

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Neli GLAVĀŠ

**SESTAVA IN PRETVORBE PETOLE IN SOLINSKEGA BLATA V
SEČOVELJSKIH SOLINAH**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**COMPOSITION AND TRANSFORMATIONS OF PETOLA AND
SALINE MUD FROM SEČOVLJE SALINA**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2013

Ženska v soli

*Drobní křistalí ostanki morja,
pod soncem cvetijo modrino neba.
Nad njimi zvedavo sklanjaš pogled,
se čudiš pojavu, ki je star kot svet.*

*Ko sol je še mlada, se v morju topi,
se v alge zapleta, valove krasí.
Ríbe pa nežno dřsijo v vodě
skupaj s soljo k isti usodi.*

*Křistalov naenkrat je trikrat deset
in riba je v mreži hladna kot led.
Sedaj je na pladnju širokih oči,
komaj še dřha, se vboda boji ...*

*Vbod odrešíl bo zarana,
ko z belim zlatom bo obdana
in se svatje bodo zbrali,
bodo křistalí na prstanu stali.*

Darjan Gorela (2010)

Na podlagi Statuta Univerze v Ljubljani ter po sklepu Senata Biotehniške fakultete in sklepa Senata Univerze v Ljubljani z dne 4. 11. 2010 je bilo potrjeno, da kandidatka Neli Glavaš izpolnjuje pogoje za neposreden prehod na doktorski Univerzitetni podiplomski študij Varstva okolja ter opravljanje doktorata znanosti. Doktorsko delo je bilo opravljeno na Morski biološki postaji Piran, ki je del Nacionalnega inštituta za biologijo. Delo je bilo financirano s strani Javne agencije za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije. Kandidatka je v času priprave doktorske disertacije prejela tudi štipendijo Javnega sklada Republike Slovenije za razvoj kadrov in štipendije, v okviru katerega je del raziskovalnega dela opravila v Franciji pod mentorstvom prof. dr. Christiana Defargea. Za mentorja je bila imenovana doc. dr. Nives Kovač.

Komisija za oceno in zagovor doktorske disertacije:

Predsednik: prof. dr. Franc Lobnik

Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta

Članica: doc. dr. Nives Kovač

Nacionalni inštitut za biologijo, Morska biološka postaja Piran

Član: prof. dr. Marjan Veber

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Datum zagovora: 22. 11. 2013

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela. Podpisana se strinjam z objavo svoje naloge v polnem tekstu na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je naloga, ki sem jo oddala v elektronski obliki, identična tiskani verziji.

Neli Glavaš

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI)

ŠD Dd
DK UDK 54-38:553.631(262)(497.4Sečovlje)(043.3)=163.6
KG mikrobnna preprogna petola/peloid/organska snov/minerali/Sečoveljske soline
KK
AV GLAVAŠ, Neli, univ. dipl. kemičarka
SA KOVAČ, Nives (mentor)
KZ SI-1000 Ljubljana, Večna pot 111
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Univerzitetni podiplomski študij Varstvo okolja
LI 2013
IN SESTAVA IN PRETVORBE PETOLE IN SOLINSKEGA BLATA V SEČOVELJSKIH SOLINAH
TD Doktorska disertacija
OP XII, 159 str., 23 pregl., 36 sl., 141 vir.
IJ sl
JI sl/en
AI V Sečoveljskih solinah gojijo posebno mikrobnno podlago, imenovano petola, ki je osnova za tradicionalno pridelavo soli. Raziskave sestave in sezonskih sprememb petole, vzorčene v letih 2009 in 2010 so bile opravljene v tesnem sodelovanju s podjetjem SOLINE Pridelava soli d. o. o. Pri tem so bile uporabljene spektroskopske (FT-IR) in druge kemijske metode (elementna in izotopska analiza, XRD, spektrofotometrične analize določanja koncentracij proteinov, ogljikovih hidratov, fluorimetrično določanje koncentracije klorofila *a*). S pomočjo *in situ* mikroelektrod so bile opravljene tudi meritve profilov kisika, vodikovega sulfida in pH. Mikroskopska analiza (SEM) petole je pokazala, da v zgornji oksični plasti prevladujejo nitaste cianobakterije *Coleofasciculus chthonoplastes*, za katere je značilno, da se trihomii združujejo v snope, ki jih obdaja ovojnica iz izvenceličnih polimernih substanc (EPS). Mineralna sestava je pokazala, da je petola sestavljena iz kremena, karbonatov, glinenih mineralov, glinenca, sadre, halita in pirita. Organska frakcija izražena kot skupni organski ogljik (TOC) je bila prisotna v manjšem deležu (okrog 4 % TOC pred in po sezoni; okrog 0,9 % TOC v poletnih mesecih). V času zorenja petole in porasta slanosti slanice je prišlo do padca koncentracije TOC-a, skupnega dušika (TN), ogljikovih hidratov in proteinov. Rezultati so pokazali velik pomen izvenceličnih polimernih substanc (EPS), ki prispevajo k rasti petole po koncirjanju in posredno k pridelavi bele soli. Izkorisčanje solinskega peloida iz Sečoveljskih solin v zdravilne namene je večstoletna praksa, ki temelji predvsem na osnovi izkušenj. Preliminarni rezultati vsebnosti organske snovi po enoletnem zorenju morskega blata v zdravilni peloid so pokazali majhne spremembe. V splošnem imajo vzorci blat iz različnih lokacij/vzorčnih mest Sečoveljskih solin podobno sestavo, kar kaže na širšo potencialno možnost zajema vhodne surovine za zorenje v zdravilni solinski peloid.

KEY WORD DOCUMENTATION (KWD)

DN Dd
DC UDC 54-38:553.631(262)(497.4Sečovlje)(043.3)=163.6
CX microbial mat petola/peloid/organic matter /minerals/Sečovlje salina
CC
AU GLAVAŠ, Neli
AA KOVAČ, Nives (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Večna pot 111
PB University of Ljubljana, Biotechnical faculty, University postgraduate study programme in environmental protection
PY 2013
TI COMPOSITION AND TRANSFORMATIONS OF PETOLA AND SALINE MUD FROM SEČOVLJE SALINA
DT Doctoral Dissertation
NO XII, 159 p., 36 fig., 23 tab., 141 ref.
LA sl
AL sl/en
AB In Sečovlje salt works (Gulf of Trieste, northern Adriatic), the stromatolitic microbial mat named petola is a crucial element in old medieval manner of salt-production so the understanding of its chemistry is very important for the preservation and progress of this activity. Research of petola composition and seasonal transformations in 2009 and 2010 was conducted in close collaboration with the company SOLINE Pridelava soli d.o.o.. The study included the use of different methods (FT-IR, elemental, isotopic, XRD analysis; spectrophotometric determination of protein, carbohydrates content; fluorometric the concentration of chlorophyll *a* and *in situ* microprofiling with oxygen, sulphide and pH microelectrodes. SEM microscopic analysis showed that the petola upper oxic layer was dominated by the filamentous cyanobacteria species *Coleofasciculus chthonoplastes*, with bundles of trichomes held together in a common sheath made of slimy extracellular polysaccharides (EPS) excreted by the cyanobacterial cells. Mineral composition showed that petola was composed of quartz, carbonates, clay minerals, feldspar, gypsum, halite and pyrite. The organic fraction was low (around 4 % TOC in spring, around 0.9 % TOC in summer months). During petola maturation and increase of brine salinity a decline in organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), carbohydrates and proteins was observed. The most important petola component is EPS, which contributes to the growth petola after spring fertilization and indirectly to the production of white salt. Exploitation of the salt pan peloid from Sečovlje pans for medical purposes is a centuries-old practice that is based primarily on experience. Preliminary results of the organic matter content after one year of marine mud maturation showed small changes. Further analysis are still in progress. In general, all the mud samples from different locations in Sečovlje Salina showed similar composition, reflecting the broader potential for saline peloida production.

KAZALO VSEBINE

| | |
|---|-----|
| KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA (KDI) | III |
| KEY WORD DOCUMENTATION (KWD) | III |
| KAZALO VSEBINE | IV |
| KAZALO PREGLEDNIC | VII |
| KAZALO SLIK | IX |
| OKRAJŠAVE IN SIMBOLI | XI |
| 1 UVOD | 1 |
| 1.1 OPREDELITEV PROBLEMA | 1 |
| 1.2 CILJI IN HIPOTEZE | 2 |
| 2 PREGLED OBJAV/DOSEDANJA RAZISKOVANJA | 4 |
| 2.1 MORSKE SOLINE | 4 |
| 2.1.1 Sol | 7 |
| 2.2 SEČOVELJSKE SOLINE | 9 |
| 2.2.1 Tradicionalna pridelava soli | 9 |
| 2.2.2 Petola | 13 |
| 2.3 NARAVNA ZDRAVILNA SREDSTVA | 17 |
| 2.3.1 Peloidi | 17 |
| 2.3.2 Zorenje blata | 21 |
| 2.3.3 Solinsko blato (fango) iz Sečoveljskih solin | 27 |
| 2.3.4 Slanica iz Sečoveljskih solin | 29 |
| 3 MATERIAL IN METODE | 30 |
| 3.1 VZORČENJE | 30 |
| 3.1.1 Petola in slanica | 30 |
| 3.1.2 Sol | 34 |

| | |
|---|----|
| 3.1.3 Solinsko blato | 35 |
| 3.2 ANALIZNI POSTOPKI | 39 |
| 3.2.1 Določanje slanosti, temperature in pH slanice | 39 |
| 3.2.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) | 39 |
| 3.2.3 Določanje vsebnosti skupnega organskega ogljika in skupnega dušika | 40 |
| 3.2.4 Določanje vsebnosti ogljikovih hidratov | 40 |
| 3.2.5 Določanje vsebnosti proteinov | 41 |
| 3.2.6 Izotopska analiza | 41 |
| 3.2.7 Infrardeča spektroskopija (FT-IR) | 42 |
| 3.2.8 Določanje vsebnosti klorofila <i>a</i> | 42 |
| 3.2.9 Določanje izgube mase po sežigu | 43 |
| 3.2.10 Določanje vsebnosti hranil slanice | 44 |
| 3.2.11 Določanje vsebnosti raztopljenega kisika po Winklerju | 45 |
| 3.2.12 Meritve vsebnosti kisika, sulfida in pH vrednosti z mikroelektrodami | 45 |
| 3.2.13 Določanje mineralne in elementne sestave | 46 |
| 3.3 STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV | 48 |
| 4 REZULTATI | 49 |
| 4.1 PETOLA | 49 |
| 4.1.1 SEM mikroskopija | 49 |
| 4.1.2 Organska snov | 58 |
| 4.1.3 Izotopska analiza | 66 |
| 4.1.4 Vsebnost klorofila <i>a</i> in feopigmentov | 67 |
| 4.1.5 FT-IR spektroskopija | 69 |
| 4.1.6 Določanje izgube mase po sežigu | 76 |
| 4.1.7 Mineralna sestava | 76 |
| 4.1.8 Mikroelektrodni profili petole | 79 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1.9 | Korelacje | 84 |
| 4.2 | SLANICA | 88 |
| 4.3 | SOL | 96 |
| 4.4 | SOLINSKO BLATO | 97 |
| 5 | RAZPRAVA | 112 |
| 5.1 | Mikroskopska analiza petole | 112 |
| 5.2 | Sezonske spremembe organske snovi petole | 113 |
| 5.3 | Izvor organske snovi petole | 117 |
| 5.4 | Biomasa fotoavtotrofov v petoli | 120 |
| 5.5 | FT-IR spektroskopska analiza petole | 121 |
| 5.6 | Mineralna sestava petole | 122 |
| 5.7 | Mikroelektrodni profili petole | 123 |
| 5.8 | Konciranje in zorenje petole | 124 |
| 5.9 | Sezonske spremembe hranil in biomase fitoplanktona slanice | 126 |
| 5.10 | Vsebnost raztopljenega kisika v slanici | 128 |
| 5.11 | Elementna in mineralna sestava soli | 129 |
| 5.12 | Sestava in spremembe solinskega blata v procesu zorenja | 130 |
| 6 | SKLEPI | 137 |
| 7 | POVZETEK (SUMMARY) | 141 |
| 7.1 | POVZETEK | 141 |
| 7.2 | SUMMARY | 144 |
| 8 | VIRI | 147 |
| | ZAHVALA | 160 |

KAZALO PREGLEDNIC

| | Str. |
|--|------|
| Preglednica 1: Proces zorenja v evropskih termalnih centrih..... | 24 |
| Preglednica 2: Vsebnost ionov v solinskem blatu iz leta 1990 | 28 |
| Preglednica 3: Vzorčenje petole in slanice v letih 2009, 2010 in 2011 | 31 |
| Preglednica 4: Vzorčenje slanice in petole v okviru 24-urnega terena | 33 |
| Preglednica 5: Vzorčenje solinskega blata (iz bužeta in odlivnega kanala Lida), blata za konciranje petole in blata iz 5ih izbranih lokacij v Sečoveljskih solinah v letih 2009, 2010 in 2011 | 35 |
| Preglednica 6: Vzorčenje blata v zorilnem bazenu. | 38 |
| Preglednica 7: Vsebnost organske snovi v vzorcih petole iz leta 2009 (južni dela kristalizacijskega bazena)..... | 60 |
| Preglednica 8: Vsebnost organske snovi v vzorcih petole iz leta 2009 (severnega dela kristalizacijskega bazena)..... | 62 |
| Preglednica 9: Vsebnost organske snovi petole iz leta 2010 in 2011..... | 64 |
| Preglednica 10: Izotopska sestava petole iz leta 2009..... | 66 |
| Preglednica 11: Vsebnost klorofila <i>a</i> (Chl <i>a</i>) in feopigmentov (Feo) v petoli iz leta 2009 (v južnem in severnem delu kristalizacijskega bazena)..... | 68 |
| Preglednica 12: Rezultati LOI metode za petolo iz leta 2009 | 77 |
| Preglednica 13: Kvantitativna mineralna sestava petole in solinskega blata | 78 |
| Preglednica 14: Korelacijski koeficienti (<i>r</i>) med različnimi parametri za petolo iz 2009 (južni in severni del kristalizacijskega bazena) in 2010 leta. | 85 |
| Preglednica 15: Koncentracije raztopljenih hranil, klorofila <i>a</i> , feopigmentov in slanost v slanici iz leta 2009 in 2010..... | 88 |
| Preglednica 16: 24-urne meritve temperature, koncentracije raztopljenega kisika in pH vrednosti. | 93 |
| Preglednica 17: Vsebnost organske snovi solinskega blata (iz bužeta in odlivnega kanala Lida), blata za konciranje petole in blata iz 5 izbranih lokacij v Sečoveljskih solinah v letih 2009, 2010 in 2011. | 98 |
| Preglednica 18: Vsebnost organske snovi (TOC, TN, C/N razmerje) v blatu iz zorilnih bazenov..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Preglednica 19: Vsebnost glavnih in elementov v sledeh v solinskem blatu uporabljenem za konciranje (2009–2011) in iz bužeta (2009 in 2010) | 104 |
| Preglednica 20: Vsebnost glavnih in elementov v sledeh v vzorcih soli..... | 108 |
| Preglednica 21: Statistični podatki o vsebnosti raztopljenih hranil na postaji 00MA..... | 127 |
| Preglednica 22 Mejne, opozorilne in kritične imisijске vrednosti nevarnih snovi v tleh.. | 132 |
| Preglednica 23 Seznam raziskav solinskega blata iz Sečoveljskih solin..... | 134 |

