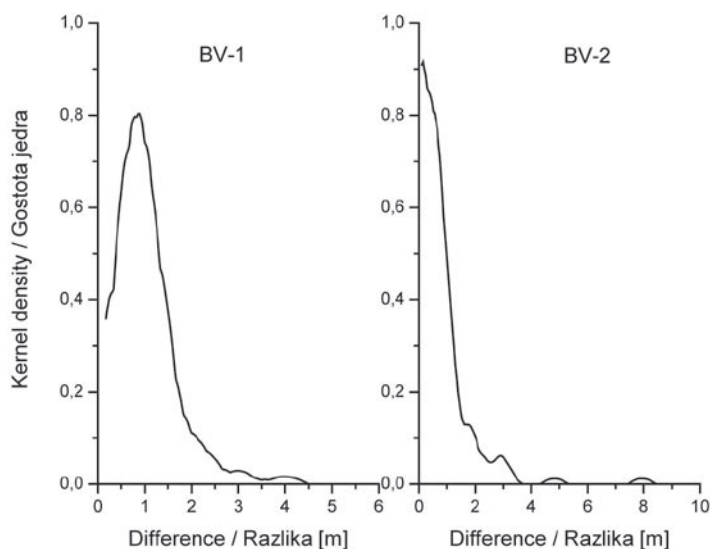


Figure 4. Kernel densities of Δt_i between adjacent data of irregular CO₂ mass ratio time series in boreholes BV-1 and BV-2

and 40 %. The basic statistical characteristics of both data sets are shown in Table 3 where a greater range of CO₂ concentrations can be observed in borehole BV-2 (44.0 %) than in borehole BV-1 (37.6 %). Asymmetry of the data from BV-1 is also reflected in the comparison between the average (10.0 %) and the median (13.6 %). In contrast, the BV-2 values of the average (21.7 %) and median (22.1 %) are very close.

In analyses of unevenly spaced time series, it is crucial to understand the empirical distribution of the time differences Δt_i between adjacent data x_i, x_{i+1} in the series. These differences indicate the sampling interval distribution of the original time series which is supposed to be continuous. Both empirical distributions represented in Figure 4 are again asymmetrical to the left and, from Table 4, it can be seen that the ranges and central tendency measures are different for the two data sets. In the calculation, a bandwidth of 0.5 m was chosen based on a comparison between different representations of the kernel densities. It can be concluded that empirical sampling interval distributions for boreholes BV-1 and BV-2 are not the same and the information content in the original time series reconstruction is not the same.

Reconstructed time series with equally spaced data are given in Figure 5. Both time series were reconstructed based on the minimum interval between adjacent data in the original, unevenly spaced time series. In borehole BV-1, the minimum interval is 0.17 m and in borehole BV-2 the minimum interval is 0.10 m. Therefore the total number of data points in the reconstructed BV-1 time series is 586 and in borehole BV-2 it is 1155. Based on the maximum entropy principle, the parameter a in the weighted influence function was determined for borehole BV-1 as 1.45 and for borehole BV-2 as 1.60.

The autocorrelation function of the reconstructed time series from both boreholes is represented in Figure 6. The autocorrelation function was calculated on the reconstructed time series where the average was subtracted and the linear trend removed. The same procedure was used for the power spectrum calculation. In the diagram, the lag τ in the autocorrelation function is represented as vertical and given as the distance reflecting the depth of the boreholes. We can observe that the autocorrelation function for the data of borehole BV-1 is slowly declining, approaching zero correlation at a lag of 10.0 m. The shape of the autocorrelation function between 0.0 m lag and 10.0 m lag can be described with an exponential decay function $r = 0.97\exp(-0.30\tau)$ with a correlation coefficient for the fitted exponential model of 0.86. The autocorre-

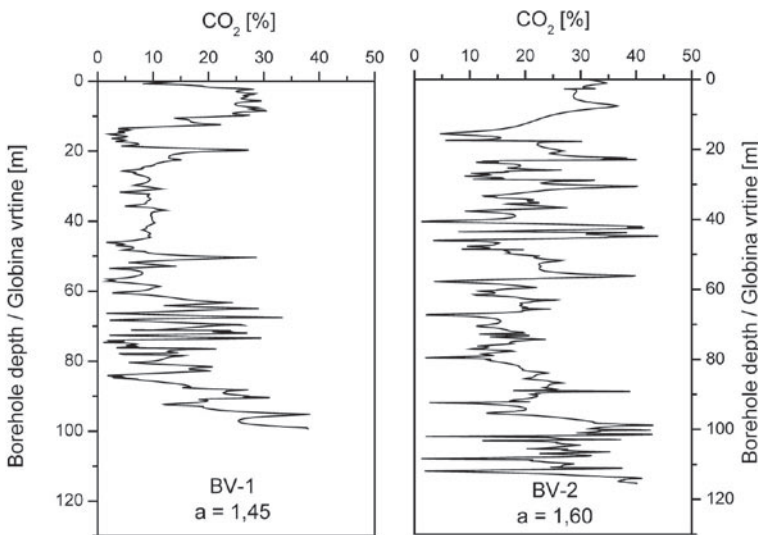


Figure 5. Reconstructed time series of CO₂ mass ratio time series in mass % along the borehole depth of BV-1 and BV-2

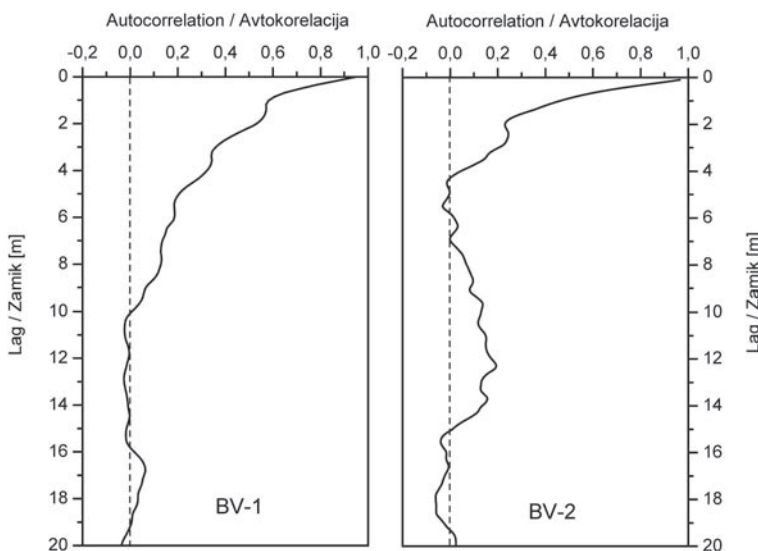


Figure 6. Autocorrelation diagrams of CO₂ mass ratio time series in mass % of BV-1 and BV-2

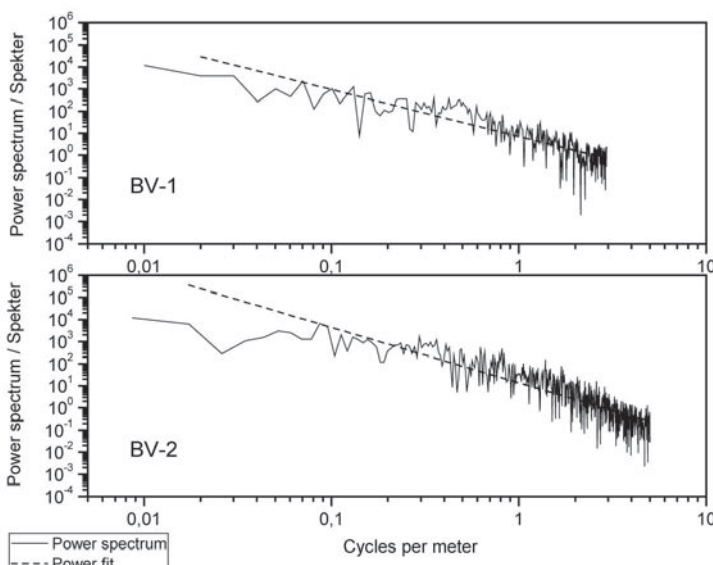


Figure 7. Power spectrum of CO₂ mass ratio time series in mass % of BV-1 and BV-2 with best fit power line

lation function of the reconstructed time series from borehole BV-2 has a different shape from the BV-1 data series, showing a stochastic process with periodicity. The autocorrelation function of the BV-1 data series approaches zero correlation at a lag of 4.2 m, but rises again from a lag of 7.0 m onwards, reaching a correlation coefficient of 0.19 at a lag of 12.3 m, which is significantly different than a zero autocorrelation based on the Box-Jenkins test. This type of autocorrelation function represents periodicity of the BV-2 time series with a period of around 12.3 m.

The structure of reconstructed BV-1 and BV-2 time series in the frequency domain is given by the power spectrum in Figure 7. Both power spectra are rather similar with some important differences reflected and observed in the above autocorrelation functions. In the BV-2 power spectrum, significantly higher values can be observed between frequencies 0.086 m⁻¹ and 0.095 m⁻¹ showing periodicity with periods between 10 m and 11 m. For both power spectra P , a best fit power model was calculated. For the spectrum from borehole BV-1, the best-fit line is $P = 0.16f^{-2.1}$ with a correlation coefficient of 0.86 and for the spectrum from borehole BV-2, the best-fit line is $P = 0.14f^{-2.5}$ with a correlation coefficient of 0.84. The regression line fits well with values at higher frequencies, while at lower frequencies the regression line is higher than empirical data showing that the complete spectrum is inclined from low to higher frequencies.

Discussion

In our interpretation of calcimetry data from boreholes BV-1 and BV-2 in the Ljubljansko barje, we attempted to reach two goals. The first goal was to reconstruct and prepare a time series for data published in the original papers (GRIMŠIČAR & OCEPEK, 1967; POHAR, 1978) allowing reliable statistical analyses to be carried out. The second goal was to reveal possible stochastic processes that may have been responsible for generating the two time series. Reconstruction of the stochastic process can be very useful in the study of sedimentary processes as well as other related natural conditions as is the case for climate changes.

In the statistical analysis of unevenly spaced time series, two general approaches can be used. In the first approach, the missing data between existing data points in the time series are interpolated with various mathematical

interpolation functions. In the second approach, the analysis is performed on existing data without interpolation. These procedures are usually based on the assumption that an empirical time series is a sample of a stationary stochastic time series generating process. Such a procedure consists of a variogram calculation and its inversion to an autocorrelation function or spectrum of the process (DIGGLE, 1990). During our statistical analysis a serious attempt was made to calculate the variogram. Further work in this direction is needed, especially in relation to the empirical sampling distribution reflected in the time differences between adjacent data points.

In our statistical analyses, we have used interpolation, the approach usually adopted in cyclostratigraphy (WEEDON, 2003), but the literature rarely reports the exact interpolation procedures. Therefore, we have introduced our own model of weighted influence function which is based on the assumption that the time series has some autocorrelation structure and can be described with some weighted inverse function of parameter a which relates influence to the distance Δt from the original data point. The model of weight W_t was expressed mathematically as $W_t = (\Delta t)^{-a}$. Again, in the selection of the correct and most useful parameter a , several approaches can be followed. We have tried several approaches based on a parametric moment comparison. In such an approach, we compare parametric moments of the original, unevenly spaced time series with the reconstructed, evenly spaced time series, based on the hypothesis that moments in both time series should be similar. However, it was realised that the analysed time series of BV-1 and BV-2 are very dissimilar and other criteria were needed. We have adopted the maximum entropy approach assuming that the maximum amount of information contained in the entropy is also the maximum information required for our analysis. In selection criteria based on the statistical moment comparison, further research is needed as well as better theoretical underpinnings for the maximum entropy approach.

In spite of the fact that statistical tests for the stationarity of the time series were not performed (e.g. CROMWELL et al., 1994), it can be seen from their data and from their graphical presentation in Figure 2 that they probably do not represent a sample from a stationary stochastic process. At the same time, data and their time series representation show that time series from boreholes BV-1 and BV-2 are dissimilar and that they do not originate from the same time series generating stochastic process. This conclusion is in accordance with a sedimentological interpretation (VERBIĆ & HORVAT, 2009) and with a core age interpretation (ŠERCELJ, 1966). Based on these interpretations, borehole BV-1 goes only to the beginning of Würm and borehole BV-2 goes to Mindel. Sedimentation in the region of borehole BV-1 is more related to a lacustrine and swampy environment and only occasionally to river sedimentation. In BV-2 there have been more events and the environment has changed more frequently from a lacustrine to ri-

ver environment. Our goal here is not to discuss the causes for the relatively large differences between two boreholes in relatively close proximity, but the differences in sedimentation are reflected also in the calcimetry time series and their statistical structure is revealed by our modelling.

From the autocorrelation function and from the spectrum of borehole BV-2 (Figure 6 and Figure 7), we can find some periodicity with a length between 10.0 m and 12.5 m. This periodicity is probably related to climatic fluctuations well known for the Quaternary Period. At this stage of our knowledge, when the sediment depth of borehole BV-2 is not very well related with age, it is not possible to discern what type of periodicity it is. Again, uncovering of this periodicity is reflected in frequent changes in sedimentation environment in borehole BV-2, as detected from the core description (VERBIĆ & HORVAT, 2009). Comparing both autocorrelation functions we find that borehole BV-1 has much longer memory effects than borehole BV-2. And the decline of autocorrelation function can be described with an exponential curve. This is typical for a time series with long-term memory processes and is known as the Hurst effect (BERAN, 1994).

The spectrum of both boreholes (Figure 7) is rather typical of so-called coloured noise or $1/f$ noise. The time series literature abounds with discussions about different noise types and their causes. Various basic and popular accounts can be found in the literature (e.g. MANDELBRODT, 1982, 1997; PETGEN et al., 1992). Especially relevant is the discussion about climatic time series (e.g. WUNSH, 1999) and their proxies. Various noise types can be found in the time series of different natural phenomena. In our discussion about the presence of coloured noise in the BV-1 and BV-2 time series, we just wish to highlight several open questions without going into details. We have left open many of the questions for future research.

If we neglect the periodicity of the BV-2 time series, the shape of the BV-1 and BV-2 spectra in greater part resembles so-called red noise that reflects a random walk process. A regression fit of the power model to a BV-1 reconstructed time series shows that power is very near a value of -2 which is typical for red noise. The parameter for BV-2 is far from the typical red noise value; however it is in the range reported for fractal Brownian motion (e.g. SITHI & LIM, 1995). In both diagrams, the power spectrum at lower frequencies is lower than the power spectrum in the predicted red noise power line. On the left part of the diagrams, values of power spectrum at lower frequencies are relatively flat, declining to the right where the power spectrum at higher frequencies is present. In the BV-1 spectrum, values go flatter to the right than in the BV-2 spectrum. If the spectrum is completely flat, this is the sign of a so-called white noise spectrum that reflects a completely uncorrelated random stochastic process. From the BV-1 and BV-2 spectra, we can anticipate that in both cases at lower frequencies, white noise is predominant and at higher frequencies it transfers to red noise.

Transition from white noise at lower frequencies to red noise at higher frequencies is typical of the so-called Lorentz power spectrum (e.g. TSALLIS, 1999).

The identification of the periodicity, red noise and white noise components in the concentrations of CaCO_3 based on the CO_2 mass ratio time series in the sedimentation profile at the locations of boreholes BV-1 and BV-2 on the Ljubljansko barje are interesting phenomena that were previously unknown. However, it not only has mathematical meaning from a data reduction point of view, it also has implications for the understanding of sedimentation processes in relation to climatic fluctuations during the Quaternary Period. CaCO_3 dynamics varies between the BV-1 and BV-2 boreholes. The sedimentation processes of CaCO_3 were more complex in the latter borehole.

Sedimentation processes in the BV-1 borehole can be described with a model consisting of three parts. The first part is completely random and belongs to long-term trends along the whole borehole. The second part is represented by a periodic component with a wavelength between 10.0 m and 12.0 m; this is part of the fluctuations is probably related to climatic fluctuations. The third part is related to long term memory effects at higher frequencies. We can interpret the third part in the way that small scale fluctuations of CaCO_3 concentrations have long term memory effects whereas on the shorter time scale, sedimentation conditions of CaCO_3 in the sedimentation space are very similar. As we move away in time from a particular time point, conditions become less and less similar; however the similarity declines only very slowly.

The BV-1 borehole time series can be described with a model in two parts. The first part consists of a completely random process as in the case of borehole BV-2. The second part of the model has long term memory effects that are more profound than in borehole BV-2. The similarity between adjacent data also declines very slowly along time. In this case, it is estimated that no similarity exists after an interval of 10.0 m in the sedimentation column.

Conclusions

Based on the published calcimetry data from two boreholes, BV-1 (north of Podpeč) and BV-2 (south of Črna vas), which statistically represent unevenly spaced time series, an auxiliary time series with equally spaced data was reconstructed. Reconstruction was performed with the help of a weighted influence function where the best parameter was estimated with the help of the maximum entropy principle. Reconstructed time series were analysed in the time domain with an autocorrelation function and in the frequency domain with a power spectrum. For both boreholes, our interpretation was that part of the signal consisted of a completely random signal represented by white noise while another part came from a long term

memory effect represented by red noise. In the BV-1 borehole, a periodicity component can also be detected, probably reflecting influences from climatic fluctuations in the Quaternary Period during ongoing sedimentation.

Many questions remain open. Several of them relate to the statistical techniques used in the analysis of unevenly spaced time series. They are related to sampling distribution, stationarity of the parent stochastic process, the parameter selection process and the selection of appropriate statistical tests. Many of these questions can be answered with simulated stochastic processes. From a geological point of view, the statistical analysis must be related in greater detail to other geological information in the area of Ljubljansko barje and also to the available information about general conditions in the Quaternary Period. Similar analysis must be performed on other available data sets in the region. Unfortunately the BV-1 and BV-2 boreholes are currently the only boreholes from Ljubljansko barje with comprehensively published data, in spite of the fact that many boreholes have been drilled in the area.

Acknowledgement

The results were obtained through the research programme P1-0020 "Groundwater and geochemistry" supported financially by the Slovene Research Agency – ARRS.

References

- BERAN, J. 1994: Statistics for Long Memory Processes. Chapman & Hall/CRC, (Boca Raton): 1–315.
- BRENČIČ, M. 2007: Subsidence rate of Ljubljansko barje in Holocene. *Geologija (Ljubljana)* 50/2: 455–465.
- CROMWELL, J.B., LABYS, W.C., TERRAZA, M., 1994: Univariate Tests for Time Series Models. Sage Publications (Thousand Oaks): 1–96.
- DIGGLE, P. 1990: Time series – A Biostatistical Introduction. Oxford Science Publications (Oxford): 1–257.
- GRIMŠIČAR, A. & OCEPEK, V. 1967: Vrtini BV-1 in BV-2 na Ljubljanskem barju. *Geologija (Ljubljana)* 10: 279–303.
- MANDELBRODT, B.B. 1982: Fractal Geometry of Nature. W.H. Freeman (New York): 1–468.
- MANDELBRODT, B.B. 1997: Fractals and Scaling in Finance. Springer (New York): 1–551.
- MENCEJ, Z. 1990: Prodni zasip pod jezerskimi sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija (Ljubljana)* 31/32: 517–548.
- PAVŠIČ, J. (ed.) 2008: Ljubljansko barje: neživi svet, rastlinstvo, živalstvo, zgodovina in naravovarstvo. Društvo Slovenska matica (Ljubljana) 1–214.
- PETGEN, H.O., JÜRGENS, H., SAUPE, D. 1992: Chaos and Fractals. Springer (New York): 1–984.
- POHAR, V. 1978: Granulometrična analiza sedimentov z Ljubljanskega barja. *Rudarsko metalurški zbornik (Ljubljana)* 2/3: 177–186.

- REISS, R.D. & THOMAS, M. 1997: *Statistical Analysis of Extreme Values*. Birkhäuser (Basel): 1–316.
- ROSS, S. 1989: *A First Course in Probability*. Macmillan Publishing Group (New York): 1–422.
- SITHI, V.M & LIM, S.C. 1995: On the spectra of Riemann-Liouville fractional Brownian motion. *Journal of Physics A: Mathematics and General*, 28: 2995–3003.
- ŠERCELJ, A. 1965: Paleobotanične raziskave in zgodovina Ljubljanskega barja. *Geologija (Ljubljana)* 8: 5–27.
- ŠERCELJ, A. 1966: Pelodne analize pleistocenskih in holocenskih sedimentov Ljubljanskega barja. *Razprave SAZU IX/9 (Ljubljana)*: 431–472.
- SOVINČ, I. 1965: Nekaj osnovnih geotehničnih značilnosti sedimentov iz vrtnice BV-1 med Notranjimi goricami in Podpečjo na Ljubljanskem barju. *Geologija (Ljubljana)* 8: 28–33.
- TSALLIS, C. 1999: Nonextensive statistics: Theoretical, experimental and computational evidences and connections. *Brazilian Journal of Physics (Sao Paulo)* 29: 1–35.
- VERBIČ, T. & HORVAT, A. 2009: *Geologija Ljubljanskega barja*. V: TURK, P., ISTENIČ, J., KNIFIC, T., NABERGOJ, T. (ured.) *Ljubljana – kulturna dediščina reke*, Narodni muzej Slovenije (Ljubljana): 13–19.
- WEEDON, G. 2003: *Time-Series Analysis and Cyclostratigraphy*. Cambridge University Press (Cambridge): 1–259.
- WILLIAMS, G.P. 1997: *Chaos Theory Tamed*. Joseph Henry Press (Washington) 1–499.
- WUNSH, C. 1999: The interpretation of short climate records, with comments on the north Atlantic and southern oscillations. *Bulletin of the American Meteorological Society (Boston)* 80: 245–255.

Integrated approach to delineation of drinking water protection zones

Integrirani pristop k določanju vodovarstvenih območij

Mihael BRENČIČ^{1,2}, Joerg PRESTOR², Boris KOMPARE³, Helena MATOZ⁴ & Stojan KRANJC⁵

¹University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Geology, Chair of Karst Geology and Hydrogeology, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; e-mail: mihael.brencic@ntf.uni-lj.si

²Geological Survey of Slovenia, Department of Hydrogeology, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

³University of Ljubljana, Faculty of Civil and Geodetic Engineering, Institute of Sanitary Engineering; Hajdrihova 28, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

⁴Ministry of the Environment and Spatial Planning, Republic of Slovenia, Dunajska cesta 48, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

⁵Environmental Agency of the Republic of Slovenia, Vojkova cesta 1b, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Prejeto /Received 25. 9. 2009; Sprejeto / Accepted 23. 10. 2009

Key words: drinking water, protection zones, groundwater, surface water, risk analysis, Water Framework Directive

Gljučne besede: pitna voda, vodovarstvena območja, podzemna voda, površinska voda, analiza tveganja, okvirna direktiva o vodah

Abstract

Protection of water resources plays an important role in providing safe and reliable drinking water for people and industry. Drinking water resource protection usually comprises active and passive measures. Passive measures, consisting of different protection zones surrounding the recharge area of the drinking water abstraction point, are the most important and most widely used measures. In the paper is illustrated how the protection of drinking water is implemented through the Water Framework Directive. Protection zones are defined based on the classification of drinking water resource types. They are divided into two groups; groundwater and surface water bodies. All of them are further divided into subgroups; groundwater into intergranular, karstic and fissured aquifers; surface water into stagnant and flowing water bodies. For all drinking water resources three protection zones are defined: inner, middle and outer zone. The outer zone was defined as the total recharge zone of the water quantities abstracted. Inside of inner zone, abstraction point zone is defined, which is protected from unauthorized access. Protection zones for intergranular aquifers are determined according to the isochrones based on travel times. Karstic aquifers are protected on the basis of intervention times and the level of the recharge zone karstification. Fissured aquifers are protected according to groundwater flow velocities; if the flow is laminar, the method of intergranular aquifers is used, otherwise the method of karstic aquifer is implemented. For surface water protection zones limitation method of distances, method of isochrones and dilution and method of intervention times are used.

Izveček

Zaščita vodnih virov igra pomembno vlogo pri zagotavljanju zdrave in zanesljive oskrbe prebivalstva in industrije s pitno vodo. Zaščita virov pitne vode običajno obsega aktivne in pasivne zaščitne ukrepe. Pasivni ukrepi, ki se sestoje iz zaščitnih območij, ki obkrožajo zajetje, predstavljajo enega najbolj pogostih ukrepov za zaščito. V članku je prikazano kako je zaščita vodnih virov implementirana na podlagi evropske Okvirne direktive o vodah. Zaščitna območja temeljijo na klasifikaciji virov pitne vode. Razdeljeni so na dve skupini; podzemna in površinska vodna telesa. Ti dve glavni skupini pa sta nadalje razdeljeni na podskupine; podzemne vode na medzrnske, kraške in razpoklinske vodonosnike, površinske vode na stoječa in tekoča vodna telesa. Za vsako od vodnih teles so definirana najožje, ožje in širše območje. Širše območje je opredeljeno kot celotno napajalno zaledje. Znotraj najožjega območja je določeno območje zajetja, ki mora biti zaščiteno pred kakršnim koli posegom nepooblaščenih tretjih oseb. Zaščitna območja v medzrnskih vodonosnikih so določena na podlagi izohron in časov dospetja. Kraški vodonosniki so zaščiteni na podlagi intervencijskih časov in stopnje zakraselosti napajalnega zaledja. Razpoklinski vodonosniki so zaščiteni na podlagi hitrosti toka podzemne vode, če je tok laminaren, se uporabijo metode za medzrnske vodonosnike, v nasprotnem primeru pa metode za kraške vodonosnike. Pri površinskih vodnih telesih so uporabljene metode razdalj, metode izohron, metode razredčenj ter metode intervencijskih časov.

Introduction

Protection of water resources plays an important role in providing safe and reliable drinking water for people and industry. Drinking water resource protection is usually represented by active and passive measures. Passive measures that consist of different protection zones surrounding the recharge area of the drinking water abstraction point are the most important and most widely used measures. Passive measures are commonly upgraded by active measures. Among active measures technical arrangements such as inflow wells or active barriers in the recharge zone can be defined. They are very costly and used only in large urban areas. Practices of drinking water protection zones are in a very general view well established. Yet, a more precise insight into zoning practices worldwide shows that several different procedures are established and that the zones are regulated very differently. With the present efforts in establishing and implementing new European water law regulations by the Directive 2000/60/EC, establishing a framework for Community action in the field of water policy – the Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a), new energy has been put to review and audit existing drinking water protection practices in the Member States as well as on the European level.

The Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a) presents big step forward in the protection of water resources. The Directive requires from the Member States of the European Union implementation of great efforts in developing new water management strategies. To Member States protection of groundwater is an important part of the Directive's requirements and obligations. Groundwater resources are understood as an important source of drinking water, as an integral part of hydrologic cycle and other environmental compartments. Drinking water protection is specifically considered in the Directive in Articles 6 and 7. Especially it is established in Article 7.3 that "Member States shall ensure the necessary protection for the bodies of water identified with the aim of avoiding deterioration in their quality in order to reduce the level of purification treatment required in the production of drinking water. Member States may establish safeguard zones for those bodies of water."

Slovenia is one of the countries in Central Europe that are abounding with water due to the vicinity of the Alps. Geological conditions represented mainly by big alluvial depressions, carbonate and other sedimentary rocks also contribute to groundwater abundance; therefore drinking water is predominantly supplied from groundwater resources. On the state level there are 1500 water supply systems. Most of them are protected with drinking water protection zones. A large number of water supply systems and special geological conditions in some parts of the country require extensive protection zones; consequently their total area amounts to approximately 20% of the Slovene territory. The protection zones before

the adoption of new procedures described in the paper were defined and regulated in very different ways. Accession to European Union requires adoption of European legislation and gave Slovenia opportunity to establish new water management practice and strategies. Based on the implementation of the Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a) new Water Law (ANONYMOUS, 2002) was passed in the parliament and the Ministry of the Environment and Spatial Planning later issued new drinking water protection regulations. The paper presents the present state of the art and strategies of Slovene drinking water protection zones.

General settings

Drinking water supply in Slovenia is mainly based on groundwater. The official data show that 90 to 95% of the total drinking water supply is provided from groundwater resources. Water is supplied from public systems to 85 % of inhabitants, private wells cover 6 % and rain water reservoirs 5 %. The remaining 4 % are supplied from other sources, mainly by means of direct surface water abstraction. 47 % of the total drinking water supply is used for households, industrial use represents 39 %, agriculture 8%, tourism 5 % and other applications 1 %. In spite of water abundances, some shortages are present in south-western, south-eastern and eastern parts of the country. These deficiency areas cover 28 % of the total area and are represented by 15 % of the total population. Public water supply is still not available in 587 settlements; all of them have less than 2 000 inhabitants. (HORVAT & IVARTNIK, 2004, HOČEVAR GROM et al., 2005)

Throughout the country substantial differences in relief exist, consequently rainfall varies considerably. Average yearly rainfall at high altitudes is above 3000 mm/year, while in areas with continental climate the average rainfall is about 800 mm/year. For the period 1961–1990 average rainfall in Slovenia was estimated to be 1567 mm/year, evapotranspiration 650 mm/year and runoff 917 mm/year. The latter represents a discharge of 588 m³/s. (KOLBEZEN & PRISTOV, 1998).

The geology is strongly influenced by the contact between Adria and Eurasian plates, the territory is dissected by numerous faults and napes. Rocks are predominantly carbonates of Mesozoic age, rocks from other ages are also present. Intergranular porous aquifers predominate in an area of 20273 km², covering 18 % of the country, occurring in the tectonic depressions and valleys in the central and north-eastern part of the country. These sediments are mainly gravels with sand. It is estimated that in total 18.8 m³/s of dynamic groundwater are stored in these aquifers, providing major water resources for the population living in bigger cities. Karstic and fissured aquifers in limestone and dolomite rocks that are part of Dinaric karst cover about 62 % of the area. They mainly occur in the southern and western part of the country. It is estimated that these aquifers store in total

31.6 m³/s of dynamic groundwater. For water supply, deep fissured aquifers in dolomite are very important. Another 20 % of the country is estimated as low permeable rocks and sediments. Groundwater is according to a very rough estimation represented as 8.5 % of the total outflow.

Past protection zone regulations

The oldest existing drinking water protection zone ordinance that is still in effect is from the year 1964. Only few ordinances were enacted before the end of the seventies. A more intensive period of passing water resource protection ordinances began after the methodology of BREZNIK (1976) had been published. This methodology was also included in the spatial planning documents, but only as a guideline. In the nineties two new methodologies for drinking water protection zones were prepared (RISMAL, 1993; VESELIĆ & PE-TAUER, 1997). Again they were never implemented on legal grounds. A considerable number of ordinances were passed also in the mid-eighties, and there was a noticeable increase also after 1995. This fact is to a great extent in relation with the reorganisation of local government, which gives competence over water resource protection to local communities.

Soon after the majority of ordinances were enforced it was realised that many problems exist in the implementation of demands defined by them. Small local communities were able to protect their water resources only on their territories but were unable to agree on the protection measures on the grounds of neighbouring communities. It was realised that sometimes large parts of recharge areas remained unprotected. A comparative analysis of disposable ordinances shows also big differences among the ways of protection. (BRENČIĆ, 2001) These differences would be acceptable in the case of different aquifer types in different parts of the country. However, also protection measures in areas with the same hydrogeological properties were found to be very diverse and dependent from the author of expert grounds for the protection of the resource and on the institution that passed a certain act. Protected areas with three zones prevail, followed by those divided into four zones.

After passing new Water Law (ANONYMOUS, 2002) it was decided by Ministry of the Environment and Spatial Planning that due to the different practice drinking water protection zones for all types of water resources should be defined in one legislative rule and regulated by the government. Now drinking water protection is responsibility of the state, thus local communities and their public enterprises can be, based on the licence, responsible only for operating and managing the operation of waterworks.

Based on the obligations defined in Water Law (ANONYMOUS, 2002) three new rules were enforced; *Rules on criteria for the designation of a water protection zone* (ANONYMOUS, 2004a), *Rules on construction in water protection zones that may be*

carried out only pursuant to the water consent and on the required documentation for obtaining water consent (ANONYMOUS, 2004b) and *Regulation on the marking of the drinking water protection areas and bathing water areas* (ANONYMOUS, 2004c). The regulations define criteria for the delineation of drinking water protection zones. They define also interdictions, limitations and measurements on drinking water protection zones.

Methodological approach

Starting points for determination of drinking water protection zones are defined according to several principles. These principles were developed on the basis of natural conditions and water supply management strategies of the supplied area. Natural conditions should be considered during the planning and designing of protection measures. Also protection from the pollution and other harmful loads must be included. With in situ methods or calculations the existing and plausible flow paths of pollutants and pathogenic organisms from the source to the abstraction zone must be investigated. Risk analysis must be performed for the activities in the recharge zone that represent a threat to chemical, quantitative or ecological status of water body. Together with its influence on local and regional development it is necessary to estimate the long-term significance of the water resource from the water management perspectives. It is also very important to estimate water accessibility. The cost of protection and water treatment is not among unimportant factors. Protection zones must be defined in a way that enables feasible measures and other arrangements for maintaining natural status of the water body. In the areas where present loads are too high, drinking water protection zones and measures implemented on them should minimize the risks.

General natural characteristics of groundwater and surface water resources are very well known and can be found elsewhere (e.g. CECHC, 2003; DOMENICO & SCHWARTZ, 1990). However, stricter and sometimes very simplified definitions were introduced in the legal articles. For the understanding and implementation of valid legislation based on these definitions, the systematization of drinking water resources is important. For this purpose drinking water protection zones were divided into two main groups; into groundwater and surface water resources. These two groups were further divided into subgroups. Groundwater resources are divided into three subgroups: intergranular aquifers, karstic aquifers and fissured aquifers. Surface water resources are divided into flowing waters and stagnant waters. (Fig. 1.)

Water Law (ANONYMOUS, 2002) defines groundwater and aquifer in the same way as Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a) Article 2. Groundwater means all water stored below the surface in the saturation zone and in direct contact with the ground or subsoil. Aquifer means a subsurface layer or layers of rock or other geologi-

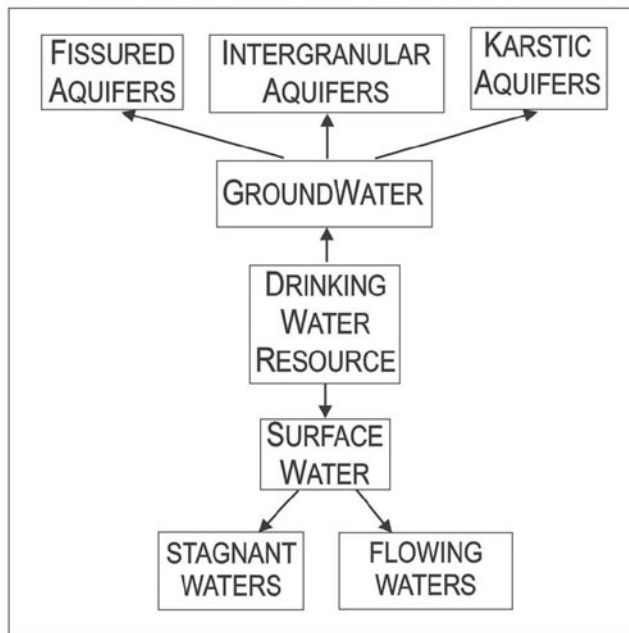


Figure 1. Diagram with the classification of drinking water resources

cal strata of sufficient porosity and permeability to allow either a significant flow of groundwater or the abstraction of significant quantities of groundwater.

Intergranular aquifer is a geological medium where porosity is a consequence of contact between grains in sediment or rock. Groundwater flow in this aquifer can be described with Darcy law and protection zones are defined from the calculations of isochrones based on it. Normal filtration velocity of groundwater in the aquifer is usually lower than 10 m/day and changes of meteorological conditions are reflected in the groundwater regime with a delay. Distribution of groundwater velocity through the aquifer is relatively homogenous. As a rule, risk for the aquifer pollution diminishes with the distance from the abstraction point. During the flow path in the aquifer pathogenic organisms usually die off.

Karstic aquifer is a geological medium where channel porosity prevails. Inside channels the longitudinal velocity of water in the aquifer is much higher than in the other parts of the aquifer. It is not possible to describe the groundwater flow with Darcy law; water velocity is usually much higher than 10 m/day. Distribution of groundwater flow velocity through the aquifer is very heterogeneous and as a consequence the risk for resource pollution does not depend on the distance from the abstraction zone. Retention and filtration characteristics of this aquifer type are weak. Conditions in the aquifer are strongly dependant on meteorological conditions. Turbidity of water is very often present, pathogenic organisms during groundwater flow through the aquifer do not die off. It is not possible to calculate isochrones of groundwater flow.

Fissured aquifer is a geological medium where the porosity of fissures and joints are predominant, intergranular and channel porosity may also be present. The groundwater flow can be laminar

or turbulent. According to the flow characteristics this type of aquifer can be similar either to the intergranular aquifer or to the karstic aquifer. If field investigations confirm that the flow in the aquifer is laminar, then drinking water protection zones are defined according to the criteria for intergranular aquifer. Otherwise they are defined according to the criteria for karstic aquifers.

In accordance with Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a) Article 2 surface water is also defined. Surface water means inland waters except groundwater; transitional waters and coastal waters, except with respect to chemical status, according to which it shall also include territorial waters. Chemical, quantitative and ecological status of surface waters largely depends on seasonal meteorological conditions.

Flowing waters are defined as torrents, creeks and rivers regardless of whether they are perennial or permanent. The gradient of water surface greatly influences the flow velocity. This group includes also stagnant waters where longitudinal direction of water velocity is evident and the resident time in water body is less than 5 days.

Stagnant waters are waters with a very slow flow or totally stagnant where gradient is not present. By meteorological conditions the chemical and quantitative status of water body is heavily influenced.

Definition of protection zones

According to the water management strategy it was decided that for all resources a special zone around the abstraction point and three additional zones should be enforced. They are defined as abstraction, inner, middle and outer protection zone respectively. According to the final capacity of the waterworks system the area of the protection zones is defined. It should not be smaller than the natural recharge area. Water from the outer boundaries such as other aquifers and river channels or water flowing out from the protection zones should be also taken into consideration. If risk analysis shows the need for further special distribution of measures, inner protection zones can be further divided.

Abstraction zone should provide direct physical protection of all technical facilities for water abstraction and all accompanied facilities that are necessary for safe and reliable operation of water distribution on the site. This zone is intended to protect unauthorized access and to prevent the appearance of dangerous substances at abstraction point and in its near vicinity. Physical protection should be erected in all directions around the technical facilities. The zone should be property of the waterworks owner. Only maintenance and other activities intended for water supply operation can be performed in the zone. If abstraction is performed with a well or horizontal drainage, an area of 10 m around the object should be fenced. If the abstraction zone is represented by karstic spring the diameter of the enclosed area should not

be less than 20 m. If some open fissures or karstic channels exist in very near vicinity and they are directly connected with the spring, they should be also enclosed. For surface water resources, the enclosed area on the bank is defined with a 20 m fenced belt. It must also be marked with buoys on the water surface. If the riverbed is narrower than 20 m, a 10 m wide bank on the other side should also be fenced in.

In the inner protection zone all provisions for pollution prevention from pathogenic organisms such as bacteria, viruses, parasites, larvae or any other pollution that could be fatal for water resources must be established. The limitations in this drinking water protection zone are very strict. This zone need not be established only in the case when drinking water is pumped out exclusively from a deep aquifer or if the aquifer is covered with a sufficiently thick cover layer of very low permeability.

In the middle protection zone sufficient retention time for the degradation and dilution of slowly decreasing pollutants should be provided. In this zone drinking water protection zone limitations are strict.

In general, the outer protection zone is defined as the total recharge zone of a water resource. It can also include areas outside of the recharge area where accidents can influence the chemical and quantitative status of the water resource. In this zone water must be protected from radioactive substances and from pollutants with slow degradation. In this drinking water protection zone limitations are moderate. The zone is intended to provide sanitary adequacy of drinking water.

Expert grounds

Planning and determination of drinking water protection zones must be performed on the basis of several items of information obtained from field investigations and information available from literature and other sources. Usually expert grounds prepared by a hydrogeologist or hydrologist given in a special document present the baseline for enacting the drinking water protection ordinance. Basic investigations for the delineation of protection zones consist of groundwater and hydrogeological maps based on field measurements and numerical models. Classical geological methods such as mapping of lithostratigraphy and structural analysis can be applied. Geomorphological and surface catchment analysis of drainage network helps to delineate the recharge zone. Hydrogeochemistry and isotope analysis can be used as additional tools for the delineation of protection zones. Combinations of all these analyses are usually used in the preparation of expert grounds.

For karstic aquifers some additional investigations are needed, consisting mainly of tectonic analysis, tracing experiments and speleological investigations of caves and potholes in the recharge area. Determination of karstified zones inside of epikarst or phreatic zone of the aquifer

where very fast water flow towards the source is present is the main goal of these investigations.

Groundwater protection zones

Criteria for intergranular aquifer protection zones are well established in literature (e.g. MATTHEES et al., 1985). They are defined according to the travel time isochrones in the aquifer. In our case, the inner protection zone boundary line is defined at 50 days' travel time from any point below groundwater level to the well. The zone around the well should not be smaller than 50 m. Boundary line of the middle zone is defined at 400 days' travel time from any point below groundwater level to the well. (Fig. 2.) The area of this zone

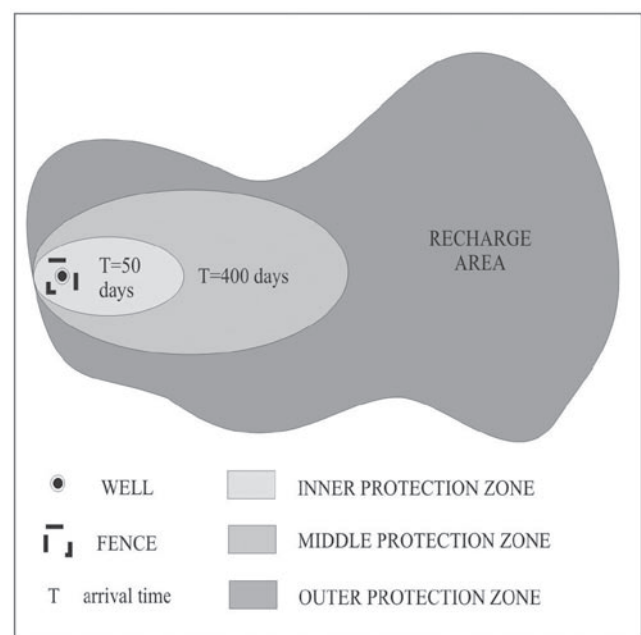


Figure 2. Protection zone on intergranular aquifer

should not be smaller than 25% of the abstracted water recharge area that is representative for average hydrological year. If the aquifer is covered with a continuous low-permeable layer with a thickness of 5 m or more, the boundary line of the middle protection zone can be shifted toward the direction of the well. It should not be closer than 1 km to the 50-day isochrone. Boundary line of the outer protection zone is defined with a depression cone or as the total recharge area. The dispersion of plausible pollutant toward the well on the borders should also be included into the definition of outer boundary line. If surface water is part of the recharge, its recharge area should also be included.

Karstic aquifers are among the most complicated aquifers. The groundwater regime very much depends on several factors. It is strongly connected with the level of geomorphological and tectonic history of the area. (EUROPEAN COMMISSION, 1995) The criteria for karstic aquifers can not be defined in one manner, each aquifer requires a special approach. Proposed criteria for karstic aquifers should be treated as guidelines.

The inner protection zone of karstic aquifers is defined as the area where possible pollutant travels from the injection point to the abstraction zone less than 12 hours. With this zone all fissures, known channels, swallow holes, poljes and other karstified regions with direct connection to the source are included. The middle protection zone is defined as the area where possible pollutant's travel time is more than 12 hours. (Fig. 3) If the area of the inner

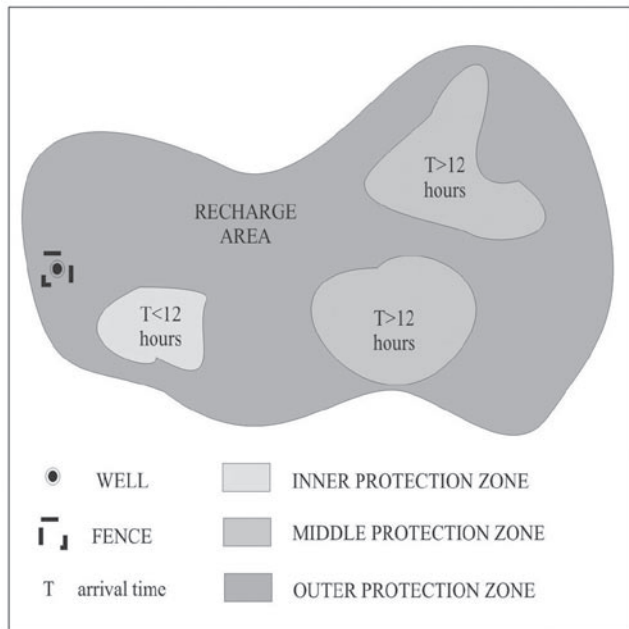


Figure 3. Protection zone on karstic aquifer

or middle protection zone is covered with 8 m or more of low-permeable beds, the covered part is included into the zone with lower protection regime. The same applies to a perched aquifer, separated above with a low-permeable bed of 5 m or more. The outer protection zone is defined as the total recharge area; it is usually represented with non-karstified or low-karstified rocks.

Surface water protection zones

Surface drinking water resources, especially larger ones, are much more prone to pollution than groundwater resources. Effects of upstream pollution on the abstraction are very fast, usually more severe than in the case of groundwater. Due to the fast spreading velocity of the pollution available intervention times are shorter than in the case of aquifer pollution. This is the reason why the definition of surface water protection zones is more complicated and less agreement can be found in the practice on the method for their determination.

It was decided that for the delineation of drinking water protection zones on surface water bodies three methods can be used; (1) method of distances, (2) method of isochrones and dilution and (3) method of intervention times. Methods are the same for all subgroups of surface water. They are defined hierarchically, from the easiest method of distances to the most pretentious method of intervention times. The most conservative is the

method of distances. By this method of protection zone determination only the implementation of prescribed distance along the watercourse is required. More data are needed for the other two methods. They should be combined also with active protection measures. The method of intervention time demands active surveillance of the protection zone. The benefit of the latter is less space required for the zones. For all three methods the area at the water level of flood with the return period of 100 years is defined. The inner and middle protection zone on both sides of the bank must include the belt of 100 m. In all cases the outer protection zone is defined as the total recharge area.

Method of distances defines inner protection zone within a distance of 15 000 m in the upstream direction and 50 m in the downstream direction for the flowing surface water (Figs. 4 and 5). Mid-

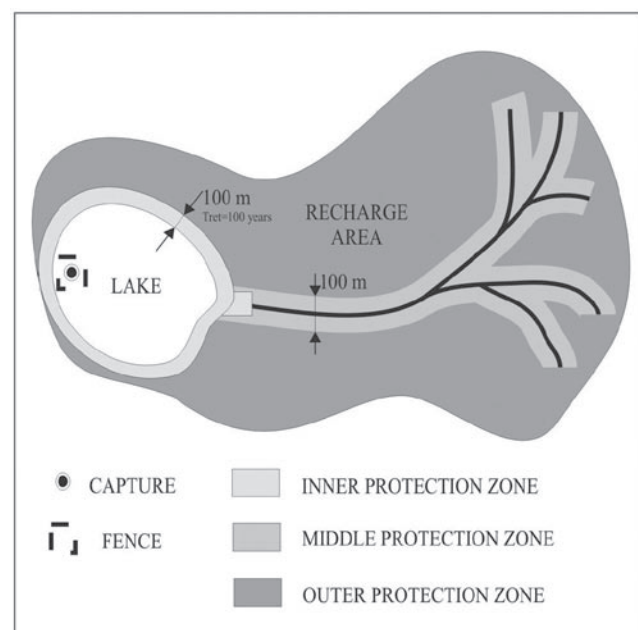


Figure 4. Protection zone on flowing water body

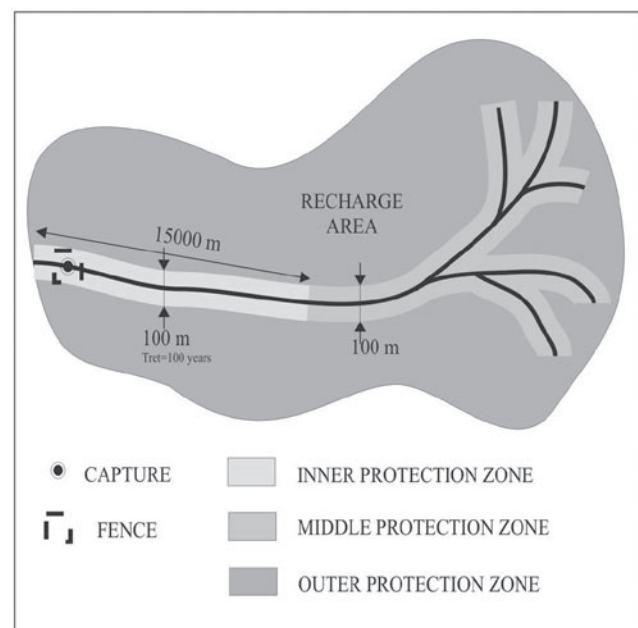


Figure 5. Protection zone on stagnant water body

dle protection zone must consist of all river or creek channels in the recharge area. Inner protection zone for stagnant waters includes all stagnant waters. Middle protection zone includes all flowing recharges.

Method of isochrones and dilution defines inner protection zone for the flowing surface water as isochrone of 1 day's arrival time. Middle protection zone is defined with the arrival time of 5 days. For stagnant waters inner protection zone is defined with the isochrone of 10 days' arrival time and middle zone with an arrival time of 20 days.

The intervention method defines the protection zone for flowing waters with the isochrone of 4 hours. This zone should not be shorter than 500 m. The middle zone is defined with the isochrone of 12 hours. Inner protection zone for stagnant waters is defined with the isochrone of 12 hours and middle zone with 48-hour isochrone.

Some special cases of drinking water resources are also considered. They include a combination of different aquifers, recharge of aquifer through surface water, artificial recharge and abstraction that represents a combination of surface and groundwater. For those resources protection zone delineation criteria are combined in a similar way as the combination of criteria for groundwater and surface water.

Discussion

Criteria for the delineation of protection zones present a firm basis for spatial planning and management in the recharge areas of drinking water resources. Only criteria are not sufficient for proper protection. It is necessary to define activities that are acceptable or prohibited on drinking water protection zones. They are usually laid down with interdictions, limitations and measures. By interdictions some activities are completely banned, repository of radioactive materials on drinking water protection zones is a good example of such activities. Measures are usually in the form of constructions that are built for the drinking water protection purpose, e.g. fences raised to prevent cars run away from roads. Limitations are defined with the intention to limit some practices on drinking water protection zones. Very well known among them are limitations to certain agricultural procedures, such as the spreading of manure and fertiliser.

The nature of allowable activities and interdictions was defined in advance during past drinking water protection practice and ordinances. All of them were prescribed in the particular regulation by some articles and changes to them during the proceeding for construction licence, even if it could be proved that the activity represents no harm to water, were nearly impossible. Due to different nature of water resources not all consequences of activities performed in the area of drinking water protection zones could be predicted correctly in the general expert judgment that was included in the expert grounds for the ordinances prepara-

tion. The technology of water protection also develops with time and something that was harmful to water in the past today represents no risk or vice versa. Consequently, more open approach to interdictions, limitations and measures was adopted with new regulations for drinking water protection zones. In spite of this some activities are still banned on the protection zones.

Interdictions, limitations and measures enforced were determined based on expert judgments of existing construction and standard activity classifications. Together with prohibited or unconditionally allowed activities some conditionally allowable activities were also defined. They can only be implemented on the area of drinking water protection zone when no impact on drinking water resource has been found by risk analysis. Risk analysis is defined by the same legislation as criteria for drinking water protection zones. The legislation prescribes the content of risk analysis and presents criteria for risk determination. Risk analysis is defined based on the methods of water flow modelling and pollutant transport calculations. Together with the estimation of the risk represented by construction or particular activity performed on the area, risk analysis is important also as an optimization tool for technical protection measures.

Risk analysis that is defined by drinking water protection zone legislation is not only important for the protection of particular water resource, it represents also a good starting point for the implementation of Member States water bodies protection required by Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a). The Directive requires protection of water bodies as a whole and not only from the point of particular activities or buildings that can influence drinking water resource with their pollution load. Risk as well as probabilities must be estimated for discharges, emissions and losses of the substances harmful to water. Methodology of risk analysis prescribed on drinking water protection zones applies for such estimations.

Conclusions

Safe and reliable drinking water presents a firm basis for healthy everyday life. Drinking water protection zones are important parts for safe drinking water supply. They introduce interdictions, limitations and measures into human environment. They are very important in providing higher and natural water status of water bodies. At the same time these restrictions cause several spatial conflicts, such as different interests during spatial planning, management and land use. Up to the present, drinking water protection zones delineation restrictions have been defined only generically, mainly as inhibitions or permissions. With the integrated approach to all drinking water protection zones described in the paper, a uniform standard for recharge zone of drinking water protection is given. On the basis of impact assessment and risk analysis of activities that take

place on the surface of protection zones according to these standard procedures are developed that enable these activities. Procedures of this kind are included in the drinking water zones delineation. They are very important during the process of acquiring the documentation required for obtaining water consent according to the Water Law (ANONYMOUS, 2002). It is expected also that with the unified approach to all drinking water protection zones an additional step toward good water status required by the Water Framework Directive (ANONYMOUS, 2000a) will be achieved and some present practices that are detrimental to water resources will be changed.

Acknowledgement

Ministry of Environment and Spatial Planning - Republic of Slovenia, supported the work. Senior author prepared the paper within the research programme P1-0020 "Groundwater and geochemistry" supported financially by the Slovene Research Agency - ARRS.

References

- ANONYMOUS, 2000a: Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- ANONYMOUS, 2002: Water Law. Official Gazette of the RS 67/00.
- ANONYMOUS, 2004a: Rules on criteria for the designation of a water protection zone. Official Gazette of the RS, 62/04.
- ANONYMOUS, 2004b: Rules on construction in water protection zones that may be carried out only pursuant to the water consent and on the required documentation for obtaining water consent. Official Gazette of the RS 64/04.
- ANONYMOUS, 2004c: Regulation on the marking of the drinking water protection areas and bathing water areas. Official Gazette of the RS 88/04.
- BRENČIČ, M. 2001: Analysis of standardized measures for the protection of drinking water resources from negative impacts of roads. *Acta hydrotechnica* (Ljubljana) 19/31: 137-153.
- BREZNIK, M. 1976: Methodology for drinking groundwater protection and protection areas and zones determination. In: Regionalni prostorski plan za območje SR Slovenije, Zasnove uporabe prostora - vodno gospodarstvo. Socialistična republika Slovenije, Zavod SR Slovenije za družbeno planiranje, Področje za prostorsko planiranje (Ljubljana): 119-176.
- CECHC, T.V. 2003: Principles of Water Resources - History, Development, Management and Policy. John Wiley & Sons: 1-446.
- DOMENICO, P.A. & SCHWARTZ, F.W. 1990: Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley & Sons: 1-824.
- EUROPEAN COMMISSION, 1995: COST action 65 - Hydrogeological Aspects of Groundwater Protection in Karstic Areas; Final report. Directorate General - Science, Research and Development: 1-446.
- HOČEVAR GROM, A., PETROVIČ, A., GALE, I., HOJS, A. & ŠTERN, I. 2005: Drinking Water Monitoring 2004 - Report on Drinking Water in Slovenia. Center za zdravstveno ekologijo (Ljubljana): 1-57.
- HORVAT, M. & IVARTNIK, M. 2004: Drinking Water Supply in Slovenia - 2003. Inštitut za varovanje zdravja RS (Ljubljana): 1-50.
- KOLBEZEN, M. & PRISTOV, J. 1998: Surface Streams and Water Balance of Slovenia. Ministrstvo za okolje in prostor, Hidrometeorološki zavod Republike Slovenije (Ljubljana): 1-98.
- MATTHESS, G., FOSTER, S.S.D. & SKINNER, A.C. 1985: Theoretical Background, Hydrogeology and Practice of Groundwater Protection Zones. Verlag Heinz Heise (Hannover) 6: 1-204.
- RISMAL, M. 1993: Groundwater Protection - Guidelines for Preparation of Legislation for Groundwater Quality Protection. Inštitut za zdravstveno hidrotehniko (Ljubljana): 1-69.
- VESELIČ, M. & PETAUER, D. 1997: Methodology for Groundwater Protection Zones Determination. IRGO, GEOKO (Ljubljana): 1-13.

The use of SEM/EDS method in mineralogical analysis of ordinary chondritic meteorite

Uporaba SEM/EDS metode pri mineraloški analizi navadnega hondritnega meteorita

Miloš MILER¹, Urša CURK² & Breda MIRTIC³

¹Geological Survey of Slovenia, Dimičeva ulica 14, Ljubljana, SI-1000, Slovenia; e-mail: milos.miler@geo-zs.si

²Vošnjakova ulica 16, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; e-mail: urska.curk@lj-kabel.net

³Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Geology, Aškerčeva ulica 12, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; e-mail: breda.mirtic@guest.arnes.si

Prejeto / Received 30. 11. 2009; Sprejeto / Accepted 2. 12. 2009

Key words: SEM/EDS, ordinary chondrites, mineral composition, stoichiometry

Ključne besede: SEM/EDS, navadni hondriti, mineralna sestava, stehiometrija

Abstract

The aim of this study was to evaluate the potential of scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) for determination of mineral phases according to their stoichiometry and assessment of mineral composition of ordinary chondritic meteorite. For the purposes of this study, H3 type ordinary chondritic meteorite Abbott was selected. SEM/EDS allows identification and characterisation of mineral phases, whose size is below the resolution of an optical microscope. Mineral phases in chondrules and interstitial matrix were located in backscattered electron (BSE) mode and were assessed from atomic proportions of constituent elements, obtained by the EDS analysis. SEM/EDS analyses of mineral phases showed that Abbott meteorite is characterised by Fe-rich (Fe, Ni)-alloy kamacite, Fe-sulphide troilite or pyrrhotite, chromite, Mg-rich olivine, orthopyroxene bronzite or hypersthene, clinopyroxene Al-diopside, acid plagioclase oligoclase, accessory mineral chlorapatite and secondary minerals Fe-hydroxides (goethite or lepidocrocite). Results of semi-quantitative analyses confirmed that most of analysed mineral phases conform well to stoichiometric minerals with minor deviations of oxygen from stoichiometric proportions. Comparison between mineral phases in chondrules and interstitial matrix was also performed, however it showed no significant differences in elemental composition. Differences in chemical composition between minerals in interstitial matrix and chondrules are sometimes too small to be discerned by the SEM/EDS, therefore knowledge of SEM/EDS capabilities is important for correct interpretation of chondrite formation.