KAZALO SLIK

| | Str. |
|---|------|
| Slika 1 Profili kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti v mikrobnii preprogi tekom dnevnega cikla..... | 6 |
| Slika 2: Lega Sečoveljskih solin..... | 10 |
| Slika 3: Zemljevid pretokov in zgoščevanja morske vode preko različnih stopenj izparevanja..... | 11 |
| Slika 4 Kristal solnega cveta pod SEM mikroskopom | 12 |
| Slika 5: Struktura mikrobine preproge petole..... | 14 |
| Slika 6: Spomladanski premaz petole z blatom (konciranje) in pobiranje soli v poletnih mesecih..... | 16 |
| Slika 7: Vrste peloidov glede na izvor, uporabo in sestavo | 18 |
| Slika 8: Shema priprave zmesi termalnega blata..... | 22 |
| Slika 9: Vzorčevalne postaje za vzorce blata iz petih izbranih lokacij na Sečoveljskih solinah..... | 37 |
| Slika 10: In situ meritve profilov kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti petole (avgust 2011)..... | 46 |
| Slika 11: Profili svežih vzorcev petole iz leta 2010 (od junija do oktobra) vidni izpod stereo mikroskopa. | 50 |
| Slika 12: Mikrografije zgornje plasti petole iz 21. junija 2010. | 53 |
| Slika 13: Mikrografije zgornje plasti petole iz 2010 (21. jun, 12. jul, 22 nov.). | 54 |
| Slika 14: Mikrografije zgornje plasti petole iz leta 2010 (12. jul, 23. jul, 11 avg)..... | 55 |
| Slika 15: Mikrografije spodnjih plasti petole iz leta 2010..... | 56 |
| Slika 16: Mikrografije petole in blata pri konciranju 25. marca 2011..... | 57 |
| Slika 17: FT-IR spektri vzorcev petole iz 31. januarja, 9. junija, 31. avgusta in 2. decembra 2009. | 71 |
| Slika 18: FT-IR spekter petole vzorčene 31. januarja 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c). | 72 |
| Slika 19: FT-IR spekter petole vzorčene 9. junija 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c)..... | 73 |
| Slika 20: FT-IR spekter petole vzorčene 31. avgusta 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c). | 74 |

| | |
|--|-----|
| Slika 21: FT-IR spekter petole vzorčene 2. decembra 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950°C (c). | 75 |
| Slika 22: Kisikovi profili petole iz 22. novembra 2010 pri različnih intenzitetah svetlobe (v enotah $\mu\text{mol fotonov s}^{-1}\text{m}^{-2}$). | 79 |
| Slika 23: Vertikalna profila kisika (% nasičenja) in vodikovega sulfida (mM) izmerjena <i>in situ</i> 3.–4. 8. 2011 v dopoldanskih urah. | 81 |
| Slika 24: Vertikalna profila kisika (% nasičenja) in vodikovega sulfida (mM) izmerjena <i>in situ</i> 3. 8. 2011 okrog 20. ure. | 82 |
| Slika 25: Vertikalna profila pH vrednosti in vodikovega sulfida (mM) izmerjena <i>in situ</i> 3. 8. 2011 okrog 14. ure. | 83 |
| Slika 26: Vsebnost nitratnega (NO_3^-), nitritnega (NO_2^-) in amonijevega iona (NH_4^+) v slanici iz leta 2009. | 90 |
| Slika 27: Vsebnost skupnega dušika (N _{tot}) v slanici iz leta 2009. | 90 |
| Slika 28: Vsebnost fosfatnega iona (PO_4^{3-}) in skupnega fosforja (P _{tot}) v slanici iz 2009 ... | 91 |
| Slika 29: Vsebnost raztopljenega silikata (SiO_4^{4-}) in klorofila <i>a</i> (Chl <i>a</i>) v slanici iz leta 2009. | 91 |
| Slika 30: 24-urne meritve na solinah. Vsebnost raztopljenega kisika je porikanan v % nasičenosti. | 95 |
| Slika 31: FT-IR spektri vzorcev blata odvzetih na vzorčevalnih mestih M, L, D, P in B. | 101 |
| Slika 32: FT-IR spektri vzorcev blata za konciranje iz leta 2009. | 102 |
| Slika 33: Sezonska dinamika vsebnosti organske snovi (TOC, TN) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena) in 2010. | 114 |
| Slika 34: Sezonska dinamika vsebnosti ogljikovih hidratov (totCHO, cCHO, cEPS) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena) in 2010. | 116 |
| Slika 35: Korelacijski grafi med TOC in TN (A), $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vrednostjo (B), $\delta^{13}\text{C}$ in TN (C) ter $\delta^{15}\text{N}$ in TN (D) v petoli iz leta 2009. | 119 |
| Slika 36: Sezonska dinamika vsebnosti klorofila <i>a</i> (Chl <i>a</i> -) in feopigmentov (Feo) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena). | 120 |

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

| | |
|--------------|---|
| C/N at. | atomsko razmerje med ogljikom in dušikom |
| TN | total nitrogen—skupni dušik |
| TOC | total organic carbon—skupni organski ogljik |
| totCHO | total carbohydrates—skupni ogljikovi hidrati |
| cCHO | colloidal carbohydrates-koloidni ogljikovi hidrati |
| cEPS | colloidal extracellular polymeric carbohydrates—izvencelični ogljikovi hidrati, ki so del koloidne frakcije |
| EPS | extracellular polymeric substances—izvencelične polimerne substance |
| S % | slanost izražena v masnih procentih |
| rpm | revolutions per minute—štewilo obratov centrifuge |
| SEM | scanning electron microscopy—vrstična elektronska mikroskopija |
| GF/F | stekleni filter s velikostjo por 0,7 µm (Whatman) |
| Ntot | total nitrogen-skupni dušik slanice, ki vključuje anorganski in organski dušik |
| Ptot | total phosphorus—skupni fosfor slanice, ki obsega organske in anorganske fosforjeve spojine v raztopljeni in v partikulatni (suspendirani) obliki. |
| Chl <i>a</i> | Chlorophyll <i>a</i> —klorofil <i>a</i> |
| Feo | feopigmenti (razgradni produkti klorofila <i>a</i>) |
| RDL | redox discontinuity layer—plast, kjer se redoks potencial prekine oz. spremeni |

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Solinarstvo severnega Jadrana je bilo že v preteklosti pomembna panoga, ki je imela velik vpliv na gospodarstvo in življenje okolnih držav. Zaradi uporabnosti te dragocene surovine v prehrani in vojaški industriji, je bila sol strateško trgovsko blago ter tako povod za mnoge politične spore in vojne. Piranske soline v Strunjanu in Sečovljah so ostanek niza solin, ki so se nekoč raztezale vse od Trsta do Sečovelj ter od Vrsarja do Brionskih otokov. Osnovni proces pridelave soli (v pristojnosti Podjetja SOLINE Pridelava soli d. o. o.) je naravna kristalizacija na solnih poljih, kjer se sol pobira na nekaj milimetrov debeli mikrobnih podlagi/preprogi imenovani petola. Zaradi tradicionalne pridelave na petoli, ki preprečuje stik morskega blata s soljo in deluje kot biološki filter (Herrmann in sod., 1973; Ogorelec in sod., 1981), je tako pridobljena sol bela (čistejša) in bogata z minerali. Pomembni pa so še drugi produkti Piranskih solin, npr. slanica in solinsko blato, ki se uporablajo predvsem v termalnem turizmu. V Sečoveljskih solinah je bilo opravljenih veliko raziskav flore in favne ter objavljenih mnogo del, ki pričajo o bogati kulturni dediščini tega območja. Manj raziskav pa je bilo namenjenih študiju vodne (slanice) in trdne faze (sedimenta) izparilnih in kristalizacijskih bazenov, ki bi omogočile večjo uporabnost posameznih frakcij. Čeprav so tehnologijo petole že pred skoraj sedmimi stoletji tukajšnji solinarji prenesli s Paga, danes obstaja le malo raziskav povezanih s petolo, gojeno v Sečoveljskih solinah. Ker petole v okviru Paških solin ne gojijo več, je prej omenjen tradicionalni način pridelave soli edinstven v ožjem in svetovnem prostoru. Poleg tega pa so danes raziskave mikrobnih plasti aktualne in pomembne v smislu študija vloge mikrobne populacije priobarjanju posameznih mineralov, interakcij med mikrobi in minerali, redoks in biokemičnih procesov, biološke sestave, morfogeneze stromatolitov, vloge mikrobnih polisaharidov za tvorbo anorganskih produktov in novih materialov. Doktorsko delo zato vključuje raziskave kemijske in biološke sestave ter procesov pri gojenju petole in zorenju solinskega blata. Mikrobeni procesi (metabolizem) vplivajo na mineralne produkte (Decho, 2000; Dupraz in sod., 2009), zato je poznavanje interakcij/asociacij organske in anorganske frakcije nujno potrebno za razlago in

razumevanje lastnosti in strukture posameznih »zrelostnih stopenj« petole in solinskega blata.

1.2 CILJI IN HIPOTEZE

Petola predstavlja ključni element pri tradicionalnem pridobivanju soli, zato je razumevanje njenega kemizma nujno potrebno za ohranitev in razvoj te dejavnosti. V suhi sezoni (Faganeli in sod., 1999) se organska frakcija, povezana z biološko komponento petole, vse bolj povezuje z različnimi minerali. Asociacije organske in anorganske komponente so pomembne za fizikalno-kemijske lastnosti petole. V začetku gojenja predstavlja petola zelo krhek in občutljiv substrat, ki pa s svojim zorenjem pridobiva na trdnosti ter tako omogoča ročno pobiranje soli. Zato pričakujemo, da bodo biološke in kemijske analize potrdile spremembe v sestavi in vsebnosti organske in anorganske frakcije, posebno v času solinarske sezone (april-september). Pričakovana variabilnost organske frakcije, predvsem sladkorne komponente, je pretežno posledica sprememb mikrobne sestave in s tem njihovega izločanja izvenceličnih polimernih substanc (EPS).

Peloidi so naravni produkti, sestavljeni iz mešanice mineralne, morske ali jezerske vode z organskimi ali anorganskimi sestavinami, ki so nastali z geološkimi ali biološkimi procesi in se uporabljam v terapijah v obliki oblog ali kopeli (Carretero, 2002; Gomes in Silva, 2007). Zorenje blata (od izvornega do terapevtskega blata t. i. peloida) je kompleksen proces (Veniale in sod., 2004), ki poleg interakcij med izvorno glino in mineralno vodo vključuje tudi biološke in biokemične procese. Pretvorbe/spremembe blata pri zorenju so odvisne od kvalitete izvorne gline, geokemije slanice, interakcij slanica/gлина in od trajanja zorenja. Pri tem prihaja do sprememb velikosti delcev, sprememb mineralne/elementne sestave, izmenjalne kationske kapacitete, termičnih lastnosti, vsebnosti organske frakcije, vode itd. Pri zorenju (ki lahko traja več let) nastaja tudi organska snov (metabolizem mikroorganizmov, razgradnja huminskih snovi), ki ima pomembno vlogo pri vezavi mikroelementov in drugih lastnostih blata. Ker izkoriščanje peloida iz Sečoveljskih solin temelji predvsem na osnovi izkušenj, bomo v predvidenem eksperimentu spremljali izbrane parametre v času zorenja solinskega blata. Podobno kot v primeru petole bomo posamezne vzorce blata in slanice, odvzete pred in med zorenjem (v teku enega leta),

biološko in kemijsko analizirali. V načrtovanem poskusu pričakujemo spremembe substrata v smeri povečanja in spremenljivosti elementne sestave mineralne frakcije. V obeh primerih gre za prve raziskave v smislu celoletnega spremljanja (in analize podatkov) pretvorb in sestave petole oz. solinskega blata.

Kljub stoletni tradiciji naravne pridelave solin na petoli (danes so Sečoveljske soline - v svetovnem merilu - edina lokaliteta z aktivno tovrstno pridelavo soli) in termalnega turizma (priprava peloida temelji predvsem na izkušnjah), v tem območju do sedaj še niso bile opravljene predvidene raziskave v smislu daljšega spremljanja procesov/pretvorb izbranih substratov ter uporabe interdisciplinarnega analiznega pristopa. Predlagane raziskave povezujejo naravoslovno, družboslovno in uporabno znanost, saj bi pričakovani rezultati dopolnili sedimentološka, biogeokemična in biološka znanja o obravnavanem območju ter zagotovili informacije, ki so potrebne za nadaljnji razvoj podjetja SOLINE Pridelava soli, d. o. o., ter regionalnega turizma (predvsem termalnega). Identifikacija splošnih značilnosti sestave in lastnosti solinskega blata in petole zagotavlja osnovne informacije, potrebne za širšo praktično uporabo analiziranih produktov. Pridobljeni podatki bi služili tudi kot osnova za postopek registracije solinskega blata (peloida) kot pomožnega zdravila. Študija bi na ta način pripomogla k večji turistični ponudbi (razvoj balneologije, talasoterapije in drugih naravnih metod zdravljenja) in promociji tako ožjega kot širšega slovenskega prostora. Rezultati analiz tradicionalne pridelave soli bi razširili znanje o procesih kristalizacije soli (v odvisnosti od naravnih pogojev) in prispevali k oživitvi in izboljšanju omenjenih postopkov. Nove informacije bodo prispevale k ozaveščanju ljudi o pomenu te posebne lokalitete ter pripomogle k ohranjanju/varovanju njene naravne in kulturne dediščine.

2 PREGLED OBJAV/DOSEDANJA RAZISKOVANJA

2.1 MORSKE SOLINE

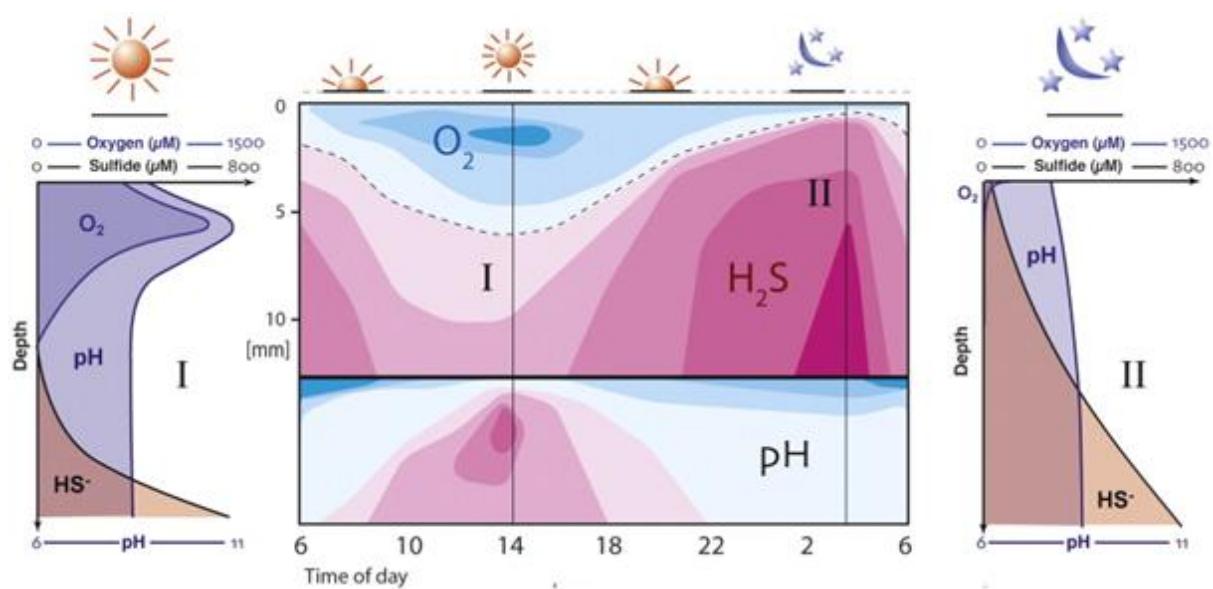
Pridelava soli v tradicionalnih morskih solinah je ena od najbolj okolju prijaznih obrti. Sol se pridobiva z izparevanjem iz morske vode, ki teče skozi niz povezanih bazenov, dokler ne doseže koncentracijo kristalizacije natrijevega klorida (soli). Ta trajnostni način proizvodnje uporablja dve neizčrpni in brezplačni primarni sili - veter in sonce (Davis in Giordano, 1995; Davis, 2000). Sodobne morske soline niso le obrati za proizvodnjo soli, temveč združujejo pridelavo soli z varovanjem in ohranjanjem okolja. Slana močvirja nudijo habitate za mnoge ogrožene ali endemične živalske in rastlinske vrste. Zaradi visoke biotske raznovrstnosti (biodiverzitete) številne soline postajajo naravni rezervati pod okriljem Ramsarske konvencije.

Morske soline sestavlja dva sistema: niz med seboj povezanih bazenov, kjer morska voda kroži, izpareva do kristalizacijskih bazenov, kjer pride do kristalizacije soli, in biološki sistem sestavljen iz živih organizmov (mikroorganizmov) iz vseh bazenov. Uspešnost morskih solin je določena z ohranjanjem stabilnega in za pridelavo soli ugodnega biološkega sistema (Davis, 1978; Schneider in Herrmann, 1980; Davis in Giordano, 1995). Biološki sistem sestavljajo različne vrste mikroorganizmov (alge, bakterije, metazoa, praživali), pri čemer je njihova vrstna sestava odvisna od fizikalno-kemijskih lastnosti okolja na posamezni slanostni stopnji (Golubic, 1980). Mikroorganizmi, ki so prisotni v vodi (planktonske združbe), prispevajo k proizvodnji soli tudi z obarvanjem vode, zaradi česar se poveča izhlapevanje morske vode. Prav tako so zelo pomembni pri nastanku in vzdrževanju ustrezne vsebnosti organske snovi, ki je vir energije za različne organizme v celotnem sistemu. V biološkem sistemu pa so izredno pomembni tudi vsi bentoski mikroorganizmi, ki živijo (na tleh v raznih večplastnih oblikah) v t. i. mikrobnih (algnih) preprogah in skrbijo za vodotesnost bazenov, odstranjevanje hranil in drugih elementov iz morske vode in stabilizirajo površino bazenov.

Mikrobne preproge lahko definiramo na več načinov. Stal in sod. (1985) jih opredeljujejo kot plastovite organosedimentne strukture, ki jih sestavljajo glede na geokemijske

gradiente bentoške združbe mikroorganizmov. Cohen (1989) pa jih je označil kot plastovite mikrobne združbe, ki nastanejo v mikrogradientnem okolju med vodno in trdno fazo raznih substratov ter tako tvorijo večbarvne plasti biofilmov. Študije mikrobnih preprog so bile izvedene v različnih okoljih po vsem svetu: v morskem (Reid in sod., 2000; Paterson in sod., 2008), v bibavičnem obalnem pasu (Stal in sod., 1985), v toplih vrelcih (Castenholz, 1976; Ward in sod., 2006), v puščavi (Campbell, 1979; Abed in sod., 2008), v alkalnih jezerih, na Antarktiki (Fernández-Valiente in sod., 2001; Jungblut in sod., 2005) in v slanih in hipersalinih okoljih (De Wit in sod., 1988; Des Marais, 2003; Fourçans in sod., 2004; Ley in sod., 2006; Bachar in sod., 2007; Villanueva in sod., 2007; Oren, 2009). Debele plasti mikrobnih preprog lahko nastanejo v ekstremnih in posebnih okoljih, kjer je malo ali pa ni drugih organizmov, ki se z njimi hranijo. Mikrobne preproge veljajo tudi za primere sodobnih stromatolitov, zato so njihove raziskave pomembne za študij sestave in nastanka fosiliziranih skladov soli (Decho, 2000).

Glavne mikrobne skupine v hipersalinih mikrobnih preprogah so cianobakterije, brezbarvne žveplove bakterije, škrlatne žveplove bakterije in sulfatreducirajoče bakterije. Na površini lahko najdemo tudi bentoške diatomeje (Rontani in Volkman, 2005). Vertikalna struktura teh mikrobnih preprog, pogosto ne več kot 5–10 mm debelih, je določena z globino prodiranja svetlobe in z gradientom kisika in vodikovega sulfida (Des Marais, 2003), tj. parametrov, ki se tekom dnevnega cikla hitro spreminja (Slika 1). Mikroorganizmi so tako izpostavljeni ekstremnim spreminjačim pogojem in so zaradi tega razvili številne vedenjske strategije kot je migracija z aerotakso (Whale in Walsby, 1984). Pomembna značilnost mikrobnih preprog je nastanek in povečano izločanje izvenceličnih polimernih substanc (EPS), ki so v glavnem sestavljene iz ogljikovih hidratov (polisaharidov) (Decho in sod., 2005). EPS mreža varuje mikrobeno preproto, stabilizira površino ter priomore tudi k bolj specifičnim potrebam kot je zaščita ob sušnih obdobjih in ultravijoličnem sevanju (Decho, 1990; Wolfaardt in sod., 1994; Decho, 2010). Velike količine EPS pa lahko vplivajo tudi na vezavo in koncentriranje elementov (npr. težkih kovin) in posameznih onesnažil v vodi nad mikrobeno preproto. Cianobakterijska EPS deluje tudi kot vezavno mesto za precipitacijo karbonatov (Défarge in sod., 1994; Défarge in sod., 1996) v t. i. procesu organomineralizacije (Trichet in Défarge, 1995).



Slika 1: Profili kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti v mikrobnici preprogi tekom dnevnega cikla. Profila I in II predstavljata tipične dnevne (ob 14h) in nočne (3h) razmere v preprogi. Takoj ko nimamo več svetlobe, fotosinteza preneha in mikrobnica preproga postane anoksična zaradi hitre porabe kisika s strani aerobnih heterotrofov (povzeto po Dupraz in sod., 2009, str. 140)

Figure 1: Oxygen, sulphide and pH profiles of a microbial mat over a 24h period Profiles I and II represent two typical day (2pm) and night (3am) conditions in the mat. As soon as the dark period starts, the photosynthesis ceases and the mat turns completely anoxic because of rapid O_2 consumption by aerobic heterotrophs (after Dupraz *et al.*, 2009, page 140).

2.1.1 Sol

Kuhinjska sol oziroma krajše sol je bela kristalinična snov, ki vsebuje pretežno kubične (redko oktaedrične) kristale minerala halit (NaCl). Poleg njene široke uporabe v industriji (proizvodnja raznih kemikalij, kot ojačevalec okusov itd.), kmetijstvu in prometu je sol pomembna in neizogibna v prehrani ljudi. V svetovnem merilu se od letne pridelave soli (ocenjene na 260 milijonov ton) največ le-te pridobiva z izhlapevanjem morske vode (100 milijonov ton) in iz rudnikov halita (kamena sol) ter iz slanice (80 milijonov ton) (Sedivy, 2010).

Sol lahko delimo po številnih kriterijih (Vrste soli ..., 2011). Glede na način proizvodnje ločimo evaporirano, kameno in morsko sol. **Evaporirano sol** dobimo z industrijskim izparevanjem (s pomočjo vakuumskih evaporatorjev) slanice, pridobljene iz različnih virov. Na otoku Pagu proizvajajo evaporirano sol iz morske vode, pri čemer sama kristalizacija poteka v tovarni. V primeru soli iz Tuzle pa sol pridobivajo z raztopljanjem soli ali solne rude iz podzemnih nahajališč. Evaporirana sol je homogena (kristali enake oblike in velikosti) in kemično izredno čista. Zaradi načina proizvodnje, vsebuje od 99,5 do 99,9 % NaCl in ji pravimo tudi rafinirana sol. Zaradi visoke vsebnosti NaCl , jo uporabljam predvsem v kemični in farmacevtski industriji. **Kameno sol** pridobivamo s predelavo solne rude, ki izvira iz ostankov prazgodovinskih morij. Poleg NaCl vsebuje tudi številne druge primesi, zaradi katerih jo uporabljam predvsem za posipanje cest. Primer kamene soli je himalajska sol. **Morsko sol** pridobivamo s pomočjo vetra in sonca z zgoščevanjem morske vode v izparilnih in kristalizacijskih bazenih.

Nerafinirana morska sol ne vsebuje nobenih dodatkov (oz. ni podvržena nadaljnji obdelavi ali čiščenju) in je zaradi naravnega procesa izparevanja bogata s številnimi elementi. Nekaterim solem se namreč dodajo aditivi, ki jo bodisi naredijo bolj belo ali preprečujejo strjevanje (sprijemanje kristalov). Po Pravilniku o čaju, jedilni soli, pecilnem prašku za puding in vaniljevem sladkorju (1999) se jedilni soli lahko doda 0,5 do 1,0 % magnezijevega oksida (MgO) kot sredstva proti strjevanju. Za preprečitev sprijemanja jedilne soli v kepice se lahko doda največ 10 mg kg^{-1} soli kalijevih, natrijevih ali kalcijevih

ferocianidov bodisi posamezno ali v kombinaciji. Poleg tega mora jedilna sol po tem pravilniku izpolnjevati naslednje pogoje:

- da vsebuje najmanj 95 % čistega natrijevega klorida;
- da ne vsebuje več kot 7 % vode;
- da ne vsebuje tujih primesi, ki se dajo opaziti s prostim očesom;
- da je brez vonja in bele barve, pri čemer sme imeti komaj opazen odtenek kakšne druge barve;
- da je 5 % vodna raztopina soli bistra ali komaj opazno motna, popolnoma slana, brez grenkobe in da postane, če je motna, z nekaj kapljicami solne kisline, bistra;
- da je 20 % vodna raztopina soli na lakmus praviloma nevtralna;
- da je jodirana z 25 mg kalijevega jodida na 1 kg soli tako, da v 1 kg soli ni manj kot 20 mg in ne več kot 30 mg kalijevega jodida, ali da je jodirana z 32 mg kalijevega jodata na 1 kg soli tako, da v 1 kg soli ni manj kot 26 mg in ne več kot 39 mg kalijevega jodata.

Elementna sestava soli je tesno povezana z načinom proizvodnje soli in okoljskimi dejavniki. Kristali soli lahko vsebujejo organske in anorganske spojine (topne in netopne). Topne spojine izvirajo predvsem iz slanice, ki se med procesom rasti kristalov ulovijo v kristalno strukturo soli. Te t. i. »fluid inclusions« vsebujejo raztopljene elemente, ki se lahko vgradijo v inter- in intra- kristalinično strukturo (Amdouni, 2010). Z določanjem njihove sestave v halitu in drugih mineralih lahko študiramo časovne spremembe v okolju iz katerega so nastale (Sun in sod., 2013).

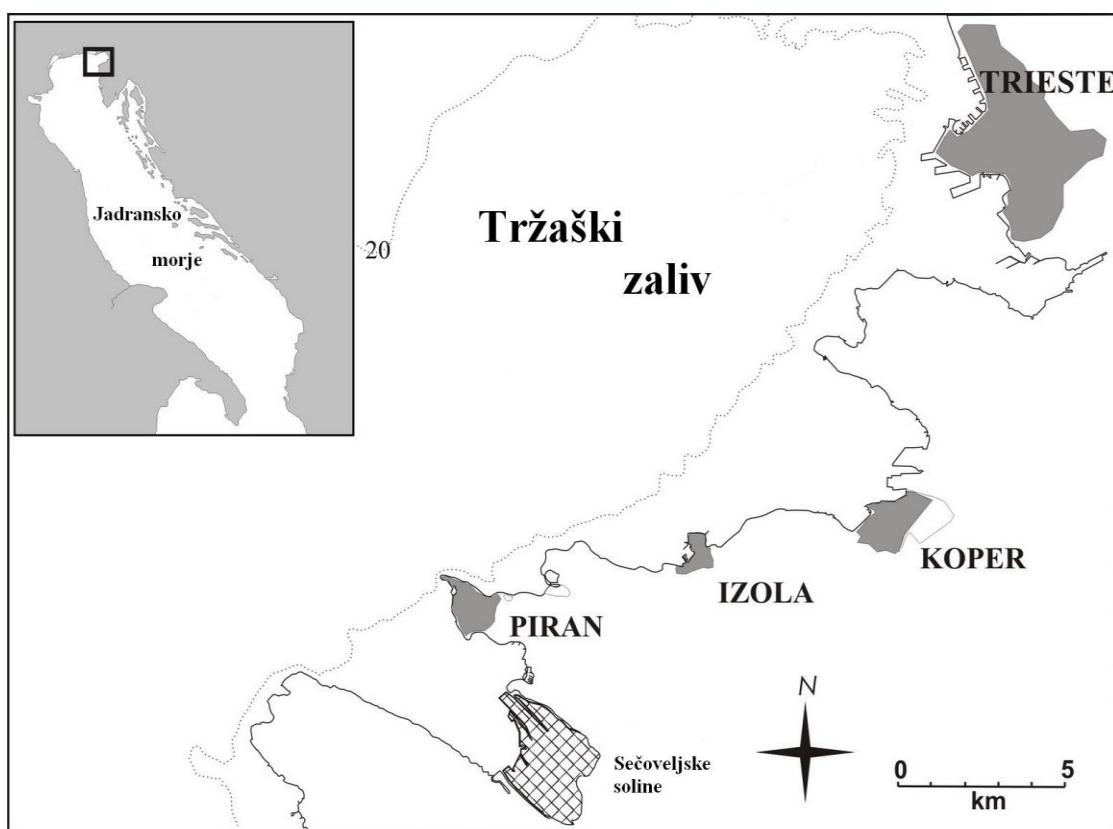
2.2 SEČOVELJSKE SOLINE

2.2.1 Tradicionalna pridelava soli

Severni Jadran je bil v preteklosti pomembno območje pridelave morske soli. Od številnih solin so se do danes ohranile samo Piranske soline (v Sečovljah in Strunjanu). Po velikosti in pridelavi so najpomembnejše Sečoveljske soline, ki so geografsko gledano tudi najsevernejše soline v Sredozemskem morju. Prvi zapisi segajo v leto 804, največji razcvet pa so Sečoveljske soline doživele pod vladavino Avstro-Ogrske monarhije. Pri pridelavi soli nastajata v Piranskih solinah še slanica (visoko koncentrirana morska voda, t. i. matična voda) in solinsko blato, dva stranska produkta pridelave soli, ki jih že stoletja uporabljajo v termalnem turizmu. Poleg gospodarske vloge so soline izredno pomembne iz naravovarstvenega vidika, saj daje območje solin zavetje redkim in posebnim rastlinskim in živalskim vrstam. Piranska občina je območje Sečoveljskih solin in polotoka Seče leta 1989 razglasila za Krajinski park Sečoveljske soline. Kot edino mokrišče v Sloveniji pa so bile leta 1993 Sečoveljske soline, zaradi krajinskih in ekoloških vrednosti, uvrščene tudi na seznam Ramsarskih lokalitet. Danes za tradicionalno pridelavo soli ter ohranjanje naravne in kulturne dediščine skrbi podjetje SOLINE Pridelava soli, d. o. o., ki je v okviru svojega delovanja prepoznavno z blagovnimi znamkami: Solnce (prehrambni program), Lepa Vida (kozmetični program) in KPSS (program ekoturizma). Sečoveljske soline so priljubljeno območje številnih obiskovalcev ter (znova) vse bolj pomembne zaradi izobraževanja, tradicionalne in ekološko neoporečne pridelave soli ter drugih produktov, uporabnih v prehrambne, kozmetične in zdravilne namene.