Izvleček

Cilj študije je bil oceniti možnost uporabe vrstičnega elektronskega mikroskopa z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (SEM/EDS) za določitev mineralnih faz po njihovi stehiometriji in oceno mineralne sestave navadnega hondritnega meteorita. Za raziskavo je bil uporabljen navaden hondritni meteorit tipa H3 Abbott. SEM/EDS omogoča prepoznavanje in opredelitev mineralnih faz, katerih velikost je pod ločljivostjo optičnega mikroskopa. Položaj mineralnih faz v hondrulah in medzrnski osnovi je bil določen v načinu povratno sipanih elektronov (BSE). Mineralna sestava je bila ocenjena iz atomskih razmerij sestavnih elementov, pridobljenih z EDS analizo. SEM/EDS analize mineralnih faz so pokazale, da meteorit Abbott sestavljajo (Fe, Ni)-zlitina kamacit, Fe-sulfid troilit oziroma pirotin, kromit, Mg-olivin, ortopiroksen broncit ali hipersten, klinopiroksen Al-diopsid, kisli plagioklaz oligoklaz, akcesorni mineral klorapatit in sekundarni minerali Fe-hidroksidi (goethit ali lepidokrokrit). Rezultati semi-kvantitativnih analiz so pokazali, da se večina analiziranih mineralnih faz dobro ujema s stehiometričnimi minerali z manjšimi odstopanji kisika od stehiometričnih razmerij. Primerjava med mineralnimi fazami v hondrulah in medzrnski osnovi ni pokazala bistvenih razlik v elementarni sestavi. Razlike v kemični sestavi med minerali v medzrnski osnovi in hondrulah so lahko tako majhne, da jih ni možno ugotoviti s SEM/EDS. Za pravilno interpretacijo nastanka hondrita je zato pomembno poznavanje zmogljivosti SEM/EDS.

Introduction

Thorough mineralogical studies have been carried out on different chondritic meteorite samples using optical microscopy (reflected and transmis-

sive) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (CURK, 2009). The aim of this study was to evaluate usefulness of SEM/EDS method for the assessment of mineral composition of or-

dinary chondritic meteorite. Basic principles and results of mineralogical studies of chondritic meteorites using SEM/EDS and problems related to data acquisition and data interpretation are presented and discussed in this paper on a selected chondrite sample. Primary and secondary minerals, which characterise chondritic meteorites were determined.

SEM/EDS allows identification and characterisation of mineral phases in chondrules and in matrix, whose size is often below the resolution of an optical microscope. It also enables determination of microstructures in chondrules and chemical composition of microfracture-fill components. SEM/EDS is frequently a method of choice in meteorite studies worldwide.

FLOOD and co-authors (2002) carried out mineralogical and petrological researches of the Dunbogan meteorite, which revealed that it is an L6 type ordinary chondrite with mean olivine composition and pyroxene. Using SEM/EDS, chemical compositions of olivine, pyroxene, plagioclase and metal phases were determined, which were consistent with the L-group, equilibrated ordinary chondrite (FLOOD et al., 2002). ZAREK and co-authors (2004) investigated phase composition of the H5 type El Hammami chondritic meteorite using different methods including environmental scanning electron microscopy (ESEM). They established that the meteorite consists of aluminosilicates, olivine, pyroxene, kamacite and troilite. The SEM investigations showed great variations in the chemical composition of the meteorite at small distances from grain to grain. ANTONELLO and co-authors (2000) determined chemical composition of pyroxenes and olivine in the H5 type Morro de La Mina meteorite, using electron microprobe analysis, and established that magnesium-rich pyroxenes and olivine are the prevailing varieties. CHIKAMI (2002) compared chemical composition of minerals between H3 and H4-5 type enstatite chondrites using electron microprobe analysis and found out that Ni and Si contents in metal are higher in H3 than in H4-5 chondrite and that Ni and P contents in H4-5 chondrite are higher in matrix than in chondrules.

No study of meteorites using scanning electron microscopy and EDS X-ray microanalysis has been reported in Slovenia yet.

Materials and methods

Ordinary chondritic meteorites are non-differentiated meteorites, in which the magma (melt) has not yet differentiated. They consist of four major components: chondrules, Fe-Ni minerals, refractory inclusions of high-temperature minerals and fine-grained matrix (DAVIS, 2005). Ordinary chondritic meteorites are usually composed of principle minerals, such as olivine, rhombic and monoclinic pyroxenes, plagioclase, kamacite, taenite and troilite, and of trace minerals, such as merrillite, chromite, maskelynite, chlorapatite, quartz, ilmenite, pentlandite and metallic copper (MIDDLEHURST & KUIPER, 1963).

An ordinary chondritic meteorite Abbott (Fig. 1), found in 1951 in New Mexico, USA, was selected for SEM/EDS analysis. It is an olivine-bronzite H3 type chondritic meteorite with texture of regolith breccia. H3 type chondrites contain high contents of iron (25-31 mass %, of which 15-19 mass % metallic iron). They are frequently unequilibrated chondrites with large differences in mineral composition of olivine and pyroxene and usually show low degree of metamorphism, because their composition and mineralogy have not changed since their formation.

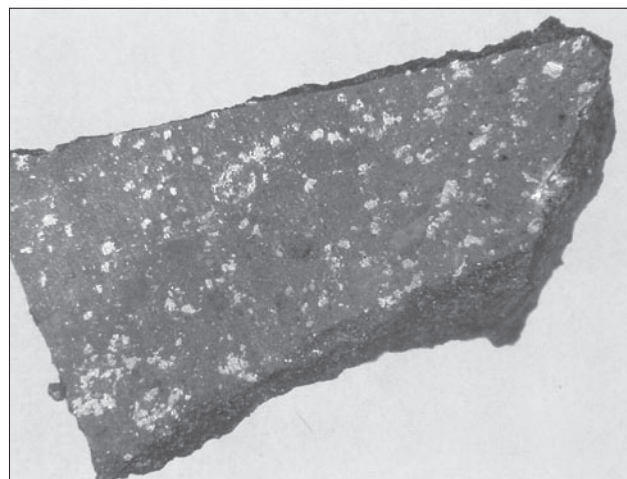


Fig. 1. The Abbott chondritic meteorite (CURK, 2009). The size of the sample is 14 x 8 mm

Sl. 1. Hondritni meteorit Abbot (CURK, 2009). Velikost vzorca je 14 x 8 mm

Semi-quantitative EDS X-ray microanalysis was carried out on polished thin-sections of chondritic meteorite sample. Sample was impregnated with epoxy resin to improve its strength. After impregnation, the original sample was cut into thin slices, mounted on an objective glass and finely polished to 30 μm thickness. The prepared polished thin-section was coated with thin layer of carbon to prevent charging and mounted on a SEM stub using double-sided carbon tape.

Minerals were located and identified using BSE mode on JEOL JSM 6490LV SEM coupled with Oxford INCA Energy EDS at accelerating voltage 20 kV and working distance 10 mm. Semi-quantitative EDS X-ray microanalysis was performed using EDS spot analysis with acquisition time 60 s and maximum process time to achieve best resolution of peaks in spectra. Mineral phases were assessed from atomic proportions of constituent elements, obtained by semi-quantitative EDS X-ray microanalysis.

X-ray spectra were optimized for quantification using cobalt optimization standard and the correction of EDS data was performed on basis of the standard ZAF-correction procedure included in the INCA Energy software© (OXFORD INSTRUMENTS, 2006).

Basic principles of localisation and identification of minerals in chondritic meteorite with SEM/EDS were following. The sample was examined in the backscattered electron (BSE) mode

that allows relative differentiation between mineral phases with different chemical composition on basis of contrast in their atomic number Z (atomic number contrast) (ZAREK et al., 2004; HERD et al., 2004). Atomic number Z is unique for each chemical element that constitutes minerals and is a basis for BSE imaging. Mineral grains containing higher- Z elements usually appear brighter than minerals with low- Z elements (GOLDSTEIN et al., 2003), however the density of analysed volume also contributes to the intensity of the BSE signal. BSE signal can thus be sometimes misleading.

After localisation of mineral grains of interest with BSE imaging, qualitative and semi-quantitative chemical compositions of selected grains were measured using energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) (ZAREK et al., 2004). EDS detects and processes X-rays that are emitted from constituent elements in the beam interaction volume and are characteristic of each chemical element, dependent on its atomic number.

Atomic proportions of constituent elements were calculated from atomic %, obtained by the semi-quantitative EDS analysis, and compared to atomic proportions of constituent elements in stoichiometric mineral. On basis of best fit between these proportions, mineral phases were assessed. If the volume of analysed mineral phase is smaller than the interaction volume of electron beam, the beam can overlap onto adjacent phases thus producing additional X-ray lines in spectrum that do not conform to mineral stoichiometry of the analysed phase (FLOOD et al., 2002).

Basic statistics of elemental composition (atomic %) of minerals in chondrite were performed and are given in Table 1. The number of analysed mineral grains (N) depends on the quantity of each mineral in the sample. Mean values of atomic % are given by arithmetic mean, median and statistical dispersion by range, arithmetic standard deviation and coefficient of variation.

All scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry investigations were performed in laboratory at Geological Survey of Slovenia.

Results and discussion

SEM/EDS analyses of chemical composition of mineral phases in porphyritic olivine (PO) and barred olivine (BO) chondrules, interstitial matrix and interchondrule matrix were carried out. Chemical compositions of constituent mineral phases in chondrules and interstitial matrix were compared.

Using SEM/EDS analysis, we successfully identified and classified mineral phases (CURK, 2009), such as primary metallic mineral kamacite, sulphide mineral troilite or pyrrhotite, oxide mineral chromite and secondary minerals, which formed during oxidation of metallic minerals, such as Fe-hydroxides (goethite or lepidocrocite). Primary silicate minerals are represented by olivine (forsterite-fayalite), pyroxenes (bronzite or hyper-

sthene), acid plagioclase (oligoclase) and accessory mineral apatite.

Kamacite

Kamacite appears brighter than other metallic minerals in the BSE mode. It occurs mostly in the form of large irregularly shaped (xenomorphic) grains in the interstitial matrix of the chondrite and rarely in the PO chondrules. It can also be found as a fill in some microfractures, between mineral grains and around chondrule boundaries (CURK, 2009). Kamacite is usually associated with troilite and is commonly rimmed by Fe-hydroxides (goethite or lepidocrocite) as a result of its oxidation (Fig. 2).

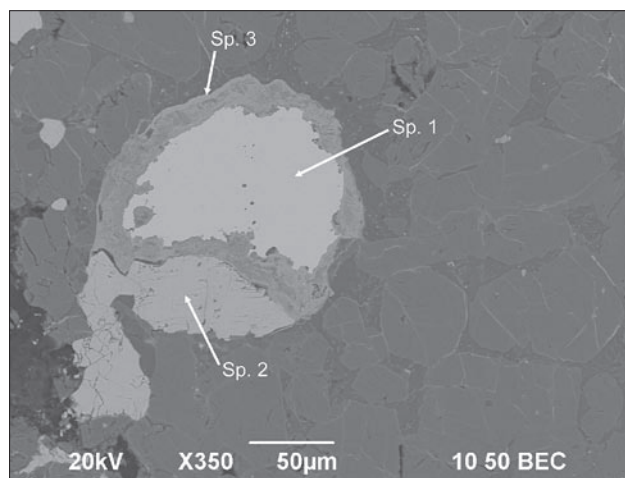


Fig. 2. BSE image of kamacite grain (Sp. 1 - spectrum 1) rimmed by thick layer of Fe-hydroxide (goethite, lepidocrocite) (Sp. 3 - spectrum 3) and associated with troilite (Sp. 2 - spectrum 2) in a PO chondrule

Sl. 2. BSE slika zrna kamacita (Sp. 1 - spectrum 1) obdane s plastjo Fe-hidroksida (goethit, lepidokrokit) (Sp. 3 - spectrum 3) v združbi s troilitom (Sp. 2 - spectrum 2) v PO hondruli

Kamacite grains were measured in interstitial matrix and in PO chondrule. EDS X-ray spectrum of kamacite in PO chondrule shows peaks of major elements Fe and Ni (Fig. 3). Results of semi-quantitative X-ray analysis of kamacite in interstitial matrix are listed in Table 1. They indicate that the composition of Fe-Ni alloy corresponds to mineral kamacite (Fe, Ni), since it contains 6.5 atomic % (approximately 6 weight %) of Ni, which is typical of kamacite (MARFUNIN, 1998; ZAREK et al., 2004;

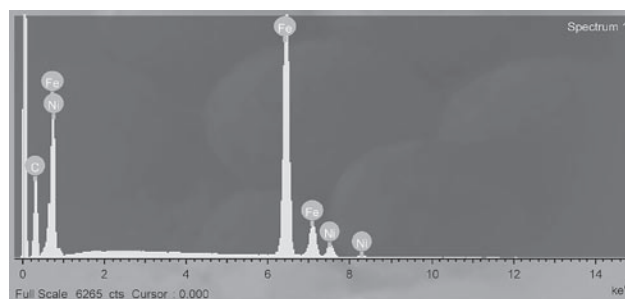


Fig. 3. X-ray spectrum of kamacite (Sp. 1 - spectrum 1)

Sl. 3. Spekter kamacita (Sp. 1 - spectrum 1)

REYES-SALAS et al., 2007). Standard deviations of mean atomic % of constituent elements in matrix kamacite are relatively low and show good repeatability of measurements (Tab. 1). Comparison between elemental compositions of matrix kamacite and chondrule kamacite revealed no significant differences in atomic %.

Troilite, pyrrhotite

Troilite appears darker compared to kamacite and brighter than chromite in the BSE mode (Fig. 2). It occurs mostly as irregularly shaped grains, associated with kamacite in the interstitial matrix and rarely in chondrules. Inclusions of chromite and apatite sometimes occur in larger troilite grains. Troilite surface is frequently rather fractured.

EDS analyses of troilite in interstitial matrix and PO chondrule were carried out. EDS X-ray spectrum of chondrule troilite shows distinctive peaks of major elements Fe and S (Fig. 4). Results of semi-quantitative EDS X-ray microanalyses of matrix troilite are listed in Table 1. They indicate that the atomic ratio between Fe and S in iron sulphide, presumed troilite, amounts to 0.83 and corresponds very well to pyrrhotite stoichiometry (Fe_{1-x}S ; $x = 0-0.17$) rather than pure troilite (FeS) (Tab. 1). Semi-quantitative results of troilite in PO chondrule gave similar composition compared to troilite in interstitial matrix.

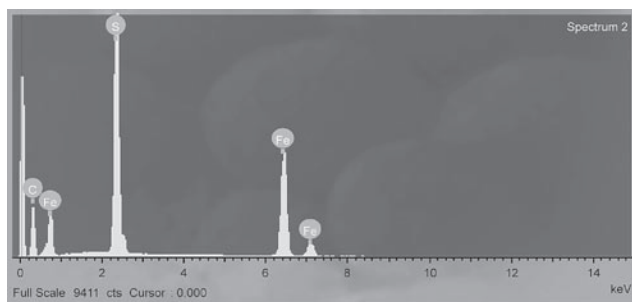


Fig. 4. X-ray spectrum of troilite (Sp. 2 - spectrum 2)

Sl. 4. Spekter troilita (Sp. 2 - spectrum 2)

Chromite

Chromite was found as individual grains in interstitial matrix, rarely associated with other metallic minerals, and as small subhedral grains around olivine crystals in chondrules. Chromite also occurs as narrow veinlets or fills microfractures between and across olivine and pyroxene grains in chondrules. Generally, it is much less subject to oxidation processes than kamacite (Fig. 5).

Chromite grains were measured only in interstitial matrix. The EDS X-ray spectrum of chromite exhibits low intensity Ti peaks (Fig. 6). Semi-quantitative analysis shows low contents of Ti, which is considered as trace element in chromite that usually accompanies Fe (Tab. 1). The atomic ratio between Cr and Fe conforms very well to chromite (FeCr_2O_4) and deviates from the Cr/Fe ratio in stoichiometric chromite only by 0.04 (Tab. 1).

Rather high Mg and Al peaks are also apparent in the spectrum (Fig. 6). Semi-quantitative results

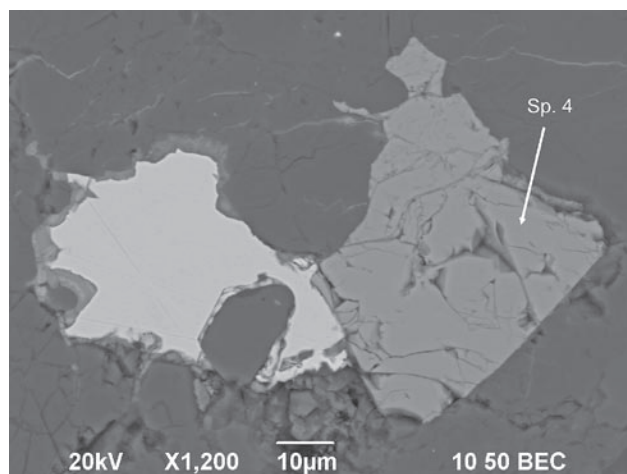


Fig. 5. BSE image of chromite grain (Sp. 4 - spectrum 4) associated with kamacite (brighter grain, left) in interstitial matrix

Sl. 5. BSE slika zrna kromita (Sp. 4 - spectrum 4) v združbi s kamacitom (svetlo zrno, levo) v medzrnski osnovi

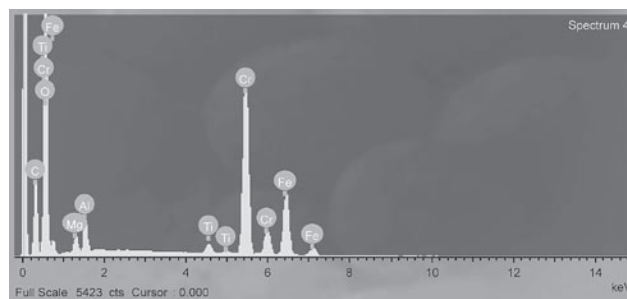


Fig. 6. X-ray spectrum of chromite (Sp. 4 - spectrum 4)

Sl. 6. Spekter kromita (Sp. 4 - spectrum 4)

show that the atomic ratio between Al and Mg is close to spinel stoichiometry (the atomic ratio between Al and Mg differs from the Al/Mg ratio in stoichiometric spinel by 0.75). Since chromite also belongs to spinel group, it is possible that Fe and Cr in chromite crystal lattice were partly replaced by Mg and Al.

Fe-hydroxides (goethite or lepidocrocite)

They commonly occur in the form of oxidation layers around kamacite grains (Fig. 2), those in interstitial matrix and those in chondrules (CURK, 2009), and rarely around troilite grains.

The EDS X-ray spectrum of Fe-hydroxide surrounding kamacite in PO chondrule shows presence of smaller Ni peaks (Fig. 7). Ni is a residual element of kamacite oxidation. There is also a possibility that Ni originates from the adjacent kamacite, since the electron beam can overlap onto adjacent phases (FLOOD et al., 2002).

Results of semi-quantitative EDS analyses of Fe-hydroxides in interstitial matrix are shown in Table 1. Quantification and interpretation of semi-quantitative EDS analysis of light elements is usually very difficult. O commonly binds with C and forms organic molecules, which are adsorbed onto sample surface as contamination layer. H cannot be detected by the EDS at all. Despite these facts, the atomic ratio between O and Fe

Tab. 1 Elemental composition of N minerals in chondrite; mean atomic % (x (at.%)), median (Me), range (min-max), standard deviation (σ^{at} (%)), coefficient of variation (CV), composition of stoichiometric mineral in atomic % (st. min (at.%)), number of atoms in analyzed mineral (anal. at. no.), number of atoms in stoichiometric mineral (st. at. no.)

Tab. 1 Elementarna sestava N mineralov v hondritu; aritmetična sredina atomskih % (x (at.%)), mediana (Me), razpon (min-max), standardni odklon (σ^{at} (%)), koeficient variacije (CV), sestava stehiometričnega minerala atomski % (st. min. (at.%)), število atomov analiziranega minerala (anal. at. no.), število atomov stehiometričnega minerala (st. at. no.)

element	x (at.%)	Me	min - max	σ^{at} (%)	CV	st. min. (at.%)	anal. at. no.	st. at. no.
Kamacite (N=14)								
Fe	93.47	93.52	93.64 - 94.27	0.370	0.00	93.60	14.31	14.62
Ni	6.53	6.48	6.36 - 7.31	0.370	0.06	6.40	1.00	1.00
Troilite (N=20)								
S	54.53	53.95	53.24 - 57.06	1.282	0.02	50.00	1.20	1.00
Fe	45.47	46.05	42.94 - 46.76	1.282	0.03	50.00	1.00	1.00
Fe-hydroxide (N=13)								
H	-	-	-	-	-	24.89	-	0.99
O	72.12	74.51	63.44 - 77.18	4.562	0.06	50.07	2.80	2.00
Fe	25.76	24.45	12.26 - 35.63	5.796	0.23	25.04	1.00	1.00
Ni	2.13	1.42	0.49 - 10.55	2.608	1.23	-	0.08	-
Chromite (N=20)								
O	63.71	63.76	62.94 - 64.41	0.353	0.01	57.14	6.17	4.00
Mg	2.28	2.20	1.61 - 2.85	0.359	0.16	-	0.22	-
Al	2.86	2.84	2.27 - 3.41	0.362	0.13	-	0.28	-
Ti	0.73	0.77	0.42 - 0.84	0.109	0.15	-	0.07	-
Cr	20.11	20.12	19.51 - 21.17	0.425	0.02	28.57	1.95	2.00
Fe	10.32	10.32	9.64 - 10.83	0.358	0.03	14.29	1.00	1.00
Olivine (N=21)								
O	62.11	62.15	61.45 - 62.45	0.249	0.00	57.14	4.78	4.00
Mg	20.56	20.59	19.86 - 20.91	0.261	0.01	22.86	1.58	1.60
Si	12.99	12.97	12.82 - 13.23	0.114	0.01	14.28	1.00	1.00
Fe	4.34	4.33	4.08 - 4.82	0.221	0.05	5.71	0.33	0.40
Chlorapatite (N=17)								
O	63.60	63.54	62.02 - 65.95	0.998	0.02	57.14	14.03	12.00
P	13.60	13.71	12.90 - 14.04	0.330	0.02	14.28	3.00	3.00
Cl	3.84	3.83	3.33 - 4.38	0.255	0.07	4.76	0.85	1.00
Ca	18.97	18.92	17.69 - 19.90	0.540	0.03	23.81	4.19	5.00
Pyroxene (N=20)								
O	64.52	64.45	64.10 - 65.01	0.293	0.00	60.00	7.13	6.00
Mg	14.62	14.69	12.94 - 16.16	0.546	0.04	10.00	1.62	1.00
Si	18.09	18.12	17.80 - 18.50	0.207	0.01	20.00	2.00	2.00
Ca	0.19	0.19	0.04 - 0.28	0.063	0.33	-	0.02	-
Fe	2.59	2.57	1.43 - 3.90	0.411	0.16	10.00	0.29	1.00
Forsterite (N=4)								
O	61.14	61.29	60.66 - 61.34	0.324	0.01	57.15	4.69	4.00
Mg	25.23	25.20	24.88 - 25.62	0.333	0.01	28.57	1.93	2.00
Si	13.04	13.01	12.96 - 13.19	0.105	0.01	14.28	1.00	1.00
Fe	0.60	0.64	0.34 - 0.78	0.202	0.34	-	0.05	-
Diopside (N=4)								
O	64.22	64.20	63.99 - 64.51	0.234	0.00	60.00	10.12	6.00
Mg	8.92	8.93	8.17 - 9.64	0.629	0.07	10.00	1.41	1.00
Al	3.21	3.19	2.61 - 3.86	0.529	0.16	-	0.51	-
Si	16.84	16.81	16.46 - 17.28	0.386	0.02	20.00	2.65	2.00
Ca	6.35	6.77	4.83 - 7.01	1.023	0.16	10.00	1.00	1.00
Plagioclase (N=20)								
O	66.49	66.45	65.50 - 68.30	0.669	0.01	61.54	10.67	8.00
Al	7.23	7.23	6.89 - 7.88	0.228	0.03	8.46	4.32	4.00
Si	19.68	19.73	18.56 - 20.50	0.488	0.02	22.30		
K	0.37	0.32	0.24 - 1.26	0.214	0.57	-	0.06	-
Na	5.53	5.57	4.81 - 6.21	0.321	0.06	6.92	1.00	1.00
Ca	0.70	0.73	0.10 - 0.84	0.167	0.24	0.77		

conforms rather well to stoichiometric mineral goethite or lepidocrocite (FeO(OH)) (Tab. 1). Very high standard deviations of constituent elements reflect changeable composition of Fe-hydroxides,

which is a consequence of different oxidation levels of kamacite regardless of its position in the chondrite (interstitial matrix or chondrules). The composition of Fe-hydroxides in interstitial ma-

trix is namely similar to that of Fe-hydroxides in chondrules.

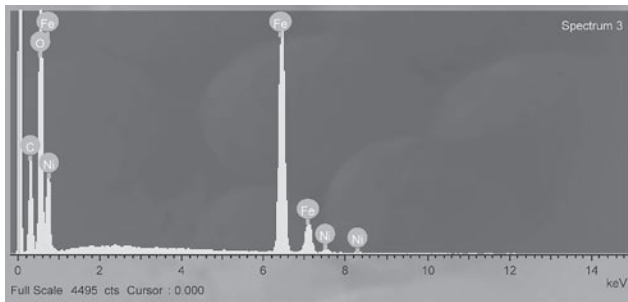


Fig. 7. X-ray spectrum of oxidation products of kamacite (Fe-hydroxide) (Sp. 3 - spectrum 3)

Sl. 7. Spekter produktov oksidacije kamacita (Fe-hidroksid)

Olivine

Besides pyroxene, olivine represents one of the most abundant mineral phases, constituting interstitial matrix (Fig. 8), which binds chondrules together and is the prevalent mineral in chondrules (Fig. 10). Olivine occurs in the form of larger grains in plagioclase matrix, indicating that olivine crystallised before plagioclase. It is mostly represented by Mg-rich solid solutions of forsterite-

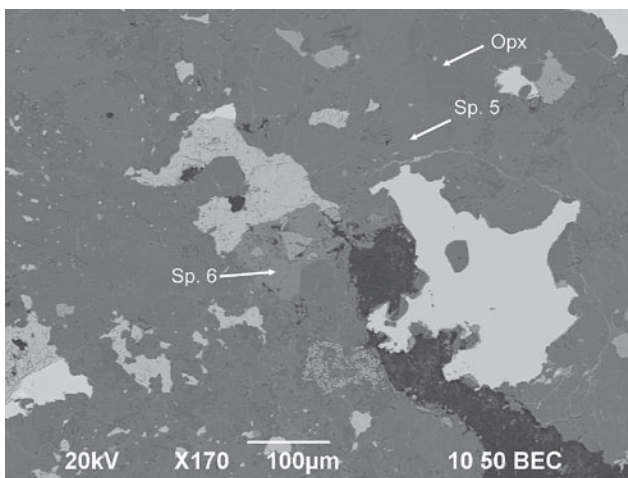


Fig. 8. BSE image of olivine (Sp. 5 - spectrum 5), chlorapatite (Sp. 6 - spectrum 6) and pyroxene (Opx) grains in interstitial matrix

Sl. 8 BSE slika olivina (Sp. 5 - spectrum 5), klorapatita (Sp. 6 - spectrum 6) in piroksena (Opx) v medzrnski osnovi

te (Mg_2SiO_4) and fayalite (Fe_2SiO_4). Only in some BO chondrules, pure forsterite (Tab. 1) was also identified. Olivine grains in chondrules are sometimes fractured and filled mostly by metallic mineral phases.

EDS X-ray analyses of olivine in BO chondrules and in interstitial matrix were carried out. The EDS X-ray spectrum of olivine in interstitial matrix exhibits relatively pure composition (Fig. 9). Semi-quantitative results for interstitial olivine are shown in Table 1. The atomic ratio between (Mg, Fe) and Si conforms very well to the stoichiometry of olivine ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) and differs from (Mg, Fe)/Si ratio in stoichiometric olivine by 0.08 (Tab. 1). The atomic ratio between O and Si devia-

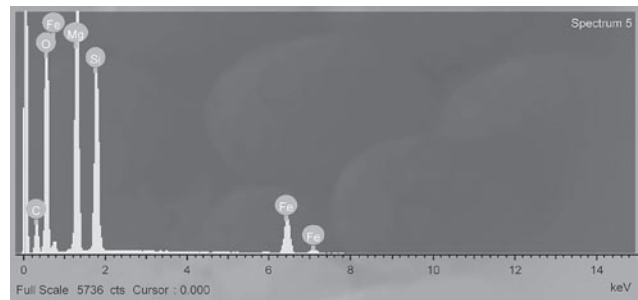


Fig. 9. X-ray spectrum of olivine in interstitial matrix (Sp. 5 - spectrum 5)

Sl. 9. Spekter olivina v medzrnski osnovi (Sp. 5 - spectrum 5)

tes from the O/Si ratio in stoichiometric olivine by 0.78. However, the small coefficient of variation reflects very small variance of mean atomic % of constituent elements and shows very good repeatability of measurements. This means that the differences in atomic ratios between measured and stoichiometric olivine are a consequence of the systematic error of the EDS in light element quantification.

The EDS X-ray spectrum and semi-quantitative results of olivine in BO chondrule gave similar composition, compared to olivine in interstitial matrix. Olivine in BO chondrule contains approximately 4.7 atomic % more Mg and 4 atomic % less Fe, however (Mg, Fe)/Si and O/Si atomic ratios remain similar to the olivine in interstitial matrix and correspond to the stoichiometry of olivine.

Pyroxenes

Pyroxenes are mostly represented by orthopyroxene. Orthopyroxene in chondrules and interstitial matrix is commonly associated with olivine, which crystallised first (Figs. 8, 10). Clinopyroxene also occurs in chondrules. Pyroxene grains in chondrules are large and usually fractured.

EDS X-ray analyses of pyroxenes in BO chondrule and in interstitial matrix showed rather con-

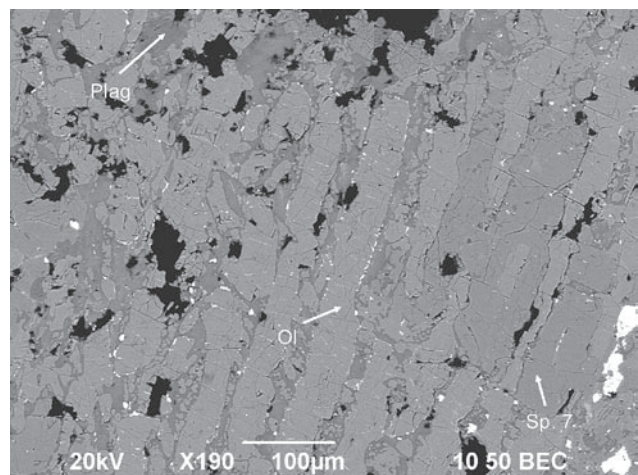


Fig. 10. Detail of BO chondrule (BSE image). Olivine crystals (Ol) associated with pyroxene (Sp. 7 - spectrum 7) in plagioclase matrix (Plag)

Sl. 10. Detajl BO hondrule (BSE slika). Kristali olivina (Ol) v združbi s piroksenom (Sp. 7 - spectrum 7) v plagioklazni osnovi (Plag)

sistent composition of pyroxenes. Low intensity Ca peaks can be seen in the EDS X-ray spectrum of chondrule pyroxene (Fig. 11). Ca commonly substitutes Mg in pyroxene crystal lattice. Matrix pyroxenes contain small contents of Mn, which is commonly present in pyroxenes as minor or trace element (FLOOD et al., 2002).

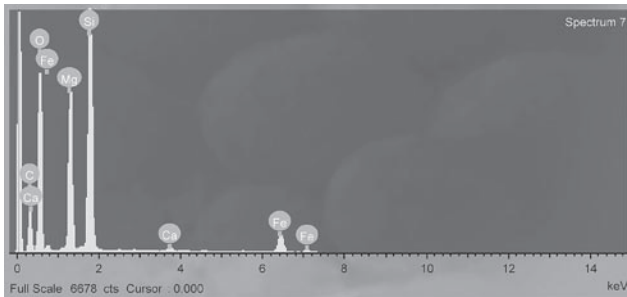


Fig. 11. X-ray spectrum of pyroxene (bronzite or hypersthene) (Sp. 7 - spectrum 7)

Sl. 11. Spekter piroksena (bronzit ali hipersten) (Sp. 7 - spectrum 7)

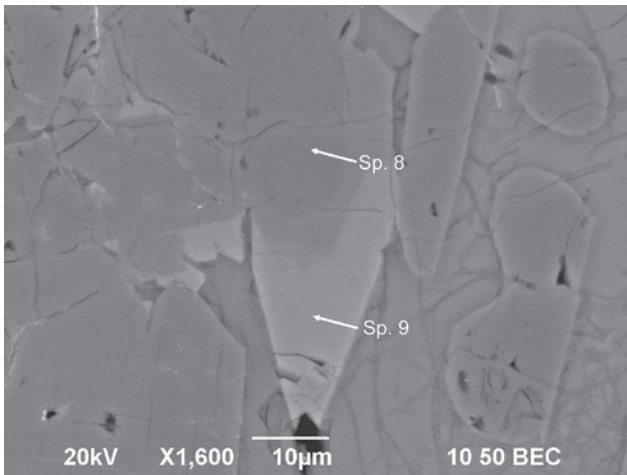


Fig. 12. BSE image of olivine (forsterite) (Sp. 8 - spectrum 8) and presumably Al-rich diopsida (Sp. 9 - spectrum 9) in a BO chondrule

Sl. 12. BSE slika olivina (forsterita) (Sp. 8 - spectrum 8) in domnevno Al-diopsida (Sp. 9 - spectrum 9) v BO hondruli

Pyroxenes, listed in Table 1, were measured in interstitial matrix. Semi-quantitative results of matrix pyroxenes (Tab. 1) and chondrule pyroxenes show that Ca contents are very low, which corresponds to low-Ca pyroxenes (FLOOD et al., 2002; ZAREK et al., 2004). The content of Fe in the chondrule pyroxene is a bit lower than in matrix pyroxene. Atomic ratios between (Mg, Fe, Ca) and Si in chondrule and in matrix pyroxenes conform rather well to stoichiometry of hypersthene or bronzite $(\text{Fe, Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ or even clinopyroxene pigeonite and deviate from the ratio in stoichiometric pyroxene only by 0.07 and 0.04, respectively. Since the content of Ca is very low (less than 1 atomic %) the mineral is certainly not pigeonite. The O/Si ratio in matrix (Tab. 1) and in chondrule deviates from pyroxene stoichiometry by 0.47 and 0.57, respectively.

In some BO chondrules, forsterite $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ passes gradually into (Ca, Al)-rich phase, per-

haps Al-rich diopside $(\text{CaMg}(\text{Si, Al})_2\text{O}_6)$ (NUTH et al., 2005) (Figs. 12, 13, 14; Tab. 1). The EDS X-ray spectrum of Al-rich diopside (Fig. 14) exhibits small peaks of Ti and Cr, which were interpreted as common impurities in diopside. However, Ti and Cr were not quantified.

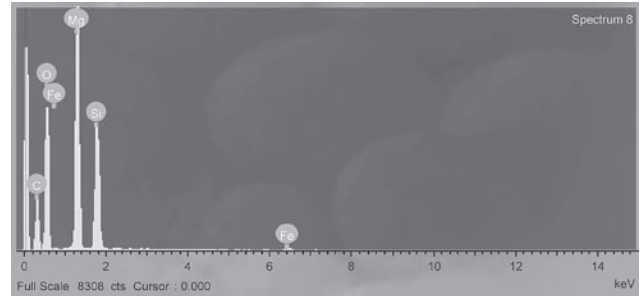


Fig. 13. X-ray spectrum of olivine (forsterite) (Sp. 8 - spectrum 8)

Sl. 13. Spekter olivina (forsterita) (Sp. 8 - spectrum 8)

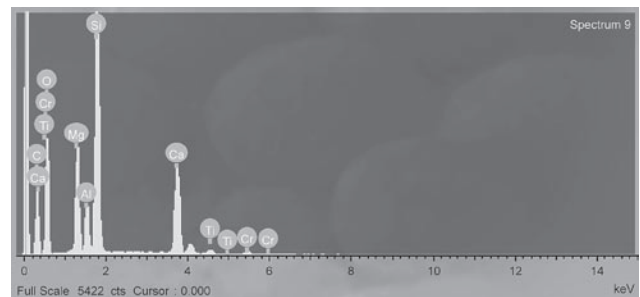


Fig. 14. X-ray spectrum of presumed Al-rich diopsida (Sp. 9 - spectrum 9)

Sl. 14. Spekter domnevno Al-diopsida (Sp. 9 - spectrum 9)

Plagioclase

Anhedral plagioclase grains mostly fill interstitial voids between olivine and pyroxene grains and form interstitial (Fig. 15) and interchondrule (Fig. 10) matrices. It has a consistent composition.

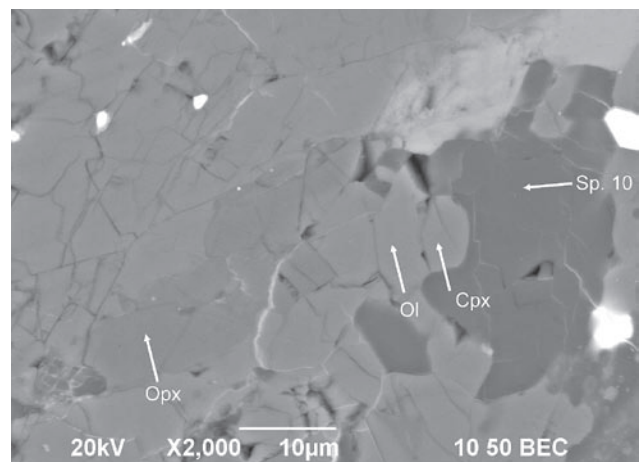


Fig. 15. BSE image of plagioclase (oligoclase) (Sp. 10 - spectrum 10) representing interstitial matrix between grains of olivine (Ol), chlorapatite (Ap), diopsida (Cpx) and bronzite or hypersthene (Opx)

Sl. 15. BSE slika plagioklaza (oligoklaz) (Sp. 10 - spectrum 10), ki predstavlja medzrnsko osnovo med zrn olivina (Ol), klorapatita (Ap), diopsida (Cpx) in bronzita ali hiperstena (Opx)

EDS X-ray analysis of plagioclase in interstitial matrix, listed in Table 1, shows that it compositionally corresponds to Na-rich acid plagioclase. The EDS X-ray spectrum of plagioclase shows low intensity K and Ca peaks (Fig. 16). Na in plagioclase crystal structure is often partially replaced by Ca or K. The plagioclase contains more than 0.62 atomic % of Ca and less than 5.6 atomic % of Na (more than 10% of Na is replaced by Ca), which by definition (ANTHONY et al., 1995) corresponds to the mineral oligoclase ((Na, Ca)(Si, Al)₄O₈) with small amounts of K (Tab. 1). Atomic ratios between (Na, Ca, K) and (Si, Al) in interstitial matrix and in chondrule correspond well to stoichiometry of oligoclase, differing from the ratio in stoichiometric oligoclase by 0.01. The O/(Si, Al) ratios in matrix and in chondrule deviate from O/(Si, Al) ratios (8:4) in stoichiometric oligoclase by 0.47 and 0.38, respectively.

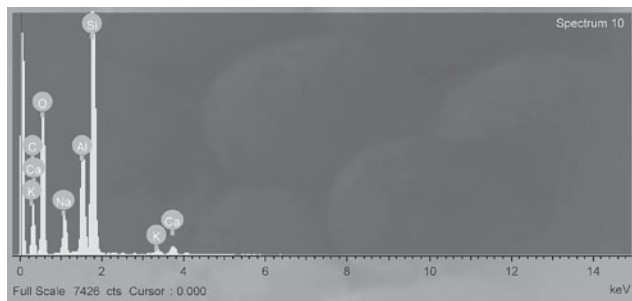


Fig. 16. X-ray spectrum of plagioclase (oligoclase with small amount of K) (Sp. 10 - spectrum 10)

Sl. 16. Spekter plagioklaza (oligoklaz z manjšo vsebnostjo K) (Sp. 10 - spectrum 10)

Apatite

Apatite is an accessory phosphate mineral occurring in the form of rather large and mostly sub-hedral grains in interstitial matrix of the chondrite (Fig. 17). It is usually associated with plagioclase and fills voids between olivine grains.

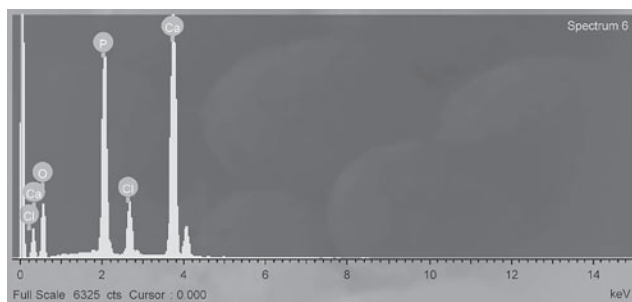


Fig. 17. X-ray spectrum of chlorapatite (Sp. 6 - spectrum 6)

Sl. 17. Spekter klorapatita (Sp. 6 - spectrum 6)

Major elements Ca, P, O and Cl are obvious in the EDS X-ray spectrum of apatite (Fig. 10). Semi-quantitative analysis shows that the composition of apatite is consistent with the stoichiometry of chlorapatite (Ca₅(PO₄)₃Cl) (Tab. 1). The atomic ratio between Ca and P in the analysed mineral phase deviates from the stoichiometry of chlorapatite by 0.28, the ratio between Ca and Cl

deviates by approximately 0.062 and the ratio between O and P by 0.68.

Conclusions

Results of SEM/EDS analyses of mineral phases in ordinary chondritic meteorite demonstrated usefulness of this method for identification and characterisation of mineral phases whose size is often below the resolution of an optical microscope.

Semi-quantitative analyses of metallic phases showed that they mostly belong to iron-rich Fe-Ni alloy kamacite. The composition of iron sulphide, presumed troilite, corresponds to pyrrhotite stoichiometry rather than troilite. Fe-hydroxides, which were formed as a result of kamacite oxidation, contain small amounts of Ni. The atomic ratio between O and Fe in Fe-hydroxides corresponds stoichiometrically to goethite or lepidocrocite, although H cannot be detected by the EDS. The atomic ratio between Cr and Fe in iron chromium oxide corresponds well to chromite, which contains small amounts of Mg and Al (stoichiometrically spinel) in its crystal lattice. Semi-quantitative analyses of olivine and pyroxenes are in agreement with Mg-rich solid solutions of forsterite and fayalite and with hypersthene or bronzite, respectively. Plagioclase compositionally corresponds to oligoclase with small amounts of K, which can also be present in oligoclase crystal lattice. Elemental composition of apatite is consistent with chlorapatite.

According to semi-quantitative results of SEM/EDS analyses, it can be concluded that SEM/EDS possesses adequate accuracy to obtain stoichiometric mineral from atomic ratios of constituent elements and identify analysed mineral phases.

Comparison between mineral phases in interstitial matrix and in chondrules showed no significant differences in elemental composition. Differences in chemical composition between interstitial matrix and chondrules are important for interpretation of chondrite formation, however they are sometimes too small to be discerned by the SEM/EDS.

Acknowledgements

Authors would like to express sincere gratitude to Mr. Albin Smrke for letting us analyze a sample of Abbott meteorite from his private collection.

References

- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W. & NICHOLS, M. C. 1995: *The Handbook of Mineralogy*, Vol. II: Silica, Silicates. Mineral Data Publishing (Tucson): 1-904.
- ANTONELLO, L. L., SCORZELLI, R. B., AZEVEDO, I. S., ZUCOLOTTO, M. E. & LOPES, M. F. 2000: Petrography and Mineralogy of the Morro de La Mina Meteorite. *Acta Microscopica* 9/2: 53-58.

- CHIKAMI, J. 2002: Mineralogical study of EET96077 and EET96309 enstatite chondrites. Lunar and Planetary Science XXXIII, Abstract No. 1083.
- CURK, U. 2009: Mineralogija navadnih hondritov. Diploma thesis, University of Ljubljana, NTF (Ljubljana): 1-150.
- DAVIS, A. M. 2005: Meteorites, Comets and Planets. Elsevier Pergamon (Oxford): 1-737.
- FLOOD, P. G., ASHLEY, P. M. & POGSON, R. E. 2002: The Dunbogan L6 Chondrite: a new meteorite fall from New South Wales, Australia. Records of the Australian Museum 54/2: 249-254.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. & MICHAEL, J. R. 2003: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 3rd edition. Kluwer Academic/Plenum Publishers (New York): 1-689.
- HERD, R. K., HUNT, P. A. & VENANCE, K. E. 2004: The systematic petrology of chondrites: A consistent approach to assist classification and interpretation. Workshop on Chondrites and Protoplanetary Disk, Abstract No. 9090.
- MARFUNIN, A. S. 1998: Advanced Mineralogy: Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry. Springer-Verlag (Berlin) 3: 31-444.
- MIDDLEHURST, B. M. & KUIPER, G. P. 1963: The moon, meteorites and comets. The Solar System (in five volumes). The University of Chicago Press (Chicago and London): 1-810.
- NUTH, J. A., BREARLEY, A. J. & SCOTT, E. R. D. 2005: Microcrystals and Amorphous Material in Comets and Primitive Meteorites: Keys to Understanding Processes. In: KROT, A. N., SCOTT, E. R. D. & REIPURTH, B. (eds.): Chondrites and the Protoplanetary Disk. ASP Conference Series 341: 675-700.
- OXFORD INSTRUMENTS 2006: INCAEnergy EDS X-ray Microanalysis System. Oxford Instruments Analytical Limited (Oxfordshire): 1-19.
- REYES-SALAS, A., LINARES, C., MARCIAS-ROMO, C. & ORTEGA, F. 2007: An analytical SEM study of the stone meteorite Cosina. An ordinary chondrite H5. Acta Microscopica 16/1-2 (Supp. 2): 109-110.
- ZAREK, W., POPIEL, E. S., TUSZYŃSKI, M., TEPER, E. & ZAREK, W. 2004: Mössbauer study of the El Hammami olivine-bronzite meteorite. Nukleonika 49 (Supp. 3): 59-62.

Spodnje jurske plasti v Preserju pri Borovnici

Lower Jurassic beds at Preserje near Borovnica (Central Slovenia)

Bojan OGORELEC

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: bojan.ogorelec@geo-zs.si

Prejeto / Received 15. 11. 2009; Sprejeto / Accepted 30. 11. 2009

Ključne besede: apnenec, dolomit, mikrofacies, spodnja jura, geokemija, Jadransko Dinarska karbonatna platforma, Slovenija

Key words: limestone, dolomite, microfacies, Lower Jurassic, geochemistry, Adriatic Dinaric carbonate platform, Central Slovenia

Izvleček

V 50 m debelem profilu je zajetih 26 ciklotem. Plasti biomikritnega in mestoma oolitnega apnenca prekinjajo dolomitizirani laminiti, tanjše plasti nadplimskega konglomerata in redkeje stromatoliti. V talnini profila je zrnat dolomit. Sam kontakt med triasom in juro s profilom ni zajet. Litološki različki kažejo na sedimentacijo v podplimskem okolju, v zatišnem delu plitvovodnega šelfa znotraj Jadransko-Dinarske karbonatne platforme, ki je imela občasno povezavo z odprtim morjem. Dolomit v laminitih in nadplimskem konglomeratu je zgodnjediagenetski, nastal s kapilarno koncentracijo pornih raztopin v med- in nadplimskem okolju. Spodnje jursko starost apnenca določa alga *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia. Kemične raziskave zajemajo poleg Ca in Mg še elemente Sr, Fe, Mn in Na. Plasti z zgodnjediagenetskim dolomitom so obogatene z železom in natrijem.

Abstract

Described is a 50 m thick cross-section, which includes 26 cyclothems. Beds of biomicritic, in some places oolitic, limestone are interrupted by dolomitized laminites, thinner beds of flat pebble conglomerate, and rarely stromatolites. The bedrock of the cross-section is sparitic dolomite. The contact between Triassic and Jurassic is not included in the cross-section. Lithological varieties indicate sedimentation in the subtidal zone in the protected part of a shallow shelf within the Adriatic Dinaric carbonate platform with occasional connection with the open sea. Dolomite in the laminites and flat pebble conglomerate is of early diagenetic origin. It developed through capillary concentration of pore solutions in intratidal and supratidal environment. The Lower Jurassic age of the limestone is determined by *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia algae. Chemical analyses include Ca, Mg, as well as, Sr, Fe, Mn and Na. Beds containing dolomite of early diagenetic origin are rich with Fe and Na.

Uvod

Z razširitvijo tovarne ploščadi ob železniški postaji v Preserju pri Borovnici (sl. 1) so v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja odprli več deset metrov dolg profil zgornjetriasnih pasovitih dolomitov, ki zvezno prehajajo v spodnjejurski dolomit in plastovit apnenec z vmesnimi plastmi laminiranega dolomitiziranega apnenca.

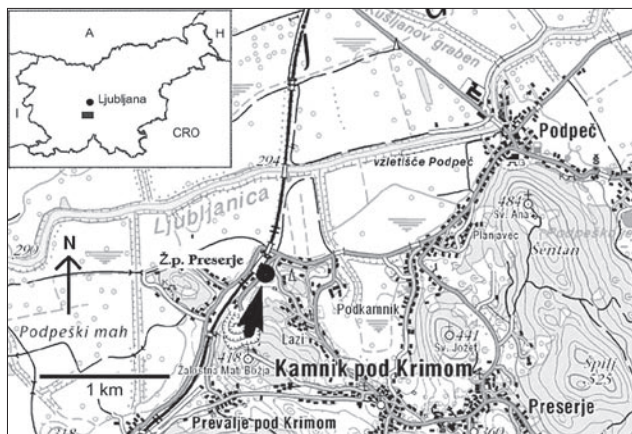
Raziskano območje se nahaja na južnem obrobju Ljubljanskega Barja v strukturni enoti Zunanjih Dinaridov. Paleogeografsko je bilo območje v zgornjem triasu in juri del Jadransko-Dinarske karbonatne platforme, na kateri se je plitvovodna sedimentacija nadaljevala iz zgornjega triasa še v spodnjo juro (BUSER, 1968,1989; OGORELEC & ROTHE, 1993; PLACER, 2008). Z raziskavo je zajetih 26 nepopolnih ciklotem, značilnih za loferski razvoj. Jurske plasti so na širšem raziskovanem območju sedimentološko raziskovali OREHKOVA in

OGORELEC (1981), DOZET (1998), STROHMENGER in DOZET (1990), v zadnjem času pa tudi MILER in PAVŠIČ (2008).

Profil pri Preserju je bil predmet petrografsko-sedimentoloških in delno geokemičnih raziskav v okviru disertacijske študije zgornjetriasnega dolomita in apnenca v JZ Sloveniji (OGORELEC, 1988), vendar pa so izsledki prvič objavljeni.

Metode raziskav

Iz 50 metrov debele skladovnice je bilo odvzetih 75 vzorcev za mikroskopske sedimentološke in biostratigrafske raziskave. Prisotnost dolomita je bila v vseh vzorcih preverjena z rentgensko metodo, v 17 vzorcih pa smo ugotavljali tudi urejenost dolomitne kristalne rešetke na osnovi intenzitete reflektov pri kotih 2θ $35,3^\circ/37,3^\circ$ (GOLDSMITH & GRAF, 1958; FÜCHTBAUER & GOLDSMITH, 1965).



Sl. 1. Položaj raziskanega profila spodnje jurskih plasti v Preserju pri Borovnici

Fig. 1. Location map of investigated Lower Jurassic beds in Preserje near Borovnica

Vsi vzorci so bili raziskani tudi geokemično. S plamenskim absorpcijskim spektrometrom Perkin Elmer 303 smo analizirali naslednje glavne in sledne prvine: Ca, Mg, Sr, Fe, Mn in Na. Za posamezno analizo smo odtehtali 250 mg vprašenega vzorca, ki smo ga najprej raztopili s HNO₃ (razredčeno 1:20), nato pa segreli v peščeni kopeli, tako, da se je razvil plin NO₂. Za samo analizo smo odmerili 50 ml raztopine.

Litologija in mikrofacies

V spodnjem delu profila (sl. 2) izdajajo dolomitne plasti (vzorci 66 do 3b), ki so sicer lahko še retijske starosti, kot vrhnji del formacije glavnega dolomita, z mnogo večjo verjetnostjo pa je ta dolomit že spodnje jurski. Po strukturi je dolomit drobnozrnat sparit z do 150 µm velikimi kristali subhedralne oblike. Prvotna struktura kamnine ni več opazna. Medzrnske pore, ki so nastale pri kasnodiaogenetski dolomitizaciji, zapolnjuje sparitni kalcit (tab. 2, sl. 6). Delež tega kalcita ocenjujemo na do 15 %. Dve plasti zrnatega dolomita, debeli do 40 cm, opazujemo še v vrhnjem delu profila (51 in 58).

Za večji del profila je značilno menjavanje plasti biomikritnega in pelmikritnega apnenca z vmesnimi tanjšimi polami in plastmi laminata, nadplimskega konglomerata in zelo redko tudi stromatolitnih lamin. Medtem, ko so plasti apnenca in dolomita debele do enega metra in izjemoma do 2,5 metra, pa plasti laminata ne presežejo 40 cm. Meje med posameznimi litološkimi različki so makroskopsko ostre in jasno vidne na terenu. Apnenci so po mineraloški sestavi iz čistega kalcita, laminiti in plasti nadplimskega konglomerata pa so dolomitizirani. Tanjše laminatne lamine se navadno hitro izklinjajo, večkrat že na razdalji nekaj metrov. Njihovo sedimentacijo v med- in nadplimskem litoralnem okolju nakazujejo izsušitvene razpoke in izsušitvene pore (tab. 1, sl. 3, 4).

Plasti nadplimskega konglomerata kažejo različne faze njihovega nastanka. Tako opazujemo celoten razvoj od jasnih lamin, »natrganih« lamin

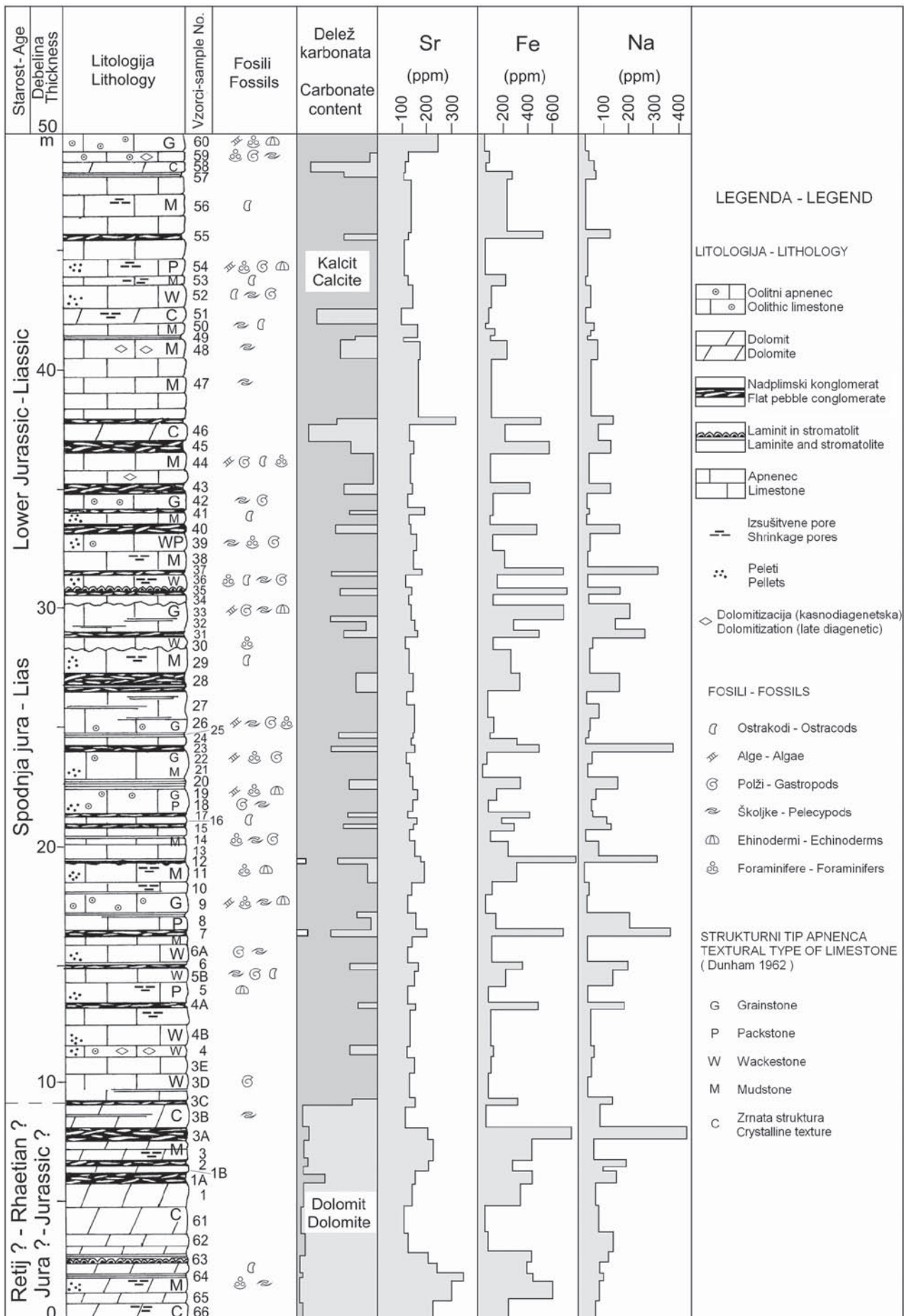
z vmesnimi izsušitvenimi razpokami (*mud cracks*) do lamin z nakopičenimi karbonatnimi luskami, ki so bile kot nekaj centimetrov veliki plastikliasti ob neurjih lokalno premeščene in naplavljenе na krajše razdalje. Te luske, ki so bile v času njihove sedimentacije izpostavljene bolj aridnim pogojem v nadplimskem okolju, so močno dolomitizirane in vsebujejo 50 % in več mikritnega dolomita v primerjavi z vmesnim karbonatnim cementom, ki je prav tako mešanica mikritnega dolomita in kalcita. Delež dolomita v laminah in v nadplimskih luskah znaša med 20 in 60 %, s poprečjem okrog 40 %. Te plasti vsebujejo tudi precej več netopnega ostanka kot čisti apnenci, v poprečju za 1-2 %. Apnenci so mineraloško zelo čisti in vsebujejo manj kot 0,5 % nekarbonatne komponente. Na površini izstopajo dolomitizirani laminiti po svetlejši barvi in po reliefu.