Sečoveljske soline se nahajajo ob ustju reke Dragonje pri Sečovljah (Slika 2). Površin, namenjenih pridobivanju soli, je približno 593 ha in so razdeljene na območji Lera in Fontanigge. Osnovni proces pridelave soli je naravna kristalizacija na solnih poljih, ki obsegajo izparilne in kristalizacijske bazene. Za pridelavo soli se s plimo zajema morsko vodo, ki se jo nato vodi preko izparilnih bazenov različnih koncentracijskih stopenj (po navadi merjeno v °Bé stopinjah) vse do kristalizacijskih bazenov (fondi), kjer poteka pobiranje soli (Slika 3). Kristalizacija soli poteka postopoma in po znanem vrstnem redu, pri čemer se pri približno 5 °Bé najprej izločajo karbonati, pri ~13 °Bé sadra ($\text{CaSO}_4 \times 2$

H_2O) ter šele pri ~ 25 °Bé pride do izločanja natrijevega klorida (NaCl). V slanici nato ostanejo predvsem magnezijeve soli. Kristalizacija halita poteka v obliki tanke skorje na dnu kristalizacijskih bazenov, v poglobljenih delih bazena pa najdemo tudi skupke kristalov. Za halit je značilna skeletna rast, kar pomeni, da robovi kock rastejo hitreje kot osrednji del kristala (Vrabec in Preisinger, 2006). Med kristalizacijo temperatura vode naraste, upadeta pa njena prezračenost in redoks potencial, t. j. vrednost Eh (Ogorelec in sod., 1981).



Slika 2: Lega Sečoveljskih solin.

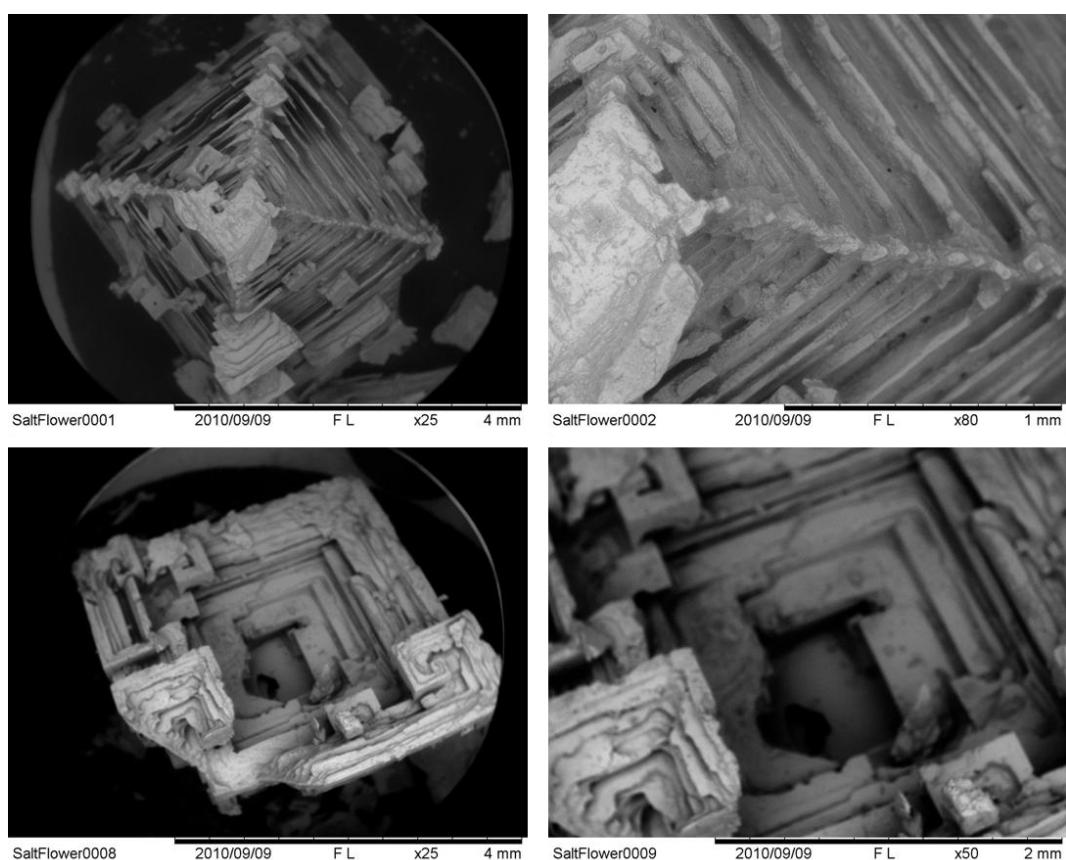
Figure 2: Sečovlje Salina location.



Slika 3: Zemljevid pretokov in zgoščevanja morske vode preko različnih stopenj izparevanja. Z rdečo barvo je označeno vzorčevalno mesto za petolo, slanico in blato iz bužeta, s črno pa so označena vzorčevalna mesta za vzorce blata (povzeto po Škornik, 2008).

Figure 3: Map of sea water flow and concentration through the different stages of evaporation. In red is marked the sampling point for petola, brine and mud from bužet samples, while the saline mud sampling sites are marked in black (adapted from Škornik, 2008).

V Sečoveljskih solinah pridelajo več vrst **soli**. V poletnih mesecih, ko je pridelava soli stabilizira, pridelajo največ t. i. tradicionalne soli. Ob višji koncentraciji slanice (nad 28 °Bé) pa pobirajo t. i. »Piransko sol«, ki vsebuje več kalcijevih in magnezijevih mineralov. Piranska sol je od leta 2005 tudi zaščitena z geografskim poreklom. Najzlahtnejša sol, ki jo pridelajo na Sečoveljskih solinah, je t. i. solni cvet. Ta nastaja na površini slanice le ob brezvetru in se ga letno pridela bistveno manj kot ostale soli. Kristali halita tvorijo značilno navzdol obrnjeno piramidno strukturo (Slika 4), ki plava kot tanka skorja na površini slanice, ki jo nato solinarji nežno poberejo s sitom. Drobni in krhki kristali mu dajejo posebne lastnosti, ki so zelo cenjene v kulinariki. Letna proizvodnja soli v Sečoveljskih solinah znaša v ugodnih razmerah okoli 4000 ton soli (Sau, 2007). Rekordno letino so dosegli leta 2102, ko so pridelali več kot 5000 ton soli in 50 ton solnega cveta.



Slika 4: Kristal solnega cveta pod SEM mikroskopom

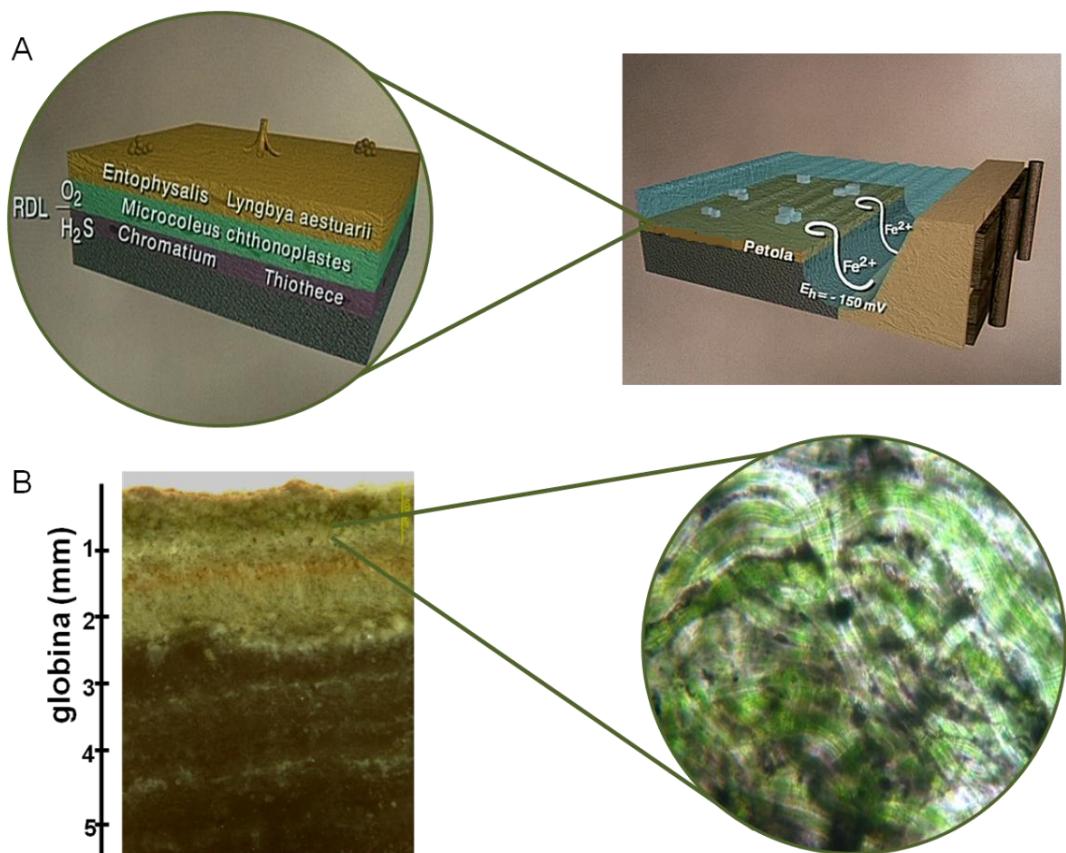
Figure 4: Salt flower crystal under SEM microscope.

2.2.2 Petola

Osnova pridelave soli na Sečoveljskih solinah in njena največja posebnost je zagotvo podлага, na kateri kristalizira sol in ji pravimo petola. Gre za do nekaj mm debelo mikrobeno preprogo, ki prekriva dno kristalizacijskih bazenov in jo sestavljajo cianobakterije, sadra, karbonatni in glineni minerali. Ravno prav debela, primerno pripravljena ter nepoškodovana petola, zagotavlja zadostno čvrstost in prožnost podlage v kristalizacijskih bazenih, da je mogoče po njej pobirati sol visoke kvalitete. Petola preprečuje tudi mešanje soli z morskim blatom v podlagi ter deluje kot bioaktivna površina, ki je pomembna za vezavo posameznih ionov. Prav zato je priprava sezonske petole izredno pomembno in zahtevno delo, ki poteka preko celega leta. Stari solinarski pregovor pravi »sol se dela pozimi«, saj tudi v jesenskem in zimskem času imajo solinarji veliko dela z obnavljanjem solnih polj. Pridelava soli na osnovi gojenja petole sega v 14. stoletje, ko so ta nov postopek uvedli iz otoka Paga (srednji Jadran) in se nadaljuje nespremenjen vse do današnjih dni (Pahor in Poberaj, 1963; Žagar, 1992; Geister, 2004).

Obsežno študijo slanice in kristalizacijskega procesa so pred 30 leti objavili Herrmann in sod. (1973) in v njej opisali vpliv mikroorganizmov na kristalizacijo soli. Študija je pokazala, da v naravnih razmerah precipitacija CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in NaCl poteka pri 4,6-, 2- in 1,3-kratni nasičenosti raztopine (slanice) v primerjavi s topnostnim produktom pri normalnih pogojih (pri 25 °C). Mikroorganizmi pa vlivajo tudi na porazdelitev železa. Zaradi visoko produktivne mikrobenne preproge blato v bužetu (vdolbina v vogalu kristalizacijskega bazena, kjer se plast petole prekine) ohranja železo v topni obliku (kot Fe^{2+}), kar pomeni, da pri kristalizaciji neobarva soli (Schneider in Herrmann, 1980). Schneider in Herrmann (1980) sta petolo po strukturi razdelila na štiri sloje (Slika 5A). Rjavkasto obarvan zgornji sloj je sestavljen iz cianofitov kot so *Entophysalis* in *Lyngbya*. Pod njim pa najdemo glavni sloj petole, v katerem prevladujejo nitaste cianobakterije vrste *Microcoleus chthonoplastes* (Slika 5B), ki so jo pred kratkim preimenovali v *Coleofasciculus chthonoplastes* (Siegesmund in sod., 2008). Te kozmopolitske bakterije so glavni primarni producenti petole in jih najdemo tudi pri zelo visokih slanostih okrog 33 °Be (približno 280 ‰). Pod zeleno plastjo cianobakterij imamo plast, kjer se redoks potencial prekine oz. spremeni, t. i. RDL (redox discontinuity layer) plast, kjer poleg

spremembe redoks potenciala pride do največjih nihanj v koncentraciji kisika in vodikovega sulfida. Ta tanka plast je pogosto obarvana rožnato, zaradi prisotnosti žveplo oksidirajočih fototrofnih bakterij rodu *Chromatium*. Najglobljo plast pa predstavlja zaradi nastanka pirla črno anoksično blato, kjer prevladujejo sulfat reducirajoče bakterije.



Slika 5: Struktura mikrobne preproge petole. A) Posamezni sloji petole (povzeto po Schneider in Herrmann, 2005). B) Profil petole pod lupo z nitastimi cianobakterijami vrste *Coleofasciculus chthonoplastes* (pod optičnim mikroskopom).

Figure 5: Structure of microbial mat petola. A) The individual layers of petola (adapted from Schneider and Herrmann, 2005). B) Petola profile under the stereo microscope with filamentous cyanobacteria *Coleofasciculus chthonoplastes* (under an optical microscope).

Novejše raziskave tega evaporitnega okolja so se osredotočile na sedimentološke, mineraloške in izotopske lastnosti (Ogorelec in sod., 1981; Ogorelec, 1985; Dolenc in sod., 1994; Pezdič in sod., 1998; Faganeli in sod., 1999; Ogorelec in sod., 2000) uporabnost FT-IR metode za karakterizacijo sestave in pretvorb petole (Kovač, 2009) in na

vsebnost hranil in geokemičnih procesov v petoli (Škrinjar in sod., 2012). Mikrobiološke aspekte Sečoveljskih solin, ki so bile prvič opisane leta 1980 (Schneider in Herrmann, 1980), so korenito raziskali Gunde-Cimerman in sod. (1997, 2000, 2001), Gunde-Cimerman (1999), Butinar in sod. (2005), Pašić in sod. (2005) in Zajc in sod. (2012). Pred kratkim je bila na osnovi genetskih metod prvič (16s rRNA) določena mikrobna združba petole. Tkavc in sod. (2011) so potrdili, da je najpomembnejša komponenta petole cianobakterija vrste *Coleofasciculus chthonoplastes* ter da so v anoksični plasti petole prisotne doslej še nekultivirane bakterijske vrste.

Ključni korak v pripravi petole se zgodi zgodaj spomladini, ko solinarji dna kristalizacijskih bazenov ročno premažejo s tanko plastjo (nekaj mm) morskega blata - postopek imenujemo **konciranje** (Slika 6). Ime izhaja iz italijanske besede concimare (pognojiti). Pred premazom petolo temeljito operejo in očistijo (prekrtačijo z metlo) in s tem omogočijo boljše oprijemanje blata. V tem času lahko konciranje ovira muha slanarica (*Ephydria macellaria*), ki odlaga svoje jajčeca v vlažna tla. Ličinke, ki se izležejo, lahko pri svojem razvoju prebavlajo mikrobno preprogo. Da bi se izognili omenjeni težavi, solinarji zaporedno in večkrat izsušijo bazene. Po koncirjanju se kristalizacijske bazene napolni s svežo morsko vodo, ki jo pogosto (dnevno) menjujejo (Škornik, 2008). Petola se regenerira in v prihodnjih mesecih z naraščajočo slanostjo postane primerna za ročno pobiranje soli (Slika 6).



Slika 6: Spomladanski premaz petole z blatom (konciranje) in pobiranje soli v poletnih mesecih.

Figure 6: Petola spring fertilization with mud (konciranje) and salt harvesting in the summer.

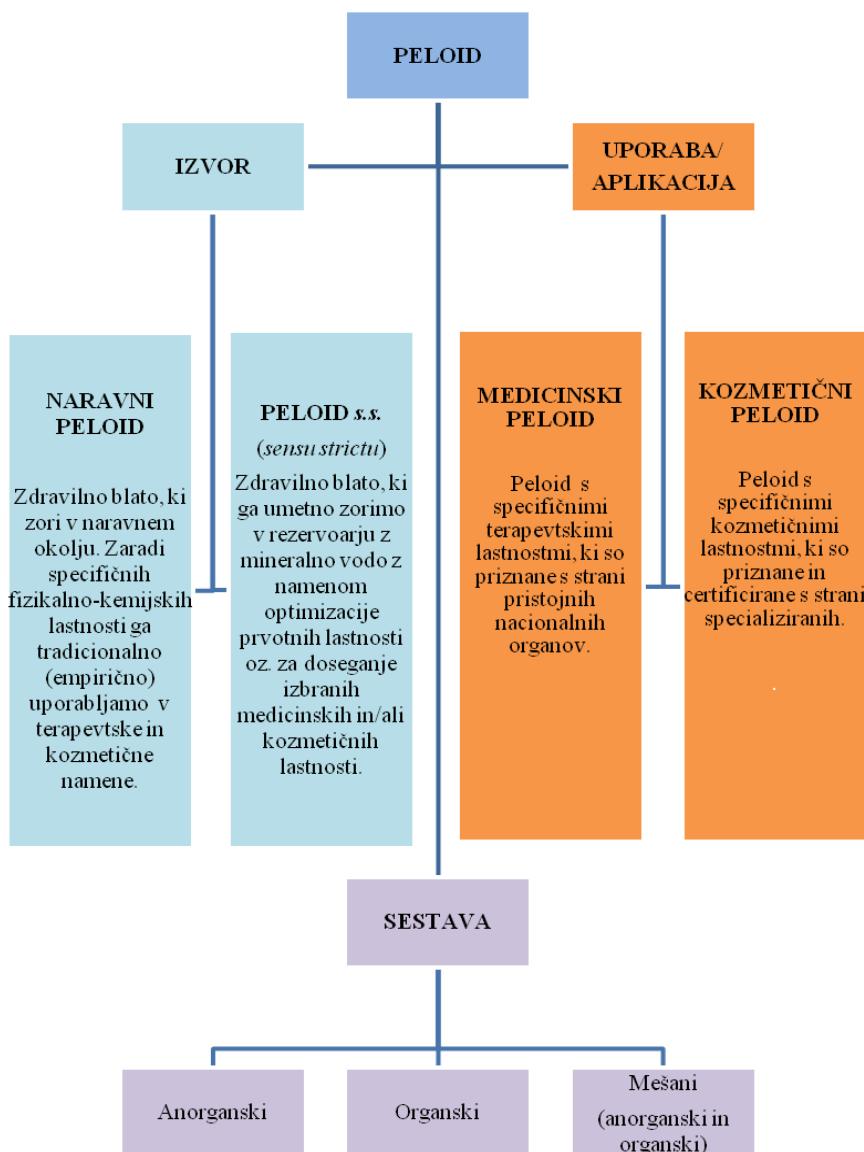
2.3 NARAVNA ZDRAVILNA SREDSTVA

2.3.1 Peloidi

Balneologija je znanstvena veda, ki proučuje načine zdravljenja z naravnimi zdravilnimi sredstvi. Beseda je sestavljena iz osnove »balneum« (kopati se, kopeli) in »logos« (razprava oz. raziskovanje) (Kraševec, 2000). Gre za eno najstarejših medicinskih znanj, ki za zdravljenje uporablja vode naravnih zdravilnih vrelcev in obloge iz zdravilnega blata. Na slovenskem je doživela večji razcvet po drugi svetovni vojni, ko so v Rogaški Slatini ustanovili Inštitut za balneologijo. V zadnjih letih posvečajo slovenska naravna zdravilišča vedno večjo pozornost programom ohranjanja in krepitve zdravja, zato se pod skupno blagovno znamko »Slovenska zdravilišča« predstavlja 15 slovenskih zdraviliškoturističnih centrov, ki izpolnjujejo zahtevane pogoje za pridobitev statusa državno verificiranega zdravilišča, kar jim omogoča vključevanje v javno zdravstveno mrežo Slovenije. V okviru skupnega delovanja so bili objavljeni zborniki predavanj s področja balneologije, kljub temu pa v slovenskem prostoru primanjkuje tovrstnih strokovnih in znanstvenih raziskav.

V balneologiji uporabljamo termalne/minerlane vode in peloide. **Peloidi** so naravni produkti, sestavljeni iz mešanice mineralne, morske ali jezerske vode z organskimi ali anorganskimi sestavinami, ki so nastale z geološkimi ali biološkimi procesi in se uporabljam v terapijah v obliki oblog ali kopeli. Termin »peloid« je bil sprejet leta 1949 v okviru konference Mednarodnega društva za medicinsko hidrologijo (6th Conference of the International Society of Medical Hydrology–ISMH) v Daxu (Francija). Peloide lahko klasificiramo po številnih parametrih. Po pravilih ISMH organizacije iz leta 1949 delimo peloide glede na (1) izvor in sestavo trdne komponente, (2) kemijsko sestavo in temperaturo mineralne vode ter (3) pogoje zorenja v 7 tipov. Zaradi vse bolj razširjene rabe in popularizacije peloidov ter potrebe po skupni terminologiji pa prihaja v današnjih časih tudi do oblikovanja novih klasifikacij. Gomes in sod. (2013) v preglednem znanstvenem članku z naslovom »Peloidi in peloterapija: zgodovinski razvoj, klasifikacija in slovarček« peloide delijo na naravne oz. peloide *sensu strictu* (glede na izvor), medicinske oz. kozmetične peloide (glede na aplikacijo/uporabo) in na anorganske, organske in mešanega tipa (glede na sestavo) (podrobnosti na Sliki 7). Peloide lahko opredelimo tudi glede

njihovo mineralno in kemijsko sestavo na: glinene peloide (vsebujejo veliko glinenih mineralov), organopeloide (vsebujejo veliko organske snovi) in sulfopeloide (vsebujejo žveplene spojine) (Gomes, 2013). Glavne anorganske sestavine peloidov so gline, kremen, dolomit, pesek, silikatni material, lapor, soli (iz mineralne vode oz. slanice), organsko frakcijo pa predstavljajo razpadni produkti živalskih in rastlinskih organizmov (alg, bakterij) in produkti njihovega metabolizma.



Slika 7: Vrste peloidov glede na izvor, uporabo in sestavo (povzeto po Gomes in sod., 2013).

Figure 7: types of peloids according to the origin, application and the composition (adapted from Gomes *et al*, 2013).

Peloidoterapija (peloterapija) je aplikacija (zunanja uporaba) peloidov za zdravljenje in lajšanje številnih zdravstvenih težav kot so na primer revmatoidni artritis, osteoartritis, ginekološke težave, kožne bolezni (akne, seboreja, in luskavica) in v negi kože (vlaženje, čiščenje, piling, proti gubam, antiselulitno). Toplotno-kemično aplikacijo peloidov izkoriščamo za doseganje analgetičnega in protivnetnega učinka, izbrane elemente in druge biološko aktivne snovi v peloidih pa izkoriščamo v kozmetične namene (Carretero in sod., 2006). Danes je peloidoterapija pomembna dejavnost zdraviliških centrov, ki vključujejo velnes, sprostitvene ter preventivne programe. Pri tem izkoriščajo sledeče učinke (Medved, 1987; Kužnar Jugovar, 2000):

- topotne (prevajanje toplotne),
- mehanske (s pritiskom teže blata na površino telesa),
- kemične (pomembni minerali blata in nadaljnji povečan prenos ionov),
- fiziološke učinke (preko povišanja temperature) in
- psihološke.

Glavne značilnosti peloidov smo povzeli iz zbornikov predavanj, ki jih izdaja skupnost slovenskih naravnih zdravilišč in bodo predstavljeni v nadaljevanju.

Topotne značilnosti peloidov direktno vplivajo na njihov terapevtski učinek. Peloidi imajo veliko topotno kapaciteto in majhno prevodnost, zato pri aplikaciji počasi dovajajo telesu toploto in jo dolgo zadržujejo. Specifična topota je količina energije v $J \ kg^{-1} K^{-1}$, ki je potrebna, da se 1 kg peloida segreje za 1 K. Ta je pri vseh peloidih manjša kot $4181 \ J \ kg^{-1} K^{-1}$ (specifična topota vode) in raste od mineralnih peloidov do šot (od 794 do 1380). Glede na termalne kopeli se peloidi lahko uporabljajo tudi pri višjih temperaturah (42 do $45^{\circ} C$), zato imajo tudi večji topotni učinek. Pri peloidnih oblogah ima debelina obloge bistveno vlogo. Pri peloidu, ki ga naložimo v tanki plasti, bo topotni potencial peloida kmalu iztrošen in topotno delovanje bo prenehalo. Termični efekt je mogoč le, dokler je obloga toplejša kot kri (Leskovar 1963). Pod oblogo peloida pride do hiperemije in vazodilatacije in pospešene lokalne cirkulacije, kar prepreči pregrevanje lokalnega tkiva. Regulacija večine podkožnega pretoka je povezana s premerom arteriol, ki so pod kontrolo simpatikusa. Zaradi zmanjšane simpatične aktivnosti se posledično odprejo arteriovenske

anastomoze in sledi vazodilatacije arteriol. Pri tem se poveča pretok v podkožju. Globlja tkiva se manj segrejejo (tu maščevje deluje kot toplotni izolator), toplota pa se s pomočjo cirkulacije pospešeno prevaja. Kot posledica povečane metabolične aktivnosti, zmanjšane viskoznosti, dilatacije arteriol in kapilar pride do povečane izmenjave tekočin preko kapilar in celičnih membran. Zato se izboljša oksigeniranost tkiv in pospeši se odplavljanje razpadnih produktov. Povečan nastanek limfe vodi do hitrejše resorpcije izločkov. Učinek vazodilatacije je začasen in traja 30 do 60 minut. Toplotna stimulacija aferentnih živcev ima analgetičen učinek. Stimulacija receptorjev za toploto zavre prenos bolečinskih dražljajev. Gretje aferentnih vlaken mišičnega vretena in Golgijevega tetivnega organa povzroči inhibicijo motoričnega nevrona, ki povzroča mišični spazem. K zmanjšanju bolečine prispeva tudi izpiranje metabolitov poškodovanega vnetnega tkiva. Toplotna zmanjša bolečino, zato je obseg gibov v sklepih večji, zmanjšana je viskoznost tkiv, poveča se še elastičnost in raztegljivost kolagena (pri temperaturi 40–45 °C). Toplotna stimulacija ima sedativni učinek, saj prispeva k zmanjšanju bolečine, splošnemu ugodju in dobremu počutju.

Kemijski učinek peloidov (Kužnar Jugovar, 2000) je odvisen od fizikalno-kemijskih lastnosti topila in kože (debelina). Izmenjava skozi kožo je delno zasnovana na difuziji, še bolj pa na aktivnem transportu na površini tkiva. Koža, ki je selektivno prepustna, lahko prepušča vodotopne in oljetopne snovi kot so žveplo, vodikov sulfid, jod in nekatere oblike železa, arzena, barija, estrogene snovi in nekatere vitamine (C, D). Žveplo lahko prodira skozi kožo samo v določenih oblikah, in sicer kot vodikov sulfid, v bisulfidni obliki in kot fino dispergirano elementarno žveplo. Žveplo in vodikov sulfid spadata med tiste sestavine peloida, ki imajo ugodne učinke (Rautar, 1991).

Zakonodaja je na področju uporabe peloidov pomajkljiva in vključuje le Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih (1964). Pri tem je veliko bolj razdelana nacionalna zakonodaja o kozmetičnih proizvodih, kamor pogosto uvrščajo tudi peloide (Pravilnik o mikrobiološki ustreznosti kozmetičnih proizvodov, 2003). V Zakonu o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih iz leta 1964 je pomemben 9. člen, kjer je zapisano: Kakovost naravnega zdravilnega sredstva mora biti najmanj vsakih pet let preizkušena. Organizacija oziroma zavod, ki izkorišča naravno zdravilno sredstvo, mora organizirati stalno higienско in tehnično kontrolo naravnega zdravilnega sredstva.

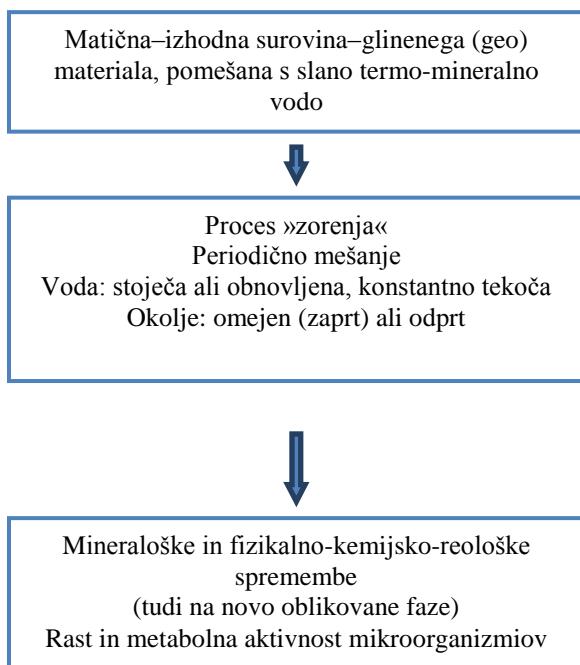
2.3.2 Zorenje blata

Zorenje blata (od izvornega do terapevtskega blata t. i. peloida) je kompleksen proces (Veniale in sod., 2004), ki poleg interakcij med izvorno glino in mineralno vodo vključuje tudi biološke in biokemične procese. Pretvorbe/spremembe blata pri zorenju so odvisne od kvalitete izvornega glinenega materiala (granulometrije, mineralogije in fizikalno-kemijskih značilnosti), geokemije slanice oz. termomineralne vode, interakcij slanica/glina (značilnosti mešanja) in od trajanja zorenja. Pri zorenju nastaja tudi organska snov (metabolizem mikroorganizmov, razgradnja huminskih snovi), ki ima pomembno vlogo pri vezavi mikroelementov in drugih lastnosti blata. Med pomembne lastnosti peloidov (Carretero, 2002; Carretero in sod., 2007; Gomes in Silva, 2007; Rebelo in sod., 2011; Mihelčić in sod., 2012) oz. parametre, s katerimi jih opišemo, prištevamo:

- delež vode (vodna kapaciteta),
- delež organske faze,
- ostanek po žarjenju (pri 600 in 900 °C),
- pH vrednost,
- abrazivost,
- konsistanca (Atterbergove meje),
- plastičnost,
- mineralna sestava,
- elementna sestava,
- zrnavost (granulometrija),
- topotna kapaciteta,
- kationska (anionska) izmenjalna kapaciteta,
- mobilnost elementov skozi blato/koža,
- viskoznost,
- gostota in
- rokovanje s peloidi.