Biomikritni apnenec je olivno sive barve, po strukturi (DUNHAM, 1962) pa največkrat mudstone ali wackestone. Med alokemi so najbolj pogostni peleti, zelo drobni intraklasti in bioklasti (tab. 1, sl. 1, 2). Fosili so zastopani s fragmenti tankolupinskih školjk, foraminiferami (predvsem tekstularijami), ostrakodi, drobnimi polži ter s posameznimi ploščicami ehinodermov. V vzorcu 34 so številni primerki skeletne alge *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia (tab. 1, sl. 3 in 4). Ta je značilna za srednji lias, tako da lahko srednji in vrhnji del raziskanega profila zagotovo uvrstimo v to starost. Razen omenjene alge se v nekaterih vzorcih javlja še alga *Thaumatoporella parvovesiculifera* Raineri, ki pa je za stratigrafijo brez pomena. Energijski indeks večine vzorcev je nizek do zelo nizek.

Sedimentacijsko okolje lahko interpretiramo kot plitev zatišni šelf lagunskega značaja, z epizodičnimi med- in nadplimskimi pogoji (SMB – Standard microfacies belt je 8-9 oziroma SMF – »standard microfacies« 19, 20 in 24, po WILSONU, 1975; FLÜGEL, 2004).

Višji energijski indeksi kažejo posamezne plasti oolitnega apnenca, ki ga po strukturi uvrščamo v packstone in grainstone (npr. vzorci 9a, 40, 59, 60). Ooidi so različno veliki, največkrat so drobni in merijo do 0,5 mm. Kažejo številne koncentrične ovoje (tab. 2, sl. 1) in imajo mikritna jedra. Ooidi so za spodnjo in srednjo juro na Jadransko-dinarski karbonatni platformi značilen litološki člen (BUSER, 1989; OREHEK & OGORELEC, 1979, 1981; STROHMENGER & DOZET 1990; OGORELEC & DOZET, 2000) in kažejo na povezavo litorala z bolj odprtim plitvim šelfom. Vzorec iz vrhnje plasti profila (vz. 60) kaže, da je bil oolit v fazi zgodnje diagenoze izpostavljen vadoznim pogojem oziroma kratkotrajno dvignjen nad morsko gladino. Takrat je prišlo do izluževanja prvotnega karbonatnega minerala, verjetno aragonita in njegovega nadomeščanja s stabilnim kalcitom. Znake vadozne cementacije opazujemo tudi v vzorcu 12. Tu je bil v izsušitveni kaverni prisoten v zgodnji fazi diagenoze najprej gravitacijski cement, kasneje pa je bila ta zapolnjena še z internim mikritom.

Ooidi so lahko nastajali tudi v medplimskih kanalih in deltah ob robovih in znotraj litoralne-



Sl. 2. Litologija in geokemija spodnje jurskih plasti v Preserju pri Borovnici
 Fig. 2. Lithology and geochemistry of Lower Jurassic beds in Preserje near Borovnica

ga pasu. V teh kanalih prihaja zaradi bibavice in stalnega gibanja vode do dovolj energije za nastanek ooidov. Ti so ob neurjih nato lahko nanešeni v sicer čisto mirne dele lagune in na obrežne ravnice. Recentne primere takih ooidov opisuje SCHNEIDER (1975).

Dolomitizacija v profilu tolmačimo z dvema mehanizmoma. Dolomit v tistih plasteh, ki so nastajale v med- in nadplimskem okolju, to so laminiti, nadplimski konglomerat in stromatoliti, je po strukturi mikriten. Njegov delež v vzorcih doseže do 80 %, večji del pa znaša okrog 30 %. Predvidevamo, da je nastal v času zgodnje diagenoze in sicer s kapilarno koncentracijo pornih raztopin zaradi evaporacije (*evaporative dolomitisation model*, SHINN et al., 1965) v priobrežnih delih lagun in v sabkah. Recentni primeri take dolomitizacije so poznani predvsem iz Perzijskega zaliva (ILLING et al., 1965; PURSER, 1973) in iz lagune Coorong na zahodni avstralski obali (BATHURST, 1971).

Znat dolomit v talnini profila ter dolomitni romboedri, koncentrirani v posameznih laminah in gnezdih pa so rezultat kasnodiaogenetske dolomitizacije. To danes najbolj pogosto tolmačimo z modelom mešanja morske in sladke vode v posebnih pogojih (HANSHAW et al., 1971; BADIOZAMANI, 1973; CHOQUETTE & STEINEN, 1980).

Na petih vzorcih čistega dolomita, za katerega predvidevamo, da je kasnodiaogenetskega nastanka, in na 12 vzorcih nadplimskega konglomerata, ki je mineraloško mešanica kalcita in zgodnjediaogenetskega dolomita, smo rentgensko raziskali urejenost kristalne rešetke po metodi GOLDSMITHA in GRAFA (1958) ter FÜCHTBAUERJA in GOLDSMITHA (1965). To ugotavljamo s pomikom glavnega dolomitnega pika na rentgenogramu glede na pik stehiometričnega dolomita ter z razmerjem višin sekundarnih dolomitnih pikov pri kotih 2ϕ $35,3^\circ$ in $37,3^\circ$ za katodo Cu K α . »Nezreli« zgodnjediaogenetski dolomiti s slabše urejeno kristalno rešetko imajo v sestavi višek Mg^{2+} nad Ca^{2+} ter nižje razmerje višin pikov $35,3^\circ/37,3^\circ$.

Prav take podatke oz. trende kažejo tudi raziskave dolomitnih vzorcev iz profila Preserje. Zgodnjediaogenetski dolomit nadplimskega konglomerata in laminitov imajo to razmerje med 0,2 in 0,4 ter do 3 % več Mg^{2+} ionov v primerjavi s kasnodiaogenetskim dolomitom zgornjetriasne starosti (glavnim dolomitom). Ta ima to razmerje med 0,4 in 0,7 ter približno stehiometrično sestavo.

Geokemične raziskave

Kot je omenjeno v poglavju Metode raziskav, smo v vseh vzorcih raziskali poleg vsebnosti Ca in Mg še Sr, Fe, Mn in Na. Mineraloško čisti apnenci vsebujejo od 55 do 56 % CaO (kalcit z do 0,5 mol % $MgCO_3$, kar pomeni, da so kemično zelo čisti).

V celotnem profilu zasledimo samo dva vzorca (7 in 12), ki nista čista karbonata. Prvi je nadplimski konglomerat s primesjo mineralov glin in vsebuje 8,4 % netopnega ostanka, ki kaže na začetno fazo zakrasevanja karbonatnega sedimenta v nadplimskem okolju, vzorec 12 pa je mikrit-

ni lapornat dolomit, ki vsebuje 16,5 % netopnega ostanka kot primesi mineralov glin. V nadaljevanju se bomo zadržali nekoliko podrobneje le pri stronciju, železu in natriju.

Stroncij

V čistem apnencu profila Preserje se giblje vsebnost Sr med 115 in 260 ppm, s srednjo vrednostjo 145 ppm, medtem ko se v dolomitiziranem apnencu s teksturnimi oblikami, značilnimi za medplimsko okolje, njegova vsebnost giblje med 65 in 220 ppm. Nižja vsebnost Sr v teh vzorcih je vezana na prisotnost dolomita.

Vsebnost stroncija v preiskanem profilu Preserje je v mejah, ki so splošno znane in se ujemajo s podatki sličnih kamnin starejših geoloških dob (tab. 1). Opazna je soodvisnost med litološko sestavo kamnine (apnenec, dolomitiziran apnenec, dolomit) in deležem Sr, medtem ko med faciesom in vsebnostjo Sr ta ni posebno razločna. Verjetno zato, ker nimamo posebnih sprememb facialnih pogojev. Opazujemo le razne variacije na območju litorala in zelo plitvega šelfa.

Stroncij je v karbonatnih kamninah ena od najbolj zastopanih slednih prvin. Vzrok temu je njegova relativno visoka koncentracija v morski vodi (8 ppm – WEDEPOHL, 1966) ter da lahko kot dvovalentni ion dobro zamenjuje kalcij ali magnezij v kristalih kalcita. Kot je razvidno iz preglednice (tab. 1) vsebuje recentni aragonitni sediment bistveno več Sr kot kalcitni sediment, tudi do 10 x več. Vzrok temu je različna kristalna struktura obeh mineralov, pri čemer se Sr^{2+} z ionskim radijem 1,16 Å v primerjavi s Ca^{2+} ioni, ki so manjši (0,99 Å), lažje vgrajuje v ortorombično aragonitno rešetko kot v trigonalno rešetko kalcita (LIPPMAN, 1973).

Železo in mangan

Čisti apnenci vsebujejo med 55 in 310 ppm Fe s poprečjem 120 ppm ter 4 do 16 ppm Mn, pri čemer opazujemo, da so apnenci, ki po strukturi pripadajo tipu grainstone oziroma imajo sparitni cement, bolj čisti in vsebujejo najnižje vsebnosti tako železa kot mangana. Ocenjujemo, da sta višji vsebnosti Fe in Mn vezani na mikritni apnenec ter nekarbonatno primes v njem. Opazna je pozitivna korelacija med vsebnostjo železa in mangana.

Dolomitizirani apnenci in dolomit vsebujejo precej več tako železa kot mangana, 70 do 1120 ppm Fe in 6 do 42 ppm Mn.

Študije recentnih karboantnih sedimentov ter apnencev in dolomitov starejših geoloških dob (tab. 2) kažejo, da se vsebnosti železa kot mangana v fazi diagenoze bolj malo spreminjajo, saj sta oba elementa vgrajena precej »stabilno« v kristalni rešetki tako apnenca kot dolomita.

Višje vsebnosti obeh elementov v dolomitu in dolomitiziranem apnencu zato pripisujemo predvsem povišani vsebnosti netopne primesi in organske snovi v karbonatih, ki so nastajali v med- in nadplimskem okolju (nadplimski konglomerat, laminiti in stromatoliti) ter lokalni karstifikaciji plasti v kratkotrajnih emerzijskih fazah.

Tabela 1. Vsebnost Sr v starejših karbonatnih kamninah in v recentnih sedimentih

Table 1. Sr content in older carbonate rocks and recent sediments

Avtor / Author	Starost / Age	Sr (ppm)
Bausch (1965)	Jura (Germany), limestone	100–600
Flügel & Wedepohl (1967)	Jura (N. Alps), limestone	140–230
Kranz (1973, 1976)	Ladinian (N. Alps) limestone dolomite	200–400 30–110
Koch (1977)	Cretaceous (Slovenia), limestone	85–700
Buggisch (1974)	Upp. Permian (S. Alps)	40–335
Strohmenger & Dozet (1990)	Jura (Slovenia), limestone	60–570 (200)
Ogorelec & Rothe (1992)	Norian & Rhaetian (Slovenia) limestone dolomite	90–465 40–230
Kinsman (1969)	Recent (Bahamas) algae (aragonite) ooids (aragonite)	7,650 ± 600 9,800 ± 500
Bulter (1973)	Recent (Persian Gulf)	ca. 660
Milliman (1974)	Recent corals (aragonite) foraminifers (calcite) algae (aragonite)	6,900–9,000 1,500–2,100 ca. 8,800
Burns et al. (1988)	Miocene (California), dolomite	119–512
Shukla (1988)	Silurian (N. Dakota), dolomite	32–110
Moore et al. (1988)	Jura (Gulf of Mexico), dolomite	50–489

Tabela 2. Vsebnost Fe in Mn v starejših karbonatnih kamninah in recentnih sedimentih

Table 2. Fe and Mn content in older carbonate rocks and recent sediments

Avtor / Author	Starost / Age	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Davies (1972)	Jura (Suisse), limestone	ca 138	ca 14
Kranz (1976)	Ladinian (E. Alps) lagoonal facies limestone	500–1,000	100–200
Koch (1977)	Cretaceous (Slovenia) limestone	50–600	ca 15
Strohmenger & Dozet (1990)	Jura (Slovenia) micritic limestone oolitic limestone	40–2685 150 12–35 (20)	4–90 (10) < 5
Ogorelec & Rothe (1992)	Norian & Rhaetian (Slovenia) limestone dolomite	30–240 40–850	4–25 40–390
Zenger & Dunham (1988)	Siluro-Devonian (N. Mexico) calcite dolomite	91–196 134–314	11–12 73–117
Billings & Ragland (1968)	Recent (Honduras) lagoons reef	2,480 338	117 9
Turekian & Wedepohl (1961)	Recent carbonate mud deep sea carbonates	3,800 9,000	1,100 1,000
Milliman (1974)	Recent ooids (aragonite) algae (aragonite) foraminifers (calcite)	14–350 160 10–1,100	3–7 8 2–80
Shukla (1988)	Silurian (N. Dakota) dolomite	1.910–4.600	46–189

Natrij

V profilu Preserje opazujemo zanimivo razporeditev vsebnosti natrija, ki se ujema z literaturnimi podatki (tab. 3). Najnižje vsebnosti Na so vezane na čisti apnenec, v katerem se ta giblje med 25 in 55 ppm. Občutno višje vsebnosti natrija v primerjavi z apnencem, približno trikratno koncentracijo, pa opazujemo pri vzorcih, ki so dolomitizirani. Tako vsebujejo vzorci čistega dolomita od 40 do 390 ppm Na.

Spremembe vsebnosti natrija pri diagenetskih procesih karbonatnih kamnin so intenzivneje proučevali LAND in HOOPS (1973) ter KITANO in SODELAVCI (1975), vsebnost natrija v nekaterih karbonatnih kamninah slovenskega prostora pa OGORELEC in ROTHE (1979). Lupine recentnih morskih organizmov, ki sestojijo večji del iz aragonita ali magnezijevega kalcita, vsebujejo v splošnem nekaj tisoč ppm natrija. Tokom diagenetskih sprememb, predvsem pri spiranju sedimenta z meteorskimi vodami in pretvorbo nestabilnih karbonatnih faz v stabilni kalcit pa se zniža vsebnost Na v apnencu na le nekaj deset do nekaj sto ppm.

Slične raziskave na dolomitnih vzorcih sta izvedla FRITZ in KATZ (1972). Ugotavljata, da je vsebnost natrija v dolomitni rešetki odvisna od slanosti pornih raztopin, ki so vključene v proces dolomitizacije ter od velikosti dolomitnih kristalov. Drobnozrnati dolomitni kristali zgodnjediagenetskega dolomita vsebujejo več Na kot debelozrnati kasnodigenetski dolomit.

Zaključki

Spodnje jurske plasti v Preserju pri Borovnici so nastajale v litornem okolju, kjer so se menjavali podplimski in nadplimski pogoji sedimentacije. V bistvu gre za specifično varianto loferskega razvoja, kjer opazujemo v 50 metrov debelem profilu 26 ciklotem. Plasti biomikritnega in pelmikritnega apnenca so se odlagale v podplimskem okolju plitvega zatišnega šelfa. Menjavajo se s plastmi laminiranega, redkeje stromatolitnega apnenca, apnenca z izsušitvenimi porami (loferita) in nadplimskega konglomerata. Te plasti so značilne za med- in nadplimsko okolje. Po standardni klasifikaciji faciesov (SF, WILSON, 1975) uvrščamo apnenec v skupino 8–9 (*restricted platform & evaporites*), po klasifikaciji standardnega mikrofacies (SMF, WILSON, 1975; FLÜGEL, 2004) pa v skupino 19–24, za katero so značilni različni peloidalni apnenec tipa wackestone, stromatoliti, laminiti in nadplimski konglomerat. Občasno je bila energija okolja nekoliko višja, na kar opozarjajo plasti oolitnega apnenca.

Talnilna profila je zrnat in laminiran dolomit, možno še zgornje triasne starosti (glavni dolomit) z veliko verjetnostjo, da je že jurske starosti. Po vsej verjetnosti prehoda iz triasnega dolomita (glavni dolomit) v jurski dolomit s profilom ni za-

Tabela 3. Vsebnost Na v starejših karbonatnih kamninah in recentnih sedimentih

Table 3. Na content in older carbonate rocks and recent sediments

Avtor / Author	Starost / Age	Na (ppm)
Land & Epstein (1970)	Pleistocene (Jamaica) calcite dolomite	110–1340 210–520
Milliman (1974)	Recent (Bahamas) carbonate mud ooids (aragonite) "primary" doolostones	3300–6200 2400–4400 ca 390
Ogorelec & Rothe (1979)	Upper Permian (Slovenia) limestone dolomite	80–240 110–380
Ogorelec & Rothe (1992)	Norian & Rhaetian (Slovenia) limestone dolomite	25–70 40–250
Burns et al. (1988)	Miocene (California) dolomite	400–1840
Shukla (1988)	Silurian (N. Dakota) dolomite	148–2640
Zenger & Dunham (1988)	Siluro-Devonian (New Mexico) dolomite	750–1165
Moore et al. (1988)	Jura (Gulf of Mexico) dolomite	134–512

jet in leži v talnini profila, ki pa ni odkrit na površini. Spodnje jurska starost apnenca v srednjem delu profila je določena z algo *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia, ki se javlja v več plasteh.

Raziskani profil je sedimentološko zanimiv predvsem zaradi dolomitizacije. Ta je nastala v dveh fazah. Laminit in nadplimski konglomerat je zajela zgodnjediagenetska dolomitizacija, ki se kaže v obliki mikritnega dolomita. Delež tega znaša od nekaj do 80 %. Ta dolomit še ne kaže popolne urejenosti kristalne rešetke, kar opazujemo po nizkem razmerju (0,2-0,4) višine dolomitnih pikov na rentgenskih difraktogramih pri kotih 2φ 35,3°/37,3° v primerjavi s kasnodiaogenetskimi dolomiti z urejeno kristalno rešetko. Le ti imajo isto razmerje med 0,4 in 0,75. Razen tega kaže zgodnjediagenetski mikritni dolomit do 3 mol %

presežka Ca^{2+} napram kasnodiaogenetskemu stehiometričnemu dolomitu. Slednji se kaže v obliki do 150 μm velikih dolomitnih romboedrov, ki so koncentrirani v gnezdih ali laminah. Kasnodiaogenetska dolomitizacija je v popolnosti zajela prvotni apnenec v talnini profila in ga spremenila v zrnat dolomit. Na osnovi primerjav z recentnimi dolomiti in modeli njihovega nastanka, tolmačimo dolomitizacijo laminitov, loferitnih plasti in nadplimskega konglomerata v zgodnji diagenezi predvsem z modelom »kapilarne koncentracije pornih raztopin«. Območja, ugodna za tako dolomitizacijo so bile prostrane priobalne medplimske ravnice s sabkami, kakršne opazujemo danes v Perzijskem zalivu (PURSER, 1973; SCHNEIDER, 1975) in na delu Bahamskega šelfa. Pri zgodnjediagenetski dolomitizaciji so igrale pomembno vlogo tudi neskeletne modrozelenne alge in cianobakterije, koncentrirane v stromatolitnih laminah.

Vse vzorce iz profila Preserje smo raziskali tudi geokemično na glavna elementa Ca in Mg ter v za apnenca sledne elemente Sr, Fe, Mn in Na. Raziskane vzorce lahko na osnovi njihove mineralne sestave, mikrofaciesa in stopnje diageneze razdelimo v:

- *čisti dolomit*. Ta nastopa v talnini profila. Razen zgodnje ga je v popolnosti zajela tudi kasnodiaogenetska dolomitizacija.
- *čiste apnence*, ki so se odlagali v podplimskem okolju,
- *dolomitizirane apnence*, ki so med plastmi apnenca. Zanje so značilne teksture med- in nadplimskega okolja (laminiti z izsušitvenimi razpokami, loferiti, stromatoliti in nadplimski konglomerat). Dolomitizirani so bili v času zgodnje diageneze.

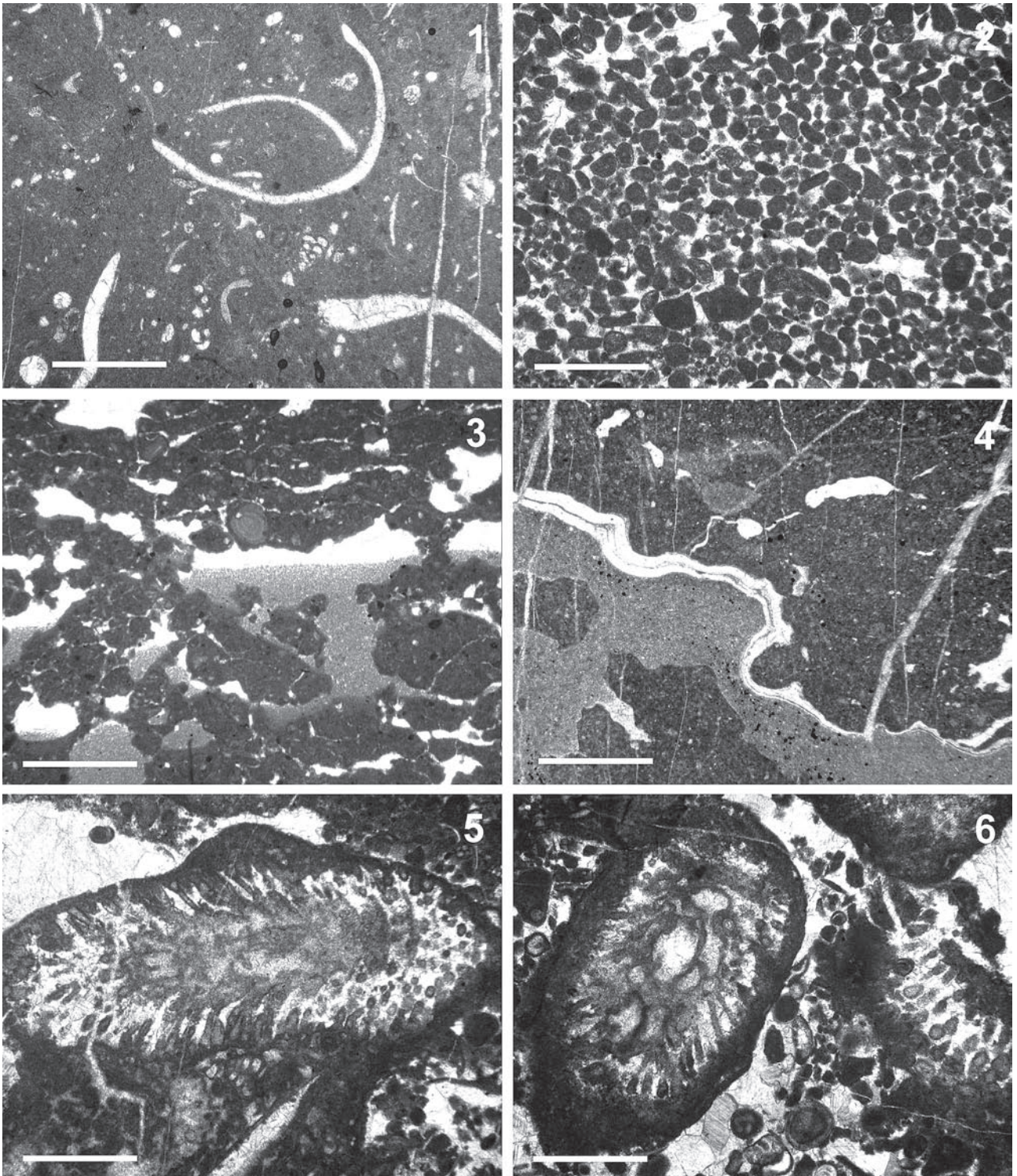
Tabla 1 – Plate 1

Merilo na vseh slikah je veliko 1 mm

Bar scale on all figures 1 mm

- 1 Biomikritni mudstone z redkimi foraminiferami in školjčnimi lupinami. Vz. 10
Biomicrotic mudstone with some foraminifers and bivalves. Sample 10
- 2 Izpran intrapelmikritni packstone. Vz. 14
Intrapelmicritic packstone. Sample 14
- 3 Mikritni apnenec z izsušitvenimi porami – loferit. V največji pori je opazna geopetalna tekstura internega mikrita. Vz. 13b
Microtic limestone with fenestral porosity – loferite. Geopetal texture of internal micrite is evident in one of pores. Sample 13b
- 4 Mikritni apnenec z izsušitvenimi in korozijskimi porami. V večji pori, ki je sicer zapolnjena z internim mikritom, nastopa gravitacijski sparitni cement. Vz. 12
Microtic limestone with fenestrae and corrosional pores. In the biggest pore, filled by internal micrite, gravitational sparitic cement is evident. Sample 12
- 5, 6 Preseki alge *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia v biosparitnem apnencu. Vz. 34
Palaeodasycladus mediterraneus Pia algae in biosparitic limestone. Sample 34

Tabla 1 – Plate 1



Vsi, razen dveh preiskanih vzorcev so čisti karbonati z nad 98, večji del celo nad 99 % karbonatnim deležem. Opažamo tudi soodvisnost med mineralno sestavo vzorcev in vsebnostjo nekaterih »slednih« prvin. Tako vsebuje čisti apnenec v primerjavi z dolomitiziranim apnencem in dolomitom več Sr, prvi ca 160 ppm v poprečju, drugi pod 120 ppm, kar povezujemo s strukturo apnenca in dolomita in je dobro poznano iz literature. Pač pa vsebujejo čisti apnenci manj železa, apnenci poprečno ca 120 ppm Fe, dolomiti do trikrat več in manj mangana (apnenci ca 6 ppm Mn, dolomiti do 40 ppm Mn). Enako velja tudi za natrij kot značilni »evaporitni element«. Čisti apnenci vsebujejo poprečno 35 ppm Na, zgodnjediagenetski dolomiti pa do 390 ppm Na. Tudi ti podatki so v skladu z literaturnimi.

Lower Jurassic beds at Preserje near Borovnica (Central Slovenia)

Extended summary

Lower Jurassic beds at Preserje near Borovnica (Fig. 1) were deposited on Adriatic-Dinaric carbonate platform in a littoral environment of alternating subtidal and supratidal sedimentation conditions. They represent a specific variant of the Lofer development where in a 50 meters thick profile 26 cyclothems can be observed (Fig. 2). Beds of biomicritic and pelmicritic limestone were deposited in a subtidal environment of the shallow restricted shelf. They are interbedded with layers of laminated, less commonly stromatolitic limestone, limestone with fenestrale (loferite) and supratidal conglomerate. These beds are characteristic for the intra- and supratidal environment. According to the standard classification of facies (SF, WILSON, 1975) the limestones are attributed to the group 8-9 (*restricted platform & evaporites*), and according to standard micro-

facies classification (SMF, WILSON, 1975; FLÜGEL, 2004) to the 19-24 group for which varieties of peloidal limestones of wackestone type, algal stromatolites, laminites and supratidal flat pebble conglomerate are characteristic. The environment energy was periodically somewhat higher, as indicated by beds of oolitic limestone.

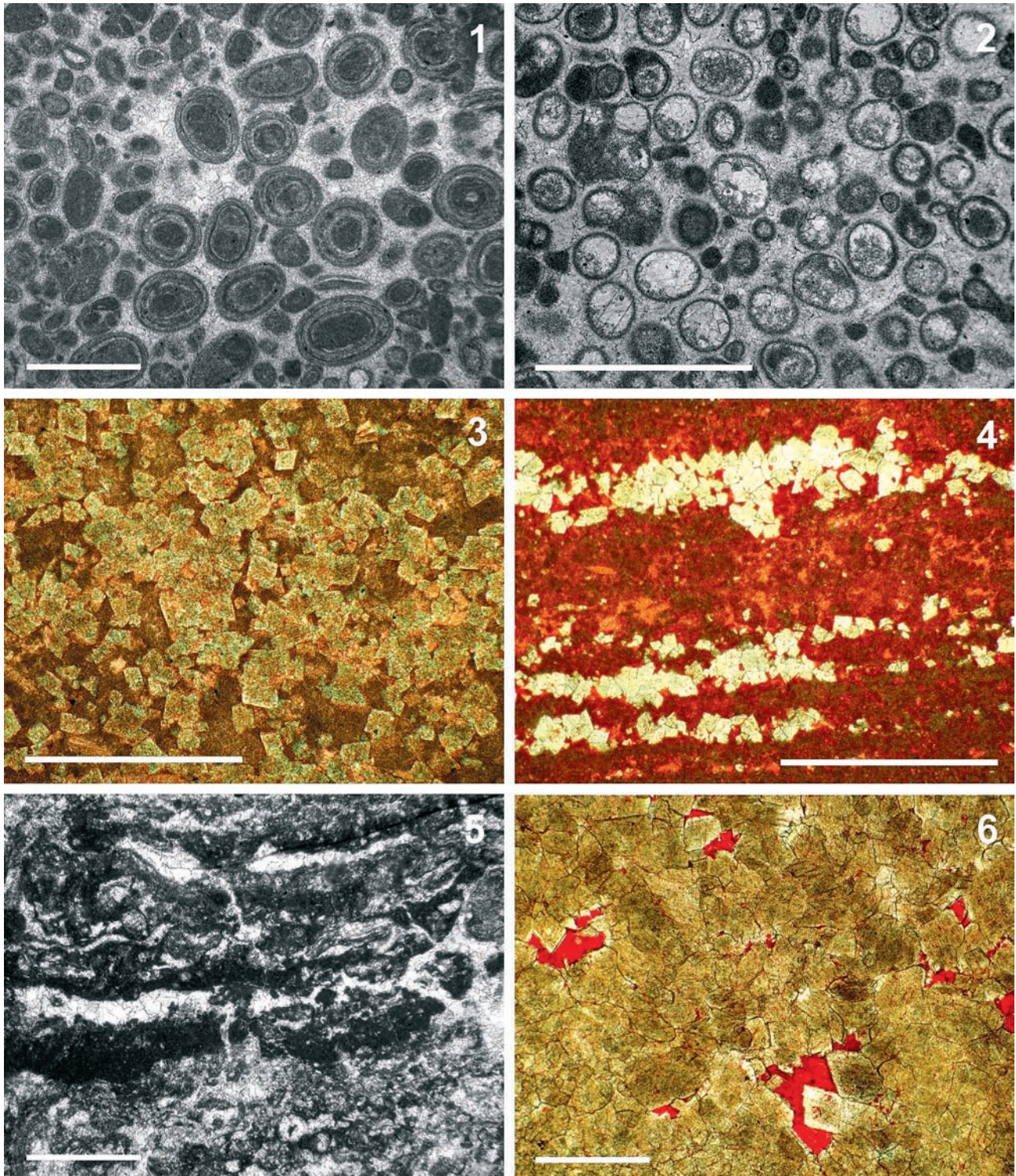
The base of profile consists of granular and laminated dolomite, possibly still of Upper Triassic age (Main dolomite), but more probably of Jurassic age. The Lower Jurassic age of limestone in the middle part of profile has been determined with algae *Palaeodasycladus mediterraneus* Pia, appearing in several beds.

Sedimentology of the studied profile is especially interesting because of dolomitization that took place in two phases. Laminites and supratidal conglomerate were affected by early diagenetic dolomitization manifested by micritic dolomite. Its share varies from a few to 80 %. This dolomite still does not display a perfect ordering of the crystal grid, as observed by the low proportion (0,2-0,4) of dolomitic peak heights on the x-ray diffractograms at 2ϕ angles of $35,3^\circ/37,3^\circ$ (GRAF & GOLDSMITH, 1956), as compared to late diagenetic dolomites of ordered crystal grid. For the latter this proportion varies between 0,4 and 0,75. In addition, the early diagenesis micritic dolomite contains up to 3 mol % excess of Ca^{2+} with respect to late diagenesis stoichiometric dolomite. The latter occurs in up to 150 μm big dolomitic rhombohedrons accumulated in nests or in laminas. The late diagenetic dolomitization in addition affected entirely the original limestone in the base of the profile by converting it to granular dolomite. On the basis of comparisons with recent dolomites and models of its genesis we interpret the dolomitization of laminites, loferitic beds and supratidal conglomerate during early diagenesis principally by the model of »capillary concentration of pore solutions« (SHINN & GINSBURG, 1964). Areas favorable for such dolomitization were the

Tabla 2 – Plate 2

- | | |
|---|---|
| 1 | Oosparitni grainstone. Vz. 9a
Oosparitic grainstone. Sample 9a |
| 2 | Oolitni grainstone. Prvotni aragonit v ooidih je bil v vadoznem okolju nadomeščen s stabilnim sparitnim kalcitom. Vz. 60
Oolitic grainstone. Primary aragonite in ooids was in vadose environment replaced by stabile sparitic calcite. Sample 60 |
| 3 | Dolomitni kristali v mikritni osnovi; kasnodiaogenetska dolomitizacija. Vz. 49
Dolomite crystals in micritic matrix. Late diagenetic dolomitization. Sample 49 |
| 4 | Gnezda kristalov kasnodiaogenetskega dolomita v laminiranem pelmikritnem apnencu. Vz. 24
Late diagenetic dolomite crystals in laminated pelmicritic limestone. Sample 24 |
| 5 | Stromatolitni dolomitni boundstone. Talnina profila. Vz. 63
Stromatolitic dolomite boundstone. Footwall of the Preserje section. Sample 63 |
| 6 | Detajl kasnodiaogenetskega sparitnega dolomite. Pore, nastale pri dolomitizaciji, zapolnjuje kalcitni sparit (rdeče). Vz. 55
Detail of late diagenetic sparry dolomite. Pores, caused by dolomitisation, are filled by sparry calcite (red). Sample 55 |

Tabla 2 – Plate 2



wide near-shore intratidal plains with sabkhas, as observed at present in the Persian gulf (PURSER, 1973; SCHNEIDER, 1975) and on part of the Bahamas shelf. Important in early diagenetic dolomitization was also the role of blue-green algae and cyanobacteria concentrated in stromatolitic laminae.

All samples from the Preserje profile were investigated also geochemically for the major elements Ca and Mg, and for the limestone trace elements Sr, Fe, Mn and Na. The investigated samples can be subdivided on basis of their mineralogy, microfacies and degree of diagenesis to:

- *pure limestones* that deposited in the subtidal environment,
- *dolomitized limestones* that occur interbedded between limestone beds. They were dolomitized during the early diagenesis.
- *pure dolomite*. It occurs in the base of profile and was affected next to early also by late diagenetic dolomitization.

All except two examined samples are pure carbonates with above 98 %, the majority of them even above 99 % carbonate content. A relationship between the mineral composition and contents of certain »trace« elements can also be observed. In this light the pure limestone contains with respect to dolomitized limestone and dolomite higher Sr, the first mentioned on an average cca. 160 ppm, and the second one below 120 ppm. Pure limestone contains less iron, the limestones on an average cca. 120 ppm Fe, and the dolomites up to three times more, and less manganese (limestones cca. 6 ppm Mn, and dolomites up to 40 ppm Mn). The same is valid also for sodium as a typical »evaporitic element«. Pure limestones contain on an average 35 ppm Na, and early diagenetic dolomites up to 390 ppm Na.

Zahvale

Raziskave so v zaključni fazi potekale v okviru projekta Sedimentologija in mineralne surovine (P1-025/2004-08) pri Javni agenciji za raziskovalno dejavnost R Slovenije (ARRS).

Avtor se zahvaljuje prof. dr. Germanu Müllerju, predstojniku takratnega Inštituta za sedimentologijo Univerze v Heidelbergu, za možnost raziskovalnega dela na inštitutu v letih 1974-78, kjer so bile opravljene rentgenske in del geokemičnih analiz, prav tako prof. dr. Petru Rotheju in prof. dr. Romanu Kochu za koristne diskusije in sugestije pri raziskovalnem delu.

Zahvala velja tudi doc. dr. Andreju Šmucu za kritični pregled članka in recenzijo ter prof. dr. Simonu Pircu za prevod v angleščino. Stanetu Zakrajšku in Bernardi Bole se zahvaljujem za slikovno in računalniško obdelavo gradiva in tehnično pomoč, Andreju Stoparju pa za izdelavo mikroskopskih preparatov.

References

- BADIOZAMANI, K. 1973: The Dorag dolomitization model - application to the Middle Ordovician in Wisconsin. *Jour. Sed. Petrol.*, 43: 965-984, Tulsa.
- BATHURST, R. G. C. 1971: Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, Elsevier Publ. Co. (Amsterdam) 12: 1-620.
- BAUSCH, W. M. 1965, Strontiumgehalte in Süddeutschen Malmkalen. *Geol. Rundschau* (Stuttgart) 55: 86-96.
- BENCINI, A. & TURI, A. 1974: Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. *Jour. Sed. Petrol.* (Tulsa) 44/3: 774-782.
- BILLINGS, G.K. & RAGLAND, P.C. 1968: Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). *Chem. Geology* (Amsterdam) 3: 135-153.
- BUGGISCH, W. 1974: Die Bellerophonschichten der Reppwand (Gartner-Kofel), Oberperm, Karische Alpen. *Carinthia II* (Klagenfurt) J64/84: 17-26.
- BURNS, S.J., BAKER, P.A. & SHOWERS, W.J. 1988: The factors controlling the formation and chemistry of dolomite in organic rich sediments: Miocene Drakes Bay Formation, California. In: SHUKLA V. & BAKER P.A. (eds.) - *Sedimentology and geochemistry of dolostones*. *SEPM Spec. Publ.* (Tulsa) 43: 41-52.
- BUSER, S. 1968: Osnovna geoloska karta SFRJ, list Ribnica 1 : 100.000. *Zvezni geol. zavod Beograd*.
- BUSER, S. 1989: Development of the Dinaric and the Julian carbonate platforms and of the intermediate Slovenian basin (NW Yugoslavia). *Mem. Soc. Geol. Ital.* (Roma) 40 (1987): 313-320.
- BULTER, G. P. 1973: Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulphate minerals. In: PURSER, B. H. (ed.), *The Persian Gulf*. Springer Verlag (Berlin): 423-452.
- CHOQUETTE, P. W. & STEINEN, R. P. 1980: Mississippian non-supratidal dolomite, Ste. Genevieve limestone, Illinois basin: Evidence for mixed water dolomitization. In: ZENGER, D. H., DUNHAM, J. B. & ETHINGTON, R. L. (eds.), *Concepts and models of dolomitization*. *Soc. econ. Paleont. Mineral. Spec. Publ.* (Tulsa) 28: 163-196.
- DAVIES, P. J. 1972: Trace element distribution in reef and subreef rocks of Jurassic age in Britain and Switzerland. *Jour. Sed. Petrol.* (Tulsa) 42: 183-194.
- DOZET, S. 1998: Lower Jurassic dolomite-limestone succession with coal in the Kočevski Rog and correlation with neighbouring areas (southeastern Slovenia). *Geologija* (Ljubljana) 41: 71-101.
- DUNHAM, R. J. 1962: Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W. E. (ed.), *Classification of Carbonate Rocks, a Symposium*. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.* (Tulsa) 1: 108-122.
- FLÜGEL, E. 2004: *Microfacies of Carbonate Rocks - Analysis, Interpretation and Application*. Springer Verl. (Berlin) 1-976.
- FLÜGEL, H. W. & WEDEPOHL, K. H. 1967: Die Verteilung des Strontiums in Oberjurassischen Karbonatgesteinen der nordlichen Kalkalpen.

BADIOZAMANI, K. 1973: The Dorag dolomitization model - application to the Middle Ordovician

- Contr. Mineral. Petrol. (Heidelberg) 14: 229-249.
- FRITZ, P. & KATZ, A. 1972: The sodium distribution of dolomite crystals. *Chem. Geology (Amsterdam)* 10: 237-244.
- FÜCHTBAUER, H. & GOLDSCHMIDT, H. 1965: Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite. *Geol. Rundschau (Stuttgart)* 55: 29-40.
- GOLDSMITH, J. R. & GRAF, D. L. 1958 b: Relation between lattice constants and composition of Ca-Mg carbonates. *Amer. Mineralog. (Washington)* 43: 84-101.
- HANSHAW, B. B., BACK, W. & DEIKE, R. G. 1971: A geochemical hypothesis for dolomitization by ground water. *Econ. Geology* 66: 710-724.
- ILLING, L. V., WELLS, A. J. & TAYLOR, J. C. M. 1965: Penecontemporary dolomite in the Persian Gulf. In: PRAY, L. C. & MURRAY, R. C. (eds.), Dolomitization and limestone diagenesis, a symposium. *Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ. (Tulsa)* 13: 89-111.
- KINSMAN, D. J. J. 1969: Interpretation of Sr²⁺ concentrations in carbonate minerals and rocks. *Jour. Sed. Petrol. (Tulsa)* 39: 486-508.
- KITANO, Y., OKUMURA, M. & IDOGAKI, M. 1975: Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate. *Geochim. Jour.* 9: 75-84.
- KOCH, R. 1977: Mikrofazielle Untersuchungen in der Kreide Sloweniens. *Dissert. Univ. Heidelberg (Heidelberg)*:1-123.
- KRANZ, J. 1973: Die Strontium-Verteilung in den Arlbergschichten (Oberes Ladin) des Klosteraltales (Vorarlberg/Nordliche Kalkalpen). *N. Jb. Geol. Palaont. Mh. (Stuttgart)* 3: 170-187.
- KRANZ, J. 1976: Strontium – ein Fazies-Diagenese-Indikator im Oberen Wettersteinkalk (Mittel Trias) der Ostalpen. *Geol. Rundschau (Stuttgart)* 65/2: 593-615.
- LAND, L. S. & EPSTEIN, S. 1970: Late Pleistocene diagenesis and dolomitization, North Jamaica. *Sedimentology (Oxford)* 14: 187-200.
- LAND, L. S. & HOOPS, G. K. 1973: Sodium in carbonate sediments and rocks: A possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Jour. Sed. Petrol. (Tulsa)* 43/3: 614-617.
- LIPPMANN, F. 1973: Sedimentary carbonate minerals. *Springer Verlag (Berlin)*:1-228.
- MILLIMAN, J. D. 1974: Marine carbonates; recent sedimentary carbonates. *Springer Verlag (Berlin)*:1-375.
- MILER, M. & PAVŠIČ, J. 2008: Triassic and Jurassic beds in Krim Mountain area (Slovenia). *Geologija (Ljubljana)* 51/1: 87-99.
- MOORE, C.H., CHOWDHURY, A. & CHAN, L. 1988: Upper Jurassic Smackover platform dolomitization, Northwestern Gulf of Mexico: A tale of two waters. In: Shukla V. & Baker P.A. (eds.) – Sedimentology and geochemistry of dolostones. *SEPM Spec. Publ. (Tulsa)* 43: 175-189.
- OGORELEC, B. 1988: Mikrofazies, Geochemie und Diagenese des Dachsteinkalkes und Hauptdolomits in Süd-West-Slowenien, Jugoslawien. *Dissertation, Univ. Heidelberg (Heidelberg)*: 1-173.
- OGORELEC, B. & DOZET, S. 2000: Oolitic Limestone and Dolomite in Mesozoic Beds of Slovenia. In: VLAHOVIČ V. & BIONDIČ R. (eds.), *Zbornik radova, 2. Hrvatski geol. Kongres Cavtat-Dubrovnik (Zagreb)*: 509-511.
- OGORELEC, B. & ROTHE, P. 1979: Diagenetische Entwicklung und faziesabhängige Na-Verteilung in Karbonat-Gesteinen Sloweniens. *Geol. Rundschau (Stuttgart)* 68/3: 965-978.
- OGORELEC, B. & ROTHE, P. 1993: Mikrofazies, Diagenese und Geochemie des Dachsteinkalkes und Hauptdolomits in Süd-West-Slowenien. *Geologija (Ljubljana)* 35 (1992): 81-181.
- OREHEK, S. & OGORELEC, B. 1979: Sedimentološke značilnosti jurskih in krednih karbonatnih kamnin na Trnovskem gozdu. *Geol. vjesnik (Zagreb)* 32: 185-192.
- OREHEK, S. & OGORELEC, B. 1981: Korelacija mikrofacialnih in geokemičnih značilnosti jurskih in krednih kamnin južne karbonatne platforme Slovenije. *Za. geol. istraž., Vestnik A (Beograd)* 38/39: 171-185.
- PLACER, L. 2008: Principles of the tectonic subdivision of Slovenia. *Geologija (Ljubljana)* 51/2: 205-218.
- PURSER, B. H. (ed.) 1973: The Persian Gulf – Holocene carbonate sedimentation and diagenesis in a shallow epicontinental sea. *Springer Verlag, (Berlin)*: 1-471.
- SCHNEIDER, J. F. 1975: Recent tidal deposits, Abu Dhabi, UAE, Arabian Gulf. In: GINSBURG, R. N. (ed.), *Tidal Deposits. Springer Verlag, (Berlin)*: 209-214.
- SHINN, E. A., GINSBURG, R. N. & LLOYD, R. M. 1965: Recent supratidal dolomite from Andros Island, Bahamas. In: PRAY, L. C. & MURRAY, R. C. (eds.), Dolomitization and limestone diagenesis, a symposium. *Soc. Econ. Paleont. Min. Spec. Publ. (Tulsa)* 13: 112-123.
- SHUKLA, V. 1988: Sedimentology and geochemistry of a regional dolostone: Correlation of trace elements with dolomite fabrics. In: SHUKLA, V. & BAKER, P. A. (eds.), *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ. (Tulsa)* 43: 145-157.
- STROHMENGER, CH. & DOZET, S. 1990: Stratigraphy and geochemistry of Jurassic carbonate rocks from Suha krajina and Mala gora mountain (Southern Slovenia). *Geologija (Ljubljana)* 33: 315-351.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. 1961: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull. (Tulsa)* 72: 175-191.
- WEDEPOHL, K. H. 1966: Die Geochemie der Gewässer. *Naturwiss. (Berlin)* 53: 352-257.
- WILSON, J.L. 1975: Carbonate facies in geologic history. *Springer Verl., (Berlin)*: 1-471.
- ZENGER, D.H. & DUNHAM, J.B. 1988: Dolomitization of Siluro-Devonian limestones in a deep core (5,350 M), Southeastern New Mexico. In: SHUKLA, V. & BAKER, P. A. (eds.), *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones. Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ. (Tulsa)* 43: 161-173.

Skutele iz miocenskih skladov Slovenije

Scutellids from Miocene beds in Slovenia

Vasja MIKUŽ

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: vasja.mikuz@ntf.uni-lj.si

Prejeto / Received 30. 10. 2009; Sprejeto / Accepted 11. 11. 2009

Ključne besede: morski ježki, skutele, spodnji in srednji miocen, Slovenija
Key words: sea urchins, scutellids, Lower and Middle Miocene, Slovenia

Izvleček

V članku so obravnavani morski ježki iz družine Scutellidae, ki so najdeni na Slovenskem. Ugotovljeni sta dve obliki: vrsta *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829) praviloma iz srednjemiocenskih – badenijskih litotamnjskih apnencev Dolenjske in Štajerske in vrsta *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841) iz spodnjemiocenskih govških klastičnih skladov Štajerske.

Abstract

In the article are considered sea urchins of family Scutellidae found in Slovenia. Two forms were determined: species *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829), occurring as a rule in Middle Miocene – Badenian lithothamnian limestones of Dolenjska and Štajerska, and species *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841), in Lower Miocene Govce clastic beds of Štajerska.

Uvod

V Sloveniji je najdenih vedno več miocenskih morskih ježkov. Večina je shranjenih po zasebnih zbirkah ljubiteljev fosilov in mineralov, ki neumorno pregledujejo ozemlje naše države. Ugotavljamo, da prevladujejo primerki dveh rodov *Clypeaster* in *Spatangus*. Zelo redke pa so najdbe primerkov rodu *Scutella* ali *Parascutella*. Zaradi njihove razmeroma velike vendar tanko ploščaste hišice, so zelo ranljivi že za najmanjše težnostne in tektonske premike znotraj različnih miocenskih kamnin. Zato so skutele bolj ali manj poškodovane, največkrat povsem zdrobljene. V pričujočem prispevku želimo predstaviti skutele, ki smo jih uspeli pridobiti v strokovno obdelavo iz Dolenjske in Štajerske (slika 1).

Raziskave miocenskih skutel v Sloveniji

Pri nas ni še nihče sistematično iskal in raziskoval miocenskih skutel. V starejši in sodobni literaturi je zaznati nekaj podatkov o najdbah skutel. Veliko podatkov o fosilnih ostankih Dolenjske najdemo v delu STACHE-ja (1858). O morskih ježkih poroča STACHE (1857, 384-385) iz okolice Velike Doline in Škocjana, omenja oblike *Eupatagus* sp., *Schizaster canaliferus* Lmk. in *S. eurynotus* Ag.. Do takrat očitno še niso našli nobenih skutel.

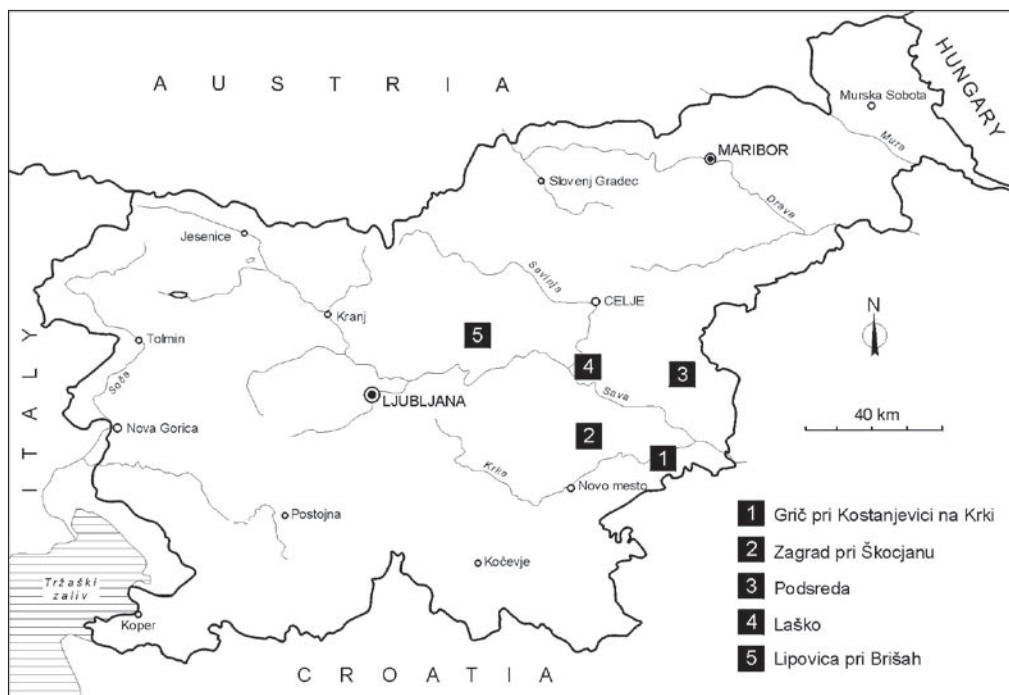
RAKOVEC (1933, 170) poroča, da so pri Veliki Dolini našli morskega ježka vrste *Scutella subrotundata* Lam.. BUSER (1957) je raziskoval geološke razmere v okolici Velike Doline in ne omenja nobenih skutel. Omenja pa kar štiri druge morske ježke: *Clypeaster* cf. *camapnulatus reidii* Wright najden pri Veliki Dolini, *C. pyramidalis* Michelin ob Savi pri Ribnici, *Hypsoclypus plagiosomus* Agassiz pri Gaju in *Spatangus austriacus* Laube, za katerega najdišče ni omenjeno (BUSER 1957, 20-21). RAMOVŠ (1974, 190) piše, da so v srednjemiocenskih lapor- nih plasteh pri Veliki Dolini našli vrsto *Scutella subrotundata*, enako poroča PAVŠIČ (2009, 383). V avgustu 2009 mi je gospod Matej Križnar prinesel ostanke miocenske skutele iz kamnoloma Lipovica, ki najverjetneje pripadajo najbolj razširjeni in pogostni srednjemiocenski vrsti *Parascutella gibbercula*.

Paleontološki del

Sistematika po: SMITH (1984) in KROH (2005)

Ordo Clypeasteroidea A. Agassiz, 1872
Subordo Scutellina Haeckel, 1896
Superfamilia Scutellidea Smith, 1984
Familia Scutellidae Gray, 1825
Genus *Parascutella* Durham, 1953

Parascutella gibbercula (de Serres, 1829)
Tab. 1, 1a-1b; tab. 2, 1a-1b; tab. 3, 1a-1b



Sl. 1. Najdišča miocenskih skutel v Sloveniji

Fig. 1. Localities of the Miocene scutellids in Slovenia

- 1836 *Scutella faujasii*. Var. b Grat. – GRATELOUP, 88, Pl. 1, Fig. 3
- 1871 *Scutella vindobonensis* Laube. – LAUBE, 62, Tab. 17, Fig. 1
- 1887 *Scutella pygmaea*, nov. sp. – KOCH, 136, Taf. 5, Figs. 1a-c
- 1896 *Scutella subrotunda*, Lamarck – LORIOU, 9, Pl. 3, Figs. 2, 2a
- 1906 *Scutella leognanensis* Lambert – LAMBERT, Pl. 1, Figs. 7-8
- 1915 *Scutella leognanensis* Lambert – VADÁSZ, 119-120, Figs. 15, 16
- 1960 *Scutella* aff. *gibbercula* M. de Serres – ROMAN, 89, Pl. 8, Fig. 3
- 1961 *Scutella subrotundata* Lamarck – VEIGA FERREIRA, 547, Est. 17, fig. 75
- 1962 *Scutella styriaca* n. sp. – SCHAFFER, 153-154, Taf. 19, Fig. 1
- 1962 *Scutella multiconcava* n. sp. – SCHAFFER, 154-156, Taf. 17, Figs. 4-5; Taf. 18, Figs. 1-5
- 1962 *Scutella vindobonensis vindobonensis* Lbe. – SCHAFFER, 156-157, Taf. 16, Figs. 1, 6; Taf. 19, Fig. 3
- 1962 *Scutella vindobonensis secunda* n. sp. – SCHAFFER, 157-159, Taf. 19, Fig. 2
- 1966 *Parascutella leognanensis* (Lambert) – DURHAM, U477, Figs. 367, 2a-c
- 1969 *Scutella gibbercula* Serr. – MITROVIĆ-PETROVIĆ, 137, Tab. 27, sl. 1, 1a
- 1969 *Scutella vindobonensis* Lbe. – MITROVIĆ-PETROVIĆ, 138, Tab. 27, sl. 2; Tab. 28, sl. 1, 1a
- 1969 *Scutella multiconcava* Schaf. – MITROVIĆ-PETROVIĆ, 138, Tab. 29, Sl. 1-2
- 1969 *Scutella styriaca* Schaf. – MITROVIĆ-PETROVIĆ, 139, Tab. 29, sl. 2; Tab. 30, sl. 2
- 1998 *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829) – PHILIPPE, 150, Pl. 1, Figs. 7a-7d
- 2003 *Parascutella* cf. *leognanensis* (Lambert) – MIKUŽ, 213, Tab. 17, Sl. 73
- 2005 *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829) – KROH, 85, Pl. 39, Figs. 1a-1b; Pl. 40, Figs. 1-2; Pl. 41, Figs. 1-3; Pl. 42, Figs. 1a-1c

2007 *Parascutella vindobonensis* (Laube) – FÓZY & SZENTE, 310-311, Figs. 3-4

Material, najdišče in opis prvega primerka (tab. 1, 1a-1b): Ostanek skutele je najden v litotamnjskem apnencu med zaselkoma Grič in Orehovec pri Kostanjevici na Krki. Našel ga je geolog Tomaž Verbič v letu 2001. Velikost skutele je 152 x 135 x 22 mm.

Ostanki skutele tvorijo okrogel obris korone, poškodbe so na sprednjem in levem stranskem in zadnjem delu. Celotna aboralna površina korone je preprejena z bolj ali manj istosmernimi razpokami. Štirje petali so ohranjeni v celoti, sprednji neparni je odlomljen, apikalni disk je tudi poškodovan. Struktura petalov je tipično skutelidna, izbočenost osrednjega dela korone je zmerna, vendar od vseh slovenskih primerkov največja.

Material, najdišče in opis drugega primerka (tab. 2, 1a-1b): Primerek je najden v laporastem badenijskem apnencu, polnem kamenih jeder školjk in polžev blizu Zagrada. Našel ga je kamnosek Franc Kocjan iz Zagrada v letu 2005. Aboralni del je bil skoraj v celoti prekrit s kamnino. Po daljši preparaciji, ki jo je opravil avtor prispevka, se je prikazala njena prava podoba. Velikost skutele 158 x 148 x 18 mm.

Največja naša skutela je precej poškodovana. Manjka ji desni stranski rob korone in velik del zadnjega roba. Oblika korone je značilno polkrožna z izbočenim osrednjim apikalnim delom. Petali so ohranjeni v celoti, nekateri so še vedno prekriti s tanko karbonatno prevleko. Sprednji petal je najkrajši, zadnja parna sta najdaljša. Na vsaki strani ambulakra potekata vzdolžno dva niza majhnih por, prečno pa široki in številni peresasto razporejeni nizi še drobnejših notranjih por. Na

interambulakralnih površinah se vidi velikost in oblikovanost posameznih sestavnih ploščic oziroma struktura korone. Celotna aboralna površina je prekrita s številnimi zelo drobnimi, okroglimi nastavki za bodice.

Material, najdišče in opis tretjega primerka (tab. 3, 1a-1b): Primerek je najden v litotamniskem apnencu blizu Podsrede. Našel ga je Vasja Mikuž, avtor prispevka o skutelah. Velikost ohranjenih delov je 98 x 102 x 19 mm.

Korona je poškodovana in z oralnim delom v kamnini. Ohranjen je osrednji del korone, sprednji polkrožen rob v celoti, ostali robovi manjkajo. Apikalni disk je poškodovan, vsi petali so malce okrnjeni, še najbolj petal (I). Ambulakri so nekoliko ožji kot pri večjih dveh primerkih iste vrste. Največja izbočenost korone je pomaknjena k zadnjemu robu 5. interambulakra.