Zaradi vse večje uporabe peloidoterapije, se v zadnjih desetletjih temu namenja tudi več pozornosti predvsem sami proizvodenji/pripravi zdravilnih peloidov oziroma potrebi po certifikaciji kvalitete in nadaljnji uporabnosti peloidov za specifične terapije (Veniale in

sod., 2007). Zgoraj omenjene in zaželene lastnosti peloidov (kvaliteta) so namreč povezane prav s pripravo peloidov, ki vključuje matično surovino, termo-mineralne vode in proces zorenja. Pri tem so precejšen del raziskav opravili Veniale in sod. (2004, 2007), katerih glavne značilnosti peloidov in shematski prikaz priprave zmesi termalnega blata (Slika 8) povzemamo v nadaljevanju.



Slika 8: Shema priprave zmesi termalnega blata (povzeto po Veniale in sod., 2007).

Figure 8: Diagram peloid preparation (after Veniale in sod., 2007).

Granulometrija izvorne surovine je pomembna, ker opredeljuje aktivne površine, ki posledično vplivajo na interakcije med mineralnimi delci, slano vodo in rastočimi mikroorganizmi. Prav tako določa velikost in obliko por (praznin) med delci in s tem mobilnost raztopine. Pri tem je najpomembnejša fina »glinena« frakcija (velikost delcev $< 2 \mu\text{m}$).

Le-ta vpliva na reakcije med procesom zorenja:

- s privzemom vode, t.j. retencijo vode na zunanje površine trdnih delcev, izpolnitev por ali medprostorov z vodo v nabrekajoči se glinenih mineralih,
- z ionsko izmenjalno kapaciteto.

Na značilnosti in obnašanje peloidov vpliva tudi **geokemija** slanih termo-mineralnih voda v smislu vira/izvora topote/temperature, pH, trdnega ostanka, vsebnosti ogljikovega dioksida in HCO_3^- , drugih spojin (sulfatov, boratov, kloridov, bromidov, jodidov, fluoridov, dušikovih spojin) in izmenjalnih ionov (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Narava zmesi glina-voda vpliva tudi na rast in metabolizem mikroorganizmov. Posebno težavo lahko povzročijo tudi mobilni/gibljivi ali/in izmenjalni toksični elementi (kot so As, Cd, Hg, Se, Te, Tl itd.), ki se ujamejo z vLAGO kože. Radioaktivne faze, ki povzročajo ionizirajoče sevanje, lahko prav tako postanejo nevarne, če presežejo določeno mejo.

Proces zorenja oz. njegova izvedba je ključna za posebne lastnosti peloidov. Kljub vsemu pa značilnosti mešanja in trajanje procesa zorenja v praksi temeljijo predvsem na praktičnih izkušnjah, zato so dejavniki, pomembni za fizikalno-kemijske in biološke reakcije zorenja, pogosto brez strokovnega nadzora. Prav zato je onemogočena ponovljivost v različnih zdraviliških centrih. Zorenje predstavlja kompleksen proces, saj vpliva na okolje »voda-glina« (pH, temperatura, svetlobne razmere, vodni režim ...) in vzpostavlja nove razmere za rast in delovanje mikroorganizmov. Prav slednji (in njihovi metaboliti) bistveno prispevajo k koristnim učinkom termalnih blat. Pri zorenju nastala organska snov (mikroorganizmi in njihovi metaboliti, razgradnja huminskih snovi) ima pomembno vlogo pri vezavi mikroelementov in drugih lastnostih blata. Vrste in gostota celic termofilnih mikroorganizmov, ki progresivno naseljujejo zorjeno blato (koncentrirajo se predvsem v zgornjih nekaj centimetrih (Tolomio in sod., 2002; Tolomio in sod., 2004)), pa so spet odvisne od značilnosti procesa zorenja (časa zorenja, izpostavitev sončni svetlobi, mešanje, zaprt-odprt sistem) (Veniale in sod., 2007).

Preglednica 1: Proces zorenja v evropskih termalnih centrih

Table 1: Maturation process in european spa/thermal centers

| Čas zorenja | Mešanje | Sterilizacija (pri °C) | Temp.pri aplikaciji blata (°C) | Lokacija | Drugi pogoji | Literatura |
|-------------|---|---|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 leto | na 2 tedna | 120 | 48 | Salice Terme/PV | / | Veniale in sod., 2004 |
| 6 mesecev | na 2 tedna | 120 | 48 | Negrini spa-Salice/PV | / | Veniale in sod., 2004 |
| 2 leti | ne | - | 42-45 | Rivanazzano Terme/PV | / | Veniale in sod., 2004 |
| 2 leti | dnevno | 60 | 42-45 | Angolo Terme/BS | / | Veniale in sod., 2004 |
| 1 leto | stalno | 50 | 48 | San Pellegrino Terme/BG | / | Veniale in sod., 2004 |
| 6 mesecev | stalno | 60-70 | 45-50 | Boario Terme/BS | / | Veniale in sod., 2004 |
| 3 leta | »pogosto« (podrobnosti niso navedene) | po zorenju blato meljejo in segrevajo z vročo paro do 65 °C | 38-40 | Banja Koviljača, Srbija | stalno prekrito z mineralno vodo | Stojković in Sremčević, 2011. "se nadaljuje" |

"se nadaljuje"

| Čas zorenja | Mešanje | Sterilizacija (pri °C) | Temp.pri aplikaciji blata (°C) | Lokacija | Drugi pogoji | Literatura |
|-------------|---------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|
| 25 | 60 dni-2 leti | / | / | Granada, Španija | / | Fernandez Gonzalez in sod, 2011 |
| | 120 dni | 1-krat na 2 meseca | / | Portugalska | abiotski pogoji | Quintela in sod., 2011 |
| | / | / | 48 | Zdravilišče Radenci, Slovenija | zorenje v anaerobnih pogojih (uporaba inertnega plina ali ustrezeno visok vodni steber), najugodnejša T(zorenja)= 28°C | Rautar, 1991 |
| | 1 mesec | ni podano | / | Archena, Španija | Lokalno glino mešajo z mineralno vodo v mešalcu in nato blato zorijo v plastičnih ceveh | Carretero in sod., 2010 |
| | 9-12 mesecev | ni podano | / | Arnedillo, Španija | Kopensko blato (iz doline Cidados) presejejo in v zorijo v zorilnem bazenu v prisotnosti mineralne vode. | Carretero in sod., 2010 |
| | 1 leto | ni podano | / | Caldas de Boi, Španija | Trdno snov mešajo s mineralno vodo v zorilnih bazenih in pri tem nastaja organska snov (alge). Zorjeno blato zbirajo in z zračnim mešalcem mešajo/homogenizirajo pri 100°C 20 min. | Carretero in sod., 2010 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Čas zorenja | Mešanje | Sterilizacija (pri °C) | Temp.pri aplikaciji blata (°C) | Lokacija | Drugi pogoji | Literatura |
|--------------------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|
| 5-8 mesecev | ni podano | / | Sušenje na soncu | El Raposo, Španija | Glini pridobivajo iz sedimenta bližnje reke. Tega, pokritega z mineralno vodo, zorijo v zorilnih cisternah. | Carretero in sod., 2010 |
| / | ni podano | / | Sušenje na soncu | Lo Pagan, Španija | Blato poberejo direktno iz dna lagune (Mar Menor) ter ga nato kot takega tudi uporabijo. | Carretero in sod., 2010 |
| a) 3-4 mesece b) 15 mesecev | 1-krat tedensko | / | / | Spa center-Basilicata area, Italija | Raziskave procesa zorenja različnih glin: po 1 kg v plastičnih posodah, v kontroliranih pogojih pod streho (izven vpliva atmosferske kontaminacije, direktnega sonca, redčenja s padavinami), stalen nivo mineralne vode nad blatom | Tateo in sod., 2010 |

Regeneracija peloidov (Veniale in sod., 2007): v mnogih zdraviliških termalna blata reciklirajo, kar pomeni, da že uporabljeni zdravilni blata ponovno »zorijo« z namenom odstranitve potencialno nevarnih/nezaželenih lastnosti, ki so nastale z njihovo predhodno terapevtsko uporabo (npr. preko znoja pacienta izločene toksične snovi). Prav zato je znanstveni pristop pri certificiranju kvalitete peloidov nujen. Poleg tega pa uporaba peloidov za različne terapevtske namene (zdravilne, kozmetične, estetske, sprostitvene ...) terja različne (posebne, specifične) lastnosti peloidov.

2.3.3 Solinsko blato (fango) iz Sečoveljskih solin

Raba solinskega blata v zdravilne namene sega v 13. stoletje, ko je Portorož postal znan kot zdraviliški kraj. Takrat so namreč benediktinci iz samostana sv. Lovrenca zdravili nekatere bolezni z morsko vodo in blatom iz bližnjih solin. (Brgez in sod., 2005). Čeprav zdravilne učinke solinskega blata in slanice izkoriščamo že stoletja (Pupini, 1910; Baxa, 1920; Lustig, 1926; Riedl, 1929), njihova trenutna raba še vedno temelji predvsem na izkušnjah in dolgoletni tradiciji termalnega turizma. Do sedaj pa ni bilo izvedenih obsežnejših ciljnih raziskav te tematike.

V Sečoveljskih solinah izvorno morsko blato strojno izkopljejo na izbranih lokacijah v morju pred solinami (ali iz samih kanalov znotraj območja solin) in ga nato najprej grobo (s hidravlično roko) ter nato še fino gnetejo (v napravi za fino gnetenje). Po finem gnetenju tekoče blato pretočijo skozi vibracijsko sito s prostim padom v betonski zalogovnik, od koder ga odpeljejo v določeno lokacijo na zorenje. Solinski peloid (fango) nastaja na solinskih poljih oz. zorilnih bazenih v stiku s slanicami iz kristalizacijskih bazenov. Solinski peloid je podvržen oksidaciji, zato je v depojih vedno pokrit s slojem slanice, ki preprečuje sušenje in spremjanje gostote.

Analiza solinskega blata oziroma peloida iz Sečovelj, ki jo je leta 1990 opravil Balneološki inštitut iz München, potrjuje njegovo ustreznost mednarodnim zahtevam za zdravilno blato. V vzorcu (v normalni konsistenci) so določili: pH 6,9, 41,86 % vode, 58,14 % (v skupni količini blata) delcev s premerom 0,02 mm ter koncentracije kloridnih, natrijevih,

sulfatnih(VI), magnezijevih, železovih(II), kalijevih, kalcijevih in hidrogenkarbonatnih ionov, podanih v Preglednici 2.

Preglednica 2: Vsebnost ionov v solinskem blatu iz leta 1990 (Balneološki inštitut iz München-a)

Table 2: The content of ions in the salt pan mud from 1990 (Balneologic Institute in Munich)

| Ioni | Koncentracija (mg/100g) |
|---|-------------------------|
| Kloridni ion (Cl^-) | 8000 |
| Natrijev ion (Na^+) | 3700 |
| Sulfatni(VI) ion (SO_4^{2-}) | 2600 |
| Magnezijev ion (Mg^{2+}) | 1050 |
| Železov(II) ion (Fe^{2+}) | 840 |
| Kalijev ion (K^+) | 290 |
| Kalcijev ion (Ca^{2+}) | 253 |
| Hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-) | 73 |

Poleg dolgoletne uporabe solinskega blata in slanice v termalnem turizmu (hoteli v Portorožu in Strunjanu) so 31. maja 2013 v Sečoveljskih solinah odprli termalni center na prostem t. i. »**Thalasso Spa Lepa Vida**«, v katerem izvajajo terapevtski in talasso terapevtski postopki za potrebe medicinske rehabilitacije in zdravljenje ter velnes programi za izboljšanje zdravja in počutja. Center v velikosti 4000 kvadratnih metrov sestavlja bazen za kopanje z morsko vodo, širje manjši bazeni za terapije s slanico ter trije bazenčki za Kneipp terapijo s hladno-vročo morsko vodo. V osrednjem delu je sončna terasa, ki je namenjena izvajanju terapij s solinskim blatom, pri čemer bodo morali obiskovalci pred tem opraviti še kratek zdravniški pregled. »Thalasso Spa Lepa Vida« obratuje predvidoma od maja do septembra in bo lahko sprejme največ 55 gostov hkrati. Pri projektu »Thalasso Spa Lepa Vida« je z raziskovalno nalogo »Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin« sodelovala tudi Morska biološka postaja (Nacionalni inštitut za biologijo). V skladu z zakonodajo je podjetje SOLINE Pridelava soli, d. o. o., pred začetkom obratovanja term pridobilo tudi ustrezno dokumentacijo. Ministrstvo za zdravje je dne 10. maja 2013 izdalo odločbo o razglasitvi slanice (matična voda) in solinskega blata kot naravna zdravilna sredstva. Slanica (matična voda) in solinsko blato sta bila razglašena za naravno zdravilno sredstvo za naslednje indikacije: revmatske bolezni vnetega in degenerativnega značaja,

progresivne internistične bolezni revmatskega značaja, kožne bolezni, ginekološke bolezni in kronične urološke bolezni.

2.3.4 Slanica iz Sečoveljskih solin

Poleg solinskega blata (fanga) predstavlja tudi slanica pomemben zdravilni dejavnik termalnega in velnes turizma obravnavanega območja. Sestava slanice je v osnovi povezana s sestavo in neoporečnostjo morske vode (vhodna surovina) ter s procesi izhlapevanja in precipitacije mineralov. Vse faze pridelave soli in s tem pridobivanje slanice potekajo na prostem, zato je njena končna koncentracija slanice v veliki meri odvisna od meteoroloških dejavnikov (temperature, padavin, vetra ...), vodnega režima, povezanega z vremenskimi dejavniki in premiki vode v solnih poljih. Na vrednost pH pa pomembno vplivajo procesi obarjanja. Ob izpadu kalcijevega karbonata se pH lahko občutno zniža, npr. od 8,32 (prvotna vrednost morske vode) do 6,62 (slanica) (Herrmann in sod., 1973). S koncentriranjem slanice se zvišuje tudi njena Eh vrednost (redoks potencial), zato je največji padec opazen v kristalizacijskih bazenih s slanico najvišje slanosti (okrog -100 mV (Herrmann in sod., 1973). Pri tem se vzporedno znižuje tudi koncentracija raztopljenega kisika, kar kaže na redukcijsko okolje z anaerobnimi pogoji. Prav zato opažamo veliko variabilnost v sestavi slanice in sicer tudi v primeru enake slanosti.

3 MATERIAL IN METODE

3.1 VZORČENJE

3.1.1 Petola in slanica

Raziskava je potekala v Sečoveljskih solinah v tesnem sodelovanju s podjetjem SOLINE Pridelava soli, d. o. o. Vzorčenje petole in slanice je potekalo od leta 2009 do leta 2010 v tretji tretjini kristalizacijskega bazena številka 10 v Sečoveljskih solinah (Preglednica 3). V jesenskem in zimskem času smo vzorčili enkrat mesečno, od spomladanskega konciranja do konca sezone pobiranja soli pa smo vzorce odvzeli bolj pogosto (na 10 dni). Skupaj smo vzorčili več kot 60 vzorcev petole oz. slanice. Pri tem smo se leta 2009 skupaj s solinarji odločili, da za konciranje poleg morskega blata uporabimo tudi blato iz odlivnega kanala Lida. To pomeni, da so solinarji polovico kristalizacijskega bazena (J del) premazali s blatom iz Lide, drugo polovico (S del) pa z morskim blatom. Leta 2009 smo zato vzorčili petolo tako iz J kot iz S dela kristalizacijskega bazena. Vzorečnje leta 2009 predstavlja tipično solinarsko sezono, v kateri so solinarji po večstoletni praksi spomladvi začeli koncentrirati morsko vodo in višati slanost v kristalizacijskih bazenih do kristalizacije natrijevega klorida in solne žetve v poletnih mesecih. Za razliko od leta 2009, ko je proizvodnja soli znašala več kot 3000 ton, je bilo leto 2010 zelo nenaklonjeno solinarski dejavnosti. Zaradi neugodnih vremenskih razmer (veliko padavin) so solinarji skupaj pobrali le približno 30 ton soli. Kar pa je pomenilo, da tudi v kristalizacijskih bazenih slanost ni doseгла običjanih, za pridelavo soli potrebnih, vrednostih.

Petolo smo vzorčili s pomočjo korerjev ali gravitacijskih jedrnikov z notranjim premerom 4 cm, ki se po navadi uporabljam za vzorčenje sedimentov, pri čemer nas je zanimala zgornja plast v debelini do 3 mm. Vzorci so bili po vzorčenju takoj zamrznjeni, v laboratoriju liofilizirani in homogenizirani ter tako pripravljeni za nadaljnje analize. Vzorce slanice smo zajeli ob robu kristalizacijskega bazena s pomočjo polietilenske plastenke. Del slanice smo takoj po vzorčenju uporabili za merjenje vsebnosti klorofila *a* in feopigmentov (razgradnih produktov klorofila *a*), ostali volumen pa smo shranili v hladilnik pri temperaturi 4 °C in namenili za določanje koncentracije hranilnih soli.

V okviru raziskav na solinah smo v času od 19. do 25. julija 2010 v kristalizacijskem bazenu izvedli 24-urno vzorčenje (Preglednica 4) in meritve fizikalno-kemijskih parametrov (temperatura, pH, slanost) slanice ter vzorčenje petole. Vzorčenje in meritve smo po prvih 24 urah nadaljevali še pet dni.

Preglednica 3: Vzorčenje petole in slanice v letih 2009, 2010 in 2011

Table 3: Petola and brine sampling in 2009, 2010 and 2011

| Datum vzorčenja | Slanica | | | Petola (0-3 mm) | Blato pod petolo (pod 2 cm) |
|--------------------|-------------|---------|------|--------------------|--------------------------------|
| | Temperatura | Slanost | pH | pH | pH |
| | °C | °Bé | S % | | |
| 2009 | | | | | |
| 30. 1. | 8,0 | 3,1 | 3,0 | 7,80 | 7,67 |
| 25. 2. | 9,0 | 4,0 | 3,9 | - | - |
| 9. 3. | 8,0 | 3,2 | 3,2 | 7,89 | 7,29 |
| 9. 4. | ni slanice | - | - | - | 7,4 |
| 14. 4. | 12,0 | 4,5 | 4,4 | 7,88 | 6,32 |
| 29. 4. | 19,7 | 3,4 | 3,4 | 7,92 | 7 |
| 7. 5. | 22,0 | 3,9 | 3,8 | 7,8 | 7,21 |
| 14. 5. | 20,3 | 5,3 | 5,1 | 7,88 | 6,32 |
| 21. 5. | 23,9 | 8,8 | 8,3 | 8,04 | 6,92 |
| 28. 5. | 20,4 | 11,4 | 10,8 | 7,66 | 6,73 |
| 4. 6. | 25,0 | 13,2 | 12,6 | 7,61 | 6,69 |
| 9. 6. | 28,0 | 17,7 | 17,5 | 7,13 | 6,52 |
| 18. 6. | 26,7 | 27,0 | 27,0 | 6,45 | 5,81 |
| 22. 6. | ni slanice | - | - | - | - |
| 1. 7. | 30,0 | 11,7 | 11,1 | - | - |
| 7. 7. | 27,0 | 19,4 | 19,4 | 7,97 | 5,87 |
| 14. 7. | 29,0 | 26,8 | 26,8 | 6,34 | 5,55 |
| 20. 7. | 34,0 | 24,4 | 24,7 | 6,34 | 5,55 |
| 30. 7. | 36,0 | 29,0 | 28,2 | 6,25 | 5,8 |
| 6. 8. | 37,0 | 27,5 | 27,3 | 6,02 | 5,74 |
| 31. 8. | 34,0 | 35,0 | 27,8 | - | - |
| 29. 9. | 20,0 | 23,2 | 23,6 | - | - |
| 27. 10. | 13,0 | 6,4 | 6,1 | - | - |
| 2. 12. | 13,0 | 2,4 | 2,4 | - | - |
| 2010 | | | | | |
| 25. 2. | ni slanice | - | - | 7,5 | 7,14 |
| 15. 3. | ni slanice | - | - | - | - |
| 6. 4. | ni slanice | - | - | - | - |
| 12. 4. | 12,0 | 5,1 | 4,9 | 7,62 | 6,31 |
| 20. 4. | 26,0 | 4,4 | 4,3 | 7,66 | 6,79 |
| 20. 5. | 16,0 | 4,8 | 4,7 | - | - |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | Slanica | | | Petola (0-3mm) | Blato pod petolo (pod 2 cm) |
|--------------------|-------------|---------|------|-------------------|--------------------------------|
| | Temperatura | Slanost | pH | | |
| | °C | °Bé | S % | pH | |
| 3. 6. | 25,0 | 3,9 | 3,8 | - | - |
| 10. 6. | 28,0 | 5,2 | 5,0 | - | - |
| 17. 6. | 28,0 | 5,8 | 5,5 | 8,70 | |
| 21. 6. | 16,0 | 3,5 | 3,5 | - | - |
| 1. 7. | 28,0 | 5,8 | 5,5 | 8,71 | - |
| 8. 7. | 19,0 | 9,4 | 8,8 | 9,01 | - |
| 12. 7. | 28,0 | 13,4 | 13,1 | - | - |
| 19. 7. | 28,0 | 14,5 | 14,0 | 8,03 | - |
| 20. 7. | 23,0 | 16,8 | 16,5 | 7,85 | - |
| 21. 7. | 32,0 | 17,1 | 16,8 | 7,52 | - |
| 22. 7. | 31,1 | 17,8 | 17,6 | 7,53 | - |
| 23. 7. | 33,0 | 19,0 | 18,9 | 7,39 | - |
| 25. 7. | 33,0 | 20,5 | 20,6 | 7,24 | - |
| 28. 7. | 28,0 | 23,2 | 23,5 | 7,25 | - |
| 5. 8. | 26,0 | 10,2 | 9,7 | 8,45 | - |
| 11. 8. | 29,0 | 13,2 | 12,6 | 8,38 | 7,17 |
| 15. 9. | 20,0 | 12,7 | 12,1 | 8,63 | 7,17 |
| 14. 10. | 18,5 | 4,5 | 4,4 | 8,34 | 7,96 |
| 26. 10. | 8,0 | 3,4 | 3,3 | - | - |
| 22. 11. | ni slanice | - | - | - | - |
| 2011 | | | | | |
| 25. 3. | 20 | 4,38 | - | 8,55 | - |

Preglednica 4: Vzorčenje slanice in petole v okviru 24-urnega terena

Table 4: Petola and brine samplin during the 24h field experiment

| Datum in ura vzorčenja | T °C | slanost | | pH | |
|---------------------------|--------------|---------|------|------|------|
| | | °Bé | S % | | |
| 2010 | | | | | |
| 19. 7. | 09:00 | 28 | 14,5 | 14,0 | 8,03 |
| | 10:00 | 28 | 14,6 | 14,1 | 7,81 |
| | 11:00 | 30 | 14,7 | 14,2 | 7,68 |
| | 12:00 | 30 | 14,9 | 14,4 | 7,72 |
| | 13:00 | 31 | 15,4 | 14,9 | 7,62 |
| | 14:00 | 34 | 15,5 | 15,1 | 7,55 |
| | 15:00 | 35 | 15,9 | 15,5 | 7,48 |
| | 16:00 | 35 | 16,0 | 15,6 | 7,49 |
| | 17:00 | 35 | 16,1 | 15,7 | 7,42 |
| | 18:00 | 32 | 16,3 | 16,0 | 7,56 |
| | 19:00 | 32 | 16,4 | 16,1 | 8,24 |
| | 20:00 | 28 | 16,4 | 16,1 | 8,37 |
| | 21:00 | 24 | 17,0 | 16,7 | 7,98 |
| | 22:00 | 24 | 16,9 | 16,6 | 8,00 |
| | 23:00 | 23 | 16,8 | 16,5 | 7,86 |
| 20. 7. | 00:00 | 23 | 16,8 | 16,5 | 7,85 |
| | 01:00 | 22 | 16,8 | 16,4 | 7,85 |
| | 02:00 | 21 | 16,8 | 16,5 | 7,79 |
| | 03:00 | 21 | 16,8 | 16,5 | 7,84 |
| | 04:00 | 20 | 16,7 | 16,4 | 7,82 |
| | 05:00 | 20 | 16,8 | 16,5 | 7,86 |
| | 06:00 | 21 | 16,8 | 16,5 | 7,89 |
| | 07:00 | 22 | 16,9 | 16,6 | 8,04 |
| | 08:00 | 24 | 17,0 | 16,7 | 7,86 |
| | 09:00 | 26 | 17,1 | 16,8 | 8,77 |
| | 23:00 | 25 | 16,5 | 16,2 | 7,80 |
| 21. 7. | 11:00 | 32 | 17,1 | 16,8 | 7,52 |
| | 23:40 | 24 | 17,5 | 17,2 | 7,80 |
| 22. 7. | 10:40 | 31 | 17,8 | 17,6 | 7,53 |
| | 23:30 | 25 | 18,3 | 18,2 | 7,79 |
| 23. 7. | 11:10 | 33 | 19,0 | 18,9 | 7,39 |
| | 00:00 | 25 | 20,2 | 20,3 | 7,53 |
| 25. 7. | 12:10 | 33 | 20,5 | 20,6 | 7,24 |

3.1.2 Sol

Poleg vzorčenja petole, slanice in solinskega blata smo v raziskavo vključili tudi sol, ki jo pridelajo v Sečoveljskih solinah. Pri tem smo naključno izbrali štiri vzorce soli, ki so bile pridelane med leti 2004 in 2010 ter sušino morske vode.

- dve soli s komercialnima imenoma *Tradicionalna sol* in *Piranska sol*,
- vzorec *Solnega cveta*,
- kopalno sol in
- sušino morske vode iz Piranskega zaliva (označeno s PI).

V raziskavo smo vključili tudi več komercialno dostopnih nerafiniranih soli z različnim geografskим izvorom (Hrvaška, Avstrija, Italija, Portugalska, Indija in Pakistan). Vse vzorce soli smo strli in homogenizirali v ahatni terilnici do velikosti delcev pod 50 µm ter jih do analize hranili v hladilniku.

3.1.3 SOLINSKO BLATO

Vzorčenje solinskega blata (Preglednica 5) je potekalo na več lokacijah v Sečoveljskih solinah. Istočasno ob vzorčenju petole oz. slanice smo v letih 2009 in 2010 v plastične posodice odvzeli tudi vzorce blata iz bužeta (vdolbina v vogalu kristalizacijske grede št. 10) in iz odlivnega kanala Lida, ki se nahaja poleg kristalizacijske bazena št. 10. Prav tako smo leta 2009, 2010 in 2011 vzorčili morsko blato, ki so ga solinarji uporabili za spomladanski premaz petole (konciranje). V okviru doktorskega dela smo za potrebe podjetja SLINE Pridelava soli, d. o. o., analizirali tudi vzorce blata iz 5ih izbranih lokacij (Preglednica 5, Slika 9) Sečoveljskih solin, ki so bili vzorčeni 8. januarja 2009. Vzorce blata so solinarji zajeli s pomočjo vzorčevalne lopate, morsko blato ob ustju reke Dragonje pa z uporabo hidravlične roke plovnega bagerja. Vsi vzorci do bili takoj po vzorčevanju zamrznjeni ter nato v laboratoriju liofilizirani in homogenizirani.

Preglednica 5: Vzorčenje solinskega blata (iz bužeta in odlivnega kanala Lida), blata za konciranje petole in blata iz 5ih izbranih lokacij v Sečoveljskih solinah v letih 2009, 2010 in 2011

Table 5: Sampling of salt pan mud (from bužet and channel Lida), mud used for petola spring fertilization and mud from 5 selected sampling sites in the Sečovlje Salina in 2009, 2010 and 2011

| Datum vzorčenja | Slanost °Be S % | Vrsta / oznaka vzorca | Lokacija vzorca |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|---|
| 2009 8. 1. | - - | Lida (L1) | odlivni kanal Lida pri solnem fondu S1 |
| | - - | Poslužnica (P2) | postrežnica, zalogovnik ali zbiralnik za zgoščeno slanico pri solnem fondu S2 |
| | - - | Bužet (B2) | luknja (vdolbina) v vogalu kristalizacijske grede |
| | - - | Curto (M 1) | v solnem fondu S2 |
| | - - | Drnica (D1) | pretočni kanal »Curto« ustje reke Drnice |
| 9. 3. | 3,2 3,2 | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| 9. 4. | - - | k | blato uporabljeno za spomladanski premaz petole (konciranje) |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | Slanost | | Vrsta / oznaka vzorca | Lokacija vzorca |
|-----------------|---------|------|-----------------------|---|
| | °Be | S % | | |
| 20. 7. | 24,4 | 24,7 | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| | - | - | 1 | blato iz odlivnega kanala Lida ob solnem polju S10 |
| 30. 7. | 29,0 | 28,2 | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| | - | - | 1 | blato iz odlivnega kanala Lida ob solnem polju S10 |
| 6. 8. | 27,5 | 27,3 | b | |
| 29. 9. | 23,2 | 23,6 | b | |
| 2010 | | | | |
| 25. 2. | - | - | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| 15. 3. | - | - | b | |
| 6. 4. | - | - | b | |
| | - | - | k | blato uporabljen za spomladanski premaz petole (konciranje) |
| 12. 4. | 5,1 | 4,9 | b | |
| 20. 4. | 4,4 | 4,3 | b | |
| 20. 5. | 4,8 | 4,7 | b | |
| 3. 6. | 3,9 | 3,8 | b | |
| 10. 6. | 5,2 | 5,0 | b | |
| 17. 6. | 5,8 | 5,5 | b | |
| 21. 6. | 3,5 | 3,5 | b | |
| 1. 7. | 5,8 | 5,5 | b | |
| 8. 7. | 9,4 | 8,8 | b | |
| 12. 7. | 13,4 | 13,1 | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| 23. 7. | 19,0 | 18,9 | b | |
| 28. 7. | 23,2 | 23,5 | b | |
| 5. 8. | 10,2 | 9,7 | b | |
| 11. 8. | 13,2 | 12,6 | b | |
| 15. 9. | 12,7 | 12,1 | b | |
| 14. 10. | 4,5 | 4,4 | b | |
| 26. 10. | 3,4 | 3,3 | b | |
| 22. 11. | - | - | b | |
| 2011 | | | | |
| 25. 3. | - | - | b | blato iz bužeta v solnem fondu S10 |
| | - | - | k | blato uporabljen za spomladanski premaz petole (konciranje) |



Slika 9: Vzorčevalne postaje za vzorce blata iz petih izbranih lokacij na Sečoveljskih solinah. Z rumeno barvo so označene vzorčevalne postaje: M1, D2, L1, P2 in B2.