Stratigrafska in geografska razširjenost: LAUBE (1870, 314) in (1871, 62) omenja skutele iz litotamniskih apnencev takratne avstroogrške. LORIOL (1896, 50) opisuje skutele iz spodnjega in srednjega miocena Portugalske. SCHAFFER (1962, 167) vse oblike skutel, ki so navedene v naši sinonimiki omenja iz badenijskih (nekdanjih tortonskih) skladov Avstrije. ROMAN (1960, 89-90) jo omenja iz miocenskih (takratnih helvetskih) plasti najdišča Karaman v Turčiji. MITROVIĆ-PETROVIĆ (1969, 137-139) piše, da so vse skutele najdene v srednjemiocenskih litotamniskih apnencih blizu Dervente in Ugljevika v Bosni. MITROVIĆ-PETROVIĆ (1970) v tabeli navaja kar devet različnih skutel iz srednjemiocenskih skladov bivše Jugoslavije, ki so bile najdene v Srbiji in Bosni. KROH (2005, 92) vrsto *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829) omenja iz badenijskih plasti Avstrije (Dunajske kotline, kotline Eisenstadt-Sopron in Štajerske kotline). Zunaj Avstrije jo omenja iz enako starih skladov Madžarske, Ukrajine, Romunije ter Bosne in Hercegovine. Najdena je tudi na območju Mediterana v nekoliko mlajših serravallijsko-tortonjskih plasteh v Franciji in Turčiji. FŐZY & SZENTE (2007, 310) poročata o najdbah teh skutel v srednjemiocenskih-badenijskih plasteh Madžarske.

Parascutella paulensis (Agassiz, 1841)
Tab. 4, 1a-1c

- 1913 *Scutella paulensis* Agassiz. – COTTREAU, Pl. 3, Figs. 5-6; Pl. 4, Fig. 5
1972 *Scutella* cfr. *sardica* Lambert – COMASCHI CARIA, 42, Tav. 44, Figs. 1-2
1992 *Parascutella* cf. *paulensis* (Agassiz) – BLONDEL & PHILIPPE, 438, Pl. 2, Figs. 1a-1b
1998 *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841) – PHILIPPE, 129, Pl. 13, Figs. 9-10, 11a-11b; Pl. 14, Figs. 2a-2b, 3a-3b
2005 *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841) – KROH, 92, Pl. 43, Figs. 1a-1c, 2a-2c; Pl. 44, Figs. 1a-1d

Material, najdišče in opis primerka (tab. 4, 1a-1c): Skutela je iz paleontološke zbirke Oddel-

ka za geologijo z inv. št. 2654, sicer pa jo je pred mnogimi leti takratni katedri za geologijo prodal Korešec Ivan, jamomerec iz Laškega. Skutela je najdena v spodnjemiocenskih govških peščenjakih in konglomeratih na severnem pobočju grebena Kobiljek pri Laškem. Velikost primerka je 98 x 102 x 13 mm.

Skutela je srednje velika, večinoma polkrožne oblike, zadnji rob korone je deloma izravnani. Hišica je zelo ploščata, osrednji del rahlo izbočen. Apikalni disk je poškodovan, peristom in periprokt sta prekrita oziroma zapolnjena s kamnino. Aboralna površina korone je bila dalj časa izpostavljena naravnim procesom preperevanja, zato so tudi značilno skutelidni petali močno razjedeni.

Stratigrafska in geografska razširjenost: KROH (2005, 94) poroča, da so vrsto *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841) našli v Avstriji v zgornjeeggenburgijskih in karpatijskih skladih. Na prostoru Mediterana so jo ugotovili v akvitanijskih in burdigalijskih skladih Francije.

Zaključki

Pri pregledu miocenskih morskih ježkov Slovenije ugotavljamo, da je najdenih zelo malo skutel. Ena skutela (tab. 1, 1a-1b) je najdena v badenijskem litotamniskem apnencu blizu Kostanjevice na Krki na Dolenjskem, druga (tab. 2, 1a-1b) v laporastem apnencu blizu Zagrada na Dolenjskem in tretja (tab. 3, 1a-1b) v litotamniskem apnencu pri Podsredi na Štajerskem. Vse pripadajo vrsti *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829). Četrta skutela (tab. 4, 1a-1c) je iz spodnjemiocenskih govških peščenjakov in konglomeratov iz okolice Laškega na Štajerskem, ki najverjetneje pripada vrsti *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841). Manjši obrobni deli skuteline korone so najdeni tudi v badenijskih skladih v kamnolomu Lipovica nad Brišami.

Scutellids from Miocene beds in Slovenia

Conclusions

Inspection of sea urchins found in Slovenia reveals very few finds of scutellids. A scutella (pl. 1, 1a-1b) was found in the Badenian lithothamnian limestone near Kostanjevica on Krka river in Dolenjska region, a second one (pl. 2, 1a-1b) in marly limestone near Zagrad in Dolenjska, and a third one (pl. 3, 1a-1b) in lithothamnian limestone at Podsreda in Štajerska. All belong to species *Parascutella gibbercula* (de Serres, 1829). A fourth scutella (pl. 4, 1a-1c) comes from the Lower Miocene Govec sandstones and conglomerates of vicinity of Laško in Štajerska; it most probably belongs to species *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841). Smaller peripheral parts of the scutellid corona were found in Badenian beds as well in the Lipovica quarry above Briše.

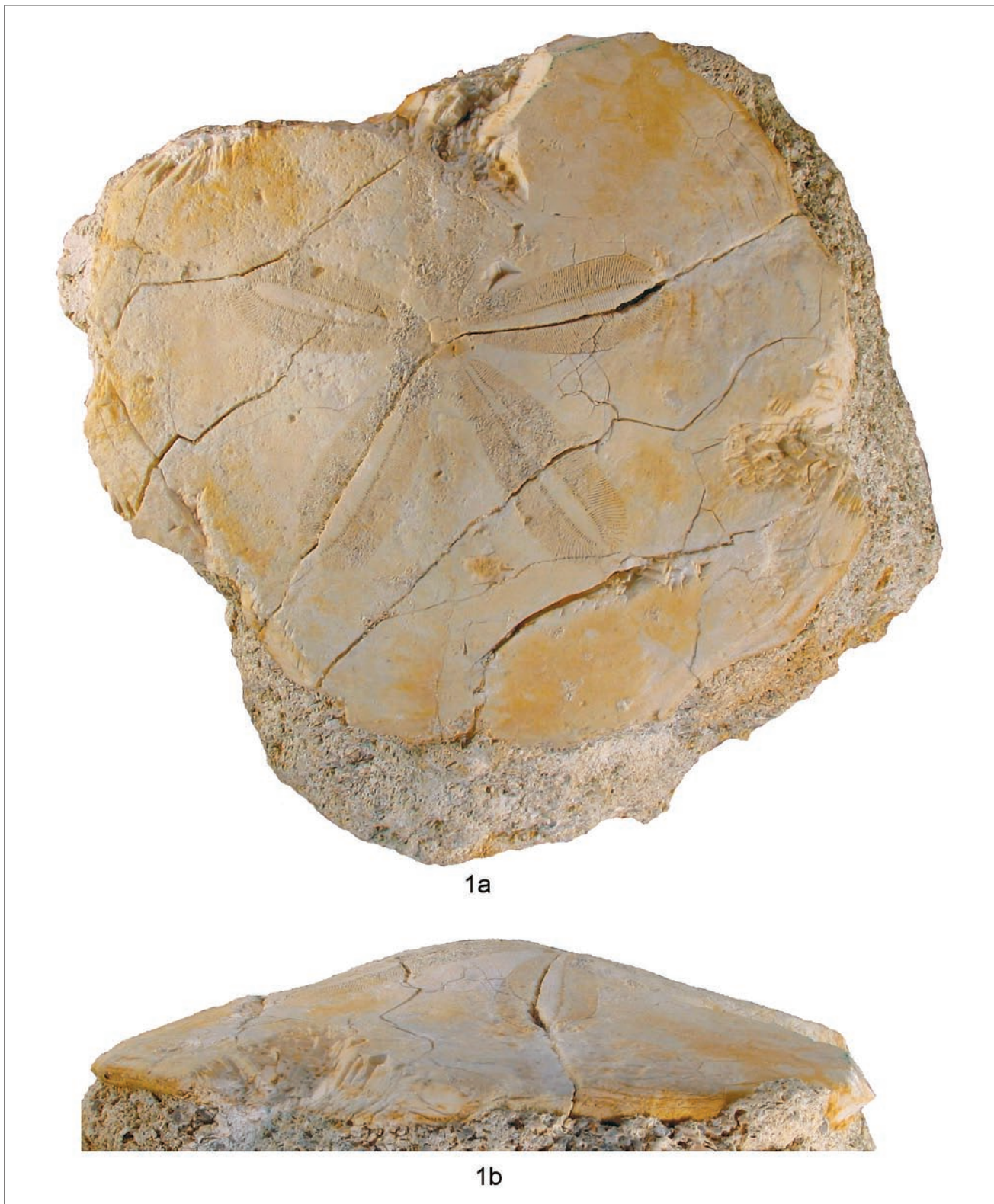


Tabla 1 – Plate 1

1a Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) v badenijskem litotamnijskem apnencu najdišča med zaselkoma Grič in Orehovec blizu Kostanjeviškega gradu, zgornja ali aboralna stran korone, velikost 152 x 135 x 22 mm, x 0,9

Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) in Badenian lithothamnian limestone from finding place between Grič and Orehovec near Kostanjevica Castle, aboral view, size 152 x 135 x 22 mm, x 0,9

1b Isti primerek s strani, x 0,9

The same specimen, right lateral view, x 0,9

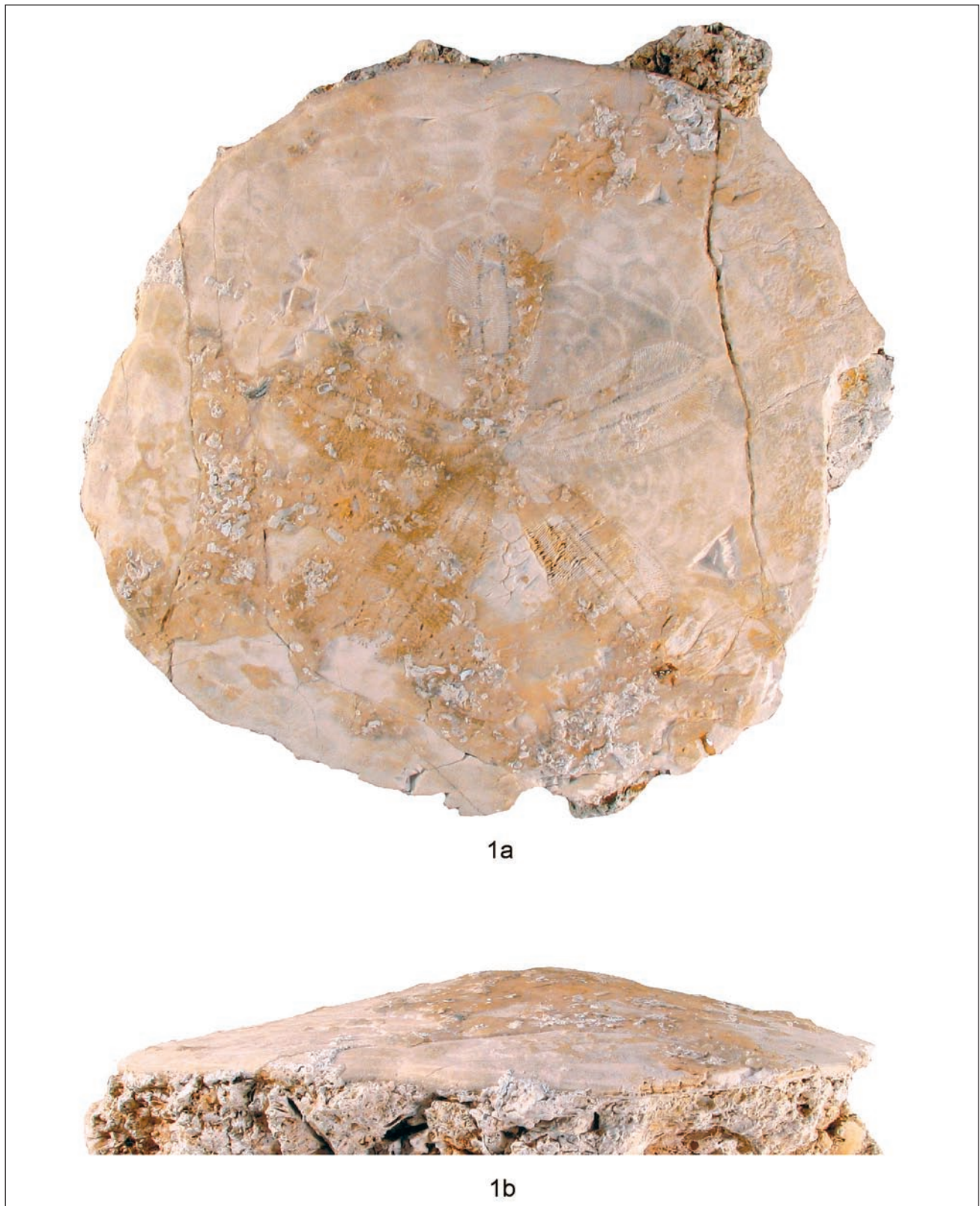


Tabla 2 – Plate 2

1a Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) v badenijskem laporastem apnencu najdišča Zagrad blizu Škocjana na Dolenjskem, zgornja ali aboralna stran korone, velikost 158 x 148 x 18 mm, x 0,9

Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) in Badenian marl limestone from Zagrad near Škocjan on Dolenjsko, aboral view, size 158 x 148 x 18 mm, x 0,9

1b Isti primerek s strani, x 0,9

The same specimen, left lateral view, x 0,9

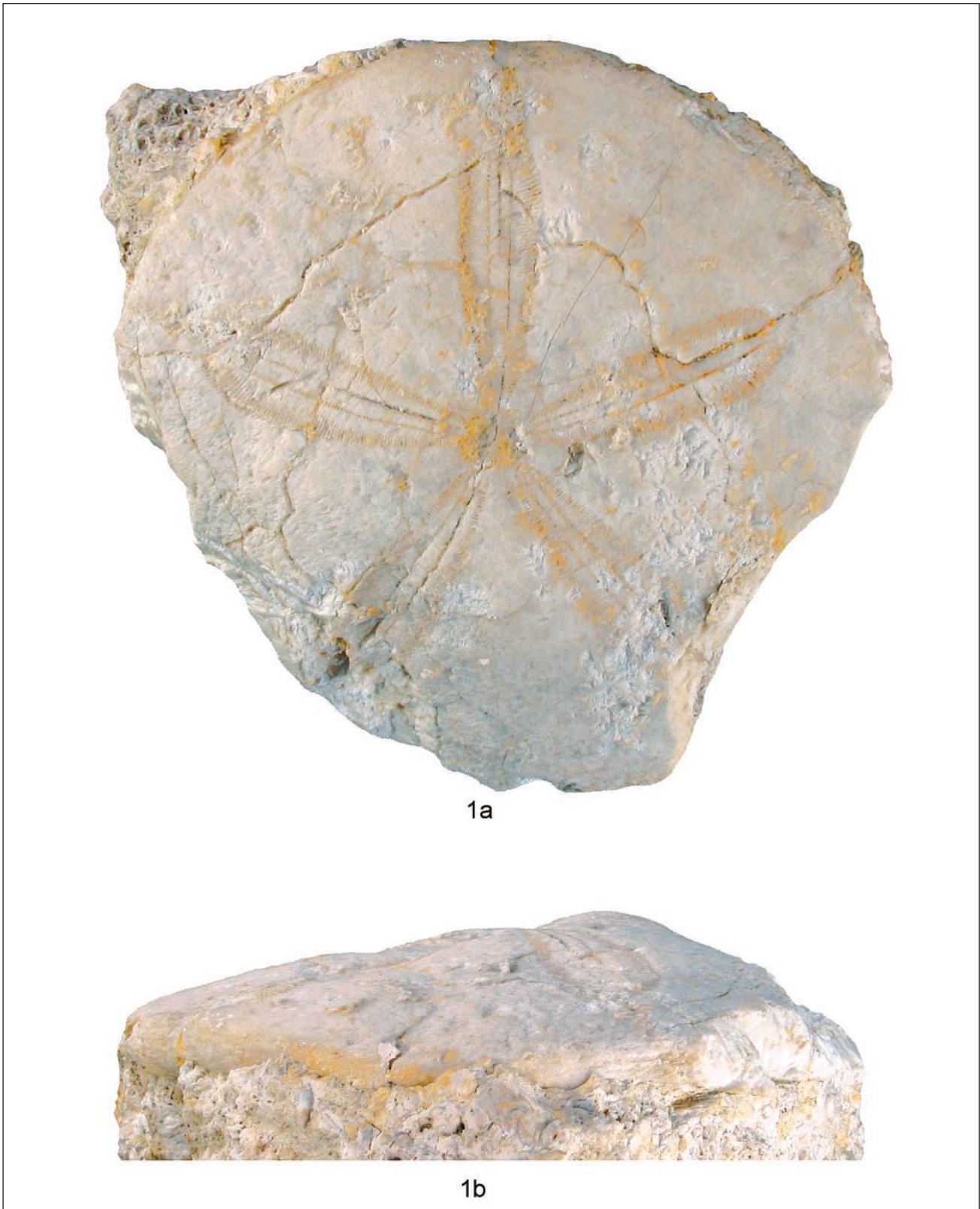


Tabla 3 – Plate 3

1a Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) v litotamnijskem apnencu iz okolice Podsrede, zgornja ali aboralna stran korone, velikost 98 x 102 x 19 mm, x 1,35

Parascutella gibbercula (de Serres, 1829) in lithothamnian limestone from neighbourhood Podsreda, aboral view, size 98 x 102 x 19 mm, x 1,35

1b Isti primerek s strani, x 1,3

The same specimen, left lateral view, x 1,3



Tabla 4 – Plate 4

- 1a* *Parascutella paulensis* (Agassiz, 1841) iz spodnjemiocenskega govškega debeložrnatega peščenjaka in konglomerata v okolici Laškega, zgornja ali aboralna stran korone, velikost 98 x 102 x 13 mm, x 1
Parascutella paulensis (Agassiz, 1841) from Lower Miocene sandstone and conglomerate-(Govce Beds) near Laško, aboral view, size 98 x 102 x 13 mm, x 1
- 1b* Spodnja ali oralna stran istega primerka, x 1
 The same specimen, oral view, x 1
- 1c* Isti primerek s strani, x 1
 The same specimen, left lateral view, x 1

Zahvale

Za posredovano skutelo iz okolice Zagrada, se najlepše zahvaljujemo kamnoseku in najditelju skutele gospodu Francu Kocjanu iz Zagrada 3. Iskrena hvala tudi Mateju Križnarju za podatke o najdbi skutele iz kamnoloma Lipovica. Zahvaljujemo se tudi za prevode v angleščino, ki jih je naredil zaslužni profesor dr. Simon Pirc in za fotografsko in tehniško podporo sodelavcu Marijanu Grmu.

References

- BLONDEL, T. & M. PHILIPPE 1992: Les échinides du Burdigalien terminal-Langhien de Tunisie. *Revue Paléontologie (Geneve)* 11 (2): 433-446, (Pl. 1-2).
- BUSER, S. 1957: Geološke razmere v okolici Velike Doline na Dolenjskem. Diplomsko delo (Ljubljana): 1-67.
- COMASCHI CARIA, I. 1972: Gli Echinidi del Miocene della Sardegna. *Stabilimento Tipografico Editoriale Fossataro (Cagliari)*: 1-95, Tav. 1-50.
- COTTREAU, J. 1913: Les Échinides néogènes du Bassin Méditerranéen. *Annales Inst. Océanogr. Monaco (Monaco)* 6 (3): Pl. 1-15.
- DURHAM, J. W. 1966: Clypeasteroids. – In: R. C. Moore, *Treatise on Invertebrate Paleontology, Part U, Echinodermata 3/2*. The Geological Society of America and The University of Kansas Press (Lawrence): U450-U491.
- FELL, B. H. & PAWSON, D. L. 1966: Echinacea. In: R. C. Moore, *Treatise on Invertebrate Paleontology, Part U, Echinodermata 3 (2)*. The Geological Society of America and The University of Kansas Press (Lawrence): U367-U440.
- FÓZY, I. & SZENTE, I. 2007: A Kárpát – medence ősmaradványai. *Gondolat Kiadó (Budapest)*: 1-456.
- GRATELOUP, J. P. S. 1836: Mémoire de géo-zoologie sur les oursins fossiles (Échinides), qui se rencontrent dans les terrains calcaires des environs de Dax, (département des Landes). *Actes Soc. Linnéen. Bordeaux (Bordeaux)* 8 (3): 1-89, Pl. 1-2.
- KOCH, A. 1887: Die Echiniden der obertertiären Ablagerungen Siebenbürgens. *Orvos-Természettudományi Értesítő, (Medic. Naturwiss. Mittheilungen) (Kolozsivárt)* 12 (2): 129-146, Taf. 5.
- KROH, A. 2005: Echinoidea neogenica. Bd. 2. In: W. E. Piller (Editor), *Catalogus Fossilium Austriae*. Ein systematisches Verzeichnis aller auf österreichischem Gebiet festgestellten Fossilien. Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (Wien): LVI + 1-210, Pl. 1-82.
- LAMBERT, J. 1906: Étude sur les Échinides de la Molasse de Vence. *Ann. Soc. Lettres, Sci. Arts Alpes-Maritimes (Nice)* 20: 1-64, Pl. 1-10.
- LAUBE, G. C. 1870: Die Echinoiden der österreichisch-ungarischen oberen Tertiärablagerungen. *Verh. Geol. R. A. (Wien)* 16: 313-314.
- LAUBE, G. C. 1871: Die Echinoiden der oesterreichisch-ungarischen oberen Tertiärablagerungen. *Abh. Geol. R. A. (Wien)* 5 (3): 55-74, Tab. 16-19.
- LORIOU, DE P. 1896: Description des Échinodermes tertiaires du Portugal. *Direction des travaux géologiques du Portugal. Académie royale des sciences (Lisbonne)*: 1-51, Pl. 1-13.
- MIKUŽ, V. 2003: Fosilna dediščina Dolenjske v sliki in besedi. (Das Fossilienerbe von Dolenjsko in Bild und Wort). V: A. Smrekar (glavni urednik), *Vekov tek, Kostanjevica na Krki 1252-2002*, Zbornik ob 750. obletnici prve listinske omembe mesta. *Krajevna skupnost Kostanjevica na Krki (Kostanjevica na Krki)*: 302-315.
- MITROVIĆ-PETROVIĆ, J. 1969: Srednjemiocenski ehinidi severne Bosne (Bosanska Posavina). *Prirod. istraživanja, 36, Acta Geologica (Zagreb)* 6: 113-146, Tab. 1-30.
- MITROVIĆ-PETROVIĆ, J. 1970: Les caractéristiques biostratigraphiques et paléocéologiques des Échinides du Miocene moyen en Yougoslavie. *Giornale Geologia (2) (Bologna)* 35 (1): 335-346.
- PAVŠIČ, J. 2009: Paleontologija. Paleobotanika in nevretenčarji. II. dopolnjena in popravljena izdaja. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo (Ljubljana): 1-460, Tab. A-K.
- PHILIPPE, M. 1998: Les Échinides miocenes du Bassin du Rhône: révision systématique. *Prem et deux. part. Nouv. Arch. Mus. Hist. nat. Lyon (Lyon) fasc. 36*: 1-441, (Pl. 1-26).
- RAKOVEC, I. 1933: Geološko-paleontološki oddelek. V: *Vodnik po zbirkah Narodnega muzeja v Ljubljani*. *Prirodopisni del. Narodni muzej v Ljubljani (Ljubljana)*: 119-185.
- RAMOVŠ, A. 1974: Paleontologija. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo (Ljubljana): XIII + 1-304, ilustr. 1-155.
- ROMAN, J. 1960: Echinides (Clypeaster, Scutella, Schizaster) de l'Helvétien du bassin de Karman (Turquie). *Bull. Min. Res. Expl. Inst. Turkey (Ankara)* 55: 64-96, Pl. 1-8.
- SCHAFFER, H. 1962: Die Scutelliden des Miozäns von Österreich und Ungarn. *Paläont. Zeitschrift (Stuttgart)* 36 (3-4): 135-170, Taf. 15-19.
- SMITH, A. 1984: *Echinoid Palaeobiology*. George Allen & Unwin (London): X + 1-190.
- STACHE, G. 1858: Die neogenen Tertiärbildungen in Unter-Krain. *Jb. Geol. R. A. (Wien)* 9: 366-398.
- VADÁSZ, M. E. 1915: Die mediterranen Echinodermen Ungarns. *Geologica Hungarica (Budapest)* 1-2: 79-254, Tab. 7-12.
- VEIGA FERREIRA, O. 1961: Equinideos do Miocénico de Portugal Continental e Ilhas Adjacentes. *Com. Serv. Geol. Portugal (Lisboa)* 45: 529-564, Est. 1-17.

Mineralogical and geochemical characteristics of uranium-rich fluorite in El-Missikat mineralized granite, Central Eastern Desert, Egypt

Mohamed Fahmy RASLAN

Nuclear Materials Authority, P.O.Box, 530, EL Maadi, Cairo, Egypt, e-mail: raslangaines@hotmail.com

Prejeto / Received 1. 7. 2009; Sprejeto / Accepted 7. 10. 2009

Key words: radioactive fluorite, uranium, sheared granite, Egypt

Abstract

A unique, highly radioactive variety of fluorite mineral has been recorded in the uranium occurrence of El-Missikat sheared granite pluton. In this occurrence, the uranium assumes different forms, including its presence as discrete, visible, secondary minerals, rare uraninite and its association with the jasperoid and silica veinlets. However, in some other parts of the sheared zone, the uranium was found to be solely incorporated with fluorite crystals, filling veinlets and fractures without any other manifestation. This paper focuses on the relevant mineralogical and geochemical characteristics of this unique fluorite variety. In addition to an investigation with binocular and polarizing microscopes, the separated fluorite grains were analyzed using an environmental scanning electron microscope (ESEM) and a field-emission scanning electron microscope. In addition to this, some fluorite crystals were subjected to electron microprobe analyses. While the fluorite accounted for as much as 20 % of the sheared granite samples studied, it was found to range from 82 to 96 % in the different size fractions of the separated heavy mineral content. In some parts of the separated fluorite crystals, uranium in quantities of up to 2200 ppm was found to be heterogeneously distributed in the fluorite lattice, regardless of its coloration.

Introduction

Several uranium occurrences have been discovered within or near the peripheries of some younger granitic plutons in the Eastern Desert of Egypt (Fig. 1). In almost all of these occurrences, the uranium mineralization is structurally controlled and represented by visible secondary uranium minerals that are yellow in color. Among these occurrences, the El-Missikat, El-Erediya and Gattar plutons are actually related to the uranium vein-type deposits. The El-Missikat granite pluton is located in the central part of the Eastern Desert, midway between Safaga on the Red Sea coast and Qena in the Nile Valley, at about 85 km from each (Fig. 2). The uranium mineralization (mainly uranophane) in the El-Missikat occurrence is associated with jasperoid veins found along the faults and fractures that are mainly filled with silica in typical shear zones (BAKHIT, 1978; ABU DIEF, 1985; HUSSEIN et al., 1986; ABU DIEF et al., 1997 & RASLAN, 2004). In addition, uraninite was identified by MOHAMED (1995) in some of the silica veins of the El-Missikat occurrence.

The intimate association of blue-to-violet fluorite with the secondary uranium mineralization is clearly evidenced in all the U-bearing granites in Egypt. According to SARCIA (1958), the presence of fluorite suggests the epigenetic hydrothermal origin of the uranium mineralizations. In his study

of the highly sheared granites of Wadi Belih in the Gattar pluton, RASLAN (1996) ascertained that the granites rich in secondary uranium minerals are usually rich in fluorite with a deep-blue to violet colour (RASLAN, 1996). On the other hand, most of the previous studies on the El-Missikat uranium occurrence have attributed the radioactivity to the visible secondary uranium minerals associated with the siliceous veins. However, apart from these mineralized siliceous veins, visible deep-blue to violet fluorite crystals were recorded in other parts of El-Missikat, highly sheared mineralized granite that are very strongly radioactive, but without any visible uranium mineralization (Fig. 3A). In such parts, it was actually revealed that the fluorite crystals are responsible for the high levels of recorded radioactivity. These fluorite crystals do indeed occur as disseminations, veinlets, fractures and cavity filling in the sheared granite (Fig. 3B). This mode of uranium occurrence was recorded for the first time and must be considered during any prospecting for uranium in the granitic rocks of Egypt. At the same time, this behaviour should be taken into consideration for any elucidation of the uranium genesis in the granitic and related rocks. On the other hand, the presence of radioactive fluorite in the granitic and associated feldspar rocks that could be used in the ceramics industry in Egypt might have an environmental impact. Physical upgrading of the

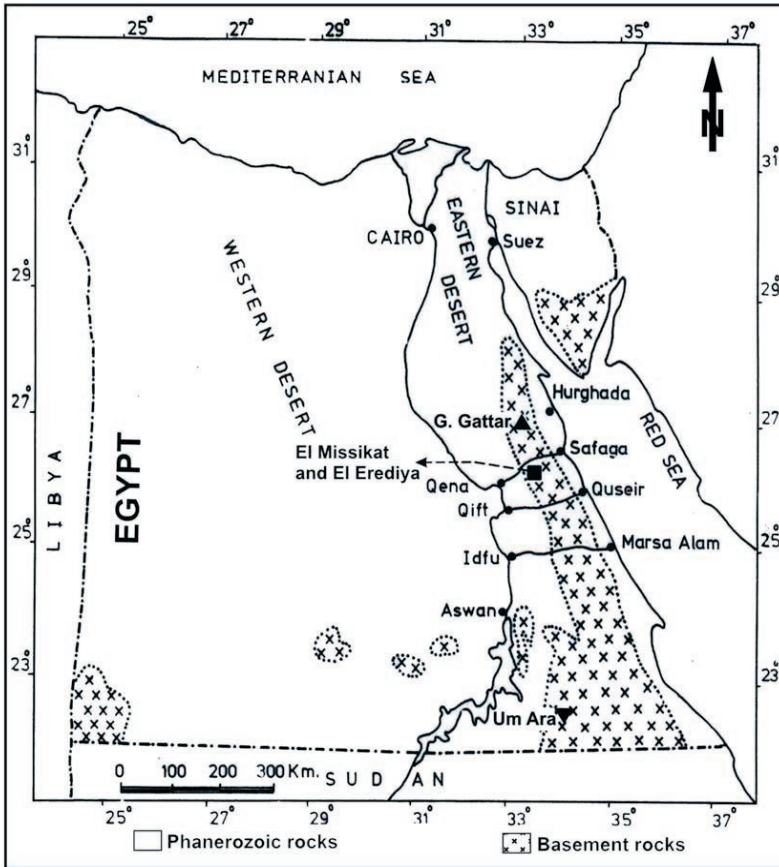


Fig. 1. Location map of the uranium occurrences in younger granites.

studied radioactive fluorite was carried out using gravitative and magnetic separation techniques (RASLAN, 2008).

A systematic study was thus undertaken to define the mineralogical and geochemical characteristics of the El-Missikat's highly radioactive,

fluorite-rich granite. For this purpose, field, petrographical and mineralogical as well as geochemical studies have been performed for the representative bulk rock samples as well as for the separated accessory heavy minerals.

Sampling and techniques

Four grab samples representing the highest values of anomalous field radioactivity and visible deep-blue to violet fluorite were collected from the jasperoid shear zone of the El-Missikat granite pluton. The equivalent uranium and thorium contents of the collected samples (Table 1) were measured using a Gamma-ray spectrometric technique. The application of the alpha-tracks technique (autoradiography) was based on using α -particle-sensitive films. The separation of the heavy accessory minerals from the radioactive fluorite-rich granite was carried out by bromoform (sp. gr. 2.85 gm/cm³) after proper crushing, desliming and sizing to estimate the distribution and abundance of the heavy minerals among the various grain size fractions. On the other hand, for the petrographic study, six

thin-polished sections were prepared (three for the rock and three for the separated heavy accessory minerals). The latter was achieved using a Nikon (Optiphot-Pol) polarizing microscope equipped with an automatic photo-micrographic attachment (Microflex AFX-II). The distribution of the

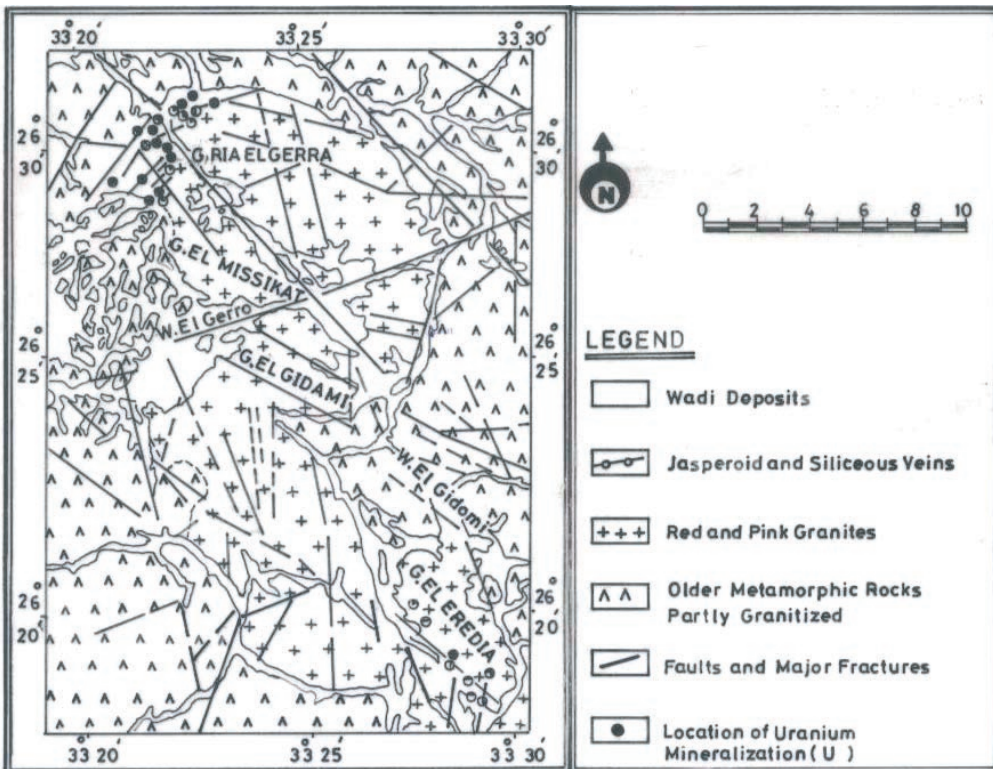


Fig. 2. The main granitic masses of El-Missikat–El Erediya area showing the radioactive veins and the major structural lines, after BAKHIT and EL KASSAS (1989)

Table 1. Equivalent uranium and thorium contents of El-Missikat fluorite bearing-granite

Sample No.	eU (ppm)	eTh (ppm)	eTh/eU	Description
1	1975	239	0.12	Highly radioactive channel grab samples collected from highly sheared granite with visible blue-violet fluorite crystals and without visible secondary uranium minerals.
2	1831	320	0.17	
3	1524	53	0.03	
4	925	80	0.09	

heavy accessory minerals among the various size fractions was determined using a counting technique under a binocular stereomicroscope.

The studied samples were then analyzed using a field-emission scanning electron microscope (JEOL 6335F). The JEOL 6335F can be described as a cold field-emission scanning electron microscope. Such cold field-emission microscopes have the advantage of a high level of brightness (large current density) and a small beam diameter (high resolution) at low accelerating voltages to allow the imaging of soft polymeric materials without causing any damage to the sample. The resolution of the instrument is around 15 Angstroms, depending on the particular sample. This instrument has an Oxford Instruments energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) for the elemental analysis of the micro-areas, a backscattered-electron detector that allows compositional analysis, and a cathode luminescence detector that can image complex, characteristic, visible spectra for detailed molecular structure information. The analytical conditions were a 0.5–30 accelerating voltage, 1.5 nm (at 15 kV) / 5.0 nm (at 1.0 kV). The magnification was 10X to 500,000X with a digital image up to 2048 x 2048 pixels, and 1280 x 1024 pixels for the display image. The imaging modes were secondary-electron imaging (SEI) and backscattered-electron imaging (BSI). The studied samples were also previously analyzed using an environmental scanning electron microscope (ESEM) in a laboratory of the Nuclear Materials Authority, Egypt. The latter is a Philips Model XL 30 that is supported by an energy-dispersive X-ray (EDAX) Unit.

Finally, the prepared thin-polished sections were analyzed using a JEOL SUPERPROBE 733 with an accelerating voltage of 15 kV and a beam size of approximately 1 micron. The crystals used for the elemental analyses were TAP (Thallium acid phthalate), PET (Pentaerythritol) and LIF (Lithium Fluoride). The standards were monazite (Th-Ce-La), uranium metal (U), fluorite (Ca-F), cubic zirconia (Zr), europium fluoride (Eu), gadolinium (Gd), ytterbium (Yb) and lutetium fluoride (Lu).

Petrography

In thin sections of the studied sheared granite, fluorite crystals were found in an abundant amount, distributed all over the sections and more so side by side with increasing shearing of the granites. They are characterized by high relief, cracking and isotropism. These crystals are distinguished by their deep-blue to violet color and are present in various grain sizes, ranging from fine to

coarse grains. Besides occurring as interstitial grains between the perthite, quartz and opaques, the fluorite crystals are mainly recorded as filling microfractures and cavities in the highly sheared granite, which reflects their late origin as a result of the hydrothermal alteration of the granites (Figs. 3C, D and E). The deep-violet fluorite crystals are closely associated with iron oxides (Fig. 3F) and show more intensive α -tracks (Fig. 3G).

Mineralogical investigation

A representative bulk sample was subjected to crushing, desliming, sizing and heavy liquid separation using bromoform to investigate the contents and the distribution of the heavy accessory minerals within the various size fractions. A microscopic examination was then carried out for the various size fractions.

A mineralogical investigation of the obtained accessory heavy minerals revealed that the radioactive fluorite represents about 20 %, by weight, of the original rock sample. The contents of heavy and accessory minerals were determined using the counting technique. The obtained results are presented in table (2), where the fluorite was found to range from 88.40 to 96.40 % in the different sizes of the obtained heavy fractions, with the rest represented by minor amounts of magnetite, hematite and mica.

The fluorite occurs as colored transparent crystals, and represents the main constituent of the bulk heavy minerals. They are present as cubes and are characterized by a vitreous luster. The majority of the fluorite crystals occur as multicolored or as blue to violet, to relatively black; however, some crystals are colorless and were noticed to have internal colored zones. On the other hand, some of the blue-violet to deep-blue-violet fluorite crystals were found to contain black inclusions (Fig. 3H). The presence of uranium in the investigated fluorite is clear from the intensive α -tracks developed on the cellulose covers of the thin sections of that granite.

Table 2. Heavy mineral contents of the various size fractions of the highly sheared granite of El-Missikat

Mineral % Size (mm)	Fluorite	Hematite	Magnetite	Mica
- 0.800 + 0.600	88.40	4.20	3.75	3.65
- 0.600 + 0.400	90.20	3.10	3.90	2.80
- 0.400 + 0.200	94.00	2.20	2.00	1.80
- 0.200 + 0.045	96.40	1.00	1.30	1.30

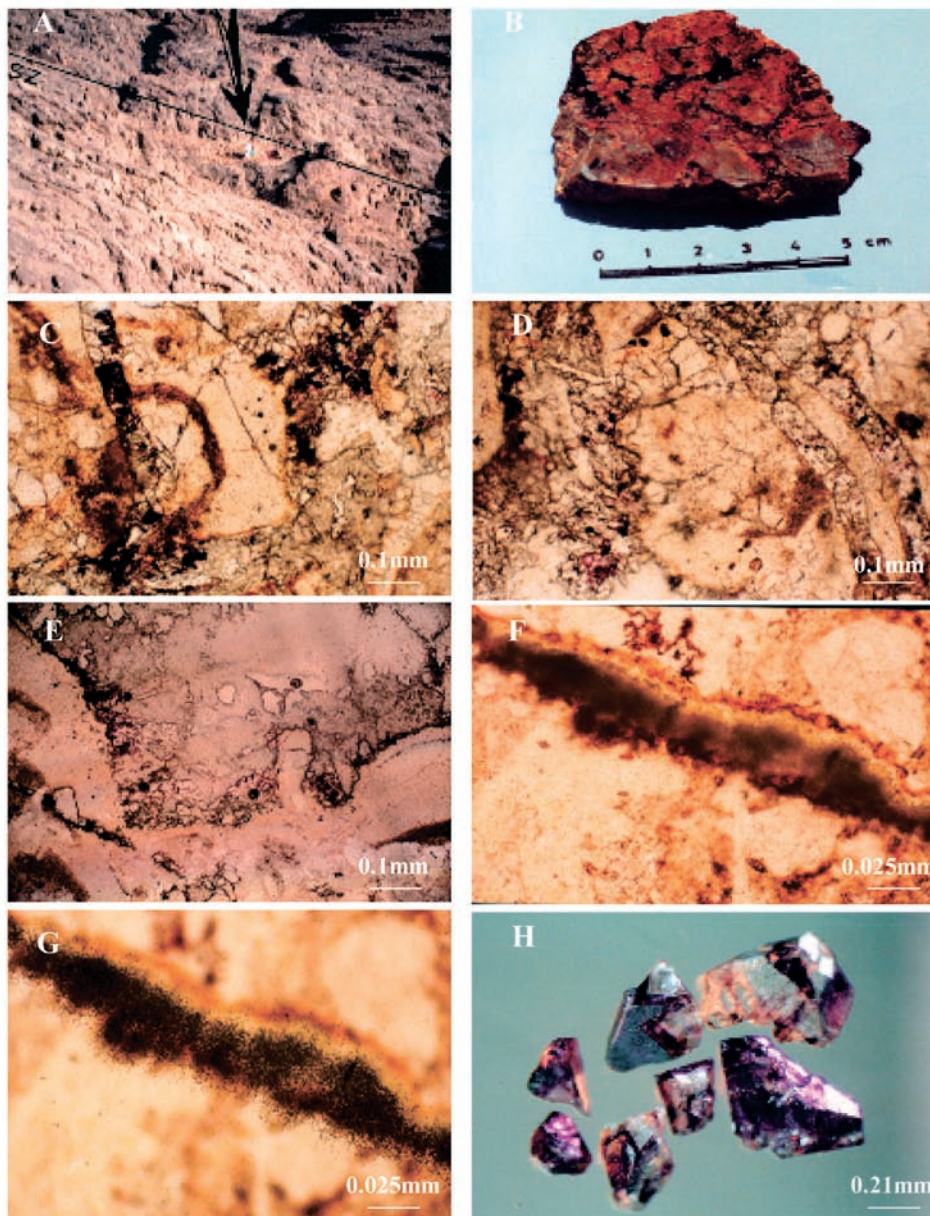


Fig. 3.

A - Trench dug along the shear zone in Gabal El-Missikat. N.B: The Arrow is pointing to the trench.

B - Close-up photograph showing El-Missikat radioactive granite with visible veinlets of blue fluorite crystals.

C, D & E - Deep-blue to violet fluorite occurs as a cavity and fracture filling, Polarized Light (P.L.), El-Missikat highly sheared radioactive granites.

F & G - Fracture filled with blue fluorite crystals, Polarized Light P.L., and its corresponding alpha tracks.

H - Blue-violet fluorite crystals with different gradation, and some with internal radioactive black inclusions. Binocular microscope.

Environmental Scanning Electron Microscope

Semi-quantitative analyses using the ESEM technique were carried out for both fluorite veinlets and the separated fluorite crystals containing black inclusions. The purpose was to determine the chemical composition of these inclusions as well as that of the fluorite in various color zones within the same crystal.

Radioactive fluorite disseminations and veinlets

The disseminated and veinlets of the deep-blue to violet fluorite in the studied rock samples (Figs. 4 A, B) were analyzed using ESEM. The obtained data (Fig. 4C) for these veinlets reflected the chemical composition of the fluorite together with the uranium, ranging from 3.11 to 4.99 wt. %. These results proved that fluorite is the main source of radioactivity in the studied rock and in agreement

with the intensive alpha-tracks that were microscopically found on the cellulose covers of thin sections of that granite.

Radioactive colored-fluorite crystals

Several radioactive colored-fluorite crystals containing black inclusions together with color bands (Figs. 4D, E) were subjected to ESEM microanalyses. An ESEM image (Fig. 4F) and two EDAX spectra for the black inclusion and in the deep-blue to violet zones within the same fluorite crystal are presented in (Figs. 4G, H) respectively. The analyses of the inclusions in the fluorite show the presence of a strong peak of iron (5.68, 44.82 and 7.94 wt.%) together with the elemental composition of the fluorite. The analyses of the colored and colorless zones in the fluorite show that it basically consists of Ca and F, with appreciable amounts of uranium (2.66, 3.13 and 3.31%).

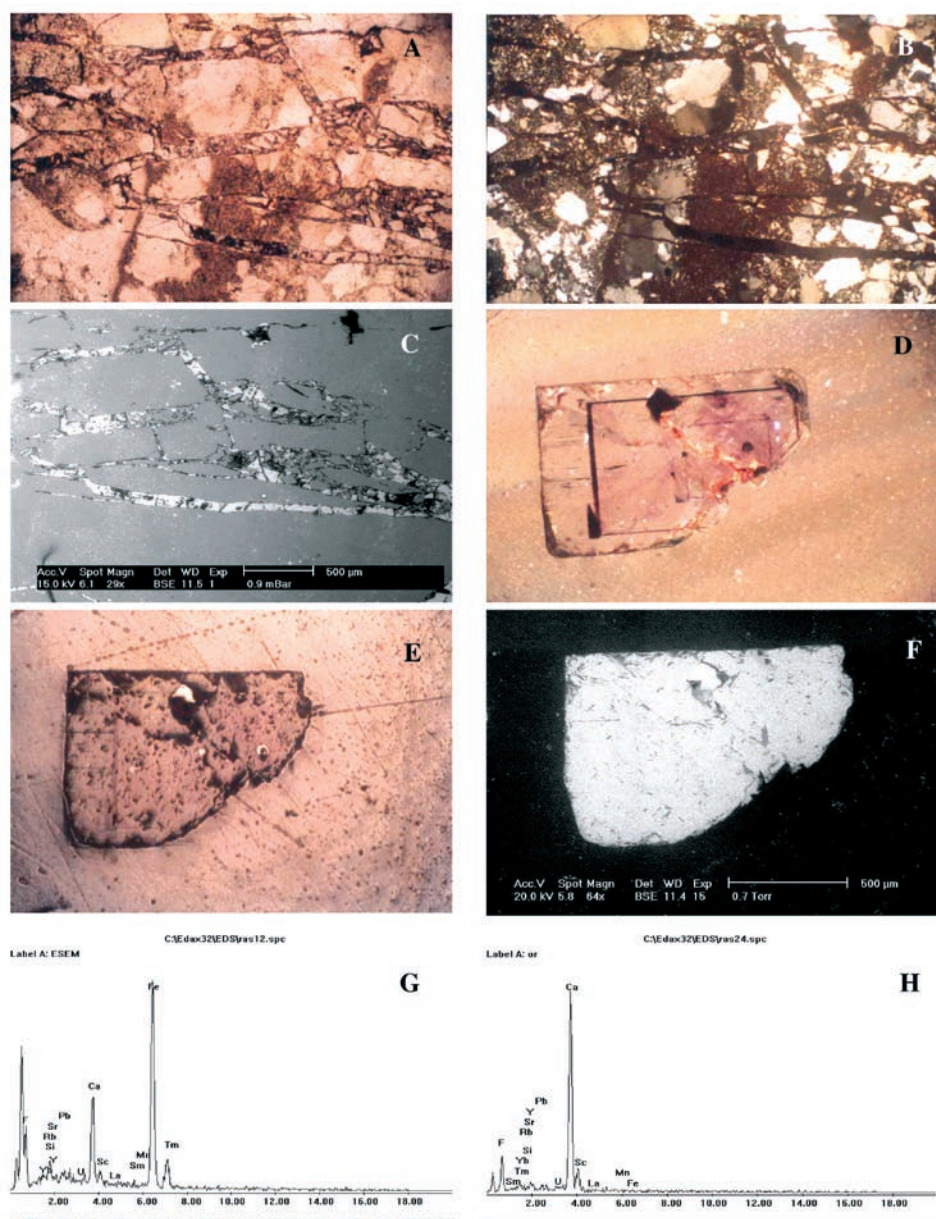


Fig. 4.

A - Deep-blue-violet fluorite found in the form of fissures and fracture fillings, Polarized Light PL.

B - The same as previous photograph but between the crossed nicols.

C - Back-scattered SEM image for the previous photograph.

D, E & F - Photomicrographs showing separated blue-violet fluorite crystal with different gradation, internal color zones and black inclusions in polarizing and reflected light respectively.

G & H - EDX spectra for inclusion and fluorite crystal.

Field-Emission Scanning Electron Microscope

SEM analyses using the field-emission scanning electron microscope (JEOL 6335F) were carried out for the pale violet zones in the fluorite crystals and their inclusions (Figs. 5A-B). In addition, a scan map was obtained for the same crystals. These results confirm the chemical composition of the fluorite and reflect the nature of the inclusions inside the fluorite. It was found that the inclusion is basically composed of silicate, as indicated from the scan map and the EDX analyses (Figs. 5C, D, E and F). Accordingly, it is clear that the inclusions inside the fluorite are mainly free from uranium and composed mainly of Si or Fe.

Electron Microprobe Analyses

The studied fluorite crystals were analyzed using a JEOL SUPERPROBE 733. The obtained

results (Figs. 5G&H) and Table (3) reflect the presence of uranium in the fluorite. The uranium content ranged from 0.10 to 0.22 wt.%, with an average of 0.06 %, and the thorium ranges from 0.25 to 0.75 wt.%, with an average of 0.25 %. These results indicate that the radioactivity in the fluorite results from the uranium and thorium atoms, and that the studied crystals are enriched with Th rather than U. The distribution of U and Th atoms is heterogeneous in the crystal lattice of the studied fluorite, regardless of the coloration. The average contents of rare-earth elements in the investigated fluorite were as follows: Y, (0.34 wt.%), La, (0.038 wt.%), Ce, (0.10 wt.%), Eu (0.15 wt.%), Gd (0.18 wt.%), Yb, (0.21 wt.%) and Lu (0.20 wt.%). The obtained EMPA data cannot support any direct relation between the rare-earth element contents and the origin of the coloration of the fluorite.

Concerning the origin of the blue-violet color in the fluorite, RASLAN (1996) revealed that the XRD data of the colorless, blue-violet and deep-blue-

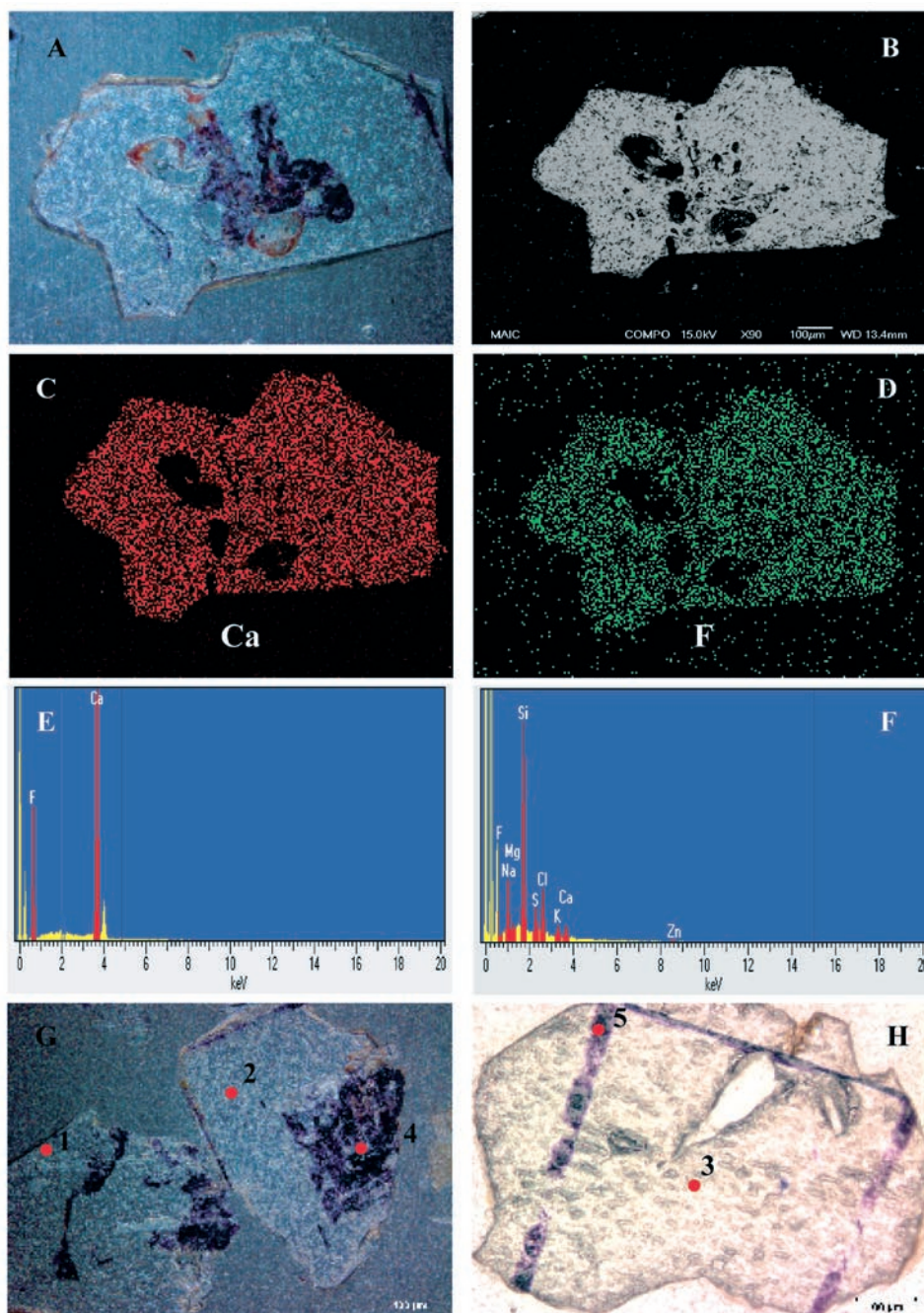


Fig. 5.

A - Blue to violet fluorite crystal with silicate inclusions, Polarized Light (PL).

B - SEM backscattered image for the same crystal.

C & D - Scan map for Ca and F respectively.

E & F - EDX spectra for fluorite and its inclusion.

G & H - Fluorite crystals with internal color bands and location of EMPA analyses within the crystals, Polarized Light (PL).

violet fluorite are usually very similar, indicating that the color is not affected by any organic or inorganic impurities, but mostly connected with the irradiation of the associated uranium minerals. Moreover, RASLAN (2000) indicated that a remarkable bleaching was noticed after annealing at 300 °C for 8 hours. Also, the XRD analyses for the blue-violet and deeply colored fluorite varieties after annealing confirmed a remarkable variation in some x-ray reflections, represented by an increase in the x-ray line intensity and the appearance of the doubling of some reflections (Fig. 6). This variation indicates an ordering of the crystal lattice (BERMAN, 1957). However, EL-KAMMAR et al. (1997) remarked that the change in the color in the fluorite is controlled by the Y content, in particular, and the Y group, in general.

Several workers attributed the color of the fluorite to the effect of radioactivity (DEER et al.,

1962; MACKENZI & GREEN, 1971; NASSAU & PRESCOTT, 1977; RASLAN, 2000 & EL-MANSI, 2000). The obtained EMPA analyses for the different shades of fluorite clearly indicate that the colors of the fluorite are mostly due to a disturbance in its crystal lattice, due to the radiogenic effect of the associated secondary uranium minerals present in the El-Missikat uranium occurrence, rather than as a result of any variations in their chemical composition.

Origin of radioactive fluorite

Field, petrographic and mineralogical investigations as well as SEM and EMPA analyses for the fluorite in both the studied radioactive granite and the separated colored fluorite crystals resulted in the following points:

Analyses No.	Colorless 1	Colorless 2	Colorless 3	blue-violet 4	blue-violet 5
U	0.10	0.10	0.00	0.00	0.22
Th	0.00	0.25	0.75	0.00	0.00
Y	0.00	0.22	0.00	0.00	0.89
Ca	55.95	52.38	51.65	54.41	51.67
F	43.08	44.28	45.67	43.62	46.73
La	0.01	0.06	0.03	0.08	0.00
Ce	0.24	0.00	0.18	0.17	0.00
Eu	0.16	0.22	0.08	0.15	0.13
Gd	0.19	0.00	0.36	0.33	0.00
Yb	0.25	0.12	0.29	0.59	0.11
Lu	0.00	0.57	0.01	0.00	0.42
Total	99.98	98.20	99.02	99.35	100.17

Table 3.
Selected EMPA
analyses of
El-Missikat
radioactive
fluorite

- 1 – It is quite clear that the studied fluorite crystals are strongly radioactive due to the presence of uranium and thorium in the crystal lattice of the fluorite.
- 2 – The lack of both secondary uranium minerals and uranium-bearing accessory minerals, such as zircon and monazite, in the studied radioactive granite as indicated from field observations and mineralogical examinations, proved that fluorite is the main radioactive mineral responsible for the strong radioactivity in the studied granite.

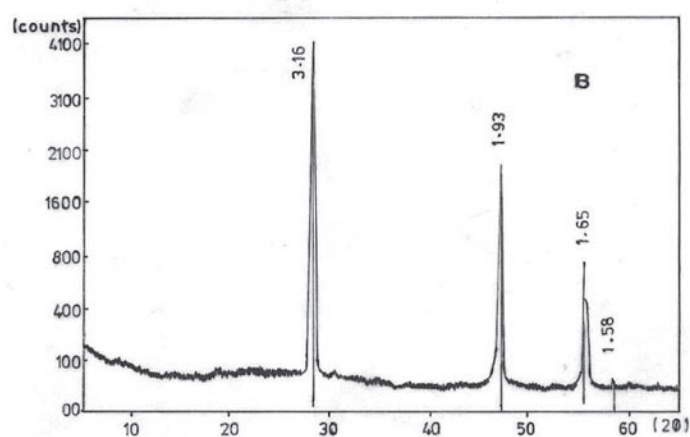
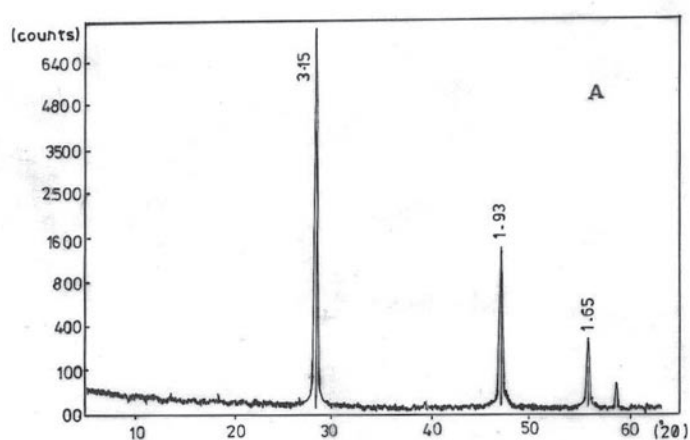


Fig. 6. XRD charts for separated blue-violet fluorite. (After RASLAN, 2000).

A - Before annealing,
B - After annealing.

- 3 – It was found that iron is the main constituent in the chemical composition of the black inclusions in the fluorite together with the high uranium content and the normal elemental composition of the fluorite.
- 4 – The radioactivity in the fluorite is due to the presence of uranium and thorium elements in the crystal lattice of the fluorite and not due to the presence of primary radioactive mineral in the core of the fluorite.
- 5 – The presence of uranium in the fluorite is most probably the result of the ability of the fluorine ion to form an ionic complex with uranium as uranyl fluoride, which is important in the transport of uranium in acidic fluids. The presence of any available Ca^{+2} leads to the formation of fluorite; a matter which prevents uranium migration, as cited by LANGMUIR (1978).
- 6 – Also, uranium may substitute for calcium in the fluorite mineral structure due to the similarity of their ionic radii ($\text{Ca} = 1.06\text{\AA}$, $\text{U} = 1.05\text{\AA}$).
- 7 – The origin of the radioactive anomalies associated with fluorite-bearing granites in jasperoid veins can be interpreted in the scope of the hydrothermal origin, as indicated by: a) the presence of fluorite mineralization with jasperoid veins, which are mainly of hydrothermal origin; b) the presence of fluorite, which suggests the epigenetic hydrothermal origin of the mineralization (SARCIA, 1958).
- 8 – The absence of both uranium-bearing accessory minerals and secondary uranium minerals can be attributed to the lack of leached uranium in the circulating solutions and also to the absence of uranium leaching from the fluorite crystals.

Conclusions

Highly radioactive fluorite-bearing granite was recorded in the jasperoid veins of the highly sheared granite of the El-Missikat pluton, but without any visible secondary uranium minerals. The studied fluorite occurs as blue-to-violet crys-

tals disseminated in the granite as well as in the form of veinlets, fractures and cavity fillings. Petrographic and mineralogical investigations revealed that the fluorite represents the main constituent of the total accessory heavy minerals in the studied radioactive samples. The presence of uranium and thorium in the crystal lattice of the fluorite is clear from the SEM and EMPA analyses. This mode of uranium occurrence must be considered during uranium prospecting in the granitic rocks of Egypt.

Acknowledgements

The analyses using the JEOL SUPERPROBE 733 and field-emission scanning electron microscope (JEOL 6335F) were made in the Material Science and Engineering Research Center, Major Analytical Instrumentation Center (MAIC) and Particle Engineering Research Center (PERC) respectively, University of Florida, USA. The author sincerely thanks Prof. Dr. Hassan El-Shall Professor of Material Science and Engineering, University of Florida, for his interest as well as for providing the EMPA analyses.

References

- ABU DEIF, A. 1985: Geology of uranium mineralization in EL Missikat area, Qena-Safaga road, Eastern Desert, Egypt. M.Sc. Thesis, Al Azhar University: 1-109.
- ABU DEIF, A., AMMAR, S. E. & MOHAMED, N. A. 1997: Geological and geochemical studies of black silica at El-Missikat pluton, Central Eastern Desert, Egypt. *Proc. Egypt. Acad. Sci.* 47: 335-346.
- BAKHIT, F. S. 1978: Geology and radioactive mineralization of Gabal EL-Missikat area, Eastern Desert, Egypt. Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Ain Shams Univ., Cairo: 1-289.
- BAKHIT, F. S. & EL KASSAS, I. A. 1989: Distribution and orientation of radioactive veins in the El Erediya-El Missikat area, Central Eastern Desert, Egypt, *International Journal of Remote Sensing*, 10/3: 565-581.
- BERMAN, R. 1957: Some physical properties of naturally irradiated fluorite. *American Mineralogist*, 42/3-4: 191.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. 1962: Rock forming minerals, Non silicates, John Wiley and Sons, (New York) 5: 1-371.
- EL-KAMMAR, A. M, EL-HAZIK, N. T. MAHDI, M. & ALI, N. 1997: Geochemistry of accessory minerals associated with radioactive mineralization in the Central Eastern Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 25/2: 237-252.
- EL-MANSI, M. M. 2000: Colouration of fluorite and its relation to radioactivity. *Journal of Mineralogical Society of Egypt*, 12.
- HUSSEIN., H. A., HASSAN, M. A, EL-TAHIR, M. A. & ABU DEIF, A. 1986: Uranium bearing siliceous veins in younger granites, Eastern Desert, Egypt. *International Atomic Energy Agency (IAEA), TECDOC 361: 143-157.*
- LANGMUIR, D. 1978: Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 42: 1-547.
- Mackenzie, K. J. D. & Green, J. M. 1971: The cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites, *Mineralogical Magazine*, 1. 38/296: 459-470.
- MOHAMED, N. A. 1995: Distribution and extraction of uranium and some trace elements from the mineralized zones of EL-Missikat – EL-Erediya area, Eastern Desert, Egypt. Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Cairo Univ., 1-185.
- NASSAU, K. & PRESCOTT, B. E. 1977: Smoky, greenish yellow and other irradiation - related color in quartz. *Mineralogical Magazine*, 41/319: 301-312.
- RASLAN, M. F. 1996: Mineralogical and beneficiation studies for some radioactive granites along Wadi Balih, North Eastern Desert, Egypt M. Sc. Thesis, Faculty of Science, Cairo University: 1-183.
- RASLAN, M. F. 2000: Mineralogical and physical separation studies on some radioactive granites from the Eastern Desert, Egypt. Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Cairo University: 1-204.
- RASLAN, M. F. 2004: On the distinction between uranophane and beta-uranophane from some uraniferous granitoids in the Eastern Desert of Egypt. *Seventh International Conference on the Geology of the Arab World*, Cairo university, Feb., 2004: 45-52.
- RASLAN, M. F. 2008: Beneficiation of uranium-rich fluorite from El-Missikat mineralized granite, Central Eastern Desert, Egypt, *Physicochemical Problems of Mineral Processing Journal*, 42: 185-194.
- SARCIA, J. A. 1958: The uraniferous province of northern Limousin and its three principal deposits. *Peaceful uses of atomic energy, International Atomic Energy Agency (IAEA) Conf.*, 2.

Erozija tal v slovenski Istri

Soil erosion in Slovene Istria

Matija ZORN¹ & Matjaž MIKOŠ²

¹Znanstvenoraziskovalni center Slovenske akademije znanosti in umetnosti, Novi trg 2, SI-1000 Ljubljana;
e-mail: matija.zorn@zrc-sazu.si

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Jamova cesta 2, SI-1000 Ljubljana;
e-mail: matjaz.mikos@fgg.uni-lj.si

Prejeto / Received 28. 8. 2009; Sprejeto / Accepted 9. 9. 2009

Ključne besede: erozijski procesi, erozija tal, površinsko spiranje, medžlebična erozija, žlebična erozija, vetrna erozija, fliš, rendzina, rigolana tla, slovenska Istra

Key words: erosion processes, soil erosion, surface erosion, interrill erosion, rill erosion, wind erosion, flysch, rendzina, anthropogenic soil, Slovene Istria

Izvleček

V slovenski Istri od konca devetdesetih let 20. stoletja potekajo intenzivne hidrološke in geomorfološke raziskave. Mednje je sodilo tudi preučevanje erozije tal, ki je potekalo med letoma 2005 in 2008. Terenske meritve so potekale na 1 m² velikih zaprtih erozijskih poljih na treh različnih rabah tal južno od vasi Marezige v porečju Rokave: na golih tleh v oljčniku, na travniku v zaraščanju in v gozdu.

Predstavljene so tedenske meritve površinskega spiranja (medžlebične erozije tal) za obdobje 13 mesecev (konec marca 2005–konec aprila 2006), kot tudi mesečna povprečja in povprečja po letnih časih, poleg tega pa še izbrane linearne statistične povezave med površinskim spiranjem in vremenom.

Med majem 2005 in aprilom 2006 je površinsko spiranje na golih tleh v oljčniku z naklonom 5,5° znašalo 9013 g/m² (90 t/ha), kar ustreza zniževanju površja 8,5 mm/leto; na travniku v zaraščanju z naklonom 9,4° 168 g/m² (1,68 t/ha), kar ustreza zniževanju površja 0,16 mm/leto; v gozdu z naklonom 7,8° 391 g/m² (3,91 t/ha) in v gozdu z naklonom 21,4° 415 g/m² (4,15 t/ha), kar ustreza zniževanju površja okrog 0,4 mm/leto.

Abstract

From the end of nineties of the 20th century, intense hydrologic and geomorphologic research is taking place in the Slovene Istria. As a part of this research also studies on soil erosion were undertaken in the period from 2005 to 2008. The field measurements were undertaken on closed 1 m² large erosion plots under three different land uses (on bare soils in an olive grove, on an overgrown meadow, in a forest), placed south of the Marezige village in the Rokava River basin.

We show weekly measurements of surface erosion (interrill erosion) for the period of 13 months (the end of March 2005 – the end of April 2006), as well as monthly and seasonal averages together with selected linear statistical correlations between soil erosion and weather parameters.

From May 2005 to April 2006 the interrill erosion on bare soils in an olive grove with an inclination of 5.5° amounted to 9013 g/m² (90 t/ha) that corresponds to surface lowering rate of 8.5 mm/yr; on an overgrown meadow with an inclination of 9.4° it amounted to 168 g/m² (1,68 t/ha) that corresponds to surface lowering rate of 0.16 mm/yr; and in a forest with an inclination of 7.8° it amounted to 391 g/m² (3,91 t/ha) and in a forest with an inclination of 21.4° it amounted to 415 g/m² (4,15 t/ha), respectively, that corresponds to surface lowering rate of 0.4 mm/yr.

Uvod

Leta 2008 smo v tej reviji (letnik 51/1) predstavili umikanje skalnih pobočij na erozijskih žariščih v slovenski Istri (ZORN & MIKOŠ, 2008). Med drugim smo v članku zapisali, da so bile meritve umikanja pobočij del obsežnejših meritev erozijsko-denudacijskih procesov v porečju Dragonje, v okviru katerih smo merili tudi erozijo tal (erozijo prsti) na različnih rabah tal.

Erozijo tal v članku razumemo kot »... vsako odstranjevanje delcev prsti in preperine z naravnimi

agensi, marsikje pospešeno zaradi delovanja človeka (goloseki, čezmerna paša, nadelava, gradnja poti) in živali, ki je intenzivnejše od nastajanja prsti ...« (KOMAC & ZORN, 2005; ZORN, 2008).

Stanje na področju raziskav erozije tal v Sloveniji najbolj ponazori trditev zapisana pri oceni izvajanja Konvencije Združenih narodov o degradaciji tal v Sloveniji (OCENA, ... 2005): »... *Erozija tal je v Sloveniji relativno malo raziskana ...*«. Podobno trditev najdemo tudi pri ČARMANOVI, MIKOŠU in PINTARJEVI (2007). Podatke o dosedanjih raziskavah so zbrali KOMAC in ZORN (2005, 2007),

ZORN in KOMAC (2005), HRVATIN in sodelavci (2006) ter ZORN (2008).

Pregled člankov v reviji Geologija kaže na zapostavljenost tega področja tudi v slovenski geologiji, čeprav so tla v zadnjem desetletju postala predmet intenzivnih geoloških, predvsem geoemičnih raziskav (npr. ŠAJN et al., 2000; ŠAJN, 2001; ŠAJN & GOSAR, 2007).

Slovenska Istra oziroma podrobneje porečje Dragonje je bila za območje meritev izbrana, ker so tu od konca 20. stoletja potekale intenzivnejše raziskave nekaterih hidroloških in geomorfni procesov (npr. GLOBEVNIK, 2001; PETKOVŠEK, 2002; BIZJAK, 2003; ŠRAJ, 2003; STAUT, 2004; KEESSTRA, 2006; MIKO, 2006; TOL, 2006). Poleg teh smo se lahko navezali tudi na nekatere morfogenetske študije (npr. KOKOLE, 1956; MELIK, 1960; ŠIFRER, 1965; 1997; PLACER, 2005a; 2005b) in starejša dela o erozijskih procesih (npr. JEŽ, 1956/57; PAULIČ, 1971; WRABER, 1971; NATEK, 1990). Skupna značilnost omenjenih del je, da so bile meritve erozijskih procesov redke (npr. PETKOVŠEK, 2002; KEESSTRA, 2006). Pogostejša je bila uporaba različnih erozijskih modelov (npr. PETKOVŠEK, 2000), še posebej za ugotavljanje erozije tal (npr. GLOBEVNIK, 2001; PETKOVŠEK, 2002; STAUT, 2004; KEESSTRA, 2006; MIKO, 2006; STAUT & MIKOŠ, 2008). Da bi naredili korak naprej od modeliranja erozije tal, smo marca 2005 začeli z njenimi meritvami. Meritve so potekale do

vključno avgusta 2008 (ZORN, 2007a; 2007b; 2008; ZORN & PETAN, 2007, 2008). V članku predstavljamo meritve prvih 13 mesecev raziskovalnega obdobja (konec marca 2005 – konec aprila 2006).

Metode in meritve

Meritve so bile predvsem usmerjene v ugotavljanje površinskega spiranja. Površinsko spiranje oz. medžlebična erozija (ang. *interrill erosion*) je posledica dežne erozije (erozije dežnih kapljic) in ploskovne erozije površinskega vodnega toka (MIKOŠ & ZUPANC, 2000), preden se voda združi v curke in začne delovati globinsko, kar s koncentriranjem vodnih tokov privede do jarkovne erozije (ang. *gully erosion*). Značilnost površinskega spiranja je, da ga brez stalnega merjenja težko opazimo in kvantificiramo, zato njegove učinke pogosto podcenjujemo. Lažje opazimo učinke žlebične erozije (ang. *rill erosion*), zaradi katere na zemljiščih nastajajo erozijski žlebiči, to so največ do 30 cm globoke in široke ter več metrov dolge vdolbine v pobočju (ZORN, 2008). Površinsko spiranje in žlebična erozija tvorita skupaj 'celotno vodno erozijo tal', ki se ji lahko pridružio še druge oblike erozije, npr. vetrna erozija. Medtem, ko so meritve površinskega spiranja potekale sistematično, smo žlebično erozijo merili občasno, meritve vetrne erozije pa je nastala po naključju.

Preglednica 1. Temeljni podatki o erozijskih poljih

Table 1. Basic data on erosion plots

raba tal	erozijsko polje	obdobje meritev	naklon		Gauss-Krügerjeve koordinate polja	nadmorska višina m	ekspozicija azimut (°)
			(°)	povprečje (°)			
gola tla v oljčniku	1	24. 3. 2005–26. 4. 2006	6,45	5,53	X 5406103 Y 5040005	175	185
	2	24. 3. 2005–26. 4. 2006	4,60		X 5406108 Y 5040005	175	182
travnik v zaraščanju	3	7. 4. 2005–26. 4. 2006	9,25	9,35	X 5406103 Y 5040001	174	185
	4	7. 4. 2005–26. 4. 2006	9,45		X 5406104 Y 5039998	174	196
gozd	5	31. 3. 2005–26. 4. 2006	8,88	7,76	X 5406043 Y 5040019	175	230
	6	28. 4. 2005–26. 4. 2006	6,65		X 5406050 Y 5040010	175	200
	7	31. 3. 2005–26. 4. 2006	22,20	21,40	X 5406034 Y 5040023	173	270
	8	28. 4. 2005–26. 4. 2006	20,60		X 5406034 Y 5040020	173	285

Preglednica 2. Tekstura zgornjih 10 cm tal na erozijskih poljih. Specifična masa tal je 1,056 g/cm³

Table 2. Soil texture of the upper 10 cm of soil. Bulk density of soil is 1.056 g/cm³

erozijsko polje	tekstura (mednarodna klasifikacija)				teksturni razred tal	vsebnost organskega ogljika (%)
	debelozrnat pesek (%)	droben pesek (%)	melj (%)	glina (%)		
1 in 2 (gola tla v oljčniku)	2,37	33,03	34,30	30,30	IG (ilovnata glina)	6,33
3 in 4 (travnik v zaraščanju)	2,77	40,33	30,30	26,60	IG (ilovnata glina)	7,67
5 in 6 (gozd – manjši naklon)	3,39	37,61	28,10	30,90	IG (ilovnata glina)	8,31
7 in 8 (gozd – večji naklon)	12,32	35,58	22,40	29,70		12,51

Površinsko spiranje smo merili z rednimi tedenskimi meritvami na zaprtih erozijskih poljih (ang. *closed/bounded erosion plots*) (ZORN, 2007a, 2008). Južno od vasi Marezige v porečju Rokave smo postavili osem erozijskih polj na tri različne rabe tal: na gola tla v mladem oljčniku (2), na travnik v zaraščanju (2) in v gozd (4) (preglednici 1 in 2).

Matična kamnina na območju meritev je eocenski fliš, tla pa po PEDOLOŠKI karti Slovenije (2005) spadajo med rigolana tla na flišu (horizonti: P–C). Preden je človek s kmetijstvom pomešal horizonte tal (STRITAR, 1990), je bila to karbonatna rendzina na flišu (horizonti: A_n–AC–C), ki v porečju Dragonje še vedno prevladuje (STEPANČIČ et al., 1984; PEDOLOŠKA ..., 2005). Debelina tal ni bila določena, razen ob vgradnji erozijskega polja v gozdu z večjim naklonom (erozijski polji 7 in 8), kjer je bila izmerjena globina tal okoli 0,5 m. Debelina tal v mladem oljčniku je zaradi manjšega naklona in človekovega poseganja precej večja, ocenjujemo jo na približno 2 m.

Erozijska polja so bila velika 1 m², kar jih po velikostni delitvi erozijskih polj po POESNU, TORRIJU in BUNTEJU (1994) uvršča med mikro- (ang. *mikroplot*; 'majhna') oziroma mezo- (ang. *mesoplot*; 'srednje velika') erozijska polja.

Konstruktivno zasnovano erozijskih polj smo našli v članku VACCE in sodelavcev 2000; OLLESCH & VACCA, 2002), za način njihove umestitve v pokrajino pa smo se oprli na deli LALA in ELLIOTA (1994) ter DUNJA, PARDINIA in GISPERTA (2004).

Erozijska polja so bila omejena s tremi pločevinastimi ploščami dolžine 1 m in višine 30 cm (ene zadaj in dveh ob straneh), ki so bile vkopane 10 cm globoko v tla, in s pločevinastim lijakom (spredaj), od katerega je bil odtok speljan po plastični cevi v plastično (lovilno) posodo (30 l) vkopano v tla. Tako lijak kot lovilna posoda sta bila pokrita, da ne bi zbirala padavinske vode. Pločevinaste plošče so bile med seboj pritrjene z vijaki, lijak pa je bil nataknen na stranski plošči (sl. 1 in 2).

Vsak teden smo z vsakega erozijskega polja pobrali po dva vzorca. Iz lovilnih posod smo pobrali vso mešanico vode in spranih tal, iz pločevinastih



Slika 1. Erozijsko polje 1 na goli prsti v oljčniku in površinski odtok, ki je bil ujet v lovilno posodo v tednu med 7. 4. in 13. 4. 2005. Odtok je prelit v posodo s prostornino 10 l (fotograf: Matija Zorn)

Figure 1. Erosion plot 1 on bare soils in an olive grove with collected weekly eroded material and runoff (7. 4. 2005–14. 4.



Slika 2. Erozijska polja 1 do 4; spredaj polje 4 in za njim polje 3 na travniku v zaraščanju, zadaj levo polje 1 in zadaj desno polje 2 na goli prsti v oljčniku (fotograf: Blaž Komac)

Figure 2. Erosion plots 1 to 4; erosion plot 4 in front with plot 3 behind it on an overgrown meadow, at the back are on the left site plot 1 and on the right site plot 2 on bare soils in an olive grove (photographer: Blaž Komac)

lijakov pa suhe vzorce tal, ki niso dosegli lovilnih posod. V laboratoriju smo izmerili količino vode v lovilnih posodah in dobili tedenski površinski odtok, ter iz celotnega vzorca vzeli reprezentativen manjši vzorec, ki smo ga dali analizirati v laboratorij Inštituta za zdravstveno hidrotehniko Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, kjer so po standardu DIN 38409-H2 ugotavljali količino suspendiranih (neraztopljenih) snovi v njem. Vzorce smo sušili pri temperaturi od 103 do 105° C. Skupno količino erodiranih tal smo dobili s seštevkom skupne količine suspendiranega gradiva in gradiva, ujetega v pločevinastem lijaku, ki smo ga posušenega stehali z elektronsko tehtnico.

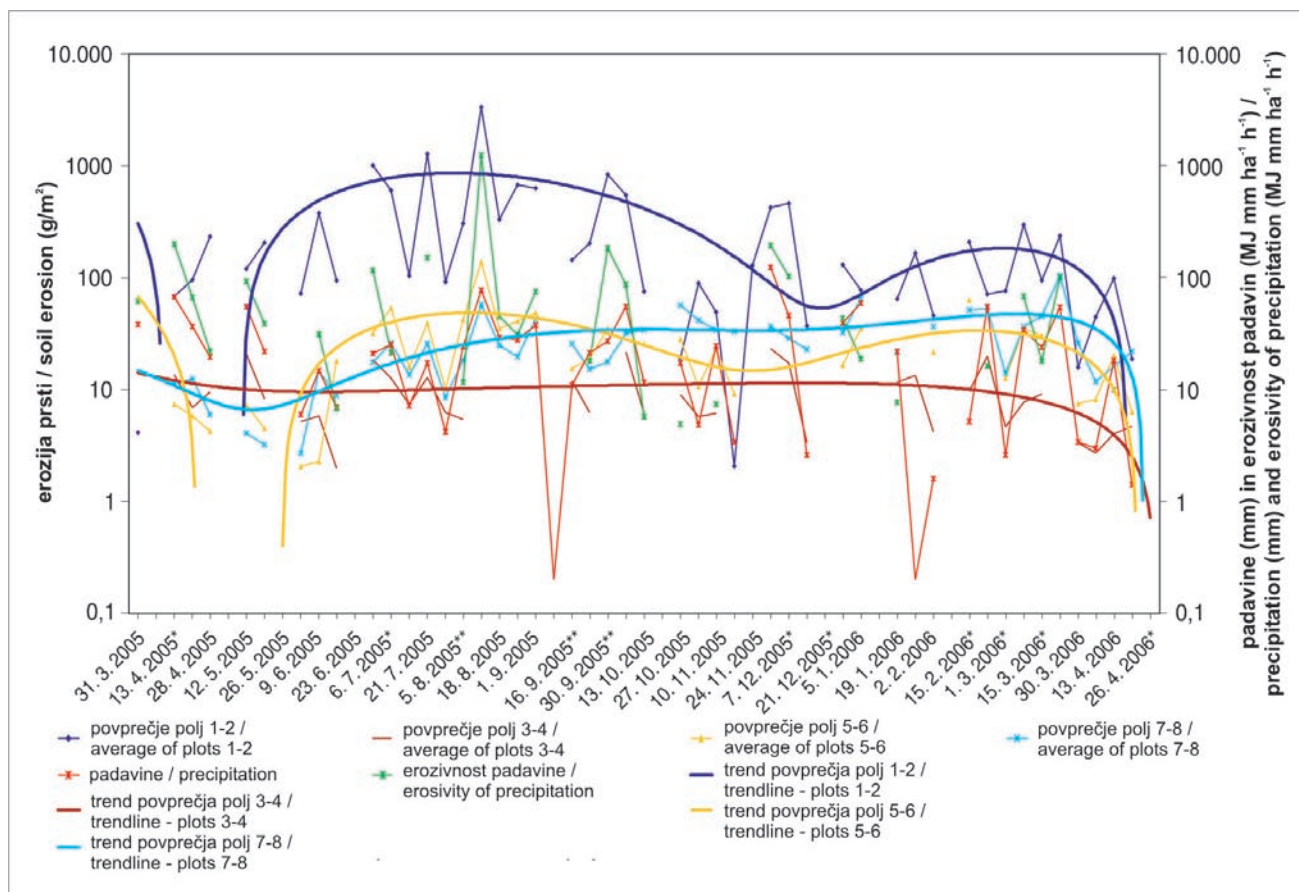
V neposredno bližino erozijskih polj smo postavili avtomatski dežemer s prekucnikom tipa ONSET RG2-M, ki je omogočal spremljanje količine in intenzitete padavin.

Meritve površinskega spiranja

Meritve po tednih

Erozija tal je bila daleč največja na golih tleh v oljčniku (sl. 3). V drugi polovici merilnega obdobja ji sledi erozija tal v gozdu z večjim naklonom, na tretjem mestu pa je gozd z manjšim naklonom, ki v prvi polovici merilnega obdobja izkazuje celo večjo erozijo, kot je bila izmerjena v gozdu z večjim naklonom. To je posledica dejstva, da je bilo pri večjem naklonu težje umestiti lijak erozijskega polja v tla in smo zato v prvem obdobju meritev pod lijakom izgubili kar nekaj površinskega odтока in s tem tudi erodiranega gradiva. Najmanj tal je bilo erodiranih na travniku v zaraščanju, kar je posledica gostote poraščenosti polj.

Povprečja na teden in skupne vrednosti za vseh 13 mesecev meritev ter za dve 12-mesečni obdobji so predstavljena v preglednici 3. Na golih tleh se s površinskim spiranjem letno sprosti med 9



Slika 3. Tedenske meritve erozije tal na različnih rabah tal in padavine (* meritev dan pred običajnim rednim tedenskim merjenjem, ** meritev dan po običajnem rednem tedenskem merjenju)

Figure 3. Weekly measurements of soil erosion and precipitation (* measurement a day before a regular weekly visit, ** measurement a day after a regular weekly visit)

in skoraj 10 kg gradiva/m² (9000–9800 g/m²), na travniku med 170 in 190 g/m², v gozdu z manjšim naklonom med 390 in 425 g/m² ter v gozdu z večjim naklonom med 415 in 496 g/m². Povprečni delež specifičnega tedenskega odtoka je na golih tleh okrog 23 %, na travniku okrog 8 % in v gozdu ne glede na naklon dobrih 6 %.

Kljub kratkotrajnosti meritev se je pokazalo, da »večji« erozijski dogodki prispevajo velik delež k letnemu sproščanju gradiva.

V vsem obdobju meritev so bile najbolj erozivne padavine v tednu med 5. in 12. 8. 2005 (tedenska erozivnost padavin je bila 1235,91 MJ·mm·ha⁻¹·h⁻¹; 11. 8. 2005 so bile maksimalne 30-minutne padavine 42,8 mm, dnevna erozivnost padavin pa 1110,5 MJ·mm·ha⁻¹·h⁻¹), katerih erozivnost je bila krepko nad avgustovsko povprečno mesečno vrednostjo (507,8 MJ·mm·ha⁻¹·h⁻¹) za porečje Dragone (PETKOVŠEK & MIKOŠ, 2002, 2004).

Na golih tleh v oljčniku se je v tem tednu glede na prvo 12-mesečno obdobje sprostilo 27 % gradiva celega leta, glede na drugo 12-mesečno obdobje pa celo 30 %. Na travniku je bilo v tem tednu odneseno med 21 in 24 % celoletnega gradiva.

Zaradi popolne olistanosti dreves je bil delež odnesenega gradiva v tednu med 5. in 12. 8. 2005 v gozdu ustrezno manjši. V gozdu z manjšim naklonom je znašal 15 %, v gozdu z večjim naklonom pa delež erodiranega gradiva v tem tednu med ekstremi niti ne izstopa oziroma je celo manjši od

erozije v posameznih tednih hladnega dela leta, ko so bile krošnje brez listja, padavine pa so imele bistveno manjšo erozivnost.

Meritve po mesecih in letnih časih

Da bi ugotovili splošnejše trende v sproščanju gradiva s strmih golih pobočij prek leta, smo meritve združili po mesecih in letnih časih (sl. 4 in 5).

Eroziji na golih tleh, travniku in v gozdu z manjšim naklonom je skupno, da imajo primarni višek mesečnih erozijskih vrednosti avgusta, višek glede na letni čas pa poleti. Zaradi najnižjih vrednosti erozivnosti padavin pozimi temu ustreza tudi nižek erozije pozimi tako na golih tleh kot na travniku, pri gozdu z manjšim naklonom pa smo primarni nižek erozije zabeležili spomladi, kar kaže na vpliv olistanja na erozivnost padavin v gozdu. Ta vpliv pride še bolj do izraza v gozdu z večjim naklonom, kjer smo primarni višek zabeležili pozimi in sekundarnega jeseni, saj so olistane krošnje vpliv erozivnosti padavin poleti povsem izničile. Na teh erozijskih poljih je bil primarni nižek erozije zabeležen poleti.

Korelacija z vremenom

S pomočjo Pearsonovega koeficienta korelacije (r) smo za vsako rabo tal iskali linearne povezave

Preglednica 3. Erozija tal in delež specifičnega odtoka na erozijskih poljih

Table 3. Soil erosion, and proportion of specific runoff on erosion plots

	povprečje erozijskih polj 1 in 2			povprečje erozijskih polj 3 in 4			povprečje erozijskih polj 5 in 6			povprečje erozijskih polj 7 in 8		
	delež specifičnega odtoka	erozija tal		delež specifičnega odtoka	erozija tal		delež specifičnega odtoka	erozija tal		delež specifičnega odtoka	erozija tal	
		%	g/m ²		kg/ha	%		g/m ²	kg/ha		%	g/m ²
povprečno na teden (13 mesecev; 57 tednov)	22,57	173,32	1733,17	7,98	3,52	35,18	6,15	7,77	77,69	6,30	9,12	91,16
skupaj (13 mesecev; 57 tednov)	-	9879,09	98.790,94	-	193,49	1934,87	-	435,08	4350,82	-	510,52	5105,19
povprečno na teden (12 mesecev: a) 24. 3. 2005–23. 3. 2006 b) 31. 3. 2005–30. 3. 2006)	23,49^a	188,76 ^a	1887,59 ^a	7,85^b	3,69 ^b	36,85 ^b	6,19^b	8,19 ^b	81,90 ^b	6,43^b	9,55 ^b	95,51 ^b
skupaj (12 mesecev: a) 24. 3. 2005–23. 3. 2006 b) 31. 3. 2005–30. 3. 2006)	-	9815,47^a	98.154,66 ^a	-	191,64^b	1916,45 ^b	-	425,90^b	4258,96 ^b	-	496,65^b	4966,49 ^b
povprečno na teden (12 mesecev: 28. 4. 2005–26. 4. 2006)	22,82	173,34	1733,35	8,38	3,23	32,34	6,46	7,52	75,22	6,46	7,98	79,78
skupaj (12 mesecev: 28. 4. 2005–26. 4. 2006)	-	9013,43	90.134,31	-	168,15	1681,51	-	391,15	3911,49	-	414,87	4148,68

med površinskim spiranjem in posameznimi vremenskimi parametri (preglednica 4). Izračunali smo tudi koeficient multiple linearne korelacije (R) med erozijo tal in vsemi uporabljenimi vremenskimi parametri skupaj. Za naše spremenljivke je delež pojasnjene variance za erozijo na golih tleh med 0,9382 ($n = 55$; $p < 0,0000$; $R = 0,9686$) oziroma 93,82 % in 0,9784 ($n = 41$; $p < 0,0000$; $R = 0,9891$) oziroma 97,84 %. Podobne zelo visoke pozitivne statistične povezave smo zabeležili tudi na ostalih rabah tal.

Očitno povezanost med padavinskimi parametri in erozijo kaže dejstvo, da je delež pojasnjene variance le za padavinske parametre, le nezatno manjše od tistih, pri katerih smo upoštevali vse vremenske parametre (ZORN, 2008).

Za vse rabe tal je značilno, da skoraj ni statistične povezanosti med erozijo in vetrnimi parametri, neznatna do nizka je tudi statistična povezanost s temperaturnimi parametri. To potrjuje, da gre pri meritvah medžlebične erozije tal skoraj izključno za vodno erozijo kot posledico padavin. Da pa vendarle ne gre izključno za vodno erozijo, bomo videli v poglavju o vetrni eroziji.

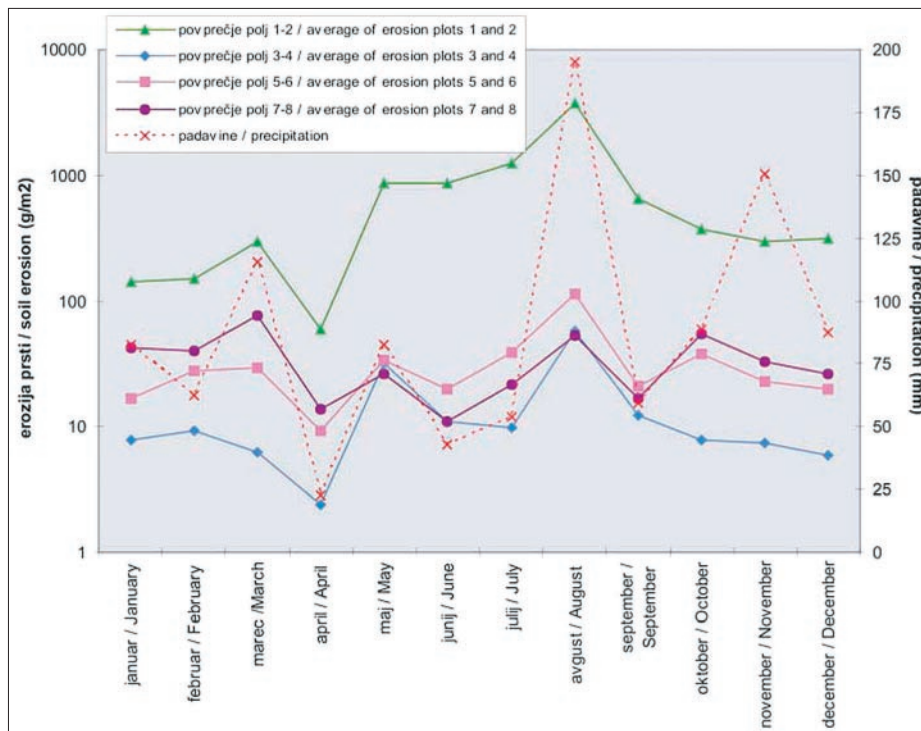
Na golih tleh glede na povprečje erozijskih polj (tudi pri ostalih rabah tal podajamo korelacije za povprečja polj) kažejo zelo visoko pozitivno statistično povezanost tisti padavinski parametri, ki prikazujejo intenzivnost padavin (najvišje maksimalne 30-minutne padavine; sl. 7). V nasprotju s temi količina padavin izkazuje le nizko pozitivno statistično povezanost (sl. 6), kar dokazuje, da je za preučevanje erozije tal na tej rabi pomembnejša od količine padavin njihova intenziteta.

Na travniku je za preučevanje erozije količina padavin pomembnejša od njihove intenzitete. Količina padavin kaže na visoko pozitivno statistično povezanost, medtem ko parametri njihove intenzivnosti kažejo na zmerno pozitivno statistično povezanost, le erozivnost padavin se skoraj približa visoki povezanosti.

V gozdu smo uporabili še dodatni padavinski parameter, to je 'padavine v gozdu'. Za to smo se odločili, ker je bil dežemer postavljen na planem, zanimala pa nas je tista količina padavin, ki v gozdu zaradi prestrežanja padavin v drevesnih krošnjah dejansko pade na tla. Za izračun teh padavin smo uporabili delo ŠRAJJEVE (2003), ki je v porečju Dragonje ugotavljala prestrežanje padavin. Pri korelacijah se je pokazalo, da padavine v gozdu izkazujejo nekoliko višjo pozitivno statistično povezanost z erozijo od količine padavin, izmerjene na planem. Obe korelaciji sta zmerni.

Za preučevanje erozije v gozdu z manjšim naklonom je po naših podatkih intenzivnost padavin pomembnejša od njihove količine, v gozdu z večjim naklonom pa je ravno obratno. V prvem primeru so povezave visoko pozitivne, v drugem pa le nizko pozitivne.

Spreminjanje Pearsonovega koeficienta korelacije s posploševanjem meritev po mesecih in letnih časih za nekaj izbranih padavinskih parametrov prikazujemo v preglednici 5. Statistična povezanost količine padavin z erozijo tal je po mesecih višja od tedenske povezanosti na golih tleh in v gozdu, v gozdu z večjim naklonom se dodatno naraste v merilu letnih časov. Na golih tleh je v merilu mesecev povezava zmerno pozitivna, v merilu



Slika 4. Erozijski tal in padavine po mesecih

Figure 4. Soil erosion and precipitation by months

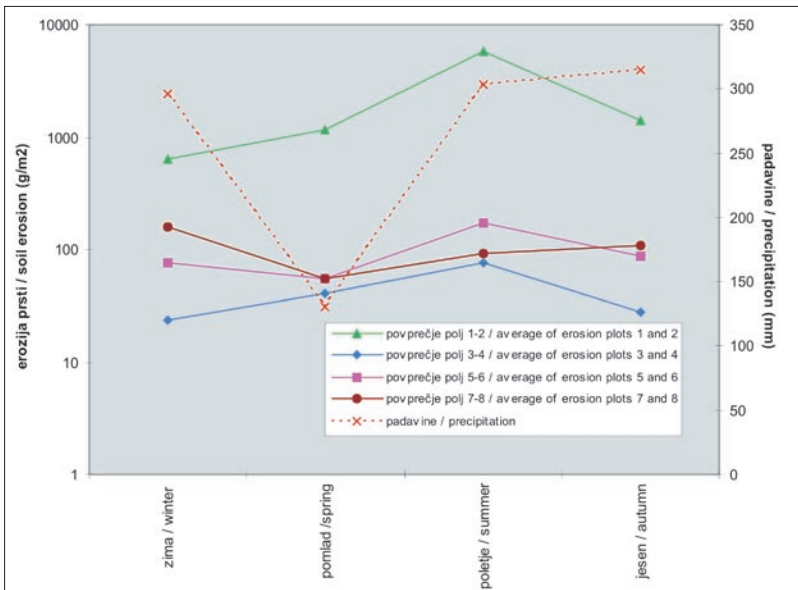
letnih časov pa je podobna tedenski in je nizko pozitivna. V gozdu z manjšim naklonom povezanost po mesecih naraste v visoko pozitivno, v merilu letnih časov pa je podobna tedenski in je zmerno pozitivna, kar velja tudi za padavine v gozdu. V gozdu z večjim naklonom povezanost stalno na-

rašča iz zmerne po tednih v visoko pozitivno povezanost po mesecih in letnih časih, to pa velja tudi za padavine v gozdu. Nasprotno pa se na travniku s posploševanjem podatkov povezanost stalno zmanjšuje in je v merilu letnih časov skoraj povsem zanemarljiva.

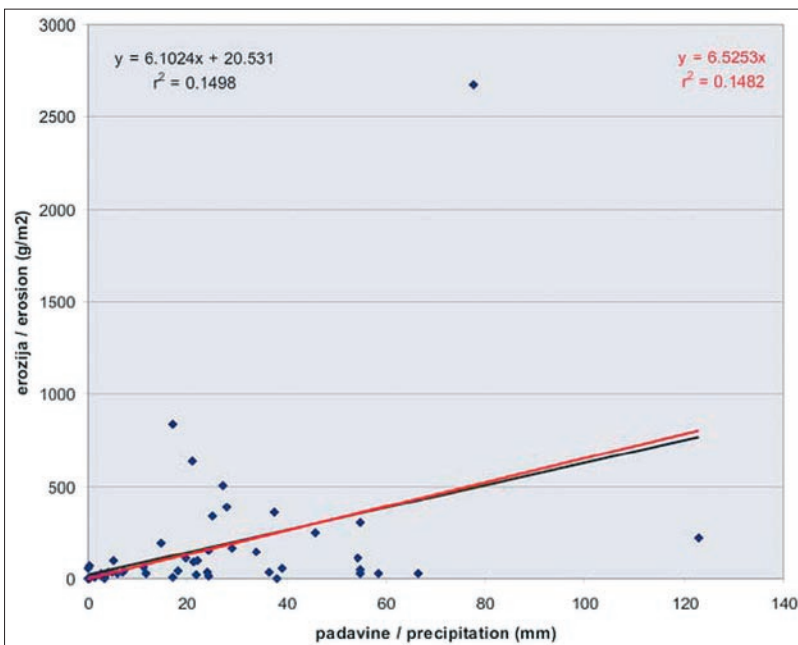
Preglednica 4. Spreminjanje Pearsonovih koeficientov korelacije med erozijo tal in vremenskimi parametri po različnih rabah tal na podlagi tedenskih podatkov (*preračunano po OGRINU, 1995, 166)

Table 4. Changing of Pearson's Correlation Coefficients between soil erosion and weather parameters by different types of land use based on weekly data (* calculated according to OGRIN, 1995,166).

korelacija med erozijo tal ...	Pearsonov koeficient korelacije (r)			
	povprečje erozijskih polj 1 in 2	povprečje erozijskih polj 3 in 4	povprečje erozijskih polj 5 in 6	povprečje erozijskih polj 7 in 8
količino padavin	0,3871	0,7821	0,5815	0,4715
količino padavin v gozdu	-	-	0,6604	0,5281
maksimalnimi 10-minutnimi padavinami	0,9165	0,5103	0,7416	0,2283
maksimalnimi 30-minutnimi padavinami	0,9502	0,5397	0,8068	0,2847
maksimalnimi 60-minutnimi padavinami	0,9176	0,6002	0,7994	0,3489
povprečnimi 10-minutnimi padavinami	0,6599	0,3899	0,4902	0,1481
erozivnostjo padavin	0,9375	0,6964	0,8572	0,2843
maksimalno dnevno temperaturo	0,2868	-0,0120	0,2061	-0,2394
povprečno maksimalno dnevno temperaturo	0,3056	-0,0186	0,2239	-0,2133
minimalno dnevno temperaturo	0,2681	0,0645	0,2110	-0,1369
povprečno minimalno dnevno temperaturo	0,2819	0,0672	0,2203	-0,1024
številom dni z negativnimi temperaturami	-0,1308	-0,0881	-0,0208	-0,0079
*korigiranimi povprečnimi minimalnimi dnevnimi temperaturami	0,2819	0,0672	0,2203	-0,1024
*korigiranim številom dni z negativnimi temperaturami	-0,1764	-0,0823	-0,0938	0,0518
povprečno hitrostjo vetra	-0,0479	-0,0869	-0,1153	-0,2121
maksimalnimi sunki vetra	0,0607	0,0977	-0,0450	-0,1294
povprečnimi maksimalnimi sunki vetra	-0,0099	0,1068	-0,1131	-0,1844
površinskim odtokom	0,6173	0,7438	0,4301	0,6679

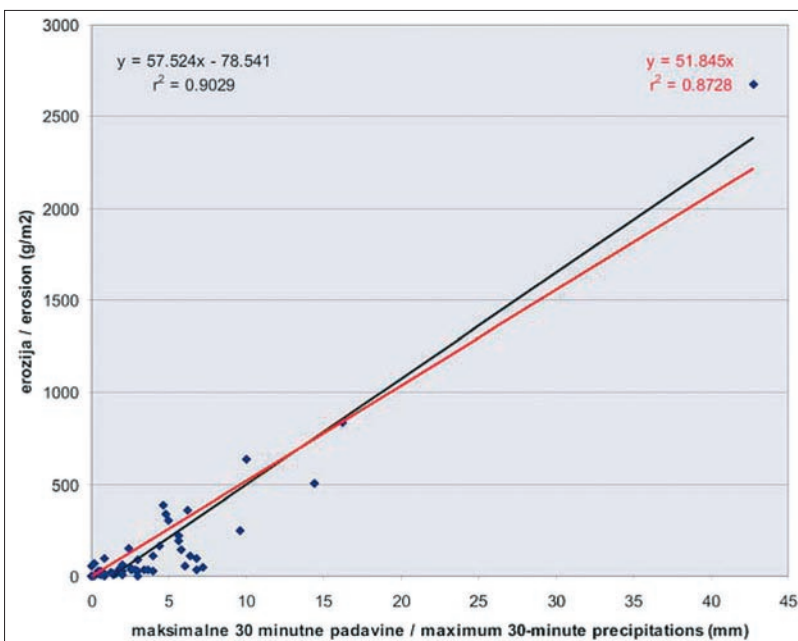


Slika 5. Erozija tal in padavine po letnih časih
Figure 5. Soil erosion and precipitation by months seasons



Slika 6. Korelacija med erozijo tal in količino padavin na golih tleh v oljčniku ($r = 0,3871$). (* modra trendna črta in determinacijski koeficient prikazujeta povezavo, ki je enaka izračunu v preglednici 4; pri rdeči trendni črti je presečišče nastavljeno na 0, saj je glede na zelo visoko multiplo povezanost padavinskih parametrov z erozijo privzeto, da erozije brez padavin ni)

Figure 6. Correlation between soil erosion and quantity of precipitation on bare soil in an olive grove ($r = 0.3871$). (* the blue trend line and determination coefficient show the correlation matching the calculation in Table 4; in the red trend line the intersection is set at 0 because it is assumed that according to the very high multiple correlation of precipitation parameters with erosion and runoff there is no erosion or runoff without precipitation).



Slika 7. Korelacija med erozijo tal in maksimalnimi 30-minutnimi padavinami na golih tleh v oljčniku ($r = 0,9502$)

Figure 7. Correlation between soil erosion and maximum 30-minute precipitations on bare soil in an olive grove ($r = 0.9502$).

Preglednica 5. Spreminjanje Pearsonovih koeficientov korelacije po različnih rabah tal na podlagi mesečnih podatkov in podatkov po letnih časih

Table 5. Changing of Pearson's Correlation Coefficient by different types of land use on the basis of monthly and seasonal data

korelacija med erozijo tal ...	Pearsonov koeficient korelacije (r) po mesecih				Pearsonov koeficient korelacije (r) po letnih časih			
	polji 1 in 2	polji 3 in 4	polji 5 in 6	polji 7 in 8	polji 1 in 2	polji 3 in 4	polji 5 in 6	polji 7 in 8
količino padavin	0,6085	0,6372	0,7342	0,6132	0,3059	0,0476	0,5558	0,7062
količino padavin v gozdu			0,8010	0,6296			0,6712	0,7093
erozivnostjo padavin	0,9542	0,8834	0,9489	0,2954	0,9901	0,9184	0,9845	-0,1849
površinskim odtokom	0,8635	-0,1087	0,6952	0,7642	0,7470	-0,5790	0,6793	0,9261

Povezava med erozijo tal in erozivnostjo padavin na golih tleh s posploševanjem podatkov narašča in ostaja zelo visoko pozitivna. Narašča tudi na travniku, iz zmerne v tedenskem prek visoke v mesečnem do zelo visoke v merilu letnih časov. Tako v merilu mesecev kot letnih časov je za preučevanje erozije tal erozivnost padavin pomembnejša od količine padavin na golih tleh in v gozdu. Pomembnejša je tudi v gozdu z manjšim naklonom, kjer iz visoko pozitivne v tedenskem naraste na zelo visoko pozitivno v merilu mesecev in letnih časov. Že v merilu tednov smo v gozdu z večjim naklonom pri erozivnosti ugotovili le nizko pozitivno povezanost. Ta ostaja približno enaka tudi v merilu mesecev, v merilu letnih časov pa postane neznatna in celo negativna. Sklenemo lahko, da za preučevanje erozije tal erozivnost padavin ni ustrezen parameter le v gozdu z večjim naklonom.

Zanimivo je, da v takšnem gozdu skoraj ni razlike v povezanosti med 'padavinami' in 'padavinami v gozdu' ter erozijo, v gozdu z manjšim naklonom pa razlike v vseh časovnih merilih ostajajo podobne in v korist padavinam v gozdu.

Povezanost med erozijo in površinskim odtokom na golih tleh v merilu mesecev naraste iz zmerne v visoko pozitivno, kljub rahlemu zmanjšanju pa visoka ostaja tudi v merilu letnih časov. Nasprotno se na travniku iz visoke pozitivne povezanosti v tedenskem merilu zmanjša na neznatno in celo negativno povezanost v merilu mesecev, v merilu letnih časov pa je negativna povezanost že zmerna. V gozdu povezanost med erozijo in površinskim odtokom s posploševanjem podatkov narašča, v gozdu z manjšim naklonom iz zmerne v skoraj visoko pozitivno povezanost, v gozdu z večjim naklonom pa iz visoke v zelo visoko.

Preglednica 6. Podatki o oljčniku in dveh erozivnih padavinskih dogodkih (11. 8. 2005 in 4. 8. 2006)

površina oljčnika (ha)	0,3
povprečni naklon oljčnika (°)	6,1
ekspozicija oljčnika, azimut (°)	185
padavine (11. 8. 2005)	maksimalne 30-minutne padavine: 42,8 mm skupne dnevne padavine: 46,8 mm skupne tedenske padavine (5.–12. 8. 2005): 77,6 mm
padavine (4. 8. 2006)	maksimalne 30-minutne padavine: 13 mm skupne dnevne padavine: 73,8 mm skupne tedenske padavine (1.–7. 8. 2006): 98,8 mm

Table 6. Data on the olive grove and two erosive precipitation events (11.8.2005 and 4.8.2006)

datum erozivnega dogodka	11. 8. 2005	4. 8. 2006
skupna dolžina žlebičev (m)	869	600,2
povprečna širina žlebičev (m)	0,41	0,27
povprečna globina žlebičev (m)	0,24	0,10
skupna prostornina žlebičev (m ³)	84,09	16,28
skupna masa odnesenega gradiva (kg)	88.798,33	17.192,37
odneseno gradivo (kg/m ²)	29,78	5,77
odneseno gradivo (t/ha)	297,83	57,66

Preglednica 7. Temeljni podatki o erozijskih žlebičih, nastalih ob intenzivnih padavinah 11. 8. 2005 in 4. 8. 2006

Table 7. Basic data on erosion rills that occurred during intensive precipitation on 11.8.2005 and 4.8.2006

Preglednica 8. Primerjava medžlebične in žlebične erozije ob intenzivnih padavinah 11. 8. 2005 in 4. 8. 2006

Table 8. Comparison of interrill and rill erosion during intensive precipitation on 11.8.2005 and 4.8.2006

padavinsko obdobje	5.–12. 8. 2005	11. 8. 2005	1.–7. 8. 2006	4. 8. 2006
erozija	medžlebična erozija	žlebična erozija	medžlebična erozija	žlebična erozija
odneseno gradivo (kg/m ²)	2,67	29,78	2,09	5,77
odneseno gradivo (t/ha)	26,73	297,83	20,87	57,66
skupaj (medžlebična + žlebična erozija)	32,45 kg/m ² (324,56 t/ha)		7,85 kg/m ² (78,53 t/ha)	
delež (%) glede na celoto	8,24	91,76	26,57	73,43



Slika 8. Erozijski žlebiči, nastali ob intenzivnih padavinah 11. 8. 2005 (fotograf: Matija Zorn)

Figure 8. Erosion rills that occurred during intensive precipitation on 11.8.2005 (photographer: Matija Zorn)

Žlebična erozija

Veliki, predvsem pa ekstremni padavinski dogodki ponavadi pomenijo veliko sproščanje gradiva. LARSON, LINDSTROM in SCHUMACHER (1997, 90) pišejo, da »... so izgube tal pogosto povezane z nekaj močnimi nevihtami ...«.

V času naših meritev je po intenzivnih padavinah 11. 8. 2005 na površini celotnega oljčnika, kjer smo imeli postavljeni erozijski polji 1 in 2, nastal sistem erozijskih žlebičev (slika 8). Podoben sistem erozijskih žlebičev je nastal tudi leto dni pozneje (4. 8. 2006) (preglednici 6 in 7).

Erozijske žlebiče smo izmerili s pomočjo podrobnega geomorfološkega kartiranja, tako da smo prečni prerez žlebičev merili na enakomernih razdaljah. Med dvema prečnima prerezoma smo izračunali prostornino žlebiča, skupno prostornino pa smo dobili s seštevkom vseh prostornin (CASALI et al., 2006).

Delež žlebične erozije glede na celotno žlebično in medžlebično erozijo je bil dobrih 90 % pri prvem in slabih 75 % pri drugem padavinskem dogodku (preglednica 8). Povprečje obeh se ujema s pisanjem GOVERSA in POESENSA (1988), ki pišeta, da okrog 20 % erozije odpade na medžlebično erozijo (BOARDMAN, 2006). Podobno ugotavljata POESEN in HOOKE (1997).

V tednu med 5 in 12. 8. 2005 je celotna (žlebična in medžlebična) erozija znašala kar 32,45 kg/m² oziroma 325,56 t/ha.

Vetrna erozija

Vetrna erozija, oziroma odnašanje gradiva zaradi erozijskega delovanja vetra, nastane na suhi prsti (SKIDMORE, 1994), na primer tam, kjer so vetru izpostavljene večje gole površine po oranju. Glavna razlika med vodno in vetrno erozijo je, da so pri vodni eroziji smer odtoka in meje erodiranega območja znane, pri vetrni eroziji pa območje izvora erodiranega gradiva težje določimo (STROSNJDER, 2005).

Za vetrove na območju bivše Jugoslavije JUGO (1957) piše, da je »... za erozijsko delovanje na prvem mestu odgovorna burja ...«. Februarja leta 1954 so njene erozijske učinke opazovali v zaledju Kopra. Burja z maksimalno hitrostjo 23,7 m/s je na nekaterih mestih odnesla tudi do 10 cm prsti, ponekod vse do korenin vinske trte. Prav zaradi močne vetrne erozije so bila nekdanj obdelana zlasti zemljišča v zatišnih legah, na privetrni strani pa so prevladovali pašniki in gozd (MALOVRH, 1955).

S pomočjo erozijskih polj 1 in 2 za merjenje površinskega spiranja smo uspeli določiti vetrno erozijo tal za obdobje med 18. 11. 2005 in 24. 11. 2005. V tem tednu je bila v Kopru maksimalna dnevna hitrost vetra 24 m/s (23. 11. 2005), njegova povprečna tedenska maksimalna dnevna hitrost pa je bila 13,5 m/s (ARSO, 2007). V obravnavanem tednu ni bilo padavin. Zadnje padavine so bile 17. 11. 2005, ko je padlo 2 mm padavin, v tednu med 10. in 18. 11. 2005 pa je padlo skupaj 3,4 mm padavin. V obravnavanem tednu je burja popolnoma posušila zgornje dele prsti, ki na oljčniku ni zaščitena z rastlinskim pokrovom. Ugodno za vetrno erozijo je bilo tudi, da so v obravnavanem tednu temperature dnevno kolebale nad in pod ledišče, kar je tla še dodatno razrahljalo. Odpihnjeno gradivo se je ujelo v lijak erozijskega polja.

V tednu med 18. 11. 2005 in 24. 11. 2005 je bilo s kvadratnega metra v povprečju odnesenega 64,28 g gradiva. Pri površinskem spiranju je do podobnega odnašanja gradiva na oljčniku prišlo, na primer v tednu pred 16. 9. 2005, ko je bila erozija 61,70 g/m² in je padlo 11 mm padavin ob maksimalnih 30-minutnih padavinah 2 mm, ali pa teden dni pozneje (22. 9. 2005), ko je bila erozija 92,70 g/m² ob 21,2 mm padavin; maksimalne 30-minutne padavine so bile 3 mm.

Zaključek

Evropska zveza pripisuje eroziji tal velik pomen: »... V Evropi sta propad in erozija tal verjetno najpomembnejši okoljski težavi, ki ju povzročata konvencionalno kmetijstvo; prizadetih je približno 157 milijonov hektarjev (16 % Evrope ali skoraj trikratna celotna površina Francije). ... V sredozemskih regijah je erozija tal zelo močna in lahko prizadene do 50–70 % kmetijskih zemljišč. ... Erozijska erozija ima pomemben gospodarski vpliv na kmetijska zemljišča, vendar tudi na javno lokalno infrastrukturo zaradi stroškov vzdrževanja omrežij in ravnanja z vodo.« (KMETIJSTVO ... 2009, II/218). Po CERDANU in sodelavcih (2006, 510) je erozija tal v Evropi ~1 ton/ha/leto oziroma ~1,6 ton/ha/leto na bolj erodibilnih območjih.

Za nekatere je erozija tal globalno celo »... tako velik problem kot segrevanje ozračja ...« (RANDORF, 2004), a tudi njeni preučevalci sami priznavajo, da čeprav je v »... današnjem času ena od najpomembnejših okoljskih problemov ...«, je »... verjetno tudi najmanj splošno poznana ...« (SOIL ..., 2005).

Da erozija tal v Sloveniji ni zanemarljiva in bi ji bilo treba tudi v luči podnebnih sprememb

posvečati več pozornosti (KAJFEŽ-BOGATAJ, 2005), kažejo predstavljene meritve iz slovenske Istre. Vse naše meritve (ne glede na rabo tal) presega-jo evropsko povprečje (glej CERDAN et al., 2006, 509), kljub temu da smo merili le medžlebično erozijo. Naša medžlebična erozija 90 t/ha/leto na goli prsti močno presega evropsko povprečje za sredozemski del Evrope, kjer naj bi bila celotna vodna erozija prsti okrog 32 t/ha/leto. Podobno velja tudi za travnike (1,68 t/ha/leto naše medžlebične erozije proti 0,42 t/ha/leto celotne erozije prsti v sredozemskem delu Evrope) in gozd (okrog 4 t/ha/leto naše medžlebične erozije proti 0,15 t/ha/leto celotne erozije prsti v sredozemskem delu Evrope).

Literatura

- ARSO, 2007: Povzetki klimatoloških analiz; Letne in mesečne vrednosti za nekatere postaje v obdobju 1991-2005: Portorož, Agencija R Slovenije za okolje (Ljubljana). Internet: http://www.arso.gov.si/podro~cja/vreme_in_podnebje/podnebje/portoroz.pdf (8.1.2007)
- BIZJAK, A. 2003: Sintezni postopek ocenjevanja hidromorfološkega stanja rečnih koridorjev, razvit z analizo stanja na reki Dragonji. Doktorsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (Ljubljana): 1-212.
- BOARDMAN, J. 2006: Soil erosion science: Reflections on the limitation of current approaches. *Catena* (Amsterdam) 68/2-3: 73-86.
- CASALÍ, J., LOIZU, J., CAMPO, M. A., DE SANTISTEBAN, L. M. & ÁLVAREZ-MOZOS, J. 2006: Accuracy of methods for field assessment of rill and ephemeral erosion. *Catena* (Amsterdam) 67/2: 128-138.
- CERDAN, O., POESEN, J., GOVERS, G., SABY, N., LE BISSONNAIS, Y., GOBIN, A., VACCA, A., QUINTON, J., AUERSWALD, K., KLIK, A., KWAAD, F. F. P. M. & ROXO, M. J. 2006: Sheet and rill erosion. In: BOARDMAN, J. & POESEN, J. (eds.): *Soil Erosion in Europe*. Wiley (Chichester): 501-513.
- ČARMAN, M., MIKOŠ, M. & PINTAR, M. 2007: Različni vidiki erozije tal v Sloveniji. Strategija varovanja tal v Sloveniji. In: KNAPIČ, M. (ed.): *Strategija varovanja tal v Sloveniji*. Pedološko društvo Slovenije (Ljubljana): 39-50.
- DUNJÓ, G., PARDINI, G. & GISPERT, M. 2004: The role of land use-land cover on runoff generation and sediment yield at microplot scale, in a small Mediterranean catchment. *Journal of Arid Environments* (London) 57/2: 239-256.
- GLOBEVNIK, L. 2001: Celosten pristop k urejanju voda v povodjih. Doktorsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (Ljubljana): 1-167.
- GOVERS, G. & POESEN, J. 1988: Assessment of the interrill and rill contributions to total soil loss from an upland field plot. *Geomorphology* (Amsterdam) 1/4: 343-354.
- HRVATIN, M., KOMAC, B., PERKO, D. & ZORN, M. 2006: Slovenia. In: BOARDMAN, J. & POESEN, J. (eds.): *Soil Erosion in Europe*. Wiley (Chichester): 297-310.
- JEŽ, L. 1956/57: Pojavi erozije v obmorski slovenski Istri. *Proteus* (Ljubljana) 19/4-5: 104-105.
- JUGO, B. 1957: Uticaj klime na eroziju zemljišta. In: STANKOVIĆ, S. (ed.): *Naučne osnove borbe protiv erozije: prvo savetovanje*. Kolarčev narodni univerzitet (Beograd): 15-18.
- KAJFEŽ-BOGATAJ, L. 2005: Podnebne spremembe in ranljivost kmetijstva. *Acta agriculturae Slovenica* (Ljubljana) 85/1: 25-40.
- KESSTRA, S. D. 2006: The effects of natural reforestation on the hydrology, river morphology, and sediment budget of the Dragonja river SW Slovenia. Doktorsko delo. Vrije Universiteit, Faculteit der Aard- en Levenswetenschappen (Amsterdam): 1-187.
- KMETIJSTVO IN RAZVOJ PODEŽELJA. Uradni list Evropske unije 13. 3. 2009. Internet: <http://eur-x.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:069:0738:0744:SL:PDF> (18. 4. 2009).
- KOKOLE, V. 1956: Morfologija Šavrinskega gričevja in njegovega obrobja. *Geografski zbornik* (Ljubljana) 4: 185-219.
- KOMAC, B. & ZORN, M. 2005: Soil erosion on agricultural land in Slovenia - measurements of rill erosion in the Besnica valley. *Acta geographica Slovenica* (Ljubljana) 45/1: 53-86.
- KOMAC, B. & ZORN, M. 2007: Meritve in modeliranje erozije v Sloveniji. In: KNAPIČ, M. (ed.): *Strategija varovanja tal v Sloveniji*. Pedološko društvo Slovenije (Ljubljana): 75-88.
- LAL, R. & ELLIOT, W. 1994: Erodibility and erosivity. In: LAL, R. (ed.): *Soil Erosion Research Methods*. St. Lucie Press (Delray Beach): 181-208.
- LARSON, W. E., LINDSTROM, M. J. & SCHUMACHER, T. E. 1997: The role of severe storms in soil erosion: a problem needing consideration. *Journal of Soil and Water Conservation* (Ankeny) 52/2: 90-95.
- MALOVRH, V. 1955: Mikrometeorološka opazovanja vetra v Črnem Kalu. In: *Letno poročilo meteorološke službe za leto 1955*. Hidrometeorološki zavod LR Slovenije (Ljubljana): 51-59.
- MELIK, A. 1960: Slovensko primorje. Slovenska matica (Ljubljana): 1-547.
- MIKOŠ, M. 2006: Analiza erozije prsti na poskusnih ploskvah v povodju Dragonje. Diplomsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (Ljubljana): 1-83.
- MIKOŠ, M. & ZUPANC, V. 2000: Erozijska tal na kmetijskih površinah. *Sodobno kmetijstvo* (Ljubljana) 33/10: 419-423.
- NATEK, K. 1990: Erozijska v porečju Dragonje. In: OROŽEN ADAMIČ, M. (ed.): *Primorje: Zbornik 15. zborovanja slovenskih geografov*. Zveza geografskih društev Slovenije (Ljubljana): 61-66.
- OCENA IZVAJANJA KONVENCIJE ZDRUŽENIH NARODOV O DEGRADACIJI TAL V SLOVENIJI. 2005. Regionalni center za okolje (Ljubljana). Internet: http://www.rec-lj.si/projekti/NCSA/Dokumenti/NCSA_DT.pdf (10. 11. 2007).
- OLLESCH, G. & VACCA, A. 2002: Influence of time on measurement results of erosion plot studies. *Soil and Tillage Research* (New York) 67/1: 23-39.

- PAULIČ, V. 1971: Erozija tal in hudourniki: Draginja v slovenski Istri. Diplomsko delo. Biotehniška fakulteta, Oddelek za gozdarstvo (Ljubljana): 1–102.
- PEDOLOŠKA KARTA SLOVENIJE 1 : 25.000. 2005. Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za pedologijo in varstvo okolja (Ljubljana).
- PETKOVŠEK, G. 2000: Procesno utemeljeno modeliranje erozije tal. *Acta hydrotechnica* (Ljubljana) 18/28: 41–60.
- PETKOVŠEK, G. 2002: Kvantifikacija in modeliranje erozije tal z aplikacijo na povodju Dragonje. Doktorsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (Ljubljana): 1–205.
- PETKOVŠEK, G. & MIKOŠ, M. 2002: Določitev dejavnika erozivnosti padavin in odtoka *R* na podlagi dnevnih padavin na povodju Dragonje. *Gradbeni vestnik* (Ljubljana) 51/11: 322–330.
- PETKOVŠEK, G. & MIKOŠ, M. 2004: Estimating the *R* factor from daily rainfall data in the sub-Mediterranean climate of southwest Slovenia. *Hydrological Sciences Journal* (Oxford) 49/5: 869–877.
- PLACER, L. 2005a: Nekateri posebnosti hidrografске mreže v slovenski Istri. *Geološki zbornik* (Ljubljana) 18: 91–92.
- PLACER, L. 2005b: Strukturne posebnosti severne Istre. *Geologija* (Ljubljana) 48/2: 245–251.
- POESEN, J. W. A. & HOOKE, J. M. 1997: Erosion, flooding and channel management in Mediterranean environments of southern Europe. *Progress in Physical Geography* (London) 21/2: 157–199.
- POESEN, J. W., TORRI, D. & BUNTE, K. 1994: Effects of rock fragments on soil erosion by water at different spatial scales: a review. *Catena* (Amsterdam) 23/1-2: 141–166.
- RANDORF, T. 2004: Soil erosion as a big a problem as global warming, say scientists. *The Guardian International*, 14. 2. 2004.
Internet: <http://www.guardian.co.uk/international/story/0,3604,1148009,00.html> (9. 3. 2007).
- SKIDMORE, E. L. 1994: Wind erosion. In: Lal, R. (ed.): *Soil Erosion Research Methods*, St. Lucie Press (Delray Beach): 265–293.
- SOIL Erosion Site. 2005: Internet: <http://soilerosion.net/> (citirano: 9. 3. 2007).
- STAUT, M. 2004: Recentni erozijski procesi v porečju Dragonje. Diplomsko delo. Filozofska fakulteta, Oddelek za geografijo (Ljubljana): 1–135.
- STAUT, M. & MIKOŠ, M. 2008: Spremembe intenzivnosti erozije v porečju Dragonje v drugi polovici 20. stoletja. *Annales, Series historia naturalis* (Koper) 18/1: 137–152.
- STEPANČIČ, D., LOBNIK, F., PRUS, T. & RUPREHT, J. 1984: Tla Slovenskega Primorja. Biotehniška fakulteta, VTOZD za agronomijo (Ljubljana): 1–47.
- STRITAR, A. 1990: Krajina, krajinskim sistemi; Raba in varstvo tal v Sloveniji. *Partizanska knjiga* (Ljubljana): 1–173.
- STROOSNIDER, L. 2005: Measurement of erosion: Is it possible. *Catena* (Amsterdam) 64/2-3: 162–173.
- ŠAJN, R. 2001: Geokemične raziskave tal in podstrešnega prahu na območju Celja. *Geologija* (Ljubljana) 44/2: 351–362.
- ŠAJN, R. & GOSAR, M. 2007: Onesnaženost tal v okolici Litije kot posledica rudarskih in metalurških dejavnosti ter naravnih danosti. *Geologija* (Ljubljana) 50/1: 131–145.
- ŠAJN, R., GOSAR, M. & BIDOVEC, M. 2000: Geokemične lastnosti tal, poplavnega sedimenta ter stanovanjskega in podstrešnega prahu na območju Mežice. *Geologija* (Ljubljana) 43/2: 235–245.
- ŠIFRER, M. 1965: Nova geomorfološka dognanja v Koprskem primorju. *Geografski zbornik* (Ljubljana) 9: 5–58.
- ŠRAJN, M. 2003: Modeliranje in merjenje prestreženih padavin. Doktorsko delo. Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (Ljubljana): 1–236.
- TOL, V. D. C. 2006: Climatic constraints on carbon assimilation and transpiration of sub-Mediterranean forests. *Vrije Universiteit, Faculteit der Aard- en Levenswetenschappen* (Amsterdam): 1–140.
- VACCA, A., LODDO, S., OLLESCH, G., PUDDU, R., SERA, G., TOMASI, D. & ARU, A. 2000: Measurement of runoff and soil erosion in tree areas under different land use in Sardinia (Italy). *Catena* (Amsterdam) 40/1: 69–92.
- WRABER, M. 1971: Das Flyschgebiet im slowenischen Istrien – ein Schauplatz der Erosions- und Wildbachtätigkeit. In: *Grenzen und Möglichkeiten der Vorbeugung vor Unwetterkatastrophen im alpinen Raum. Symposium »Interpraevent 1971«*. *Interpraevent* (Klagenfurt): 345–357.
- ZORN, M. 2007a: Recentni geomorfni procesi na rečno-denudacijskem reliefu na primeru porečja Dragonje. Doktorsko delo. Filozofska fakulteta, Oddelek za geografijo (Ljubljana): 1–463.
- ZORN, M. 2007b: Ali se zavedamo hitrosti erozijskih procesov – primer iz slovenske Istre. *Dela* (Ljubljana) 28: 183–194.
- ZORN, M. 2008: Erozijski procesi v slovenski Istri. *Geografija Slovenije* 18. Založba ZRC (Ljubljana): 1–423.
- ZORN, M. & KOMAC, B. 2005: Erozija prsti na kmetijskih zemljiščih v Sloveniji. *Ujma* (Ljubljana) 19: 163–174.
- ZORN, M. & MIKOŠ, M. 2008: Umikanje skalnih pobočij na erozijskih žariščih v slovenski Istri. *Geologija* (Ljubljana) 51/1: 107–118.
- ZORN, M. & PETAN, S. 2007: Meritve medzlebične erozije na različnih rabah zemljišč v slovenski Istri. In: KNAPIČ, M. (ed.): *Strategija varovanja tal v Sloveniji*. Pedološko društvo Slovenije (Ljubljana): 51–61.
- ZORN, M. & PETAN, S. 2008: Interrill soil erosion on flysch soil under different land use in Slovene Istria. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (London) 4.

Modeliranje heterogenosti vodonosnika Ljubljanskega polja z uporabo Markovih verig in geostatistike

Modelling heterogeneity of Ljubljana polje aquifer using Markov chain and geostatistics

Mitja JANŽA

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenija; e-mail: mitja.janja@geo-zs.si

Prejeto / Received 16. 9. 2009; Sprejeto / Accepted 19. 11. 2009

Ključne besede: modeliranje, geostatistika, Markove verige, hidrogeologija, Ljubljansko polje, Slovenija
Key words: modelling, geostatistics, Markov chains, hydrogeology, Ljubljana polje, Slovenia

Izvleček

Heterogenost vodonosnikov je eden ključnih dejavnikov, ki pogojujejo transportne procese v podzemni vodi. Določena je s prostorsko porazdelitvijo hidrofaciesov - sedimentov, ki so nastali v značilnih sedimentacijskih okoljih in imajo tipične hidrogeološke lastnosti. Zaradi v prostoru in času spreminjajočih se sedimentacijskih pogojev, je porazdelitev hidrofaciesov v naravi pogosto kompleksna in težko določljiva. Prav zahtevnost tega postopka najpogosteje omejuje zanesljivost in s tem uporabnost numeričnih transportnih modelov. Za namene izboljšanja zanesljivosti hidrološkega modeliranja na območju rečnega zasliva Ljubljanskega polja, je izdelan hidrogeološki model, ki temelji na podatkih iz vrtin, dopolnjenih z geološkimi konceptualnimi informacijami in geostatističnih metodah, povezanih z modeli Markovih verig. Model je sestavljen iz štirih enot - hidrofaciesov z različnimi prostorninskimi deleži (Prod 45 %; Melj in glina s prodom 36 %, Melj in glina 5 % in Konglomerat 14 %). Uporabljeni pristop omogoča izdelavo niza enako verjetnih prostorskih porazdelitev hidrofaciesov, ki so pogojene s podatki vrtin in predstavljajo geološko smiselno sliko heterogenosti vodonosnika.

Abstract

Heterogeneity of the aquifers is one of the key factors that control transport processes in groundwater. It is defined by the spatial distribution of hydrofacies - sediments formed in characteristic depositional environments and have typical hydrogeological properties. Due to the (in time and space) changing sedimentological conditions, is the distribution of hydrofacies in nature often complex and difficult to define. The difficulty of this procedure most often limits reliability and consequently applicability of numerical transport models. For the purposes of improvement of reliability of hydrological modelling in the area of alluvial deposits of Ljubljana polje a hydrogeological model was constructed. It is based on the borehole logs, supplemented with geological conceptual information and geostatistical methods, combined with Markov chain models. The model consists of four units - hydrofacies with different volumetric portions (Gravel 45 %, Silt and clay with gravel 36 %, Silt and clay 5 % and Conglomerate 14 %). The used approach enables development of a set of equally probable realisations of spatial distribution of hydrofacies that are conditioned to the borehole data and represent geologically plausible image of the heterogeneity of the aquifer.

Uvod

Pri izdelavi hidravličnih numeričnih modelov transportnih procesov v vodonosniku je ključnega pomena za realno simulacijo naravnih procesov določitev prostorske porazdelitve hidrogeoloških parametrov oziroma tridimenzionalnega hidrogeološkega modela. Prav zahtevnost tega postopka - opredelitve heterogenosti vodonosnika je najpogosteje omejitveni dejavnik zanesljivosti in s tem uporabnosti transportnih modelov. Kljub splošno manjši heterogenosti medzrnskih vodonosnikov v primerjavi s kraškimi in razpoklinskimi, se giblje prepustnost tudi v medzrnskih vodonosnikih v rečnih naplavinah v precej širokem razponu (MI-

ALL, 1996) in bistveno vpliva na poti pretakanja podzemne vode.

V praksi najpogosteje uporabljene metode izdelave hidrogeoloških modelov temeljijo na interpretaciji geoloških podatkov v povezavi s konceptualnim razumevanjem procesov (ŽLEBNIK, 1971; MENCEJ, 1990). Rezultat tovrstnih metod je izkušvena razdelitev vodonosnika na značilne hidrogeološke enote (cone). Pretvorba tovrstnih opisnih modelov v kvantitativne hidrogeološke modele ima določene pomanjkljivosti, še posebej pri kvantifikaciji negotovosti.

Heterogenost vodonosnika je določena s prostorsko porazdelitvijo značilnih sedimentov, ki nastajajo v določenih sedimentacijskih okoljih in

imajo posledično značilne hidrogeološke lastnosti. Na področju modeliranja se je za te enote uveljavil izraz hidrofaciesi. Porazdelitve hidrofaciesov v naravi so pogosto kompleksne, zaradi v prostoru in času spreminjajočih se sedimentacijskih pogojev. Dodatno težavo pri njeni določitvi predstavlja omejena količina globinskih informacij. Podatki iz vrtin, v obliki opisov jeder ali izvrtanega materiala, nudijo relativno natančne informacije o zaporedju hidrofaciesov v vertikalni smeri, le redko pa omogočajo določitev tudi lateralnih (horizontalnih) dimenzij hidrofaciesov. Opis heterogenosti vodonosnikov tako praviloma ni mogoč zgolj z računskimi metodami. Le-te je koristno dopolniti z uporabo konceptualnih geoloških informacij ali tako imenovanih »mehkih podatkov«, ki izhajajo iz poznavanja geoloških procesov. Obširnejši pregled raziskav s področja opredelitve heterogenosti vodonosnika podajajo KOLTERMANN in GORELICK (1996), DE MARSILY s sodelavci (1998) ter FRASER in DAVIS (1998).

Eno od metod, ki izpolnjuje zgoraj navedene zahteve in je osnova v članku opisanega modeliranja, sta razvila CARLE in FOGG (1996, 1997). Primerne uporabe te metode za določitev heterogenosti vodonosnikov v rečnih naplavinah so opisali WEISSMANN s sodelavci (1999), WEISSMANN in FOGG (1999), FLECKENSTEIN s sodelavci (2006) ter FREI s sodelavci (2009).

V članku je predstavljen geostatistični model vodonosnika Ljubljanskega polja, izdelan z geostatistično indikatorsko simulacijo, ki temelji na Markovih verigah (CARLE & FOGG, 1996, 1997). Računski postopki, uporabljeni na interpretiranih in obdelanih podatkih iz vrtin, so bili izvedeni s

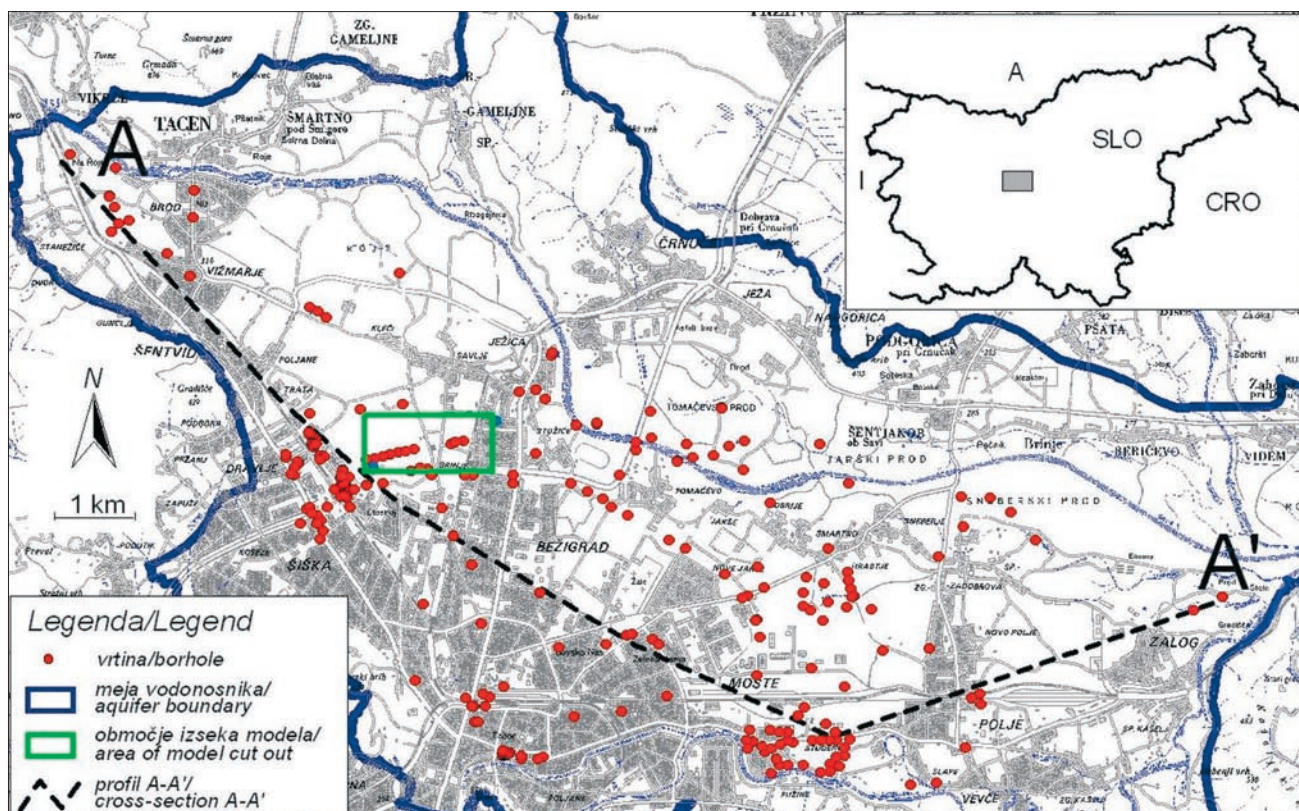
pomočjo programa TPROGS (CARLE, 1999). Namen izdelave modela je zagotovitev geološke osnove, ki omogoča vključitev heterogenosti vodonosnika in realnejši prikaz naravnega sistema, kar je temeljnega pomena za prihodnje simuliranje dinamike podzemne vode in transporta morebitnih onesnaževal v vodonosniku s pomočjo hidroloških numeričnih modelov.

Ljubljansko polje

Območje Ljubljanskega polja (sl. 1) je tektonska udorina, nastala z neenakomernim pogrezanjem ob prelomih in postopnim zasipavanjem z rečnimi naplavinami. Podlago naplavin sestavljajo slabo prepustni skrjavli glinavci in kremenovi peščenjaki ter konglomerati. Zasipavanje s sedimenti je potekalo v pleistocenu, ko je Sava na Ljubljansko polje prinašala material izpod alpskih ledenikov (ŽLEBNIK, 1971). Debelina zasaipa na najglobljih mestih preseže 100 m (sl. 2). Zaradi velike prostornine in dobre prepustnosti hrani vodonosnik Ljubljanskega polja velike količine podzemne vode in je po številu uporabnikov najpomembnejši vodni vir v Sloveniji.

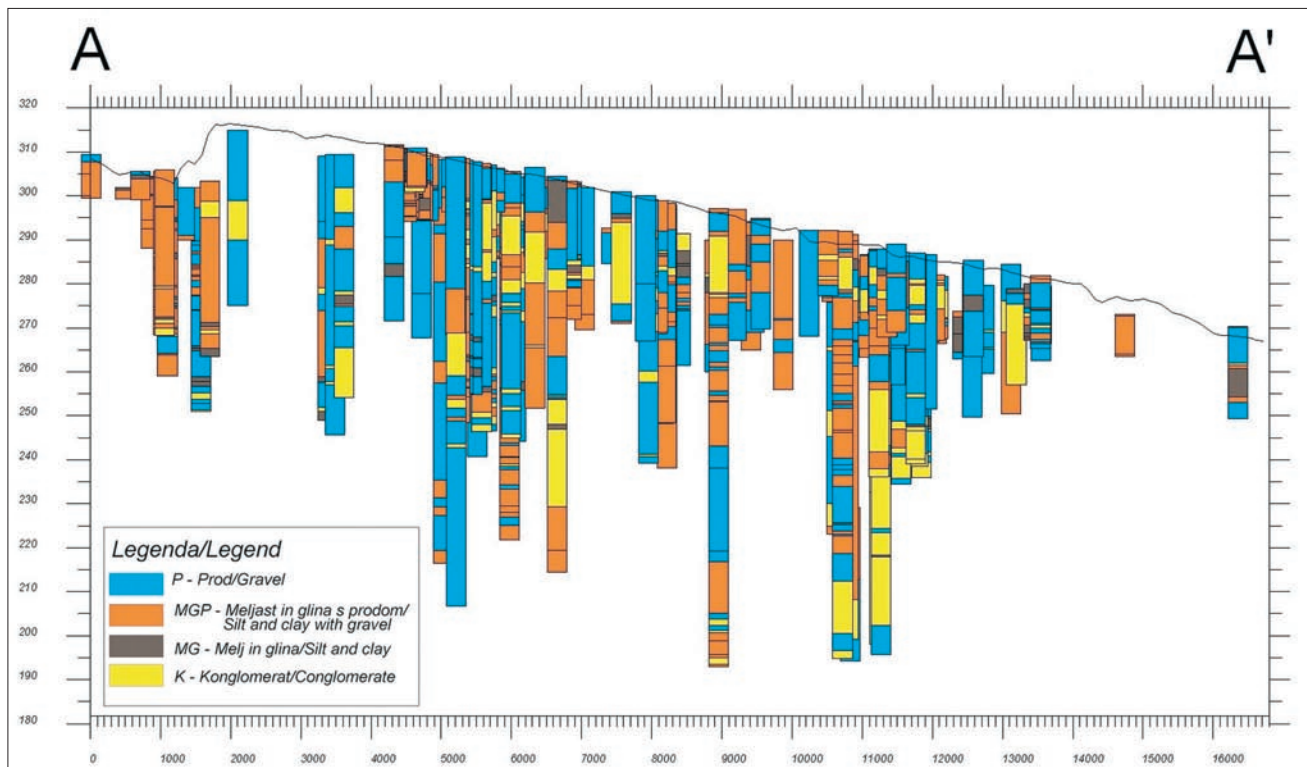
Geostatistika in verjetnosti prehoda

Uporabljena metodologija temelji na indikatorskem krigiranju, uporabnost katerega je na področju geologije v praksi pogosto omejena, predvsem zaradi pomanjkanja podatkov. V teh primerih je prilagajanje variograma podatkom težko izvedljivo, saj parametri modela nimajo ne-



Slika 1. Obravnavano območje z lokacijami vrtin, profilom (sl. 2) in območjem izseka modela (sl. 5)

Figure 1. Study area with locations of the boreholes, cross-section (fig. 2) and area of presented model (fig. 5)



Slika 2. Vrtine v profilu A-A' (sl. 1)

Figure 2. Boreholes in cross-section A-A' (fig. 1)

posredne povezave z geološkimi lastnostmi sistema ali procesi, ki so ga ustvarili. V nadaljevanju opisani postopek omogoča s poenostavljeno povezavo med geološkimi značilnostmi sistema in parametri modela vključitev subjektivne interpretacije v postopek krigriranja ter s tem njegovo širšo uporabnost. Bistvenega dopolnitev osnovnega indikatorskega krigriranja pri tem je, da se kot mera za prostorsko spremenljivost namesto indikatorskega navzkrižnega variograma uporablja verjetnost prehoda oziroma Markove verige.

Tridimenzionalni model Markovih verig, ki je osnova geostatističnega modela, omogoča vključitev konceptualnih geoloških informacij skupaj z verjetnostmi prehodov, izračunanih iz razpoložljivih podatkov. Možnost vključitve konceptualnih oziroma »mehkih« informacij, ki temeljijo na znanju in izkušnjah, v tovrstne modele je kritičnega pomena, kajti praviloma podatki iz vrtin omogočajo izdelavo geostatističnih modelov zgolj v vertikalni smeri, le redko pa je prostorska gostota vrtin dovolj velika za opredelitev modelov v lateralni smeri.

Verjetnost prehoda $t_{jk}(h)$, ocenjena iz opazovane frekvence prehajanja med posameznimi enotami ali kategorijami (npr. hidrofaciesi) se izračuna za niz medsebojnih razdalj z izrazom:

$$t_{jk}(h) = Pr \{k \text{ pojavi na } x + h / j \text{ pojavi na } x\} \quad (1)$$

in podaja oceno verjetnosti (Pr), da se pojavi na lokaciji $(x + h)$ enota k , če je na lokaciji x enota j . Ob predpostavljene stacionarnosti je model prostorske spremenljivosti odvisen zgolj od medsebojne razdalje h in neodvisen od lokacije x . Prostorska spremenljivost v določeni smeri (ϕ) se lahko zapiše z matriko verjetnosti prehodov:

$$T(h_\phi) = \begin{bmatrix} t_{11}(h_\phi) & \cdots & t_{1K}(h_\phi) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{K1}(h_\phi) & \cdots & t_{KK}(h_\phi) \end{bmatrix} \quad (2)$$

kjer K število enot ($j, k = 1, \dots, K$).

Matematični izraz za zvezni prostorski model Markovih verig ima obliko (CARLE & FOGG, 1997):

$$T(h_\phi) = \exp[R_\phi h_\phi], \quad (3)$$

kjer je R_ϕ matrika pogostosti prehodov:

$$R_\phi = \begin{bmatrix} r_{11,\phi} & \cdots & r_{1K,\phi} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{K1,\phi} & \cdots & r_{KK,\phi} \end{bmatrix} \quad (4)$$

$r_{jk,\phi}$ pa opisuje pogostost sprememb iz enote j v enoto k na dolžinsko enoto v smeri ϕ in predstavlja naklon tangente krivulje verjetnosti prehoda. V obliki odvoda se lahko izrazi z (ROSS, 1993):

$$r_{jk,\phi} = \frac{\partial t_{jk}(0)}{\partial h_\phi} \quad (5)$$

Pomen parametrov modela Markovih verig

Parametri modela Markovih verig imajo neposredno povezavo z osnovnimi prostorskimi lastnostmi enot (hidrofaciesov), kot so: delež, srednja dolžina, asimetrija in sosledje enot (CARLE & FOGG, 1996, 1997). Medsebojna povezanost je koristna pri določitvi vrednosti parametrov in interpretaciji rezultatov modela, kar omogoča preveritev geološke smiselnosti izdelanih modelov.

Delež enote k (p_k) je povezan z verjetnostjo prehoda z izrazom (CARLE & FOGG, 1997):

$$\lim_{h_\phi \rightarrow \infty} t_{jk}(h_\phi) = p_k \quad (6)$$

V skladu s teorijo verjetnosti veljajo naslednji odnosi (CARLE & FOGG, 1997):

$$\sum_{k=1}^K p_k = 1, \quad (7)$$

za vsote vrstic in stolpcev matrike verjetnosti prehodov $T(h_\phi)$:

$$\sum_{k=1}^K t_{j,k}(h_\phi) = 1, \quad \sum_{j=1}^K p_j t_{j,k}(h_\phi) = p_k \quad (8, 9)$$

in matrike pogostosti prehodov $R(h_\phi)$:

$$\sum_{k=1}^K r_{jk,\phi} = 0, \quad \sum_{j=1}^K p_j r_{jk,\phi} = 0. \quad (10, 11)$$

Srednja dolžina enote k v smeri ϕ je definirana kot skupna dolžina enote k vzdolž linij v smeri ϕ , deljena s številom pojavov enote v tej smeri. Tako ustreza srednja dolžina v vertikalni smeri ($\bar{L}_{k,z}$) povprečni debelini (leč ali plasti) enote. Izraza, ki povezujeta srednjo dolžino in verjetnost prehoda ter pogostost prehoda diagonalnih členov matrike imata obliko (CARLE & FOGG, 1996):

$$-\frac{\partial t_{jk}(0)}{\partial h_\phi} = \frac{1}{L_{k,\phi}} \quad (12)$$

in

$$r_{kk,\phi} = -\frac{1}{L_{k,\phi}}. \quad (13)$$

Asimetrija označuje odvisnost verjetnosti prehoda med enotami od smeri, kar omogoča $t_{jk}(h) \neq t_{jk}(-h)$ oziroma $p_j t_{jk}(h) \neq p_k t_{kj}(h)$ za $j \neq k$ (CARLE & FOGG, 1996). Ta lastnost je pomembna pri modeliranju stratigrafskih enot v rečnih nanosih, kjer je pogosto prisotna vertikalna asimetrija, kot posledica gradacije (ALLEN, 1970).

Ob simetričnem sosledju pojavljanja določenih enot (j, k) v smeri ϕ velja izraz (CARLE & FOGG, 1996):

$$t_{jk}(h_\phi) = \left(\frac{p_k}{p_j} \right) t_{kj}(h_\phi) \quad (14)$$

in ekvivalentno

$$r_{jk,\phi} = \left(\frac{p_k}{p_j} \right) r_{kj,\phi}. \quad (15)$$

Izraza sta koristna za ugotavljanje simetričnosti. V primeru predpostavljene simetričnosti pa zmanjšata število zahtevanih vhodnih parametrov matrik verjetnosti in pogostosti prehodov.

Sosledje enot oziroma tendenca pojavljanja določene enote poleg druge omogoča primerjavo pojavnosti izmerjenega ali modeliranega sosledja enot z njihovo naključno porazdelitvijo. Pre-

ferenčne pojavnosti določenega sosledja oziroma zaporedja enot nakazujejo zakonitosti, pogosto pogojene z geološkimi procesi, ki jih pri modeliranju lahko koristno uporabimo. CARLE & FOGG (1996) sta pri kvantitativni opredelitvi pojavnosti določenega sosledja enot uporabila njihove prostorninske deleže. Če je verjetnost prehoda odvisna od deležev enot, sledi (CARLE & FOGG, 1996):

$$\hat{t}_{jk}(h_\phi) = \left[1 - t_{jj}(h_\phi) \right] \frac{p_k}{1 - p_j} \quad (16)$$

in

$$\hat{r}_{jk,\phi} = \frac{p_k}{L_{j,\phi}(1 - p_j)} \quad \text{za } k \neq j. \quad (17)$$

$\hat{t}_{jk}(h_\phi)$ in $\hat{r}_{jk}(h_\phi)$ in sta nedijagonalna člena matrik verjetnosti in pogostosti prehodov, ki ustrezata referenčnemu stanju naključnega sosledja enot oziroma maksimalne entropije. To je stanje, ki odraža »neurejenost« oziroma odsotnost preferenčnega sosledja enot. Primerjava merjene ali modelirane pogostosti prehoda ($r_{jk,\phi}$) z ocenjeno, na podlagi prostorninskih deležev ($\hat{r}_{jk,\phi}$), lahko služi za presojo, ali obstaja tendenca pojavljanja enote k poleg enote j (v smeri ϕ).

Opisane lastnosti modela Markovih verig in povezava le-teh z osnovnimi prostorskimi lastnostmi hidrofaciesov so pomembne predvsem za določitev matrik pogostosti prehodov v lateralnih smereh (smeri plasti - R_y in naklona - R_x), ki zaradi pomanjkljivih podatkov praviloma zahteva konceptualni pristop. Pri tem si pomagamo z določitvijo (geološko) bolj oprijemljivih pojmov srednje dolžine in deleža posameznega hidrofaciesa v povezavi z interpretacijo lateralne pojavnosti oziroma sosledja hidrofaciesov. Slednje se v praksi olajša z uporabo Walterjevega zakona, ki pravi, da se vertikalno sosledje faciesov sklada z lateralnim zaporedjem sedimentacijskih okolij (LEEDER, 1982). Za določitev srednjih dolžin ($\bar{L}_{k,x}, \bar{L}_{k,y}$) pri nezanesljivih podatkih se pogosto uporabljajo za osnovo razmerja, določena iz vertikalnih podatkov, absolutne vrednosti pa se ocenijo na podlagi interpretacije sedimentacijskih pogojev oziroma sedimentacijskega modela.

Matrike pogostosti prehodov so osnova za zvezni tridimenzionalni model Markovih verig, ki se lahko s manjšimi prilagoditvami uporabi v geostatističnem algoritmu s sekvenčno indikatorsko simulacijo (SIS) in optimizacijskimi tehnikami, ki rezultate simulacij približajo geometrijskim oblikam geoloških struktur (DEUTSCH & JOURNAL, 1992; CARLE & FOGG, 1997). Sekvenčna indikatorska simulacija je geostatistična metoda, ki omogoča generiranje več enako verjetnih prostorskih porazdelitev kategorične spremenljivke. Pri tem so vse realizacije pogojene s podatki, kar pomeni, da se porazdelitve spremenljivk (enot) na mestih meritve ohranjajo.

Razvoj geostatističnega modela

V študiji so bili uporabljeni podatki iz 258 vrtin (sl. 1) s skupno dolžino opisanih odsekov 6422 m.

Podatki so izbrani litološki opisi jeder vrtin oziroma izvrtanega materiala iz arhiva Geološkega zavoda Slovenije. Natančnost in kvaliteta osnovnih opisov je različna, odvisna predvsem od znanja in izkušenj avtorjev. Interpretacija opisov je bila posledično zahtevna in pogosto temelji na subjektivnih ocenah.

Postopek modeliranja zahteva kategorične spremenljivke. Na podlagi interpretacije opisov so bili sedimenti razvrščeni v štiri hidrofaciese: P - Prod, MGP - Melj in glina s prodom, MG - Melj in glina in K - Konglomerat (tabela 1). Razvrstitev temelji na sedimentoloških in hidroloških kriterijih. Hidrofaciesi naj bi zajemali kamnine, ki so nastale v določenem sedimentacijskem okolju (tabela 1). Značilnosti tega okolja določajo tudi prostorsko razširjenost sedimentov, kar je koristna informacija pri določitvi vrednosti parametrov geostatističnega modela. Hkrati naj bi hidrofaciesi zajemali kamnine s podobnimi hidrogeološkimi lastnostmi, kar je bistvenega pomena za uporabnost v hidroloških modelih. Prikazana razvrstitev (tabela 1) je interpretacija, ki je kompromis med navedenima kriterijema in zastopanostjo oziroma prostorninskim deležem hidrofaciesa. Ta bi naj bil dovolj velik, da njegova pojavnost še vpliva na pretok podzemne vode. Prostorninski deleži posameznih hidrofaciesov (tabela 1) predstavljajo njihova razmerja, določena na podlagi dolžinskih odsekov v vrtinah.

V hidrofacies Prod (P), ki je najpogosteje zastopan, so uvrščeni predvsem prodniki, med katerimi so pore prazne ali zapolnjene s peskom. Manjši delež hidrofaciesa predstavljajo dobro sortirani peski. Genetsko gledano gre za sedimente rečnih kanalov oziroma rečnega sistema z največjo transportno energijo.

Po prostorninskem deležu sledi hidrofacies Melj in glina s prodom (MGP). V njem so deleži posameznih frakcij različni, prepustnost pa je v primerjavi s Prodrom (P) bistveno nižja. Sestava tega hidrofaciesa je precej heterogena, zato so procesi nastanka teh sedimentov različni. Interpretirajo se lahko kot: zasipi prodov, katerih pore so bile naknadno zapolnjene z drobnnozrnatim materia-

lom; produkti pedogenih procesov in preperevanja prodno konglomeratnega zasipa (ŽLEBNIK, 1971); sedimenti gravitacijskih tokov.

Drobnnozrnatih sedimentov poplavnih ravnin - hidrofaciesa Melj in glina (MG) je na območju Ljubljanskega polja relativno malo. Sestavljajo jih predvsem glina, melji in tanjše plasti slabo sortirane peska, odložene v mirnih rečnih okoljih. Po odložitvi so bili sedimenti lahko podvrženi pedogenim procesom.

Konglomerat (K) je rečni sediment (predvsem kanalov), ki je bil naknadno litificiran. Zaradi bistveno drugačnih hidrogeoloških lastnosti in pomena pri pretakanju podzemne vode, je obravnavan kot ločen hidrofacies.

V hidrofacies razvrščeni popisi vrtin so bili razdeljeni na intervale dolžine 1 m in uporabljeni za določitev verjetnosti prehodov med hidrofaciesi v odvisnosti od razdalje. Uporabljena dolžina intervala je bila izbrana glede na natančnost litoloških opisov in omogoča vključitev vseh pojavov hidrofaciesov v vrtinah.

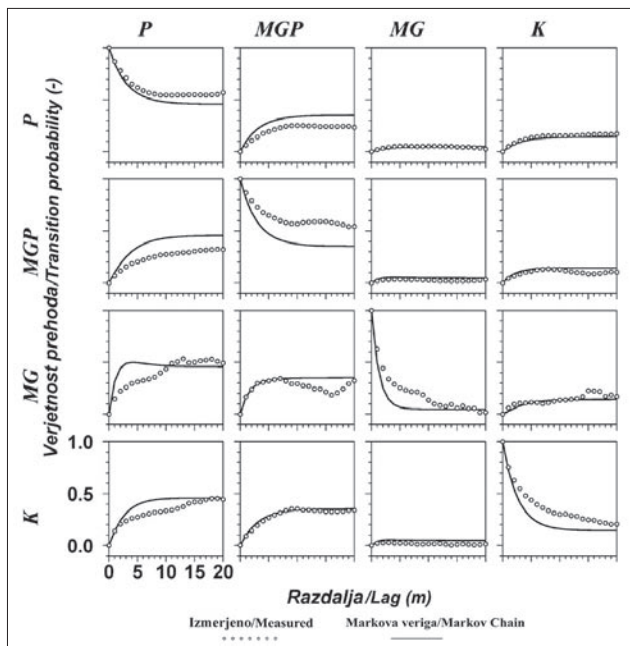
Tako pripravljene podatki so bili uporabljeni za modeliranje s programom TPROGS (CARLE, 1999). Osnovni korak pri tem je bila določitev verjetnosti prehodov v odvisnosti od razdalj (1), ki so na grafih (sl. 3 in sl. 4) predstavljeni s krogci. Tem izmerjenim vrednostim se je nato prilagajal model Markovih verig, ki je na grafih (sl. 3 in sl. 4) prikazan s krivulja s polno črto. Namen tega postopka je, da se s spreminjanjem vrednosti parametrov zagotoviti čim boljše ujemanje modela Markovih verig in verjetnosti prehodov, določenih na podlagi podatkov. Proces je podoben prilagajanju modela variograma eksperimentalnemu variogramu pri krigitiranju.

Prilagajanje modela Markovih verig je bilo opravljeno le v vertikalni (z) smeri. Zaradi premajhne gostote podatkov v horizontalni smeri, temeljita izdelana modela Markovih verig v lateralnih smereh (x in y) na konceptualnem pristopu. Z upoštevanjem zakonitosti za vsote vrstic in stolpcev matrike pogostosti prehodov (10 in 11) se lahko vrednosti za člene, označene v spodnjih matrikah s c_1 in c_2 , izračunajo in tako zmanjša šte-

Tabela 1. Osnovne značilnosti hidrofaciesov

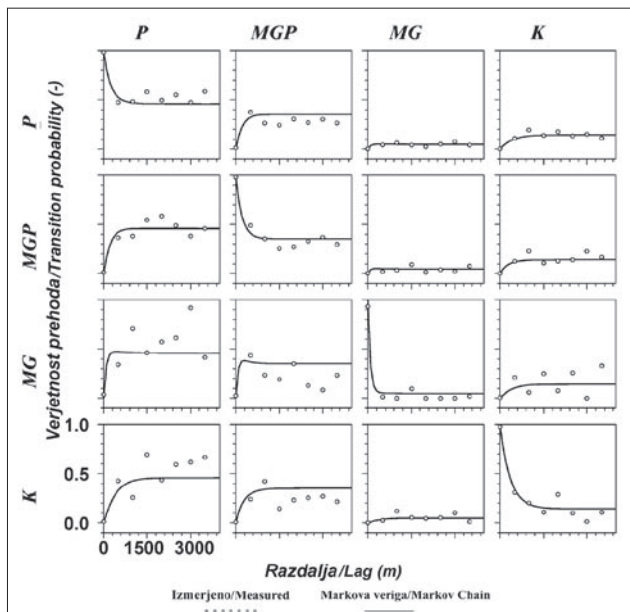
Table 1. Attributes of the hydrofacies

Hidrofaciesi / Hydrofacies	Geološke interpretacije / Geologic interpretations	Pogosti opisi / Common descriptions	Prostorninski deleži / Volumetric proportions
P - Prod / Gravel	Sedimenti rečnih kanalov / Channel deposits	Prod, peščen prod, sortirani pesek / Gravel, sandy gravel, pebbles, well sorted sand	45 %
MGP - Melj in glina s prodom / Silt and clay with gravel	Produkt pedogenih procesov, zapolnitev prostora med prodniki z drobno frakcijo, sedimenti gravitacijskih tokov / Products of pedogenic processes, fine grained sediments, filled pore space between pebbles, debris flow sediments	Meljast ali glinen prod, melj ali glina s prodniki / Silty or clayey gravel, silt and clay with gravel	36 %
MG - Melj in glina / Silt and clay	Sedimenti poplavnih ravnin, produkt pedogenih procesov / Floodplain sediments, products of pedogenic processes	Melj, glina, glinast melj, slabo sortirani pesek / Silt, clay, clayey silt, poorly graded sand	5 %
K - Konglomerat / Conglomerate	Litificirani rečni sedimenti (predvsem rečnih kanalov) / Lithified river sediments (mainly channel sediments)	Konglomerat, konglomerat z vložki prod ali peska / Conglomerate, conglomerate with intercalations of gravel or sand	14 %



Slika 3. Verjetnosti prehodov v vertikalni (z) smeri (meritve in model Markovih verig)

Figure 3. Transition probability matrix in vertical (z) direction (measurements and Markov chain model)



Slika 4. Verjetnosti prehodov v lateralni (x) smeri (meritve in model Markovih verig)

Figure 4. Transition probability matrix in lateral (x) direction (measurements and Markov chain model)

vilu zahtevanih parametrov v matriki pogostosti prehodov (CARLE & FOGG, 1997). Pri tem je bil za ozadje oziroma hidrofacies, ki zapolnjuje preostali, z drugimi enotami nezapolnjeni prostor, izbran hidrofacies Melj in glina (MG). Z matematičnega stališča je za ozadje lahko izbran katerikoli hidrofacies, konceptualno pa je drobnozrnati sediment poplavnih ravnin, ki zapolnjuje prostor med večjimi delci, odloženimi pri procesih z višjo energijo, najbolj logična izbira (CARLE & FOGG, 1997).

S predpostavljeno simetrijo sosledja hidrofaciesov v lateralnih smereh (14 in 15) se lahko določijo vrednosti še za člene z oznako s , kar dodatno po-

enostavi matriko. Z opisanimi postopki je število zahtevanih vhodnih parametrov matrike pogostosti prehodov zmanjšano na vrednosti povprečnih dolžin leč hidrofaciesov (diagonalni členi) in treh preostalih (brez enote ozadja) nediagonalnih členov. Slednji so bili v obravnavanem primeru določeni na podlagi modela Markovih verig v vertikalni smeri z upoštevanjem Walterjevega zakona. Srednje dolžine leč hidrofaciesov (P, PMG, MG in K) v smeri x (1300, 1000, 150 in 800 m) in y (400, 300, 100 in 400 m) so ocene na podlagi poznavanja obravnavanega sistema in sedimentacijskih procesov (teoretičnih opisov sedimentacijskih procesov, literaturnih podatkov in opisov podobnih sistemov).

Pri modeliranju je bil celoten rečni zasip obravnavan kot ena stratigrafska enota oziroma sekvenca (WEISSMANN & FOGG, 1999), ki ima predpostavljeno podobno sestavo v vseh svojih delih in s tem prostorsko stacionarnost. Uporabljena je bila predpostavka, da so plasti sedimentov horizontalne z glavno osjo razširjanja (vpada) zahod - vzhod (x) in na to pravokotno smerjo plasti jug - sever (y).

Opisani modeli Markovih verig v treh glavnih smereh (x , y , z) so bili v končni fazi uporabljeni v pogojeni sekvenčni indikatorski simulaciji, katere rezultat je stohastični model heterogenosti vodonosnika.

Rezultati

Modeli Markovih verig, dobljeni s prilagajanjem modela merjenim podatkom, so prikazani v obliki matrik pogostosti prehodov in grafov verjetnosti prehodov (sl. 3 in sl. 4). Matrika pogostosti prehodov modela Markovih verig v vertikalni smeri:

$$R_z = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\bar{L}=5,5} & 1,13\hat{r} & 0,67\hat{r} & 1,03\hat{r} \\ 0,81\hat{r} & -\frac{1}{\bar{L}=4,5} & 1,34\hat{r} & 1,22\hat{r} \\ 1,38\hat{r} & 0,81\hat{r} & -\frac{1}{\bar{L}=1,4} & 0,38\hat{r} \\ 1,06\hat{r} & 0,83\hat{r} & 1,21\hat{r} & -\frac{1}{\bar{L}=3,1} \end{bmatrix} \quad (18)$$

je predstavljena s srednjimi dolžinami hidrofaciesov (\bar{L}), izraženih v metrih in pogostostjo referenčnega prehoda (\hat{r}), ki je pri naključnem sosledju (maksimalni neurejenosti) odvisen od prostorninskih deležev enot. Faktorji pred referenčnim preходом kažejo, ali je pojavnost določene enote poleg druge relativno večja (> 1) ali manjša (< 1) v primerjavi z naključnim sosledjem.

Matriki pogostosti prehodov v smeri zahod - vzhod (R_x) in jug - sever (R_y) imata obliko:

$$R_x = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\bar{L}=1300} & 0,9\hat{r} & c_1 & 1,0\hat{r} \\ s & -\frac{1}{\bar{L}=1000} & c_1 & 1,2\hat{r} \\ c_2 & c_2 & -\frac{1}{\bar{L}=150} & c_2 \\ s & s & c_1 & -\frac{1}{\bar{L}=800} \end{bmatrix} \quad (19)$$

in

$$R_y = \begin{bmatrix} -\frac{1}{L=400} & 0,9\hat{r} & c_1 & 1,0\hat{r} \\ s & -\frac{1}{L=300} & c_1 & 1,2\hat{r} \\ c_2 & c_2 & -\frac{1}{L=100} & c_2 \\ s & s & c_1 & -\frac{1}{L=400} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Rezultat opisanega postopka je stohastični model oziroma niz enak verjetnih modelov heterogenosti vodonosnika, ki so pogojeni s podatki iz vrtin (sl. 5). Vsaka realizacija tako v celicah na mestih vrtin ohranja enote, določene iz podatkov vrtin. V vmesnem prostoru pa so hidrofaciesi porazdeljeni na podlagi modelov verjetnosti prehodov. Modeli velikosti 17 x 10 km in debeline 150 m so sestavljeni iz celic velikosti 100 x 100 m in debeline 1 m.

Razprava

Predstavljeni geostatistični model vodonosnika Ljubljanskega polja je prvi hidrogeološki model obravnavanega območja, ki temelji na podatkih, njihovi statistični obdelavi in konceptualnih informacijah, osnovanih na poznavanju geoloških procesov. Njegova prednost je transparentnost in ponovljivost postopkov, ki so znanstveno utemeljeni. V primerjavi s podobnimi in pogosteje uporabljenimi geostatističnimi pristopi, ki temeljijo na variogramih (npr. JOHNSON & DREISS, 1989; RITZI et al., 1995; ESCHARD et al., 1998), je vključitev dodatnih konceptualnih informacij, zaradi povezanosti parametrov modela in geoloških pojmov, relativno enostavna.

Zaradi intenzivnosti geoloških procesov na Ljubljanskem polju je interpretacija sedimentacijskega okolja na tem območju zahtevna. Debeli skladovnica sedimentov je posledica močnega, vendar neenakomernega grezanja posameznih delov Polja. Posledično je debelina sedimentov neenakomerna. Heterogenost zasipa je dodatno pogojena s prepletanjem procesov odlaganja, preperevanja in erozije, ki so bili povezani s takratnimi podnebnimi razmerami. Erozijska, ki je sledila

zasipavanju, je lahko delno ali v celoti odstranila naplavine prejšnjih sedimentacijskih ciklov. Prostorska raznolikost erozijskih procesov pa dodatno otežuje rekonstrukcijo sedimentacijskih okolij.

Kljub heterogenosti obravnavanega sistema kaže model Markovih verig v vertikalni smeri tendence pojavljanja sosledja določenih hidrofaciesov, ki jih lahko povežemo z naravnimi procesi. V modelu je opazno pogostejše pojavljanje Melja in gline s prodrom - MGP nad Prodom - P ($1,13\hat{r}$) ter Melja in gline - MG nad Meljem in glino s prodrom - MGP ($1,34\hat{r}$), ki je pogostejše kot obratno sosledje ($0,81\hat{r}$). Pojav nakazuje določeno stopnjo gradacije, ki je pogosto prisotna v rečnih naplavinah (WEISSMANN & FOGG, 1999; WEISSMANN et al., 1999).

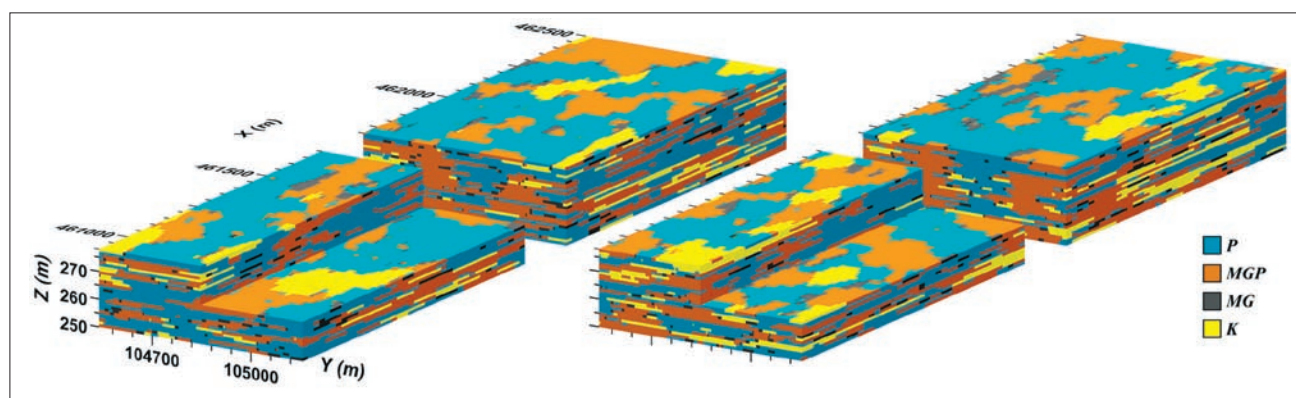
Še bolj izrazita je tendenca pojavljanja Melja in gline - MG nad Konglomeratom - K ($1,21\hat{r}$), ki je precej višja od obratnega sosledja ($0,38\hat{r}$). Podobno velja za prehod Melja in gline - MG nad Prodom - P ($1,38\hat{r}$ in $0,67\hat{r}$). Ugotovljeno sosledje se sklada z ŽLEBNIKOV (1971) interpretacijo, po kateri je na osrednjem delu Ljubljanskega polja na vrhu povečini prodni zasip, pod katerim leži nekaj metrov debela plast gline in nato konglomerat ter zbit prod.

Pojavnost Konglomerata - K nad/pod Prodom - P je skoraj naključna. Za povečano pojavnost konglomerata - K nad Meljem in glino s prodrom - MGP ($1,22\hat{r}$ in $0,81\hat{r}$) ni ustrezne razlage.

Težavo pri postopku predstavlja interpretacija opisov podatkov vrtin. Zaradi nestandardiziranih opisov in različnih avtorjev je interpretacija opisov sedimentov in njihova uvrstitev v hidrofaciese težavna. Ponoven pregled opisanega materiala iz vrtin, razen izjemoma, ni možen, zato je to lahko pomemben vir napake modela. Dodatni vir napake lahko izhaja iz postopka določitve modela Markovih verig. Zaradi soodvisnosti parametrov, je prilagajanje modela podatkom v vertikalni smeri zahtevno. Zmanjševanje napake prilagajanja s poskušanjem različnih kombinacij vrednosti parametrov (ang. trial and error) pa lahko vodi do neoptimalnega modela.

Sklep

Izdelani model, ki temelji na podatkih in je geološko smiselna predstavitev heterogenosti osred-



Slika 5. Izseka (sl. 1) dveh realizacij geostatističnega hidrogeološkega modela Ljubljanskega polja
Figure 5. Parts (fig. 1) of two realisations of geostatistical hydrogeological model of Ljubljana polje

njega dela vodonosnika, zagotavlja boljšo osnovo za modeliranje toka podzemne vode in potovanja onesnaževal na območju Ljubljanskega polja. Uporabljen pristop omogoča izdelavo niza enako verjetnih realizacij modela, pogojenih s podatki iz vrtin, kar je eden od pogojev za kvantifikacijo negotovosti hidroloških modelov, ki bodo na obravnavanem območju izdelani in uporabljeni v prihodnosti za namene upravljanja vodonosnika v okviru projekta INCOME (<http://www.life-income.si/>).

Zahvala

Študija je nastala v okviru projekta (št. Z1-9719-0215-06), ki ga je delno financirala ARRS in projekta INCOME-LIFE07 ENV/SLO/000725. Hvala Davidu Rozmanu, Andreju Lapanjetu, Jožetu Rateju, Bogomirju Celarcu, Milošu Bavcu in Dragu Skabernetu za pomoč pri obdelavi in interpretaciji podatkov.

Reference

- ALLEN, J. R. L. 1970: Studies in fluvial sediments, a comparison of fining-upward cyclothems with special reference to coarse-member composition and interpretation. *Journal of Sedimentary Petrology* 40: 298-323.
- CARLE, S. F. & FOGG, G. E. 1996: Transition probability-based indicator geostatistics. *Mathematical Geology* 28/4: 453-476.
- CARLE, S. F. & FOGG, G. E. 1997: Modeling Spatial Variability With One and Multidimensional Continuous-Lag Markov Chains. *Mathematical Geology* 29/7: 891-916.
- CARLE, S. F. 1999: T-PROGS: Transition Probability Geostatistical Software, Version 2.1. Hydrologic Sciences Graduate Group, University of California (Davis): 1-78.
- DE MARSILY, G., DELAY, F., TELES, V. & SCHAFMEISTER, M. T. 1998: Some current methods to represent the heterogeneity of natural media in hydrogeology. *Hydrogeology Journal* 6/1: 115-130.
- DEUTSCH, C. V. & JOURNEL, A. G. 1992: *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press (New York): 1-340.
- ESCHARD, R., LEMOUZY, P., BACCHIANA, C., DESAUBLIAUX, G., PARPANT, J. & SMART, B. 1998: Combining sequence stratigraphy, geostatistical simulations, and production data for modeling a fluvial reservoir in the Chaunoy Field (Triassic, France). *AAPG Bulletin* 82: 545-568.
- FLECKENSTEIN, J. H., NISWONGER, R. G. & FOGG, G. E. 2006: River-Aquifer Interactions, Geologic Heterogeneity, and Low Flow Management. *Ground Water* 44/6: 837-852.
- FREI, S., FLECKENSTEIN, J. H., KOLLET, S. & MAXWELL, R. M. 2009: Patterns and dynamics of river-aquifer exchange with variably-saturated flow using a fully-coupled model. *Journal of Hydrology*, v tisku (DOI:10.1016/j.jhydrol.2009.06.038).
- FRASER, G. S. & DAVIS, J. M. (Eds.) 1998: Hydrogeologic models of sedimentary aquifers, *SEPM Concepts in Hydrology and Environmental geology*. Society for Sedimentary Geology (Tulsa) 1: 1-180.
- JOHNSON, N. M. & DREISS, S. J. 1989: Hydrostratigraphic interpretation using indicator geostatistics. *Water Resources Research* 25: 2501-2510.
- KOLTERMANN, C. E. & GORELICK, S. M. 1996: Heterogeneity in Sedimentary Deposits: A Review of Structure-Imitating, Process-Imitating, and Descriptive Approaches. *Water Resources Research* 32/9: 2617-2658.
- LEEDER, M. R. 1982: *Sedimentology, Processes and Products*. Allen and Unwin (London): 1-344.
- MENCEJ, Z. 1990: Prodni zasipi pod jezerskimi sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija (Ljubljana)* 31/32: 517-553.
- MIALL, A. D. 1996: *The geology of fluvial deposits, sedimentary facies, basin analysis and petroleum geology*. Springer-Verlag (Berlin): 1-582.
- RITZI, R. W., DOMINIC, D. F., BROWN, N. R., KAUSCH, K. W., McALENNEY, P. J. & BASIAL, M. J. 1995: Hydrofacies distribution and correlation in the Miami valley aquifer system. *Water Resources Research* 31: 3271-3281.
- ROSS, S. 1993: *Introduction to Probability Models* (5th ed.). Academic Press (San Diego): 1-556.
- WEISSMANN, G. S., CARLE, S. F. & FOGG, G. E. 1999: Three-dimensional hydrofacies modeling based on soil surveys and transition probability geostatistics. *Water Resources Research* 35/6: 1761-1770.
- WEISSMANN, G. S. & FOGG, G. E. 1999: Multi-scale alluvial fan heterogeneity modeled with transition probability geostatistics in a sequence stratigraphic framework. *Journal of Hydrology* 226: 48-65.
- ŽLEBNIK, L. 1971: Pleistocen Kranjskega, Sorškega in Ljubljanskega polja. *Geologija (Ljubljana)* 14: 5-51.

Ostanki zdravil kot pokazatelj antropogenih vplivov na podzemno vodo Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja

Pharmaceuticals as indicators of anthropogenic influence on the groundwater of Ljubljansko polje and Ljubljansko barje aquifers

Brigita JAMNIK¹, Primož AUERSPERGER¹, Janko URBANC², Karin LAH¹ & Joerg PRESTOR²

¹Javno podjetje Vodovod-Kanalizacija d.o.o., Vodovodna cesta 90, SI-1000 Ljubljana, e-mail: voka@vo-ka.si

²Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana, e-mail: janko.urbanc@geo-zs.si, joerg.prestor@geo-zs.si

Prejeto / Received 5. 11. 2009; Sprejeto / Accepted 26. 11. 2009

Ključne besede: kofein, karbamazepin, propifenazon, zdravila, podzemna voda, Ljubljansko polje, Ljubljansko barje

Key words: caffeine, carbamazepine, propyphenazone, pharmaceuticals, groundwater, Ljubljansko polje, Ljubljansko barje, Slovenia

Izvleček

V zadnjem obdobju je pozornost številnih raziskovalcev usmerjena v proučevanje razširjenosti ostankov zdravil in drugih kemikalij splošne rabe v okolju. Omenjene snovi v podzemno vodo dospejo neposredno z direktnimi izpusti ali posredno preko površinskih oziroma odpadnih vod. Ostanke zdravil v podzemnih vodah lahko obravnavamo kot umetna sledila, ki omogočajo oceno antropogenega vpliva na okolje in določitev najbolj ranljivih območij vodonosnikov.

V prispevku so predstavljene značilnosti pojavljanja kofeina, karbamazepina in propifenazona na območju vodonosnikov Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja. Ljubljansko polje in Barje sta pomembna vira pitne vode. Tovrstna onesnaževala so kazalec učinkovitosti delovanja kanalizacijskega sistema, na območjih brez kanalizacije pa tudi kazalec samočistilne sposobnosti vodonosnika.

Abstract

The attention of numerous researches has been recently focused on the determination of pharmaceuticals and other persistent chemicals in the environment. The substances enter groundwater either thorough direct discharge or indirectly (through surface or waste water). Pharmaceuticals in groundwater can be regarded as artificial tracers that enable the evaluation of general anthropogenic influence on the environment and identification of the most vulnerable areas of aquifers.

The article presents the properties of distribution of caffeine, carbamazepine and propyphenazone in the area of Ljubljansko polje and Ljubljansko barje. Ljubljansko polje and Barje are important drinking water resources. These pollutants are indicators of sewage system efficiency, however, in urban areas without sewage they indicate the aquifer's ability of natural attenuation.

Uvod

Pozornost raziskovalcev je bila še pred desetletjem usmerjena predvsem v ugotavljanje prisotnosti klasičnih onesnaževal, kot so pesticidi, poliklorirani bifenili in nitrati, danes pa je njihova pozornost usmerjena tudi v ugotavljanje prisotnosti hormonskih motilcev, ostankov zdravil in sredstev za osebno nego ter drugih kemikalij za gospodinjstvo (STAN & HEBERER, 1997; HAL-LING-SØRENSEN et al., 1998; HEBERER, 2002; MOMPE-LAT et al., 2009). V strokovni literaturi se je pričel uporabljati izraz »Pharmaceuticals and personal care products«, PPCP. Pojav ni povsem nov, saj

je prvo poročilo o teh substancah v vodnem okolju znano že iz leta 1984 (CRATHORNE et al., 1984). Vse to nas opozarja, da okolja že vrsto desetletij ne onesnažujejo le spojine, ki so tradicionalno spremljane v okviru monitoringov. Ostanke zdravil se v Sloveniji ne spremljajo v okviru rednega monitoringa kemijskega stanja podzemnih vod, prav tako v večini primerov še niso vključeni v nadzor nad zdravstveno ustreznostjo pitne vode.

Ostanki teh substanc vstopajo v naravno okolje preko površinskih odvodnikov na izpustu iz čistilnih naprav (RADJENOVIC et al., 2007; DREWES, 2007), izvor pa je lahko tudi netesno kanalizacijsko omrežje ali neopremljenost zemljišč s

kanalizacijskim sistemom (CARRARA et al., 2008). Onesnaževala lahko vstopajo v okolje tudi v primeru mešanega kanalizacijskega sistema, ko se v času večjih padavinskih dogodkov voda iz sistema neposredno preliva v površinske odvodnike, prav tako v primeru poplav (TAMTAM, 2008). Večina teh učinkovin vstopa v okolje, ne da bi bile za njih izdelane predhodne študije o njihovem vplivu na človeka in druga živa bitja (FENT, 2008; NENTWIG, 2008). Do nekontroliranih izpustov v okolje lahko prihaja tudi iz industrije ali odlagališč odpadkov. Poleg zdravil in hormonov, namenjenih ljudem, je na tržišču prisotna množica učinkovin, namenjena uporabi v veterinarski medicini. V okolju se veterinarska zdravila lahko pojavijo kot posledica neposredne uporabe (npr. ribogojnice), ali zaradi uporabe onesnaženega gnoja, gnojnice in gnojevke na kmetijskih zemljiščih (SANDRESON et al., 2007; SARMAH et al., 2006; KEMPER, 2008).

Številne kemikalije, katerih izvor je gospodinjstva raba, nenadzorovano prihajajo v okolje preko »očiščenih« odpadnih voda, saj večina uporabljenih tehnologij za čiščenje odpadne vode na komunalnih čistilnih napravah ne omogoča njihovega odstranjevanja v zadostni meri (RADJENOVIC et al., 2007; DREWES, 2007). Mnogo kemikalij, ki so kot odraz široke uporabe v gospodinjstvih razpršene v okolju, vpliva na endokrine sisteme vodnih organizmov in tudi človeka (INGERSLEV et al., 2003), ko podzemno vodo zaužije kot pitno vodo ali je v kontaktu s njo. Vpliv na zdravje ljudi v večini primerov še ni poznan.

Večjo grožnjo okolju predstavljajo tiste spojine, ki so slabo razgradljive in se lahko transportirajo na daljavo. Pomemben kazalec bližnjih virov onesnaženja pa so razgradljivejše spojine. Kofein je zaradi široke uporabe ena od najbolj razširjenih substanc v okolju. Zaradi dobre razgradljivosti se v okolju nahaja v koncentracijah pod $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Takšne spojine zato lahko služijo za oceno bližine vira onesnaženja oziroma hitrosti transporta snovi v podzemni vodi.

Prisotnost kofeina ter spremljajočih, težje razgradljivih onesnaževal, kot sta karbamazepin in propifenazon v površinskih ali podzemnih vodah, je neposreden dokaz antropogenega vpliva na okolje. Ljubljansko polje in Ljubljansko barje se z več vidikov uvrščata med posebej zanimiva raziskovalna območja v Sloveniji. Oba vodonosnika sta zaradi velikih količin podzemne vode pomembna vodna vira za oskrbo s pitno vodo za mesto Ljubljana in okolico, istočasno pa sta zanj značilni različna dinamika napajanja in raba prostora. Območji sta v neposrednem kontaktu, zato je ob različnih naravnih in antropogenih vplivih razumevanje hidrogeoloških procesov pomembno za dolgoročno gospodarjenje z njima. Proučevanje razširjenosti kofeina in spremljajočih onesnaževal na obeh vodonosnih območjih je raziskovalni izziv, ki omogoča oceno vpliva kanalizacijskega sistema na kakovost vodnega vira ter oceno vpliva človekovega delovanja na območjih, kjer kanalizacijsko omrežje ni zgrajeno.

Raziskovalno območje

Raziskovalno območje obsega vodonosnika Ljubljanskega polja in Ljubljanskega Barja. Aluvialni prodno-peščeni vodonosnik Ljubljanskega polja se razteza vzdolž Save med Mednim in Dolskim. Površina celotnega vodonosnega sistema je 109 km^2 , njegova srednja nadmorska višina pa skoraj 300 m nad morjem.

Medzrnski vodonosnik Ljubljanskega polja sestavljajo plasti peska, proda in konglomerata, ki jih lokalno ločujejo plasti zelo slabo prepustne glin. S spodnje strani je vodonosnik omejen z zelo slabo prepustnimi plastmi glinastega skrilavca in kremenovega peščenjaka iz karbona in perma. Vodonosnik Ljubljanskega polja je v večjem delu odprt vodonosnik (ŽLEBNIK, 1971).

Vodonosnik Ljubljanskega barja je v geološkem smislu tektonska udorina, zapolnjena s pleistocenskimi in holocenski sedimenti v obliki proda in peska, ki so jih naplavile reke z obrobja Barja (MENCEJ, 1988). Pleistocenski peščno-prodni sedimenti so občasno prekinjeni s slabo prepustnimi glinami, ki predstavljajo sedimente iz ojezeritvenih obdobij. Podlago Ljubljanskega barja v južnem delu predstavlja triasni dolomit, bolj severno pa je podlaga pleistocenskih sedimentov iz neprepustnih skrilavih glinavcev ter kremenovih peščenjakov iz karbona in perma. Prodni sedimenti so v osrednjem delu Barja prekriti s sivo karbonatno meljasto glino – polžarico, ki je za vodo neprepustna.

Za proučevanje smo izbrali vodnjake javne oskrbe s pitno vodo ter vodnjake, piezometre in izvire izven sistema javne oskrbe, ki služijo kot opazovalna mesta nivojev in kakovosti podzemne vode. Na izbranih lokacijah poteka redno opazovanje lastnosti vodonosnika z namenom preprečevanja tveganj za zdravje uporabnikov pitne vode.

Raziskovalno obdobje je bilo omejeno na čas od decembra 2008 do septembra 2009. Vzorčevanje vodnjakov javne oskrbe je potekalo marca 2009, na vrtinah izven javne oskrbe s pitno vodo februarja in septembra 2009 in na izviri decembra 2008 ter marca in septembra 2009.

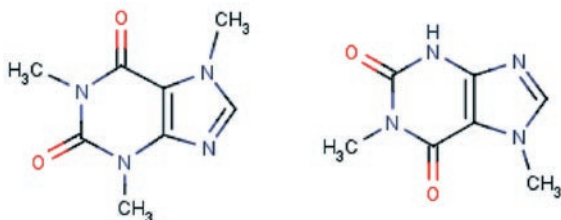
Lastnosti proučevanih substanc

Kofein (1,3,7-trimetilksantin) je eno od zelo pogostih poživil, čigar raba je razširjena po vsem svetu. Nahaja se v kavovcu, čajevcu, kakavovcu in posledično v številnih pijačah, uporablja pa se tudi v terapevtske namene. Kofein je naravni alkaloid. V prsti je mobilan, prav tako pa se v vodonosniku ne veže na sediment ali glin. Dobro je topen v vodi z vrednostjo logaritma porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda $\log K_{ow} -0.07$ (HANSCH et al., 1995). Zaradi teh lastnosti ima v veliki meri značaj konzervativnega sledila, v tem pogledu ga omejuje le njegova biološka razgradljivost. V obremenjenih površinskih vodah je njegova razpolovna doba lahko krajša od 24 ur (ZOETEMAN et al., 1980), po nekaterih virih tudi 12 dni (BUERGE et al., 2003). V podzemni vodi se prav tako odstranjuje z biološko

Tabela 1. Vzorčna mesta na Ljubljanskem polju in Ljubljanskem barju.

Naziv	Vrsta opazovalnega mesta
VD Kleče, VD Brest, VD Jarški prod, VD Hrastje, VD Šentvid	Vodnjaki javne oskrbe s pitno vodo
Perlez, Bajer, Izviri pod cerkvijo	Izviri na Ljubljanskem polju
Bršnik, Jevšnik, Strahomersko okno, Retje-1, Retje-2	Izviri na Ljubljanskem barju
LP Navje, LP Vodovodna, LP Ježica, LP Zadobrova, BŠV-1/99, IMP, GZL, Petrol, PH-5, Bauhaus, PAC-9, PH-5	Opazovalne vrtime na Ljubljanskem polju
P-20, V-12, V-13, IŠ-6gl, P-22, IŠ-5	Opazovalne vrtime na Ljubljanskem barju

razgradnjo in nima potenciala za daljši transport, z izjemo območij z veliko prepustnostjo.



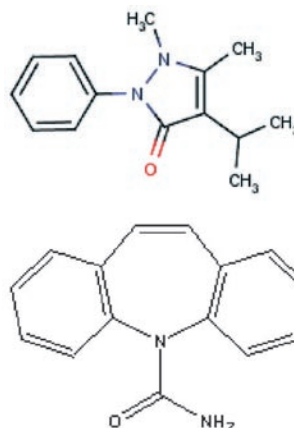
Slika 1. Kofein (levo) in 1,7-dimetilksantin
Figure 1. Caffeine (left) and 1,7-dimethylxanthine

Najpomembnejši metabolni produkt kofeina je 1,7-dimetilksantin. Spremljajoča metabolna produkta pa sta 3,7-dimetilksantin in 1,3-dimetilksantin. Dimetilksantini se razgradijo v monometilksantine in naprej do metil sečne kisline. Dimetilksantini se nahajajo tudi v produktih splošne rabe.

Propifenazon (1-fenil-2,3-dimetil-4-i-propil-3-pirazolin-5-on) je zdravilna učinkovina, ki je sestavina zdravil z delovanjem na živčevje (pripravki CAFFETIN tablete, Alkaloid A.D., Makedonija, PLIVADON, Pliva d.d., Hrvaška in SARIDON, Bayer HealthCare AG, Nemčija) in je uvrščen med analgetike. Uporablja se skupaj s paracetamolom in kofeinom predvsem za zdravljenje vročinskih stanj in raznih bolečin. V prsti je mobilni, prav tako pa se v vodonosniku ne veže na sediment ali gline. Je topen tudi v vodi, kar kaže tudi vrednost logaritma porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda $\log K_{ow}$ 2,02 (SCHEYTT et al., 2005). Je veliko obstojnejši od kofeina, vendar manj od karbamazepina. Študije so ugotovile, da ima, tudi zaradi nizke vrednosti K_{ow} , velik potencial za spiranje, posebno iz odlagališč odpadkov, vendar pa se eliminira iz podzemne vode v razdalji do maksimalno nekaj sto metrov z ne povsem pojasnjenim mehanizmom. Iz vodonosnika se lažje odstranjuje v anaerobnem okolju (HOLM et al., 1995) in se zadrži v nenasičeni coni boljše od karbamazepina (SCHEYTT et al., 2006).

Karbamazepin (5*H*-dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid) je zdravilna učinkovina, ki je sestavina zdravil z delovanjem na živčevje (pripravka TEGRETOL in TEGRETOL CR, Pliva d.d., Hrvaška) in je uvrščen med antiepileptike.

Karbamazepin je pri temperaturi 20°C bel prašek, ki se stali pri 190,2 °C in je bolje topen v lipidih, kot v vodi (logaritem porazdelitvenega koeficienta oktanol/voda - $\log K_{ow}$ je: 2,45). Najbolje se topi v kloroformu, dimetilformamidu, etilen glikolu, etru, metanolu, delno v etanolu in mini-



Slika 2. Strukturna formula propifenazona
Figure 2. Structural formula of propiphenazone

Slika 3. Strukturna formula karbamazepina
Figure 3. Structural formula of carbamazepine

malno v vodi - topnost v vodi znaša 17,7 mg L⁻¹ vode. Ima parni tlak $1,8 \times 10^{-7}$ mm Hg (DOLL et al., 2003). Razpolovna doba v jezerski vodi znaša 63 dni (TIXIER et al., 2003).

Metoda

Vzorčenje raziskovalnih vrtin smo izvedli z rotacijsko potopno črpalko Grundfos MP1 s PTFE cevjo. Vodo smo izčrpavali v območju filtrskega dela do konstantne vrednosti fizikalno kemijskih parametrov: temperature, električne prevodnosti in oksidacijsko redukcijskega potenciala. Pri aktivnih vodnjakih je bilo vzorčenje izvedeno na pipi za vzorčenje po izpiranju pipe vsaj dve minuti.

Za določanje koncentracije kofeina, karbamazepina in propifenazona je bila uporabljena modificirana EPA 525.2 metoda, ki temelji na ekstrakciji na trdno fazo (SPE) in uporabi plinske kromatografije z masno spektrometrijo (GC-MS). Natančnejši opis metode, vključno z validacijo, je opisan v literaturi (AUERSPERGER et al., 2005; AUERSPERGER, 2007). Modifikacija EPA 525.2 metode je omogočila določanje substanc do koncentracije nekaj ng L⁻¹. Karbamazepin in kofein smo kvantitativno ovrednotili do koncentracije 10 ng L⁻¹, propifenazon pa do 2 ng L⁻¹. Analizna metoda ima akreditiran status skladno s standardom SIST EN ISO/IEC 17025. Za kvantitativno določitev kofeina z GC-MS je bil uporabljen devterirani interni standard (I.S.) kofein-D9, za karbamazepin I.S. karbamazepin-D10, za propifenazon ni bilo na voljo devteriranega analoga, zato smo ga ovrednotili s I.S. prometrinom-D5. Osnovne validirane karakteristike analizne metode so zbrane v Tabeli 2.

Steklovino za vzorčenje in pripravo vzorcev v laboratoriju je potrebno temeljito očistiti. Pri čiščenju steklovine se uporablja splakovanje z aceto-

nom HPLC čistoče in segrevanje na 270 °C od 40 do 60 minut. Volumetrične steklovine se ne segreva, ampak jo splaknemo z acetonom in sušimo pri temperaturi do 180 °C.

Za predkoncentriranje vzorcev z SPE se je uporabljala vakuumaska enota z 12 nastavki in ustrezne PTFE cevke za sesanje vzorcev iz steklenic za vzorčenje skozi SPE kolono. Za volumetrične odmerke smo uporabili mikrobrizge različnih volumnov, SGE (Avstralija) ali ekvivalentne, točnosti +/- % ali bolje.

Za določanje kofeina se uporablja sistem GC-MS Shimadzu, 17A - QP5050a z avtomatskim injektorjem AOC 20i, silaniziranimi vstavki SGE International Pty Ltd, Avstralija in DB 5MS kolono, 30 m x 0.25 mm I.D., df 0.25 µm, Agilent (J & W Scientific).

Pred analizo vzorcev se izvede kontrola občutljivosti sistema z injiciranjem 1 µl 100 µg L⁻¹ raztopine heksaklorobenzena v diklorometanu in kontrola čistosti sistema z injiciranjem 1 µl raztopine 5 mg L⁻¹ endrina in p, p-DDT v acetonu.

Pri vzorčenju in pri analizi vzorcev v laboratoriju se je potrebno izogibati vsem pripravkom, ki

vsebujejo kofein. Dodatek devteriranega kofeina je potrebno izvesti v čim krajšem času po odvzemu vzorca in opraviti ekstrakcijo v 24 urah po odvzemu. Kljub omenjenim ukrepom je pri določanju prisotnosti stalno ozadje, ki onemogoča določanje koncentracije kofeina, nižje od 2 ng L⁻¹. Zaradi možnega vpliva sekundarne kontaminacije vzorcev je bila meja poročanja za kofein postavljena na 10 ng L⁻¹.

Rezultati in diskusija

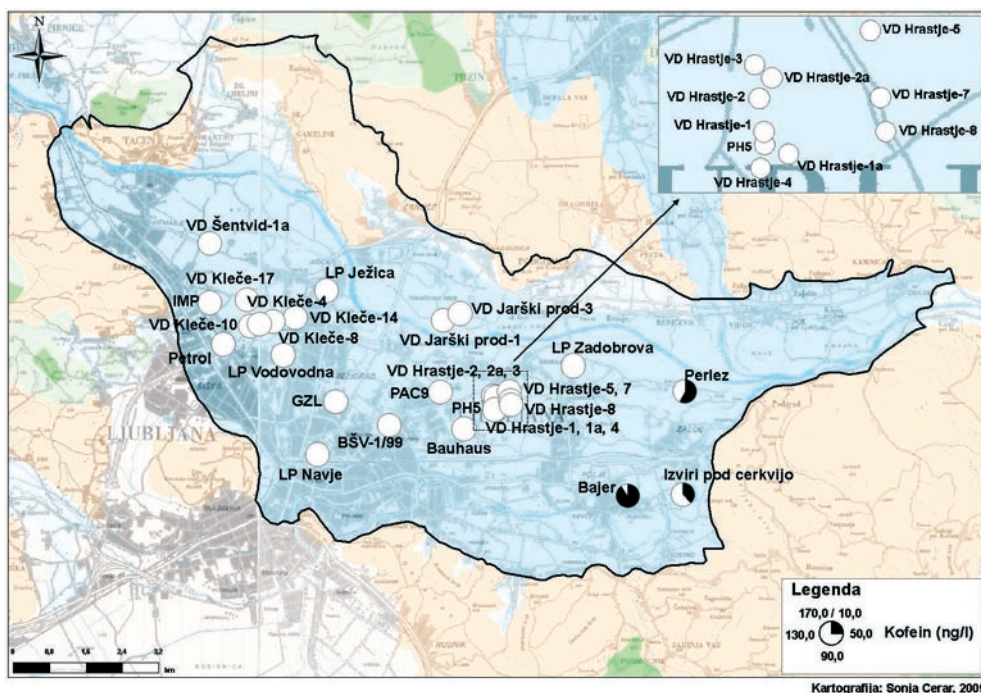
Rezultati kažejo opazno razliko med prisotnostjo kofeina, karbamazepina in propifenazona v podzemnih vodah Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja. Na slikah 4-8 so prikazane povprečne koncentracije obravnavanih spojin na določenem mestu v obravnavanem obdobju. V primerih, ko je bila na določenem mestu opravljena le ena meritev (npr. vodnjaki javne oskrbe), je kot relevantna prikazana tudi ta. V vodnjakih javne oskrbe s pitno vodo ostanki zdravil niso prisotni nad mejo poročanja analitskih metod, razen niz-

Tabela 2. Osnovne karakteristike analizne metode

Spojina	t _r , min	SIM, m/z (QVN / QVL1, QVL2)	LOD, ng L ⁻¹	LOQ, ng L ⁻¹	Območje preskušanja oz. dodatek I.S., ng L ⁻¹	s _r , % na sp. meji območja preskušanja	s _r , % na zg. meji območja preskušanja
Kofein-D9 (I.S.)	14,76	203 / 115, 88	-	-	200	-	-
Kofein	14,94	194 / 109, 82	2,0	10,0	od 10 do 400	<10	<5
Prometrin-D5 (I.S.)	16,34	247 / 232, 185	-	-	200	-	-
Propifenazon	17,34	215 / 230, 201	2,0	6,7	od 2 do 300	<10	<5
Karbamazepin-D10 (I.S.)	27,07	203 / 246, 178	-	-	200	-	-
Karbamazepin	27,21	193 / 236, 168	10,0	33,3	od 33,3 do 600	<10	<5

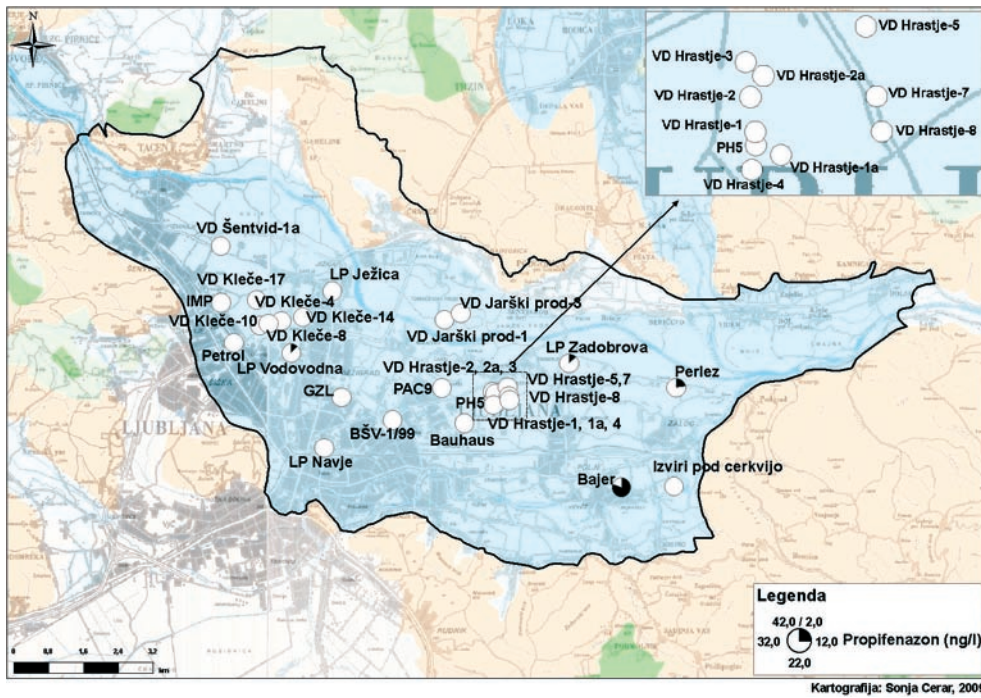
Legenda: SIM – spremljani masni fragmenti, QVN – m/z za kvantitativno določanje; QVL – m/z za kvalitativno potrditev analita, t_r – retenzijski čas, s_r – ponovljivost, N = 6, kot relativni standardni odmik v % za realne vzorce.

Poročana merilna negotovost, izražena kot U(k = 2), to je razširjena merilna negotovost s k = 2, podana kot interval zaupanja +/- U(k = 2), je bila ugotovljena kot: U(k = 2) = 2 · (0,05·c_x + 0,05·LOQ); c_x – koncentracija spojine v vzorcu.



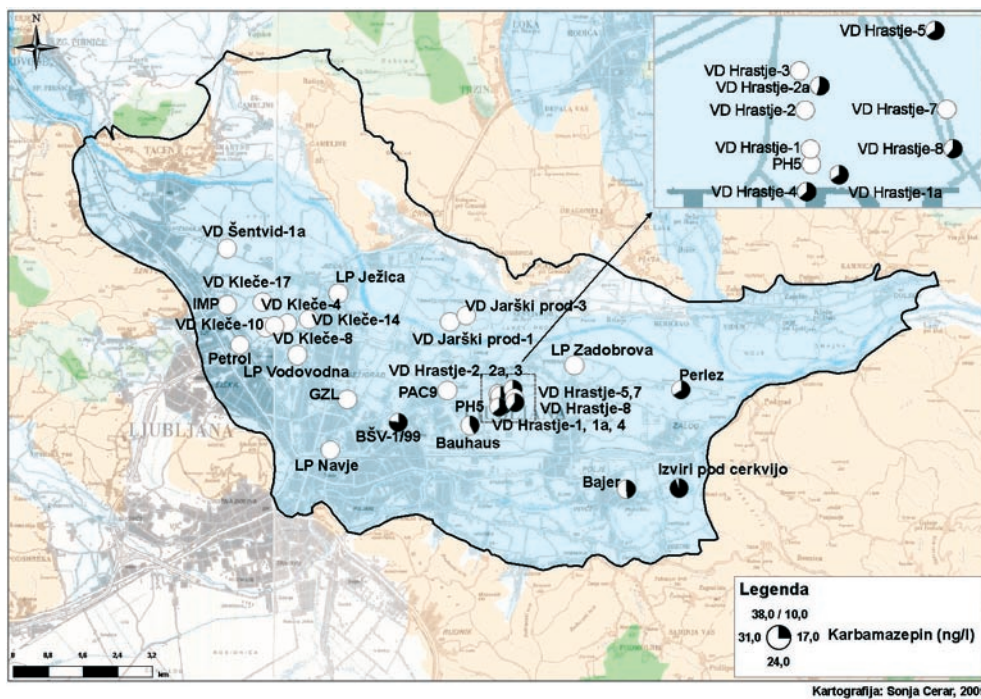
Slika 4. Kofein v vrtinah in izviri na Ljubljanskem polju

Figure 4. Caffeine in the boreholes and springs on Ljubljansko polje



Slika 5. Propifenazon v vrtinah in izviri na Ljubljanskem polju

Figure 5. Propyphenazone in the boreholes and springs on Ljubljansko polje



Slika 6. Karbamazepin v vrtinah in izviri na Ljubljanskem polju

Figure 6. Carbamazepine in the boreholes and springs on Ljubljansko polje

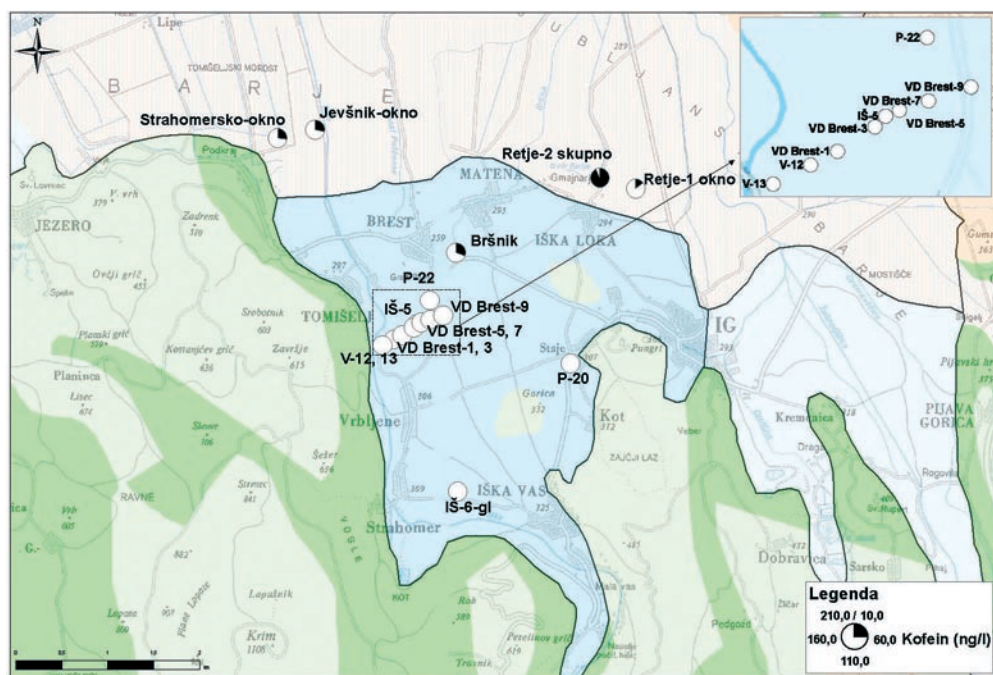
kih sledi karbamazepina v vodnjakih vodarne Hrastje. Posebna pozornost je bila zato usmerjena na lokacije izven sistema javne oskrbe s pitno vodo, da bi pridobili podatke o stanju v zaledju vodonosnika.

Rezultati analiz na prispevnih območjih črpališč na Ljubljanskem polju kažejo, da na teh lokacijah kofein (slika 4) ni prisoten na nobenem vzorčevalnem mestu, propifenazon (slika 5) pa trenutno tudi (še) ne predstavlja relevantnega parametra. Nekoliko več pozornosti bo potrebno posvetiti parametru karbamazepin (slika 6), ki se nahaja lokalno in časovno omejeno v koncentracijskem območju nekaj deset nanogramov na liter.

Analize izvirov na vzhodnem delu Ljubljanskega polja, kjer podzemna voda iz vodonosnika

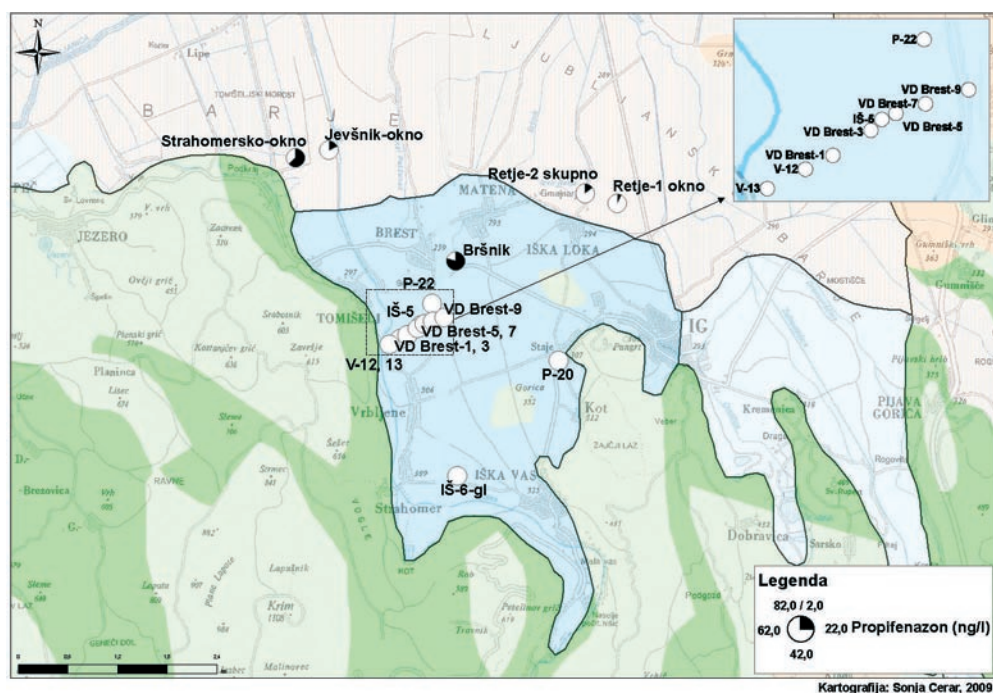
Ljubljanskega polja prihaja na površino (izvira Perlez in Bajer), kažejo stalno prisotnost kofeina in propifenazona. Na teh lokacijah je koncentracija kofeina opazno višja od ostalih dveh proučevanih spojin. Koncentracija karbamazepina na tem območju je podobna kot na osrednjem delu Ljubljanskega polja, kjer se le-ta pojavlja, kar lahko kaže na daljšo transportno razdaljo. Da se kofein v izviri na vzhodu Ljubljanskega polja pojavlja v koncentracijah, ki so nekajkrat višje od koncentracije obeh ostalih zdravil, kaže na kratke transportne poti, ki so pogojene z manjšo debelino nezasičene cone vodonosnika.

Kofein je široko razširjeno onesnaževalo v okolju, kar kažejo tudi vzorčevanja izvirov na Ljubljanskem barju. V vodnjakih javne oskrbe na



Slika 7. Kofein v vrtinah in izvirih na Ljubljanskem barju

Figure 7. Caffeine in the boreholes and springs on Ljubljansko barje



Slika 8. Propifenazon v vrtinah in izvirih na Ljubljanskem barju

Figure 8. Propyphenazone in the boreholes and springs on Ljubljansko polje

Ljubljanskem barju sledi zdravil niso prisotne, je pa kofein v izvirih prisoten v koncentracijah (slika 7), ki so povsem primerljive s tistimi v izvirih Ljubljanskega polja. Med posameznimi izviri so opazne razlike v koncentracijah kofeina. V nekaterih izviri so koncentracije kofeina relativno visoke (izvir Retje-2), v drugih beležimo opazno nižje koncentracije (izvir Retje-1). V povprečju lahko na območju izvirov na preiskovanem območju Ljubljanskega barja pričakujemo nekaj 10 ng kofeina na liter, občasno tudi nekaj 100 ng L⁻¹. Presenetljivo je, da na območju Ljubljanskega barja karbamazepin ni bil ugotovljen na nobenem vzorčevalnem mestu, značilna pa je prisotnost propifenazona (slika 8) v višjih koncentracijah, kot so bile izmerjene v izviri na vzhodu Ljubljanskega

polja. Zdravila so sicer zaradi gostejše poselitve v večjih količinah uporabljena v urbanih sredinah, zato bi vzporedno s sledmi karbamazepina posledično na Ljubljanskem polju pričakovali tudi sledi propifenazona, ki pa za to območje ni relevanten. Iz rezultatov analiz lahko tudi sklepamo, da sledi propifenazona na Barju nimajo možnega izvora le v odpadni vodi, ampak tudi v nelegalnih odlagališčih na tem območju, ki jim bo zaradi tega potrebno v prihodnje posvetiti večjo pozornost.

Koncentracije vseh treh obravnavanih substanc se s časom spreminjajo, za podrobnejšo analizo odvisnosti od vodnega stanja bi bilo potrebno več vzorčevanj v enem hidrološkem letu. Večja nihanja koncentracij lahko pričakujemo na lokacijah, kjer ugotavljamo večji vpliv padavin na pretoke izvi-

rov (Retje-2, od 16 do 428 ng L⁻¹), medtem ko na lokacijah, kjer je pretok manj spremenljiv (Strahomersko okno, Jevšnik) rezultati koncentracij dokazujejo stabilnejše razmere (Strahomersko okno do 113 ng L⁻¹; Jevšnik do 127 ng L⁻¹).

Zaključek

Rezultati kažejo, da v primerjavi z nekaterimi drugimi raziskanimi vodonosniki (MOMPELAT et al., 2009), vodonosnika Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja nista prekomerno obremenjena s kofeinom, karbamazepinom in propifenazonom, sledi onesnaženja pa so opazne. Na črpališčih javne oskrbe s pitno vodo rezultati kažejo ugodno sliko, saj z izjemo sledi karbamazepina v vodarni Hrastje obravnavana onesnaževala niso prisotna nad mejo zaznavanja analiznih metod. V najvišjih koncentracijah je med obravnavanimi spojinami v vodah prisoten kofein, in sicer zaradi njegove široke uporabe v gospodinjstvih. Kofein je lažje razgradljiva spojina, zato njegova prisotnost kaže na nedavno onesnaženje s komunalnimi odpadki. Analitske metode omogočajo določevanje koncentracij tovrstnih onesnaževal na koncentracijskem območju nanogram na liter, zato je prisotnost tovrstnih onesnaževal na obrobju vodnih virov potrebno obravnavati kot pravočasno opozorilo. Potrebno je odpraviti vzroke za prisotnost tovrstnih spojin na prispevnih območjih črpališč, ki bi lahko ob neukrepanju v prihodnjih desetletjih povečale tveganje za zdravje ljudi.

Lahko pričakujemo, da se bo zaradi razpršenih antropogenih obremenitev v prihodnjem obdobju prisotnost kofeina v vodah še povečala, prav tako lahko pričakujemo tudi naraščanje koncentracij ostankov drugih zdravil v okolju. Tovrstne raziskave imajo zato velik pomen za pravočasno ugotavljanje sprememb v kakovosti vodnega vira, saj je kvantitativno ovrednotenje snovi antropogenega izvora na nizkem koncentracijskem nivoju osnova za ugotavljanje sprememb v okolju v prihodnjih desetletjih.

V članku so predstavljeni rezultati raziskovalne naloge »Ostanki zdravil in hormonskih sredstev v podzemni vodi Ljubljanskega polja«, ki jo je v obdobju 2007-2009 financirala Mestna občina Ljubljana ter vmesni rezultati projekta INCOME-000725, ki je financiran iz sredstev finančnega mehanizma LIFE+07 pri Evropski komisiji, projekt pa financirata tudi Mestna občina Ljubljana in Ministrstvo za okolje in prostor Republike Slovenije.

Literatura

- AUERSPERGER, P., KUS, J., LAH, K. & MARSEL, J. 2005: High precision procedure for determination of selected herbicides and their degradation products in drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1088: 234-41.
- AUERSPERGER, P. 2007: Razvoj analizne metode za določanje herbicidov in njihovih razgradnih

- produktov v podtalnici. Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana.
- BUERGE, I.J., POIGER, T., MULLER, M.D. & BUSER, H.R. 2003: Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37/4: 691-700.
- CARRARA, C., PTACEK, C.J., ROBERTSON W.D., BLOWES, W.D., MONCUR, M.C. & SVERKO, E. 2008: Fate of pharmaceuticals and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. *Environmental Science & Technology*, 42: 2805-11.
- CRATHORNE, B., FILEDING, M., STEEL, C.P. & WATTS, C. 1984: Organic compounds in water: analysis using coupled-column high-performance liquid chromatography and soft-ionization mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 18: 797-802.
- DOLL, T.E. & FRIMMEL, F.H. 2003: Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52: 1757-69.
- DREWES, J.E. 2007: Removal of pharmaceutical residues during wastewater treatment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 50: 427-449.
- FENT, K. 2008: Effects of pharmaceuticals on aquatic organisms. In: Kümmerer K., Editor. *Pharmaceuticals in Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. 3th edn. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 175-203.
- HALLING-SØRENSEN, B., NIELSEN, N., LANSKY, P.F., INGERSLEV, F., HANSEN L., LÜTZHØFT, H.C. & JØRGENSEN, S.E. 1998: Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere*, 36: 357-394.
- HANSCH, C., LEO A. & HOEKMAN, D. 1995: Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. ACS Prof Ref Book. Heller SR, consult. ed., Washington, DC: Am. Chem. Soc. 1-44.
- HEBERER, T. 2002: Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131: 5-17.
- HOLM, J.V., RUGGE, K., BJERG, P.L. & CHRISTENSEN, T.H. 1995: Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science & Technology*, 29 /5: 1415-19.
- KEMPER, N. 2008: Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8: 1-13.
- INGERSLEV, F., VACLAVIK, E. & HALLING-SØRENSEN, B. 2003: Pharmaceuticals and personal care products - A source of endocrine disruption in the environment? *Pure and Applied Chemistry*, 75: 1881-93.
- MENCEJ, Z. 1990: Prodni zasipi pod sedimenti Ljubljanskega barja. *Geologija. (The gravel fill beneath the lacustrine sediments of the Ljubljansko barje)*. (Ljubljana) 31/32 (1988/89): 517-53.
- MOMPELAT, S., LE BOT, B. & THOMAS, O. 2009: Occurrence and fate of pharmaceutical products and

- by-products, from resource to drinking water. *Environmental International*, 35: 803-14.
- NENTWIG, G.: 2008: Another example of effects on pharmaceuticals on aquatic invertebrates: fluoxetine and ciprofloxacin. In: Kümmerer K., Editor. *Pharmaceuticals in Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. 3th edn. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 205-22.
- RADJENOVIĆ, J., PETROVIĆ, M., BARCELÓ, D. & PETROVIĆ, M. 2007: Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 /11: 1132-44.
- SANDERSON, H., LAIRD, B., POPE, L., BRAIN, R., WILSON, C., JOHNSON, D., BRYNING, G., PEREGRINE, A.S., BOXALL, A. & SOLOMON, K. 2007: Assessment of the environmental fate and effects of ivermectin in aquatic mesocosms. *Aquatic Toxicology*, 85: 229-24.
- SARMAH, A.K., MEYER, M.T. & BOXALL A.B.A.: 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65: 725-59.
- SCHEYTT, T.J., MERSMANN, P., LINDSTÄDT, R. & HEBERER, T. 2005: 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 5 Pharmaceuticals from Human Medical Care: Carbamazepine, Clofibrac Acid, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone. *Water, Air, & Soil Pollution*, 165/1-4: 3-11.
- SCHEYTT, T.J., MERSMANN, P. & HEBERER, T. 2006: Mobility of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, Ibuprofen and Propyphenazone in Miscible-displacement Experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83: 53-69.
- STAN, H.J. & HEBERER, TH., 1997: Pharmaceuticals in the aquatic environment. In: Suter, M.J.F. (Ed.), *Dossier Water Analysis*. *Analisis*, 25: M20-M23.
- TAMTAM, F., MERCIER, F., LE BOT, B., EURIN, J., DINH, Q.T., CLÉMENT, M. & CHEVREUIL, M. 2008: Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of The Total Environment*, 393: 84-95.
- TIXIER, C., SINGER, H.P., OELLERS, S. & MULLER, S.R. 2003: Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*, 37/6: 1061-68.
- ZOETEMAN, B. C. J., HARMSSEN, K., LINDERS, J. B. H. J., MORRA, C. F. H. & SLOOFF, W. 1980: Persistent organic pollutants in river water and ground water of. *Chemosphere*, 9: 231-49.
- ŽLEBNIK, L. 1971: Pleistocen Kranjskega, Sorškega in Ljubljanskega polja. (*Pleistocene deposits of the Kranj, Sora, and Ljubljana Fields*) *Geologija* (Ljubljana) 14: 5-51.

Mednarodni raziskovalni in razvojni projekti Geološkega zavoda Slovenije za obdobje 1995–2009

International research and development projects at Geological Survey of Slovenia for the period 1995–2009

Marko KOMAC & Meta GREBENC

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ul. 14, Ljubljana, Slovenija; e-mail: marko.komac@geo-zs.si;
meta.grebenc@geo-zs.si

Ključne besede: raziskave, razvoj, projekti, Geološki zavod Slovenije, GeoZS, Slovenija
Keywords: research, development, projects, Geological Survey of Slovenia, GeoZS, Slovenia

Izvleček

Namen prispevka je podati kratek pregled sodelovanja Geološkega zavoda Slovenije v mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektih v zadnjem desetletju in pol. Vzgib za pripravo takega pregleda je podati širši znanstveni javnosti vpogled v širino in obseg financiranega mednarodnega sodelovanja strokovnjakov z Geološkega zavoda Slovenije. Poleg pregleda bodo podane kratke vsebine projektov, njihovo trajanje, njihov relativni finančni obseg ter viri financiranja, prikazani pa bodo tudi trendi takega sodelovanja Geološkega zavoda Slovenije (GeoZS).

Abstract

The purpose of the paper is to give a short overview of international activities of Geological Survey of Slovenia (GeoZS) in the field of research and development in the period of past fifteen years. The background of such an overview is to present the range and scale of these activities at GeoZS to wider scientific public. In addition to the overview short description of each project will be given, its duration, relative financial frame, and sources of financing. Some trends of described activities will also be addressed.

Uvod

Geologija kot temeljna naravoslovna in obenem prostorska veda, ki kljub dejstvu, da je večidel vezana na reševanje lokalnih ali regionalnih problemov, ne pozna političnih in drugih, s strani človeka ustvarjenih umetnih meja. Današnje družbene razmere, čezmejno povezovanje in globalizacija silijo geologe v drugačen pristop k svojemu delu, kot je bila pretekla praksa. Iz bolj ali manj neformalnih mednarodnih sodelovanj GeoZS, ki so bila v preteklosti številna, je članstvo Slovenije v Evropski Uniji odprlo novo poglavje mednarodnega udejstvovanja v obliki formalnih in s strani EU sofinanciranih projektov. Doba interneta in razvoja informacijske tehnologije se je globoko dotaknila tudi geologije. Nastopilo je obdobje, ko smo geologi, če želimo svoje znanje in vedenje nadgrajevati in ga kritično presojeti tako znotraj, kot tudi zunaj stroke, primorani izboljšati medsebojni pretok informacij, okrepiti sodelovanje, ga formalizirati in raziskovati ter razvijati znanje v domačih in mednarodnih skupinah.

Pregled mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektov, v katere je vključen GeoZS

Pregled projektov se bo osredotočil le na projekte preteklih 15 let. Predhodniki GeoZS so bili zelo aktivni na področju mednarodnih tržnih projektov, ta vrsta dejavnosti pa je po letu 1990 zamrla. Vidneje je Geološki zavod Slovenije začel sodelovati v mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektih v obdobju po vstopu Slovenije v Evropsko unijo in po včlanitvi Geološkega zavoda Slovenije v združenje evropskih geoloških zavodov EuroGeoSurveys (www.eurogeosurveys.org).

Geokemični atlas Evrope (*Geochemical Atlas of Europe*) – Geološki zavodi Evrope smo na podlagi poenotenega pristopa vzorčenja in analize izdelali prvi Geokemični atlas Evrope (dva dela). Skupno 360 geokemičnih kart prikazuje porazdelitev kemičnih prvin ozemlja Evrope. V prvem delu so podana znanstvena izhodišča in metode ter karte, drugi del pa je posvečen interpretaciji porazdelitev več kot 50-ih prvin v tleh, potočnih in poplav-

nih sedimentih ter površinskih vodah. Vodja na GeoZS – Milan Bidovec.

Medicinska geologija (**IGPC 464-Medical Geology**) – V okviru tega projekta poteka izmenjava najnovejših spoznanj o toksičnih kovinskih ionih in slednih prvinah ter njihov vpliv na zdravje. Vodja na GeoZS – Milan Bidovec, Mateja Gosar.

Karte cirkum-panonskih teranov (**IGPC 467 - Maps of Circum Pannonian Terranes**) – Projekt obsega rekonstrukcijo teranov cirkum-panonskega območja in izdelavo ustreznih kart. Vodja na GeoZS – Bojan Ogorelec, Marijan Poljak, Matevž Novak, Mirka Trajanova, Bogdan Jurkovšek, Tea Kolar-Jurkovšek, Dragomir Skaberne, Ladislav Placer.

Voda v cestni zgradbi (**WATMOVE-Water Movements in road Pavements and Embankments**) – Cilj projekta je bil pripraviti strokovno monografijo, ki je obravnavala čim širši vidik vode v cestni zgradbi, temeljila pa je na sintezi znanja, s katerim v Evropi razpolagajo številni strokovnjaki. Vodja na GeoZS – Mihael Brenčič.

Geotermija Vzhodnih in Južnih Alp (**TRANS-THERMAL – Geothermics of the Eastern and Southern Alps**) – Projekt je obsegal evidentiranje geotermičnih podatkov in združen prikaz geotermalnih potencialov v podatkovni bazi, geotermalnem atlasu in geografskem informacijskem sistemu na območju avstrijske Koroške in Štajerske ter severne Slovenije. Vodja na GeoZS – Andrej Lapanje.

Uporaba podzemne vode v kmetijstvu in industriji – primeri dobre prakse (**BMP-PU-Utilization of Groundwater for Agriculture and Industry, Best Management Practices - Pivovarna Union d.d. - Competence network Water Resources GmbH**) – Projekt je bil usmerjen v raziskave zasičene in nezasičene cone aluvialnih prodnih vodonosnikov. Rezultati simulacije obnašanja transporta in akumulacije onesnaževalcev podzemne vode in analiz tveganja so služili za določitev strategij trajnostne rabe podzemne vode. Vodja na GeoZS – Branka Trček.

Podnebne spremembe, njihovi vplivi in strategije prilagajanja v alpskem prostoru (**ClimChAlp-Climate Change, Impacts and Adaptation Strategies in the Alpine Space**) – Projekt je bil usmerjen v analize vplivnih dejavnikov na pojavljanje zemeljskih plazov v predalpskem delu Slovenije ter v pregled in analizo različnih metod daljinskega zaznavanja, ki služi kot podpora spremljanju pojavov pobočnih masnih premikov v Alpah. Vodja na GeoZS – Marko Komac.

Večezično, čezmejno dostopanje podatkovnih baz podzemnih vod in povezava IS podzemnih vod iz več evropskih držav (**EWater-Multilingual cross-border access to ground water databases, creation of a ground water information system in several European countries**) – Projekt je obsegal izdelavo standardov, povezljivih spletnih orodij in poenotenje terminologije za učinkovito, hitro in razumljivo dostopanje do podatkov hidrogeoloških baz (podpora INSPIRE direktivi). Vodja na GeoZS – Jasna Šinigoj, Joerg Prestor.

Pan-evropska kampanja ocene nevarnosti premikanja tal – Kampanja 2 (**TERRAFIRMA-A pan-**

European Ground Motion Hazard information service) – ESA GMES projekt Terrafirma – PSInSAR analize Ljubljanske kotline in okolice je bil usmerjen v povečanje varnosti in zmanjšanje ekonomskih izgub na podlagi analize premikov površja, pridobljenih s satelitskih radarskih podatkov, v okviru tega projekta pa so bile izdelane analize premikov površja zaradi pobočnih masnih premikov in tektonske aktivnosti v osrednji Sloveniji. Vodja na GeoZS – Marko Komac, Miloš Bavec.

Izboljšanje Z&T kapacitet dveh nastajajočih raziskovalnih centrov v Srbiji in Sloveniji (**REinforcing S&T Capacities of Two Emerging Research Centers for Natural and Industrial Pollutant Materials in Serbia and Slovenia**) – V okviru projekta bo vzpostavljen učinkovit prenos znanja med partnerji v Srbiji (FRG UB), Sloveniji (GeoZS) in Nemčiji (IG UF) na področju raziskav naravnega in industrijskega onesnaževanja. Vodja na GeoZS – Robert Šajn.

Izdelava dinamične geološke karte sveta s strani geoloških zavodov sveta (**OneGeology-Europe – Geological surveys of the world creating dynamic geological map data of the world**) – Projekt obsega izdelavo standardov, poenotenje terminologije in razvoj open-source spletnih orodij za prikaz geoloških podatkov preko spleta (podpora INSPIRE direktivi). Vodja na GeoZS – Miloš Bavec, Jasna Šinigoj.

Prilagajanje podnebnim spremembam v alpskem prostoru (**AdaptAlp-Adaptation to Climate Change in the Alpine Space**) – V okviru tega projekta bomo določili naravne nevarnosti (poplave in pobočne masne premike) in tveganja ter ocenno sprememb njihove jakosti v alpskem območju zaradi podnebnih sprememb. Vodja na GeoZS – Marko Komac, Mitja Janža.

Strategije upravljanja z vodnimi viri za preprečevanje pomanjkanja vode na območju Alp (**Alp-Water-Scarce-Water Management Strategies against Water Scarcity in the Alps**) – Namen projekta je vzpostaviti sodelovanje držav na območju Alp pri pripravi sistema zgodnjega opozarjanja (ang. early warning system) za morebitna daljša obdobja pomanjkanja vode v Alpah. Dolgoročni cilj projekta Alp-Water-Scarce je izboljšati upravljanje z vodami ob upoštevanju tako vplivov podnebnih sprememb kot tudi sprememb zaradi vplivov človeka. Vodja na GeoZS – Mihael Brenčič.

Učinkovito upravljanje onesnaženih vodonosnikov – povezava postopkov za odkrivanje in nadzor virov onesnaženja ter ukrepov za izboljšanje stanja (**INCOME-Improved Management of Contaminated Aquifers by Integration of Source Tracking, Monitoring Tools and Decision Strategies**) – Projekt je namenjen vzpostavitvi učinkovitega upravljanja onesnaženih vodonosnikov in povezuje postopke za odkrivanje in nadzor virov onesnaženja ter ukrepov za izboljšanje stanja. Vodja na GeoZS – Mitja Janža.

Trajnostno gospodarjenje z mineralnimi surovinami za gradbeništvo (**SARMa-Sustainable Aggregates Resource Management**) – Glavna cilja projekta SARMa sta pristop, ki bo pridobivanje agregatov obravnaval po načelih trajnostnega raz-

voja ter oskrba z mineralnimi surovinami, ki pa vključuje tudi sekundarne mineralne surovine, kot so reciklirani agregati. Projekt zajema tri nivoje: lokalni, regionalni ter transnacionalni nivo. Vodja projekta in vodja na GeoZS – Slavko V. Šolar.

Živeti z ogroženostjo pred plazovi v Evropi: Ocena, vpliv globalnih sprememb in strategije upravljanja (*SafeLland-Living with landslide risk in Europe: Assessment, effects of global change, and risk management strategies*) – V okviru projekta bodo obdelani različni pristopi ocene nevarnosti, ocene tveganja in postopki upravljanja z zemeljskimi plazovi v Evropi, na podlagi česar bo podana strategija za plazove na različnih nivojih (od lokalnega do evropskega, pri čemer bo upoštevan tudi sociološki vidik). Vodja na GeoZS – Magda Čarman.

Geotermija Mursko–Zalskega bazena (*T – JAM*) – Projekt bo usmerjen v pregled rabe geotermalne energije, oceno podzemnih teles termalne vode in v pripravo skupnega načrta upravljanja vodonosnikov v Mursko–Zalskem bazenu. Vodja na GeoZS – Andrej Lapanje.

Podporni sistem EU za trajnostno oskrbo Evrope z energenti in mineralnimi surovinami (*Euro-GeoSource – EU Information and Policy Support System for Sustainable Supply of Europe with Energy and Mineral Resources*) – Namen projekta je zagotoviti generalen pregled nad razpoložljivimi prostorskimi informacijami o nahajališčih ogljikovodikov in drugih mineralnih surovin, potencialnimi kapacitetami za skladiščenje plina in nafte (v naravnih zemeljskih strukturah) ter informacij o transpornih poteh za ogljikovodike (naftovodi, plinovodi). Projekt bo združil omenjene informacije o razmerah posameznih držav v celovito sliko, ki bo pripomogla k manjši odvisnosti Evropske unije od zunanega trga (EU trenutno uvaža preko 50 % energetskih surovin – ogljikovodikov in kovin). Vodja na GeoZS – Jasna Šinigoj, Duška Rokavec.

Prekomejni geotermalni energetski viri Slovenije, Avstrije, Madžarske in Slovaške (*TransEnergy-Transboundary Geothermal Energy Resources of Slovenia, Austria, Hungary and Slovakia*) – Projekt bo usmerjen v izdelavo internetnega orodja za podporo odločanju o trajnostni izbiri geotermalnih virov. S pomočjo usklajenih aktivnosti na področju raziskav, modeliranja in razvoja metodologije bo omenjeno orodje omogočalo prikaz potenciala, ranljivosti in trajnosti uporabe geotermalnih virov po različnih scenarijih. Vodja na GeoZS – Andrej Lapanje.

Združitev interferometrije in GNSS za namene podrobnega monitoringa (*I2GPS-Integrated Interferometry and GNSS for Precision Survey*) – V okviru projekta bo potekala izdelava integriranega opazovalnega sistema za monitoring tektonskih premikov in premikov na območjih, izpostavljenih pobočnim masnim premikom. Razvoju prototipa bo sledilo testiranje sistema na več lokacijah v Sloveniji ter analiza meritev premikov. Vodja na GeoZS – Marko Komac, Miloš Bavec.

Opazovanje in nadzor okoljskih in družbenih vplivov raziskovanja in pridobivanja mineralnih

surovin z uporabo metod daljinskega zaznavanja (*EO-MINERS-Earth Observation for Monitoring and Observing Environmental and Societal Impacts of Mineral Resources Exploration and Exploitation*) – Cilj projekta je proučitev možnosti, da se s pomočjo metod daljinskega zaznavanja podjetjem, ki pridobivajo minerale surovine, izboljša pregled nad vplivi na okolje in družbo ter da se oceni možnost zmanjšanja stroškov pri navedenih aktivnostih. Projekt se bo usmeril predvsem v večje površinske kope kovinskih mineralnih surovin in premoga. Vodja na GeoZS – Slavko V. Šolar.

Analiza sodelovanja GeoZS v mednarodnih projektih

Trendu razvoja geoloških ved, predstavljenem v uvodu, je sledila in sledi tudi ekipa GeoZS. Do leta 2005 je GeoZS sodeloval v štirih mednarodnih projektih s komaj omembe vrednim finančnim prilivom, ki je znašal manj kot 1 % skupne vrednosti trenutno tekočih projektov na GeoZS, neupoštevanje inflacije. Trije od teh so bili financirani v okviru IGCP UNESCO programa in en v okviru COST programa.

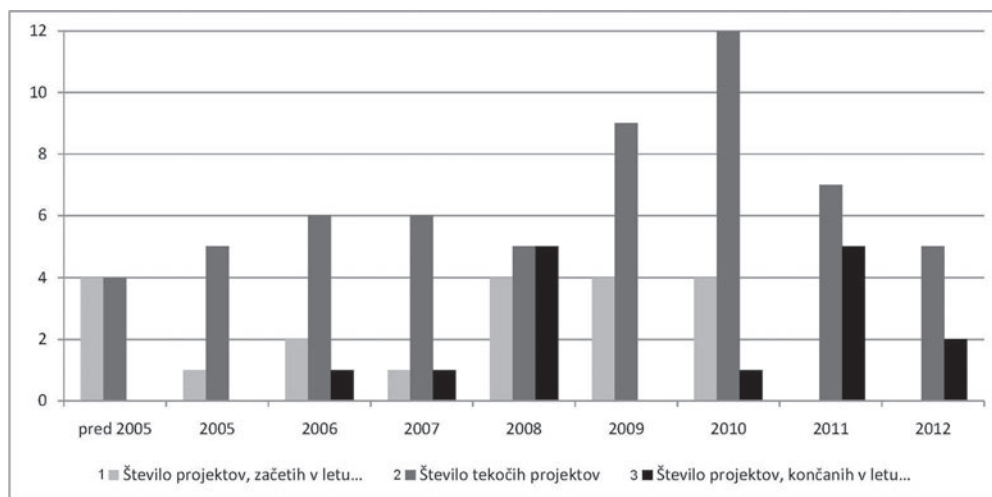
Financiranje oziroma sofinanciranje mednarodnih projektov iz EU je različno, pri večini od 50 % sofinanciranja do 100 % financiranja. Pri teh Geološki zavod Slovenijev v povprečju prispeva okoli 30 % svojih sredstev oziroma sredstev za izvajanje raziskovalne dejavnosti (ARRS) ali sredstev za izvajanje javne službe (MOP in MG). S sredstvi, pridobljenimi s sofinanciranjem, GeoZS nadgrajuje raziskave in javne naloge, ki jih opravlja za potrebe domačih institucij. Vse analize, predstavljene v tem prispevku, so opravljene na celotnih vrednostih projektov, v katere so vključeni raziskovalci GeoZS, torej upoštevajoč sredstva iz evropskih ali mednarodnih skladov in sredstva lastne udeležbe. Vsa sredstva projekta so upoštevana le v začetnem letu projekta, kar pa ne pomeni, da so črpana le v začetnem letu. Slika 1 prikazuje število pričetih, število končanih in število tekočih projektov za posamezna leta od 2005 do 2010. Po vsej verjetnosti se bo projektom, začetim v letu 2010, pridružil še kakšen, ki je bil v času priprave tega prispevka še v postopku evalvacije. Trenutno je v fazi prijave sedem projektov, za katere informacij, ali bodo odobreni še ni. Prav tako sta številki projektov za leti 2011 in 2012 nedokončni. Za ti dve leti lahko predvidimo le število končanih projektov, ki so že stekli. Slika 2 prikazuje relativno vrednost mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektov na GeoZS po letih glede na skupno vrednost mednarodnih projektov pred letom 2005. Trendna linija prikazuje povprečno vrednost za triletno obdobje, kot je tudi običajna doba trajanja projekta.

Na obeh slikah (1 in 2) je očiten pozitiven trend udejstvovanja strokovnjakov GeoZS v mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektih, tako po številu, kot tudi po vrednosti sredstev. Glede na ekonomsko stanje družbe kot celote pričakujemo, da se bosta trenda rasti v 2010 ali 2011 ustalila pri okoli 10-ih tekočih projektih in pri relativni

Preglednica 1. Pregled mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektov, v katere je vključen GeoZS.

Oznaka projekta	Angleški in slovenski naslov projekta	Tuji vir sredstev	Delež in vir ostalih sredstev	Pričetek	Zaključek	Vloga GeoZS	Področje geologije	Vodilni partner
IGPC 259 & IGCP 360	Geochemical Atlas of Europe / Geokemični atlas Evrope	IGCP UNESCO	-	1990	2006	Projektni partner	Geokemija	-
IGPC 464	Medical Geology / Medicinska geologija	IGCP UNESCO	-	2000	do nadaljnjega	Projektni partner	Geokemija	-
IGPC 467	Maps of Circum Pannonian Terranes / Karte cirkum-panonskih teranov	IGCP UNESCO	-	2002	2008	Projektni partner	Regionalna geologija, geologija Tc	GeoZS
WATMOVE	Water Movements in road Pavements and Embarkments / Voda v cestni zgradbi	COST	-	2003	2007	Projektni partner	Hidrogeologija	GeoZS
TransThermal	Geothermics of the Eastern and Southern Alps / Geotermija Vzhodnih in Južnih Alp	Interreg III A – Avstrija Slovenija	-	2005	2007	Projektni partner	Geotermija, hidrogeologija	RRA Koroška (SLO), Koroška deželna vlada (A)
BMP-PU	Utilization of Groundwater for Agriculture and Industry, Best Management Practices - Pivovarna Union d.d. - Competence network Water Resources GmbH / Uporaba podzemne vode v kmetijstvu in industriji - primeri dobre prakse	Industrija	-	2005	2008	Vodilni partner	Hidrogeologija	GeoZS
ClimChAlp	Climate Change, Impacts and Adaptation Strategies in the Alpine Space / Podnebne spremembe, njihovi vplivi in strategije prilagajanja v alpskem prostoru	Interreg III B - območje Alp	25 % GeoZS	2006	2008	Projektni partner	Daljinsko zaznavanje, geohazard	StMugv, Nemčija
EWater	Multilingual cross-border access to ground water databases, creation of a ground water information system in several European countries / Večjezično, čezmejno dostopanje podatkovnih baz podzemnih vod in povezava IS podzemnih vod iz več evropskih držav	eContent plus	50 % GeoZS	2006	2008	Projektni partner	GIS, hidrogeologija, IT	TNO, Nizozemska
TERRAFIRMA	A pan-European Ground Motion Hazard information service / Pan-evropska kampanja ocene nevarnosti premikanja tal – kampanja 2 – PSInSAR analize Ljubljanske kotline in okolice	ESA - GMES	-	2007	2008	Projektni partner	Daljinsko zaznavanje, geohazard	NPA (Nigel Press Associates), VB
RESTCA	REinforcing S&T CAPacities of Two Emerging Research Centers for Natural and Industrial Pollutant Materials in Serbia and Slovenia, Restca Terce Nipmss / Izboljšanje Z&T kapacitet dveh nastajajočih raziskovalnih centrov v Srbiji in Sloveniji	7. Okvirni program - REGPOT	-	2008	2011	Projektni partner	Geokemija	Rudarsko geološka fakulteta, UB, Srbija
OneGeology-Europe	Geological surveys of the world creating dynamic geological map data of the world / Izdelava dinamične geološke karte sveta s strani geoloških zavodov sveta	eContent plus	20 % GeoZS	2008	2010	Projektni partner	Geologija, IT	BGS, VB

Oznaka projekta	Angleški in slovenski naslov projekta	Tuji vir sredstev	Delež in vir ostalih sredstev	Pričetek	Zaključek	Vloga GeoZS	Področje geologije	Vodilni partner
AdaptAlp	Adaptation to Climate Change in the Alpine Space / Prilaganje podnebnim spremembam v alpskem prostoru	Kohezijska politika/ Cilj 3 - Transnacionalno sodelovanje	24 % GeoZS	2008	2011	Projektni partner	Geohazard, podnebne spremembe	StMugv, Nemčija
Alp-Water Scarce	Water Management Strategies against Water Scarcity in the Alps / Strategija upravljanja z vodnimi viri za preprečevanje pomanjkanja vode na območju Alp	Kohezijska politika/ Cilj 3 - Transnacionalno sodelovanje	24 % GeoZS	2008	2011	Projektni partner	Hidrogeologija, podnebne spremembe	The Mountain Institute, University of Savoy, Francija
INCOME	Improved Management of Contaminated Aquifers by Integration of Source Tracking, Monitoring Tools and Decision Strategies / Učinkovito upravljanje onesnaženih vodonosnikov - povezava postopkov za odkrivanje in nadzor virov onesnaženja ter ukrepov za izboljšanje stanja	LIFE+	73 % MOP, MOL, GeoZS	2009	2012	Projektni partner	Hidrogeologija	VO-KA, Slovenija
SARMA	Sustainable Aggregates Resource Management / Trajnostno gospodarjenje z mineralnimi surovinami za gradbeništvo	Kohezijska politika/ Cilj 3 - Transnacionalno sodelovanje	14 % MG	2009	2011	Vodilni partner	Mineralne surovine	GeoZS
SafeLland	Living with landslide risk in Europe: Assessment, effects of global change, and risk management strategies / Živeti z ogroženostjo pred plazovi v Evropi: Ocena, vpliv globalnih sprememb in strategije upravljanja	7 Okvirni program - ENV	24 % GeoZS	2009	2012	Projektni partner	Geohazard	NGI, Norveška
T - JAM	Geotermija Mursko–Zalskega bazena	Kohezijska politika/ Cilj 3 - Transnacionalno sodelovanje	15 % SLO, GeoZS	2009	2011	Projektni partner	Geotermija, hidrogeologija	RA Sinergija, Moravske Toplice
EuroGeoSource	EU Information and Policy Support System for Sustainable Supply of Europe with Energy and Mineral Resources / Podporni sistem EU za trajnostno oskrbo Evrope z energenti in mineralnimi surovinami	ICT Policy Support Programme	50 % GeoZS	2010	2013	Projektni partner	IT, GIS, mineralne surovine	TNO, Nizozemska
TransEnergy	Transboundary Geothermal Energy Resources of Slovenia, Austria, Hungary and Slovakia /Prekomejni geotermalni energetske viri Slovenije, Avstrije, Madžarske in Slovaške	Kohezijska politika/ Cilj 3 - Transnacionalno sodelovanje		2010	2012	Projektni partner	Geotermija, hidrogeologija	MAFI, Madžarska
I2GPS	Integrated Interferometry and GNSS for Precision Survey / Združitev interferometrije in GNSS za namene podrobnega monitoringa	7. Okvirni program - GALILEO	23 % GeoZS	2010	2011	Projektni partner	Daljinsko zaznavanje, geohazard	SEA, VB
EO- MINERS	Earth Observation for Monitoring and Observing Environmental and Societal Impacts of Mineral Resources Exploration and Exploitation / Opazovanje in nadzor okoljskih in družbenih vplivov raziskovanja in pridobivanja mineralnih surovin z uporabo metod daljinskega zaznavanja	7. Okvirni program - ENV	17 % GeoZS	2010	2013	Projektni partner	Mineralne surovine	BRGM, Francija



Slika 1. Število mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektov na GeoZS po letih.

Fig. 1. Number of international research and development projects at GeoZS by year (1 – number of started projects; 2 – number of current projects; 3 – number of ended projects).

vrednosti okoli 50 glede na skupno vrednost mednarodnih projektov pred letom 2005.

Z izvedenimi projekti prispevamo k uresničevanju ciljev politike Evropske unije, definiranimi v pravnih aktih (WFD – Vodna direktiva, direktiva INSPIRE, European Climate Change Programme II: Impacts and Adaptation – 2. evropski program za podnebne spremembe: Vplivi in prilagajanje; vse Evropska unija, 2009). Z izvajanjem projektov, razpisanih s strani evropske komisije, EU uresničuje znotraj politik zastavljene cilje. S sprejetjem Lizbonske pogodbe leta 2000 in z njeno prenovo v letu 2005 je bila namreč tlakovana pot, ki naj bi Evropsko unijo do leta 2010 privedla do »najkonkurenčnejše, dinamične in na znanju temelječe ekonomije na svetu, katera bo sposobna trajnostnega razvoja in gospodarske rasti in ki bo ponujala več in boljše zaposlitve ter socialno kohezijo« (Evropska unija, 2009).

Strategija Evropske unije je ohranjanje in napredek regionalnih gospodarstev z različnimi finančnimi ukrepi. Medtem, ko centralizirani programi financirajo projekte, ki uresničujejo izzive in cilje zadane v sektorskih politikah EU, so decentralizirani programi namenjeni sofinanciranju razvoja v posameznih evropskih regijah. Na Geološkem zavodu Slovenije sodelujemo tako pri centraliziranih kot tudi decentraliziranih programih

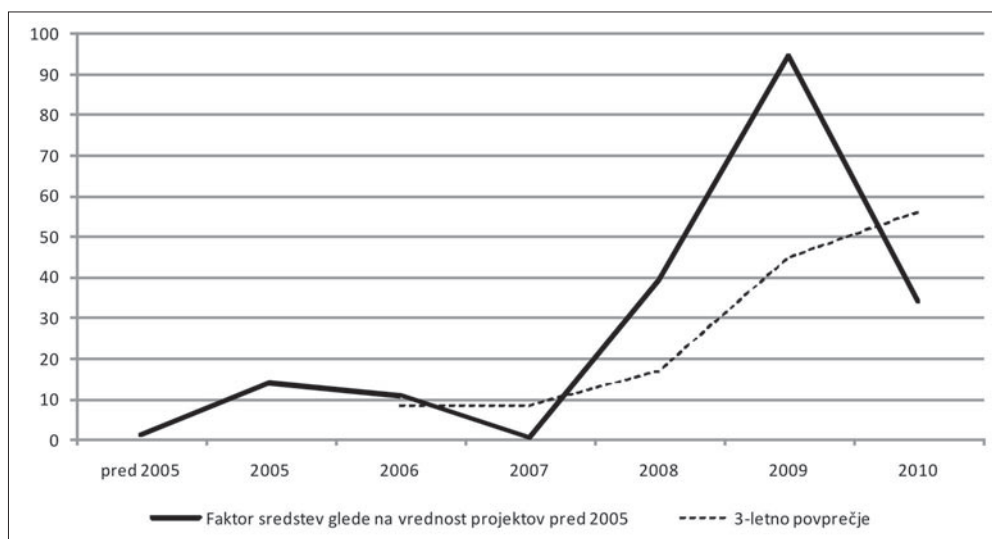
in s tem prispevamo k izgradnji evropske institucije in njene infrastrukture, razvoju znanja ter trajnostnega upravljanja z naravnimi viri v obeh smereh, od zgoraj navzdol (ang. top-down approach) in od spodaj navzgor (ang. bottom-up approach).

Zaključki

Mednarodno sodelovanje je dandanes postalo neobhodno. V dobi globalizacije znanost napreduje z neverjetno hitrostjo in zagonom. Slovenski znanstveni prostor je majhen, število slovenskih geologov še manjše. Omejeno število raziskovalcev onemogoča raziskave na vseh podpodročjih geologije, zato je za doseganje kakovostnih, sinoptičnih, intra in interdisciplinarnih raziskav edina logična rešitev povezovanje z evropskimi in svetovnimi geološkimi strokovnjaki. Tako povezovanje omogoča učinkovit in ažuren pretok znanja, idej in tehnologij, inovativnejši način reševanja problematik istočasno pa prinaša tudi finančna sredstva, ki jih slovenska znanost krvavo potrebuje.

Literatura

EVROPSKA UNIJA, 2009: Portal Evropske unije – EUROPA.- <http://ec.europa.eu/> (november, 2009)



Slika 2. Relativna vrednost mednarodnih raziskovalnih in razvojnih projektov na GeoZS po letih glede na skupno vrednost mednarodnih projektov pred letom 2005. Trendna linija (prekinjena črta) prikazuje triletno povprečje sredstev.

Fig. 2. Relative value of international research and development projects at GeoZS by year in relation to the summed value of international projects prior to 2005. The trend line (black dashed line) represents three-year average value.

Poročila

3. Hidrogeološki kolokvij, Ljubljana, 26. 11. 2009

Mihael BRENČIČ^{1,2}

¹UL, NTF, Oddelek za geologijo, Privoz 11, Katedra za geologija krasa in hidrogeologijo, SI- 1000 Ljubljana; email: mihael.brencic@ntf.uni-lj.si

²Geološki zavod Slovenije, Oddelek za hidrogeologijo, Dimičeva ul. 14, SI-1000 Ljubljana

Katedra za geologijo krasa in hidrogeologijo Oddelka za geologijo na Naravoslovnotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani je tudi v letu 2009 v sodelovanju s Slovenskim komitejem mednarodnega združenja hidrogeologov – SKIAH organizirala Hidrogeološki kolokvij. Dogodka se je udeležilo preko petdeset poslušalcev iz zelo različnih področij, ki se navezujejo na preučevanje vode in na upravljanje z vodami. Z udeležbo pa so bili lepo zastopani tudi študentje različnih letnikov. V primerjavi s hidrogeološkima kolokvijema, ki sta bila organizirana v prejšnjih letih, so tokrat s predavanji sodelovali le vabljeni predavatelji iz tujine. Tako se nam je letos v celoti uresničila želja, da bi na tem dogodku gostili goste iz drugih držav.

V prvem predavanju z naslovom »*Vpliv opuščene rudnikov kovin na kvaliteto podzemne vode na območju Linaresa v južni Španiji*« je prof. **Carmen Hidalgo Estevez** iz Oddelka za geologijo Univerze Jaén v Španiji predstavila opuščene rudnike svinca na območju Linaresa in njihov vpliv na vodna telesa. V začetnem delu predavanja je orisala zgodovinski razvoj rudarjenja na tem območju, kjer gre za eno najstarejših rudarskih središč v Španiji; predvsem so izkoriščali bogato svinčevo rudo. Zadnji rudniki na tem območju so bili opuščeni v začetku osemdesetih let prejšnjega stoletja, še pred obdobjem uveljavitve evropske okoljske zakonodaje zaradi česar je stopnja sanacije povzročene okoljske škode relativno nizka. Večina rudnikov se nahaja znotraj paleozojskega granitnega masiva, kjer se je ruda raztezala v žilah. Na posameznih mestih so iz rudnikov prisotni iztoki podzemne vode. Ker se rudniki nahajajo na območju s semiaridno klimo, to vodo v veliki meri uporabljajo za industrijske potrebe in za namakanje poljščin. Predavateljica je predstavila tudi hidrogeokemijske lastnosti rudniških vod. Praviloma gre za nekoliko bazične vode, ki ne povzročajo večjih okoljskih problemov. Le na območju rudnikov La Carolina imajo opraviti s kislimi rudniškimi vodami, ki v veliki meri vplivajo na kemijsko stanje površinske vode.

V drugem predavanju je prof. **Steffen Birk** iz Inštituta za vede o Zemlji Univerze Karla Franza v Gradcu, Avstrija predstavil predavanje z naslovom »*Hidravlika kraškega vodonosnika*«. Avtor se

že daljši časa ukvarja s teroretičnimi raziskavami dinamike podzemne vode v kraškem vodonosniku. Njegove raziskave segajo tako na področje študija iztokov iz kraškega vodonosnika, kot tudi na področje časovno odvisnega razvoja kanalske – kraške poroznosti. Avtor je predstavil osnovna teoretična izhodišča študije recesijskega dela hidrograma in iz tega sledeče modelne izračune hidrogeoloških lastnosti vodonosnika. V sklepnem delu predavanja je predstavil razvoj numeričnega modela CAVE, ki so ga raziskovalci Ameriškega geološkega zavoda vključili v numerični model toka podzemne vode MODFLOW. Čeprav je model še vedno v fazi razvoja, je to zelo pomemben rezultat, na podlagi katerega lahko upamo, da bomo lahko v prihodnosti z njegovo pomočjo izvedli tudi modeliranje toka podzemne vode v kraških vodonosnikih in tako vzpostavili orodje za praktično upravljanje podzemne vode v krasu.

Preostali trije predavatelji so prišli iz Inštituta za upravljanje z vodami, ki deluje v okviru ustanove Joanneum Research iz Gradca v Avstriji. Njihova predavanja so bila v celoti posvečena hidrogeološkim raziskavam pri gradnjah zelo dolgih železniških predorov. Tema, ki je aktualna tudi za Slovenijo, saj smo tik pred tem, da se prične projektiranje železniških predorov in s tem tudi obsežnejše hidrogeološke raziskave območij, ki jih bodo prečkali. Žal je jesenski čas terjal svoj davek tudi med predavatelji. Tako je predavanje **Gunnarja Dombergerja**, ki je zbolel, moral predstaviti naslednji predavatelj **Till Harum**. V predavanju »*Hidrogeološke raziskave pri gradnji dolgih predorov – primer predora Semmering*« je bil predstavljen niz zelo obsežnih in podrobnih raziskav, ki na širšem območju Semmeringa na meji med avstrijsko Štajersko in Spodnjo Avstrijo, tečejo že dolgo vrsto let. To območje je znamenito še iz časa gradnje Južne železnice v prvi polovici devetnajstega stoletja, ko je prečkanje tega gorskega masiva, predstavljalo za tiste čase izjemen tehnični podvig. Številne politične ovire so pripeljale do obsežnih študij različnih variant poteka novega baznega predora in tako izjemno prispevale k natančnemu geološkemu in hidrogeološkemu poznavanju tega prostora. Zadnja varianta predora je v tem trenutku še predmet presoje

vplivov na okolje, zaradi česar avtorji nekaterih rezultatov še ne smejo prikazati v javnosti. Tako smo bili poslušalci prikrajšani za prikaz rezultatov numeričnega modeliranja površinskih in podzemnih vod.

Till Harum je v svojem predavanju »Nove metode monitoringa in modeliranja za ugotavljanje vplivov gradnje dolgih predorov na plitvo podzemno in površinsko vodo – primer predora Koralpe« najprej predstavil potek predora skozi gorski masiv, Koralpe/Golica na Koroškem. Z gradnjo predora so že pričeli. Nato pa se je v svojem prikazu posvetil prikazu gradnje konceptualnega hidrološkega modela in njegovi implementaciji v kompleksni numerični platformi MIKE SHE. S soavtorji so izvedli zelo natančno analizo številnih hidroloških in hidrogeoloških parametrov in jih vključili v številne tematske karte. Te so uporabili kot podlago za vključitev vhodnih parametrov. Namen modela je bil simulirati predvsem plitvo kroženje vode. Tako zasnovan model je predvsem rezultat zahtev, ki jih graditeljem nalaga avstrijski Vodni zakon (Wasserrechtsgesetz). Na njegovi podlagi investitor odgovarja za vse nastale vplive na vodni krog v vplivnem območju gradnje in s tem na vse predhodno podeljene vodne pravice. Ker se v predvidenem vplivnem območju gradnje nahaja akumulacijska hidroelektrarna Sobote, ki predstavlja pomemben delež pri oskrbi dežele Koroške z elektriko, so v izogib plačevanju milijonskih škod že v času pred gradnjo izvedli obsežne analize in hkrati vzpostavili natančno mrežo za monitoring.

Zadnje predavanje dr. **Albrechta Leisa** z naslovom »*Tvorba sig v predorih – problemi, raziskovalne metode in rešitve*« je bilo posvečeno problemom zasigavanja drenažnih cevi v predorih. Mašenje drenažnih cevi in posledično poplavljanje cestišč ter zgornjega ustroja železniških predorov je problem s katerim se srečujemo tudi v Sloveniji. Stroški, ki pri tem nastanejo v celotni življenjski dobi predora so enormni, v času načrtovanja in gradnje predora pa nevidni. Avtor je na pregleden način predstavil obsežne geokemijske in izotopske raziskave sig, ki nastopajo v predorih. Prikazal je različne mehanizme nastajanja sig ter jih ilustriral z obsežnim nizom rezultatov mineraloških, kemijskih in izotopskih analiz. Ti rezultati so bili osnova za izvedbo geokemijskega modeliranja, ki so bili uporabljeni pri sanaciji nastalih problemov, v obstoječih predorih, hkrati pa so se na podlagi teh rezultatov s tem problemom v Avstriji začeli soočati že v času gradnje novih predorov. V sklepnem delu predavanja so bile na kratko podane tudi smernice za sanacijo problemov. Upajmo, da bo predstavljeno predavanje spodbudilo k drugačnemu razmisleku tudi naše upravljalce predorov.

Navkljub temu, da je bil tokratni kolokvij daljši, kot običajno in je to zaradi poznega popoldanskega časa vplivalo na število poslušalcev, so se predstavljena predavanja izkazala za zelo zanimiva. Upajmo, da bodo nekatera predstavljena spoznanja v pomoč tudi pri aplikativnih raziskavah, ki jih izvajamo na območju Slovenije, predstavljene znanstveni rezultati pa spodbuda tudi za naše raziskovalce podzemnih vod.

10. Šukljetovi dnevi, 25. 9. 2009, Brdo pri Kranju

Mihael BRENČIČ^{1,2}

¹UL, NTF, Oddelek za geologijo, Katedra za geologija krasi in hidrogeologijo, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana; email: mihael.brencic@ntf.uni-lj.si

²Geološki zavod Slovenije, Oddelek za hidrogeologijo, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana

Slovensko geotehniško društvo (SloGeD) je letos že desetič zapored organiziralo Šukljetove dneve, poimenovane v čast akademika Luja Šukljeta, svetovno znanega geomehnika in ustanovitelja ljubljanske geotehnične šole, ki je napisal tudi enega temeljnih angleških učbenikov s področja reologije sedimentov (zemljin). Šukljetovi dnevi so pomemben strokovni in zgledno organiziran vsakoletni tradicionalni družaben dogodek, na katerem se zberejo skoraj vsi strokovnjaki različnih profilov, ki se z geotehniko ukvarjajo v Sloveniji, pa tudi strokovnjaki iz sosednjih držav. Tudi letos lahko o posvetovanju z organizacijskega vidika govorimo le v superlativih.

Poleg protokolarnega uvoda in številnih pozdravnih govorov organizatorjev in sponzorjev so bila tokratna predavanja razdeljena v dva sklopa. Kot vabljeni tuji predavatelj je nastopil prof. **Chandrakant S. Desai** z Univerze v Arizoni – Tuc-

son, ZDA s predavanjem »*Konstituitivno modeliranje in računalniške metode v geotehnikih*«. Predavatelj je svetovno znan strokovnjak s področja uporabe t.i. koncepta motenega stanja. Drugi del dogodka je bil sestavljen iz sklopa predavanj s skupnim naslovom »*Geotehnika pri izgradnji in razvoju Luke Koper*«. V okviru tega sklopa so predavali štirje predavatelji. V prvem predavanju »*Geotehnika v Lukih Koper na začetku 21. stoletja*« je **Janko Logar** s Fakultete za gradbeništvo in geodezijo v Ljubljani na pregleden način predstavil zgodovinski razvoj Luke Koper skozi geotehnične probleme, terenske in laboratorijske raziskave in rešitve. Sledilo je predavanje **Lilian Battelino** z Inštuta za vode Republike Slovenije »*Vpliv geotehnike na razvoj obalnih konstrukcij*«. V svojem predavanju je predstavila konstrukcijske rešitve zelo velikega števila različnih objektov, ki so bili izvedeni v preteklih desetletjih razvoja pristani-

šča. V naslednjem predavanju je **Gorazd Strniša** iz podjetja SLP predstavil temo »*Statični in dinamični testi na pilotih v Luki Koper*« in s tem opisal izkušnje pri temeljnem geotehničnem ukrepu na območju Luke. **Martin Pregelj** s sodelavci iz gradbenega podjetja Primorje d.d. pa je predstavil predavanje »*Geotehnični izzivi pri izvajanju del v Luki Koper*«, v katerem je podal izkušnje pri izvedbi geotehničnih objektih in prikazal tudi njihovo končno izvedeno stanje.

Žal, moramo ugotoviti, da tokrat organizator ni imel sreče s tujim vabljenim predavateljem. Čeprav je šlo za tehtno znanstveno in strokovno materijo, je bilo podano predavanje nezanimivo in razvlečeno, na škodo drugega sklopa predavanj, ki je bil zaradi tega krajši. Sklop predavanj o Luki Koper je bil izredno zanimiv ne le s stališča geotehnike, temveč tudi s splošnega stališča

ved o Zemlji in velika škoda je, da teh informacij niso bili deležni tudi drugi strokovnjaki. Na zelo pregleden način so bile prikazane številne geološke in geografske informacije, ki so sicer zelo težko dostopne, za kar gre vsa pohvala predavateljem. Prav tako velja pohvaliti visok nivo stroke in znanosti, ki se aplicira v praktičnih problemih na območju Luke.

Istočasno s posvetovanjem sta izšla tudi zbornik predavanj, v katerem so vsa predavanja zgledno in izčrpno predstavljena ter *Novice – Informativni bilten SloGeD*. V slednjih so na jedrnat način prikazane številne dejavnosti društva in njegovih članov. Publikacija je zelo lično oblikovana in bi lahko bila zgled drugim društvom, ki delujejo na sorodnih področjih. Takšna publikacija ni le pomembna za komunikacijo med člani, temveč ima tudi pomembno promocijsko vlogo.

Posvetovanje »Urejanje prostora na vodovarstvenih območjih« Ljubljana, 6. 10. 2009

Mihael BRENČIČ^{1,2} & Joerg PRESTOR²

¹UL, NTF, Oddelek za geologijo, Katedra za geologija krasi in hidrogeologijo, Privoz 11, SI-1000 Ljubljana; email: mihael.brencic@ntf.uni-lj.si

²Geološki zavod Slovenije, Oddelek za hidrogeologijo, Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana

Podjetje E-NET-Okolje d.o.o. iz Ljubljane je v sodelovanju z Geološkim zavodom Slovenije v hotelu Mons na Brdu pri Ljubljani organiziralo posvetovanje »Urejanje prostora na vodovarstvenih območjih«, ki je predstavljalo nadaljevanje lanskega zelo uspešnega posvetovanja »Gradnja na vodovarstvenih območjih«. Problematika urejanja prostora se nanaša na načrtovanje prostora in udejanjanje razvojnih načrtov in kot tako podaja osnove za vse posege v prostor, tudi gradbene. Tudi letos so se zvrstila predavanja na katerih so s stališča urejanja prostora vabljeni predavatelji predstavili različne vidike vodovarstvenih območij. Po uvodnem nagovoru direktorja Geološkega zavoda Slovenije (GeoZS) **Marka Komaca** so se zvrstili naslednji sklopi predavanj.

V prvem sklopu so bila predstavljena izhodišča za določitev vodovarstvenih območij skupaj s praktičnim pomenom analiz tveganja za posege na vodovarstvenih območjih. V tem sklopu sta problematiko orisala **Mihael Brenčič** s predavanjem *Vodovarstvena območja v prostoru* in **Joerg Prestor** s predavanjem *Analiza obremenitev in vplivov iz točkovnih in razpršenih virov onesnaževanja*. Sledil je drugi sklop predavanj. V njem so bile predstavljene praktične izkušnje iz sodelovanja z javnostjo v postopku sprejemanja novih uredb o vodovarstvenih območjih. V okviru tega sklopa sta svoja izvajanja predstavila: **Janez Sušin** s Kmetijskega inštituta v Ljubljani s predavanjem *Varstvo voda pred onesnaženjem z nitrati iz kmetijskih virov na vodovarstvenih območjih* in **Helena Matoz** z Ministrstva za okolje in prostor

(MOP) v predavanju *Izkušnje iz dosedanje prakse priprave uredb o vodovarstvenih območjih*.

V tretjem, najbolj obsežnem sklopu predavanj posvečenem prilagajanju prostorskega načrtovanja vodovarstvenim režimom in uporabi inštrumentov presoje vplivov na okolje ter okoljskega poročila, se je zvrstilo šest predavanj. Sklop je uvedel **Marko Fatur** iz Ljubljanskega urbanističnega zavoda v predavanju *Postopek prostorskega načrtovanja in vodovarstvena območja*. Sledilo je predavanje **Jorga Hodaliča** s podjetja E-NET-Okolje d.o.o. *Presoje vplivov na okolje in okoljevarstvena soglasja ter dovoljenja na vodovarstvenih območjih*. Teoretično naravnana predavanja tega sklopa je zaključil **Iztok Rozman** – MOP v predavanju *Operativni program čiščenja in odvajanja komunalnih odpadnih vod*. Sledila so predavanja, ki so podala praktične izkušnje, ki izhajajo iz izvajanja analiz tveganja. V prvem predavanju je **Mihael Brenčič** predstavil *Analizo tveganja v projektiranju in pridobivanju vodnih soglasij*, sledil je **Joerg Prestor** s predavanjem *Analize tveganja - odprta vprašanja, dileme in problemi, seštevanje obremenitev*, sklop pa je zaključil **Jure Krivic** (GeoZS) s prikazom *Primer kompleksne analize tveganja na Dravskem polju*.

Ves čas posvetovanja je potekala tudi intenzivna strokovna razprava, na koncu katere so se oblikovala izhodišča in predlogi nadaljnjih smernic za načrtovanje in vpeljavo vodovarstvenih režimov in območij v prostoru. Probleme in odprta vprašanja v zvezi z načrtovanjem prostora na vodovarstvenih območjih lahko razdelimo v tri velike skupi-

ne: uveljavljanje načel trajnostnega razvoja, razumevanje dejavnosti in posegov na vodovarstvenih območjih in probleme praktične narave.

Tako kot pri mnogih drugih problemih vezanih na varovanje prostora in okolja pri udejanjanju načel trajnostnega razvoja, se tudi pri uveljavljanju vodovarstvenih režimov, kjer je ta soočena z njimi, kaže izrazita nenaklonjenost družbe. Ta pogosto zelo izrazita nenaklonjenost se kaže kot učinek »ne na mojem dvorišču - NIMBY«. Do izraza pride tako v fazi načrtovanja, kakor tudi v fazi javne razprave o podanih predlogih. Vse to nas vodi do paradoksalnih razmer, ko vsi člani družbe pričakujejo zdravo pitno vodo, hkrati pa na posreden ali neposreden način nasprotujejo omejevanju nekaterih dejavnosti in posegov na napajalnih območjih vodnih virov, zajetih za oskrbo prebivalstva s pitno vodo.

Takšen nivo družbenega razumevanja rabe prostora vodi do tega, da ima razvoj prednost pred varstvom naravnega okolja in njegovih virov. Vsi problemi in zahteve so usmerjene na državo, kot edinega krivca in edinega odgovornega, čeprav je voda last vseh državljanov. Pri uveljavljanju načel družbene odgovornosti na področju zaščite in varstva vodnih virov še nismo presegli zavedanja, da voda ne pozna meja, še zlasti ne meja majhnih ali velikih občin. V zvezi z udejanjenjem načel trajnostnega razvoja se odpira vrsta vprašanj, ki so povezana s pravnim redom, še zlasti z okoljsko in prostorsko zakonodajo. Pri tem lahko ugotovimo, da se pravne dokumente s tega področja praviloma upošteva le dobesedno (kvantitativno), ne pa tudi njihove vsebine, smisla in namena (kvalitativno). V zvezi s tem lahko omenimo tudi pomanjkljivo in včasih napačno razumevanje načel varovanja.

Pri upoštevanju pravnih načel lahko ugotovimo, da je veljavna prostorska zakonodaja razdrobila prostorsko načrtovanje na številne občine, ki vsaka zase neracionalno izrabljajo prostor, na primer z izgradnjo številnih poslovnih in obrtnih con. Prav tako v občinskih in državnih prostorskih aktih ni opaziti usmeritev k zmanjšanju obremenitev v prostoru. Premalo pozornosti se nameni možnostim variantnih rešitev v najzgodnejših fazah načrtovanja, okoljska poročila pa praviloma obravnavajo že definirane posege. Posegi so obravnavani le posamezno, povsem zanemarjeni pa so kumulativni vplivi na okolje. To se odraža tudi v številnih konfliktih z vodovarstvenimi območji. Te probleme je možno rešiti le s prenosom prostorskega načrtovanja na regionalno in medobčinsko raven.

Načrtovanje prostora in načrt upravljanja z vodami sta procesa, ki sta vzporedna. Zaradi tega je nujno potrebno usklajevanje in medsebojno dopolnjevanje obeh. Pri tem pa nastopajo številne pomankljivosti. Kot izhod iz naštetih načelnih in praktičnih problemov lahko poudarimo vlogo analize obremenitev in vplivov ter analize tveganja. Obe analizi sta neposredna vez med načrtovanjem rabe prostora in varovanjem vodnih virov.

Pri razumevanju dejavnosti in posegov na vodovarstvenih območjih opazamo neenakomerno razdelitev bremen pri varovanju vodnih teles. Tem

vprašanjem je potrebno posvetiti več pozornosti. Ena od dejavnosti, ki sproža veliko vprašanj in dilem na vodovarstvenih območjih je kmetijstvo. Za to na vodovarstvenih območjih lahko najdemo tako pozitivne, kot tudi negativne argumente. Zaradi tega je potrebno več energije vložiti v vrednotenje teh pozitivnih in negativnih vidikov in s tem priti do bolj otipljivih kvantitativnih rezultatov, ki bodo omogočali lažje sprejemanje odločitev. Na vodovarstvenih območjih bo tako tudi lažje spodbujati predvsem tiste ukrepe, ki so že del obstoječega kmetijskega okoljskega programa in ki imajo čim večje učinke na zmanjševanje obremenitev podzemne vode. Spodbujati je potrebno neposredne dogovore med kmetijskim gospodarstvom in upravljalcem vodovoda.

V fazi sprejemanja veljavnega Zakona o vodah je zakonodajalec predvidel, da bo pri uveljavljanju vodovarstvenih načel prešel iz občinske ravni dosedanjih Odlokov dokaj hitro na medobčinsko raven. Metodologija sicer to omogoča, vsakdanja praksa pa pokaže drugačno sliko. Uveljavljanje novejših načel in zahtev po varovanju zajetih vodnih virov s prehodom iz zastarelih, neaktualnih in tudi protislovnih občinskih odlokov je težavno. Priprava vladnih uredb o vodovarstvenih območjih zahteva bistveno več časa, zaradi česar imamo v tem trenutku sprejetih le 7 vladnih uredb o vodovarstvenih območjih, mnogo manj kot je bilo pričakovano ob uveljavitvi Zakona o vodah leta 2002. Poglavitni razlog je ravno velika razdrobljenost prostorskega načrtovanja in upravljanja z vodnimi viri. Takšno stanje je neustrezno in ga je potrebno spremeniti.

Glede na vzpostavljene vodovarstvene režime lahko ugotovimo, da se načrtovanje v prostoru ne usmerja stran od teh območij, temveč zapolnjuje vrzeli že dosedaj neutrežno umeščenih posegov in dejavnosti ter se koncentrira na širših – zunanjih območjih, ki nimajo izključevalne vloge.

Pomemben del načrtovanja posegov na vodovarstvenih območjih je tudi analiza tveganja, ki se jo pri projektiranju, ne upošteva v zadostni meri. Tako lahko ugotovimo, da se pri načrtovanju in projektiranju premalo upošteva problematika variantnih rešitev in analiza njihove ustreznosti. Zaradi tega je potrebno zagotoviti zgodnejše sodelovanje med načrtovalci in projektanti na eni strani ter izdelovalci analiz tveganja in presojevalcev obremenitev na drugi strani. V te analize pa je potrebno vključevati tudi čim širšo javnost. Pri načrtovanju in sprejemanju vodovarstvenih območjih se pogosto vzpostavijo problemi odnosov z različnimi javnostmi, ki na vodovarstvenih območjih izražajo zelo raznolike interese. Temu vprašanju je potrebno posvetiti večjo pozornost, saj je v tem trenutku zaradi različnih interesov v prostoru ustavljena vrsta postopkov za sprejem novih vodovarstvenih režimov.

Sestavni del varovanja vodnih virov so tudi zaščitni ukrepi, prepovedi in omejitve posegov v prostor, to je graditve objektov. Zaradi pomanjkanja ustrežnejše klasifikacije, je bila za opredelitev posegov v prostor, v fazi priprave generičnega pravilnika o kriterijih za določanje vodovarstve-

nih območij, uporabljena standardna klasifikacija objektov, ki pa se v nekaterih primerih izkaže za premalo natančno. Zaradi tega bi bilo potrebno za vodovarstvena območja vložiti dodatne napore v natančnejšo klasifikacijo objektov.

Na podlagi vedenja o številnih vidikih vodovarstvenih območji ter na podlagi dejstev, ki so bila osvetljena v okviru predavanj in razprav lahko ugotovimo, da je načrtovalska in projektantska stroka na tem področju naredila pomembne in kvalitetne korake v smeri izboljšanja stanja. Hkrati s tem lahko vidimo, da so številna vprašanja in

dileme še vedno odprte, z razvojem in udejanjanjem novih vodovarstvenih območij pa se porajajo nova. Zaradi tega je potrebno ohraniti in nadaljevati dialog o vodovarstvenih območjih, tako z vidika komunikacije med stroko in javnostjo, kot tudi med različnimi strokami, ki se ukvarjajo z vodovarstvenimi območji. Zaradi velike razdrobljenosti upravljanja s prostorom in vodnimi viri je potrebno dati čim večjo vlogo sodelovanju javnosti na medobčinski ravni. Prav tako pa je potrebno nadaljevati s strokovnim razvojnim in znanstvenim delom na področju varovanja vodnih virov.

Navodila avtorjem

GEOLOGIJA objavlja znanstvene in strokovne članke s področja geologije in sorodnih ved. Revija od leta 2000 izhaja dvakrat letno v obsegu 30 avtorskih pol. Vse prispevke recenzirajo domači ali tuji strokovnjaki s področja, ki ga prispevek obravnava. Avtorji so dolžni pisno mnenje recenzentov upoštevati, ter svoje prispevke po potrebi tudi dopolniti.

Avtorstvo: Za izvirnost podatkov, predvsem pa mnenj, idej, sklepov in citirano literaturo so odgovorni avtorji. Z objavo v Geologiji se tudi obvežejo, da ne bodo drugje objavili istega prispevka.

Jezik: Članki so lahko napisani v slovenskem ali angleškem jeziku, vsi pa morajo imeti slovenski in angleški izvleček. Za prevod poskrbijo avtorji prispevkov sami.

Vrste prispevkov:

Izvirni znanstveni članek

Izvirni znanstveni članek je samo prva objava originalnih raziskovalnih rezultatov v takšni obliki, da se raziskava lahko ponovi, ugotovitve pa preverijo. Praviloma je organiziran po shemi IMRAD (Introduction, Methods, Results, And Discussion).

Pregledni znanstveni članek

Pregledni znanstveni članek je pregled najnovejših del o določenem predmetnem področju, del posameznega raziskovalca ali skupine raziskovalcev z namenom povzemanja, analiziranja, evalviranja ali sintetiziranja informacij, ki so že bile publicirane. Prinaša nove sinteze, ki vključujejo tudi rezultate lastnega raziskovanja avtorja.

Strokovni članek

Strokovni članek je predstavitev že znanega, s poudarkom na uporabnosti rezultatov izvirnih raziskav in širjenju znanja.

Diskusija in polemika

Prispevek, v katerem avtor ocenjuje ali dokazuje pravilnost nekega dela, objavljenega v Geologiji ali z avtorjem strokovno polemizira.

Recenzija, prikaz knjige

Prispevek, v katerem avtor predstavlja vsebino nove knjige s področja geologije.

Oblika prispevka: Besedilo naj bo napisano na listih formata A4 z dvojnimi presledki, da je dovolj prostora za popravke in pripombe recenzentov. Najbolje je, da pripravite besedilo v ureje-

valniku Microsoft Word. Prispevki naj praviloma ne bodo daljši od 25 strani formata A4, v kar so vštete tudi slike, tabele in table. Le v izjemnih primerih je možno, ob predhodnem dogovoru z uredništvom, tiskati tudi daljše prispevke.

Prispevke oddajte uredništvu v enem tiskanem izvodu, vključno z vsemi slikami in preglednicami ter identično kopijo v elektronski obliki po naslednjem sistemu:

- *Naslov prispevka* (tudi v tujem jeziku)
- *Avtor / avtorji*
- *Ključne besede in Key words*
- *Izvleček in Abstract*
- *Tekst*
- *Literatura*
- *slike, tabele in table*

Naslovi prispevkov naj bodo kratki in naj praviloma ne presegajo 12 besed. Poleg polnega imena in priimka naj podajo avtorji tudi svoj naslov in e-pošto. Vsebine oziroma kazala pri normalno dolgih prispevkih ne objavljamo, zaželeno pa niso niti opombe na dnu strani.

Citiranje: V literaturi naj avtorji prispevkov praviloma upoštevajo le tiskane vire. Rokopise naj navajajo le v izjemnih primerih z navedbo, kjer so shranjeni. V seznamu literature navajajte samo v prispevku omenjena dela. Med besedilom prispevka citirajte samo avtorjev priimek z inicialko njegovega imena, v oklepaju pa navajajte letnico izida navedenega dela in po potrebi tudi stran. Če navajate delo dveh avtorjev, izpišite med tekstom prispevka oba priimka (npr. PLENIČAR & BUSER, 1967), pri treh ali več avtorjih pa napišite samo prvo ime in dodajte et al. z letnico (npr. MLAKAR et al., 1992). Literaturo navajajte po abecednem redu avtorjev.

Imena fosilov (rod in vrsto) pa naj pišejo poševno. Pri citiranju rodov in vrst oziroma višjih taksonomskih enotah se imena avtorjev le teh pišejo normalno, npr. *Apricardia pachiniana* Sirna.

Primeri citiranja članka:

MALI, N., URBANC, J. & LEIS, A. 2007: Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. Geol.*, (Berlin) 51/8: 1401–1412.

PLENIČAR, M. 1993: *Apricardia pachiniana* Sirna from lower part of Liburnian beds at Divača (Triest–Komen Plateau). *Geologija* (Ljubljana) 35: 65–68.

TURNŠEK, D. & DROBNE, K. 1998: Paleocene corals from the northern Adriatic platform. In: HOTTINGER, L. & DROBNE, K. (eds.): *Paleogene Shallow Benthos of the Tethys*. Dela SAZU, IV. Razreda (Ljubljana) 34 (2): 129–154, incl. 10 pls.

Primer citirane knjige:

FLÜGEL, E. 2004: Mikrofacies of Carbonate Rocks. Springer Verlag (Berlin): 1–976, cd-rom.

JURKOVŠEK, B., TOMAN, M., OGORELEC, B., ŠRIBAR, L., DROBNE, K., POLJAK, M. & ŠRIBAR, L.J. 1996: Formacijska geološka karta južnega dela Tržaško-komenske planote – Kredne in paleogenske kamnine 1 : 50.000. [Geological map of the southern part of the Trieste–Komen plateau – Cretaceous and Paleogene carbonate rocks]. Geološki zavod Slovenije (Ljubljana): 1–143, incl. 23 pls, 1 geol. map.

Slike, tabele in table: Slike (ilustracije in fotografije), tabele in table morajo biti zaporedno oštevilčene in označene kot sl. 1, sl. 2 itd., narejene v računalniškem programu (MS Excel, Word ali CorelDRAW), oddane v formatu TIFF, JPG ali EPS z ločljivostjo 300 dpi. Le izjemno je možno objaviti tudi barvne slike, vendar samo po predhodnem dogovoru z uredništvom. Obvezno je treba upoštevati zrcalo revije **172 x 259 mm**. Revija bo od leta 2008 po sklepu uredniškega odbora pričela izhajati v A4 formatu z dvokolonskim tiskom. Večjih formatov od omenjenega zrcala GEOLOGIJE ne tiskamo na zgib, je pa možno, da večje oziroma daljše slike natisnemo na dveh straneh (skupaj na levi in desni strani) z vmesnim »rezom«. Slike obeležite s številkami. V besedilu prispevka morate omeniti vsako sliko po številčnem vrstnem redu. Dovoljenja za objavo slikovnega gradiva iz drugih

revij publikacij in knjig si pridobijo avtorji sami. Table pripravite v formatu zrcala naše revije.

Podnaslove k slikam, tabelam in tablam, ki morajo biti napisani v obeh jezikih, avtorji priložijo na posebnih listih enega pod drugim. Zato teh podnaslovov ne pišete med besedilom prispevka. Podnaslovi naj bodo po možnosti čim krajši.

Korekture: Te opravijo avtorji prispevkov, ki pa lahko popravijo samo tiskarske napake. Krajši dodatki ali spremembe pri korekturah so možne samo na avtorjeve stroške.

Pošiljanje prispevkov: Uredništvo sprejema prispevke do vključno 1. marca za prvo številko in najkasneje do 1. septembra za drugo številko v tekočem letu in se obveže, da bodo le-ti tiskani v tekočem letu, v kolikor bodo avtorji upoštevali pripombe recenzentov.

Avtorji prejmejo 25 separatov brezplačno, sicer pa so prispevki dostopni tudi na internetnih straneh <http://www.geologija-revija.si>

Avtorje prosimo, da prispevke pošiljajo na naslov uredništva:

GEOLOGIJA
Geološki zavod Slovenije
Dimičeva ulica 14, 1000 Ljubljana ali
urednik@geologija-revija.si

Uredništvo Geologije

Instructions for contributors

GEOLOGIJA publishes research and professional papers covering all aspects of geology and related sciences. The journal is issued from 2000 on twice a year in an extent of 30 authorial sheets (240 printed pages) All contributions are reviewed by Slovenian or foreign experts from the field treated by the paper. Authors are obliged to take into account their written reviews, and complete accordingly the contribution, if necessary.

Authorship: Authors are responsible for the originality of data, and especially for opinions, ideas, conclusions and the cited references. By publishing in *Geologija*, they are in addition obliged not to publish the same contribution elsewhere.

Language: Papers may be written in Slovenian or English, and all must contain an abstract in Slovenian and in English. The translation is at care of the authors.

Kinds of contributions:

Original scientific article

An original scientific article is only the first publication of original research results in such a form that the research could be repeated and the findings verified. As a rule it should be organized according to the IMRAD scheme (Introduction, Methods, Results, And Discussion).

Review scientific article

A review scientific article is a review of the latest works on a given field, of works of an individual researcher, or of a research group with the aim of summarizing, analyzing, evaluating or synthesizing the already published informations. It contains new syntheses that include also results of the author's own research.

Professional article

A professional article is a presentation of already known material with emphasis on the use of results of original research and on the propagation of knowledge.

Discussion and polemics

A contribution in which the author evaluates or demonstrates the correctness of a contribution that was published in *Geologija*, or in which he/she competently polemizes with the author.

Book review

A contribution in which the contents of a book from the field of geology are presented.

Format of contribution: The manuscript should be written on A4 size pages with double spacing to allow enough space for corrections and comments of reviewers. The contribution should be preferably edited on a Microsoft Word word processor. As a rule contributions should not be longer than 25 A4 size pages comprising also figures, tables and plates. Longer contributions can be submitted only exceptionally after a previous agreement with the Editor.

Contributions should be submitted to the Editorial Board in a hard copy including all figures and tables, and in an identical copy in electronic form according to the following system:

- *Title of contribution* (also in foreign language)
- *Author/s*
- *Key words*
- *Abstract*
- *Text*
- *References*
- *Figures, tables and plates*

Titles of contributions should be short, as a rule not longer than 12 words. In addition to their full given name and surname the authors should indicate also their address and electronic mail address. Tables of contents with normal sized contributions are not published, and also footnotes are discouraged.

Referencing: References should contain as a rule only printed sources. Manuscript sources could be cited only exceptionally with the information on where they are available. The references cited in the text should be given in the reference list and vice versa. In the text only the surname of the author(s) with initial of the name should be cited, followed in parentheses by the year of publication and, if necessary, also the page. When citing a publication by two authors, in the text both authors' surnames should be given (e.g. PLENIČAR & BUSER, 1967), and in case of three and more authors only the first author's surname followed by et al. and the year (e.g. MLAKAR et al., 1992). The reference list should be arranged in alphabetical order of first authors. Names of fossils (genus and species) should be italicised. Authors' names in citing fossils should be written in normal type, e.g. *Apricardia pachiniana* Sirna.

References cited should follow the examples shown below:

MALI, N., URBANC, J. & LEIS, A. 2007: Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environ. Geol.*, (Berlin) 51/8: 1401–1412.

- PLENIČAR, M. 1993: *Apricardia pachiniana* Sirna from lower part of Liburnian beds at Divača (Triest–Komen Plateau). *Geologija* (Ljubljana) 35: 65–68.
- TURNŠEK, D. & DROBNE, K. 1998: Paleocene corals from the northern Adriatic platform. In: HOTTINGER, L. & DROBNE, K. (eds.): *Paleogene Shallow Benthos of the Tethys*. Dela SAZU, IV. Razreda (Ljubljana) 34 (2): 129–154, incl. 10 pls.

Examples of book references:

- FLÜGEL, E. 2004: *Mikrofacies of Carbonate Rocks*. Springer Verlag (Berlin): 1–976, cd-rom.
- JURKOVŠEK, B., TOMAN, M., OGORELEC, B., ŠRIBAR, L., DROBNE, K., POLJAK, M. & ŠRIBAR, LJ. 1996: *Formacijska geološka karta južnega dela Tržaško-komenske planote – Kredne in paleogenske kamnine 1 : 50.000*. [Geological map of the southern part of the Trieste–Komen plateau – Cretaceous and Paleogene carbonate rocks]. Geološki zavod Slovenije (Ljubljana): 1–143, incl. 23 pls, 1 geol. map.

Figures, Tables and Plates: Figures (illustrations and photographs), tables and plates should be numbered consecutively and marked as fig. 1, fig. 2. etc. They should be produced with a suitable computer program (MS Excel, Word, CorelDraw the like), and submitted digitally in the TIFF, JPG or EPS format with 300 dpi resolution. Color figures could be published only exceptionally, and in prior arrangement with the Editor. The **172 x 259 mm** journal page format must be obligatorily considered. According to the decision of Editorial Board from 2008 on the journal is being printed in two columns on an A4 page size. Figures on folding leaflets of sizes larger than the mentioned GEOLOGIJA page size will not be printed, but figures

larger or longer than that may be printed on two pages (on left and on right page) with a cut in-between. Figures shall be marked by numbers. In the text each figure should be mentioned in the proper numerical order. Permissions for publishing pictorial material from other journals, publications and books should be arranged by the authors. Plates should be prepared in the journal's page size format.

Captions to figures, tables and plates, written in both languages, are supplied by author on separate pages and listed one below the other. Please, do not write captions in the text of the contribution. If possible, captions should be concise.

Proofreading: Page proofs should be read by the authors, but they ought to correct only printing errors. Shorter additions or modifications are possible only at the author's expense.

Offprints. Authors will receive 25 offprints free. The contributions are accessible also on the website <http://www.geologija-revija.si>.

Submitting of contributions: Editorial board is accepting the contributions to 1st March for the first issue, and to 1st September for the second issue of the year, and guarantees to publish them in the given year, provided they consider the reviewers' observations.

Authors are asked to send their contributions to the mail address:

GEOLOGIJA
Geološki zavod Slovenije
Dimičeva ulica 14, SI-1000 Ljubljana
or to the electronic address:
urednik@geologija-revija.si

Editorial Board of Geologija

- 153 Mikuž, V.
Miocenske mitilide iz okolice Stolnika v Tunjiškem gričevju
- 165 Brenčič, M.
Unevenly spaced time series analysis: Case study using calcimetry data from BV-1 and BV-2 boreholes in Ljubljansko barje (central Slovenia)
- 175 Brenčič, M., Prestor, J., Kompare, B., Matoz, H. & Kranjc, S.
Integrated approach to delineation of drinking water protection zones
- 183 Miler, M., Curk, U. & Mirtič, B.
The use of SEM/EDS method in mineralogical analysis of ordinary chondritic meteorite
- 193 Ogorelec, B.
Spodnje jurske plasti v Preserju pri Borovnici
- 205 Mikuž, V.
Skutele iz miocenskih skladov Slovenije
- 213 Raslan, M. F.
Mineralogical and geochemical characteristics of uranium-rich fluorite in El-Missikat mineralized granite, Central Eastern Desert, Egypt
- 221 Zorn, M. & Mikoš, M.
Erozija tal v slovenski Istri
- 233 Janža, M.
Modeliranje heterogenosti vodonosnika Ljubljanskega polja z uporabo Markovih verig in geostatistike
- 241 Jamnik, B., Auersperger, P., Urbanc, J., Lah, K. & Prestor, J.
Ostanki zdravil kot pokazatelj antropogenih vplivov na podzemno vodo Ljubljanskega polja in Ljubljanskega barja
- 249 Komac, M. & Grebenc, M.
Mednarodni raziskovalni in razvojni projekti Geološkega zavoda Slovenije za obdobje 1995 – 2009