Figure 9: Sampling stations for saline mud samples from five selected sites in Sečovelje Salina. In yellow are marked sampling stations: M1, D2, L1, P2 and B2.

Leta 2011 smo v okviru projektne naloge »Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin« za programsko in dejansko usposobitev projekta »Terme Lepa Vida« pričeli s pilotnim eksperimentom večmesečnega zorenja morskega blata v zdravilni peloid. S pomočjo plovnega bagerja so dne 12. 12. 2011 solinarji izvedli strojni izkop morskega sedimenta (blata) na lokaciji pred kanalom Curto. Sledilo je grobo in fino gnetenje ter pretakanje skozi vibracijsko sito. Iz zalogovnika so ustrezno pripravljeno morsko blato pripeljali na lokacijo glavnega zbirnega kanala kristalizacijskega področja Lida, kjer je potekal pilotni eksperiment enoletnega zorenja morskega blata v zdravilni peloid. Prvo vzorčenje smo opravili dne 13. 1. 2012, kateremu so sledila enkrat mesečna oz. v poletnem času bolj pogosta vzorčenja (Preglednica 6).

Preglednica 6: Vzorčenje blata v zorilnem bazenu.

Tabela 6: Mud sampling from the maturation basin

| Datum vzorčenja | Slanost | | Temperatura °C | pH | Lokacija vzorca |
|-----------------|------------|------|----------------|------|--|
| | °Be | S % | | | |
| 2011 | | | | 7,14 | morsko blato odvzeto pred kanalom Curto |
| 12. 12. | | | | | |
| 2012 | | | | | |
| 13. 1. | 3,9 | 3,8 | 6,1 | | blato iz zorilnih bazenov v Lidi pri solnem fondu S2 |
| 15. 2. | 9,3 | 8,7 | 1,5 | 6,98 | |
| 16. 4. | 4,5 | 4,4 | 15,0 | | |
| 9. 5. | 5,0 | 4,8 | 29,0 | | |
| 13. 6. | ni slanice | | | | |
| 4. 7. | ni slanice | | | | |
| 10. 7. | 24,6 | 24,9 | 26,0 | 6,20 | |
| 31. 7. | 28,9 | 28,2 | 32,0 | 6,55 | |
| 9. 8. | 27,5 | 27,3 | 32,0 | - | |
| 4. 9. | 24,7 | 25,0 | 29,0 | - | |
| 25. 9. | 6,8 | 6,5 | 25,0 | 6,30 | |
| 24. 10. | ni slanice | | | | |
| 13. 11. | ni slanice | | | | |

3.2 ANALIZNI POSTOPKI

3.2.1 Določanje slanosti, temperature in pH slanice

Pri vsakem vzorčenju smo izmerili temperaturo, slanost in pH slanice nad petolo oz. solinskim blatom. Temperaturo in pH smo izmerili s prenosnim multimetrom (Eutech instruments). Zaradi ekstremno visokih poletnih vrednosti smo slanost določili z merjenjem gostote s pomočjo Beauméjevih aerometrov. Slednji so dobili ime po francoskem kemiku Beauméju in so široko uporabljeni v solinarstvu. Izmerjene °Bé stopinje smo preračunali v masne odstotke (S %) po formuli (1) (Ovsyanyi in sod., 2004).

$$S \% = -0.10537 + 1.107651 (\text{°Bé}) - 0.036102 (\text{°Bé})^2 + 0.002598 (\text{°Bé})^3 - 0.000052 (\text{°Bé})^4 \quad \dots(1)$$

3.2.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Analize solinskih vzorcev z uporabo vrstične (scanning) elektronske mikroskopije (SEM) smo v okviru raziskovalnega dela v Franciji opravili na Centru za elektronsko mikroskopijo Univerze v Orleansu. S pomočjo elektronskega mikroskopa Hitachi S4500 smo strukturo in morfologijo občutljivih izbranih vzorcev petole in solinskega blata opazovali z zelo visoko ločljivostjo (nanometrsko področje). Nizka energija primarnega snopa elektronov pa nam je omogočila, da smo lahko dovolj časa vzorce opazovali tudi pri 40.000-kratni povečavi. Mikroskop je bil opremljen tudi z EDS (energijsko disperzivno spektroskopijo) spektroskopijo, s katero smo določili kemijsko sestavo preiskovanih materialov. Največja prednost mikroskopa pa je bila ta, da ga je sestavljal tudi sistem predpriprave vzorcev s kriofiksacijo (fiksiranje z zamrzovanjem). Majhno količino svežega vzorca petole oz. solinskega blata smo najprej hitro zamrznili s pomočjo tekočega dušika in nato postopoma liofilizirali. Na tak način smo pred opazovanjem iz vzorcev odstranili vodo ne da bi poškodovali občutljive strukture in tako ohranili izvirno sestavo/razporeditev/obliko. Tako fiksirane vzorce smo nato bolj podrobno opazovali tudi z

elektronskim mikroskopom TM3000 (Hitachi). S pomočjo SEM mikroskopije smo pregledali vzorce petole iz leta 2010 (21. junij, 12. julij, 23. julij in 11. avgust), petole 25. marca 2011 (tik pred konciranjem) ter blato, ki so ga leta 2011 uporabili pri konciranju. Pred mikroskopiranjem smo vzorce pregledali tudi s pomočjo stereo mikroskopa (lupe).

3.2.3 Določanje vsebnosti skupnega organskega ogljika in skupnega dušika

Liofiliziranim in homogeniziranim vzorcem petole in solinskega blata smo določili vsebnost skupnega organskega ogljika (TOC), skupnega dušika (TN) in žvepla z elementnih analizatorjem (Elemental Vario Micro Cube) pri temperaturi sežiga 1020 °C. Kot standard smo uporabili sulfanilamid. Za določitev organskega ogljika smo vzorce predhodno obdelali z 6 M HCl, da smo odstranili karbonate. Karbonatnega ogljika je v solinskih vzorcih veliko, zato smo morali biti pri nakisanju vzorcev zelo previdni. Reakcija ob dodatku kisline je lahko zelo burna, zaradi česar bi lahko izgubili del vzorca. Kislini smo dodajali toliko časa, dokler so se še tvorili mehurčki oz. je pri tem nastajal plin ogljikov dioksid. Ko tvorbe mehurčkov ob dodatku kisline nismo več zaznali, je bil odstranjen celoten karbonatni ogljik.

3.2.4 Določanje vsebnosti ogljikovih hidratov

Za določanje ogljikovih hidratov smo uporabili spektrofotometrično metodo po Dubois in sod., (1956), pri kateri z dodatkom 5 % raztopine fenola in konc. H_2SO_4 po 20 min nastane rumeno-oranžen kompleks. Za izdelavo umeritvene krivulje smo kot standard uporabili glukozo (proizvajalec SIGMA). Po Underwoodu in Patersonu (1995) smo določili tri frakcije ogljikovih hidratov: celotne (totCHO), koloidne (cCHO) in znotraj koloidne frakcije še izvencelične (cEPS). Za določitev celotnih ogljikovih hidratov smo 10 mg liofiliziranega in homogeniziranega vzorca oz. solinskega blata dodali 1 mL destilirane vode, 1 mL 5 % raztopine fenola in 5 mL konc. H_2SO_4 . Po centrifugiraju (15 min, 3000 obratov na minuto) smo supernatantu izmerili absorbanco v 1 cm kivetih pri $\lambda = 485$ nm. Koncentracijo koloidnih ogljikovih hidratov smo izmerili v 1 mL ekstrakta, ki smo ga dobili tako, da smo 100 mg vzorca petole oz. solinskega blata ekstrahirali (30 minut, sobna temperatura) z 4 mL 25 % raztopine NaCl. Preostali del ekstrakta smo

uporabili za določitev cEPS. Le-to smo najprej oborili, tako da smo 1,5 mL ekstrakta dodali 3,5 mL 70 % etanola in pustili čez noč v hladilniku (24 ur, 4 °C). Naslednji dan smo vzorec z belo oborino najprej centrifugirali (15 min, 3000 obratov na minuto) in supernatant zavrgli. Ostanek smo posušili na zraku, ga ponovno raztopili v 1 mL destilirane vode in določili vsebnost ogljikovih hidratov. Vse tri frakcije smo izrazili kot mg ogljikovih hidratov/g suhega vzorca.

3.2.5 Določanje vsebnosti proteinov

Vsebnost proteinov v petoli in solinskem blatu smo določili po dveh metodah, pri katerih smo za izdelavo umeritvenih krivulj kot standard uporabili goveji serumski albumin (BSA). 100 mg suhega homogeniziranega vzorca smo dodali 4 mL 0,1 M NaOH in 2 uri ekstrahirali vzorce v vodni kopeli pri 60 °C. Po centrifugiranju (15 min, 3000 obratov na minuto) smo supernatant uporabili za spektrofotometrično določanje vsebnosti proteinov z uporabo dveh reagentov (proizvajalca BIO RAD). Pri prvi metodi smo 0,8 mL supernatanta dodali 0,2 mL Bradfordovega reagenta (Bradford, 1976), dobro premešali in po 5 minutah izmerili absorbanco v 1 cm kivetih pri $\lambda = 595$ nm. Po drugi metodi t. i. DC metodi smo vsebnost proteinov določili tako, da smo 0,1 mL supernatanta dodali 0,5 mL reagenta A in 4 mL reagenta B. Po 15 minutah smo izmerili absorbanco v 1 cm kivetih pri $\lambda = 750$ nm. Pri DC metodi smo za ekstrakcijo proteinov iz vzorca petole oz. solinskega blata uporabili tudi 0,5 M NaOH.

3.2.6 Izotopska analiza

Analize izotopske sestave stabilnih izotopov ogljika in dušika so opravili na Inštitutu Jožef Stefan v Ljubljani. Izotopsko sestavo organskega ogljika in dušika so izmerili z masnim spektrometrom Europa 20-20 (Europa Scientific). Vzorce petole in solinskega blata iz leta 2009 so zatehtali v srebrne kapsule, jih nakisali in nato sežgali v toku čistega kisika, pri temperaturi 1700 °C. Za vzorce predhodno prežganih vzorcev pa so uporabili kositrne kapsule. Rezultati, podani kot $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti, so bili izraženi kot odstopanje v promilih (‰) od izotopskega razmerja $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ v standardu PDB za ogljik in atmosferskemu dušiku za dušik.

3.2.7 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)

Infrardeča spektroskopija FT-IR se uporablja za določanje kemične sestave določene snovi. Temelji na fotonih infrardeče svetlobe z valovnimi dolžinami 2,5–50 µm, ki imajo dovolj veliko energije za vzbujanje nihanj atomov v molekulah. Pri tem pride do spremembe valenčnega kota med vezmi v molekuli oz. do spremembe dolžine vezi med posameznimi atomi v molekuli. Intenziteta absorpcije infrardeče svetlobe je sorazmerna spremembipolnega momenta skupine (oz. molekule), ki to svetlobo absorbira. Pri FTIR analizi opazujemo absorpcijske trakove oz. vrhove posameznih tipov vezi (funkcionalnih skupin), ki so prisotne v analiziranem vzorcu. V določenih območjih IR spektra se pojavlja zelo veliko število absorpcijskih trakov kot posledica različnih funkcionalnih skupin, tako da je njihova določljivost dokaj zapletena. Zato uporabljamo FTIR spektroskopijo v kombinaciji z drugimi metodami.

FT-IR spektre petole in solinskega blata iz leta 2009 smo posneli s spektrometrom Perkin-Elmer Spectrum One v merilnem območju od 4000 do 450 cm⁻¹. Pri tem smo uporabili DRIFT (Diffuse Reflectance) nastavek, 4 cm⁻¹ ločljivost in naredili od 4 do 16 posnetkov. Vzorce smo predhodno fino zmleli oziroma jih homogenizirali in zmešali/razredčili z brezvodnim prahom KBr (~5 % zmes). Kot referenčno ozadje pa smo uporabili čisti KBr. Poleg originalnih vzorcev petole smo posneli tudi FT-IR spektre vzorcev, ki smo jih prežgali po LOI metodi (550 in 950 °C).

3.2.8 Določanje vsebnosti klorofila *a*

Z meritvami klorofila *a* in njegovih razgradnih produktov (feopigmentov) opredelimo biomaso vseh fotoautotrofnih organizmov. Za določanje koncentracije klorofila *a* in feopigmentov v slanici smo znani volumen slanice (od 20 do 100 mL) filtrirali skozi GF/F filter iz steklenih vlaken (velikost por 0,7 µm) pri nizkem vakuumu. Filter smo nato sprali z majhno količino Milli-Q vode in ga nato shranili v zamrzovalniku pri –18 °C. Pred določanjem koncentracije klorofila smo zamrznjen filter s fitoplanktonskimi celicami homogenizirali v 90 % acetonu (1 min, pri 30 obratov na minuto) in nato centrifugirali (15

min, pri 5000 obratov na minuto). V supernatantu smo koncentracijo klorofila *a* in feopigmentov določili fluorimetrično (Holm-Hansen in sod., 1965) z uporabo Trilogy fluorimetra. Za merjenje količine feopigmentov smo vzorec predhodno nakisali z dodatkom 60 µl 0,1 M HCl.

Koncentracijo klorofila *a* v petoli smo določali z metodami, ki so primerne za sedimente. Petolo smo vzorčili z malim korerjem znane površine, pri katerem smo zgornji oksidativni sloj (do 3 mm) odrezali in ga čez noč v hladilniku (tema, 4 °C) ekstrahirali v 90 % acetonu. Naslednji dan smo po centrifugiraju (15 min, pri 3000 obratov na minuto) koncentracijo klorofila *a* in feopigmentov v supernatantu določili fluorimetrično. Pri izbiri najbolj primerne metode smo v prvih nekaj vzorcih petole koncentracijo klorofila *a* in feopigmentov določili tudi spektrofotometrično (Lorenzen, 1967), vendar smo se zaradi primerljivih rezultatov in lažje analitike odločili za fluorimetrično metodo.

3.2.9 Določanje izgube mase po sežigu

Določanje izgube mase po sežigu ozziroma LOI (Loss-on-Ignition) metoda je široko uporabljena metoda za določanje deleža organske in karbonatne faze v vzorcih sedimentov, vendar so dobljeni rezultati bolj ocena kot prava vrednost sestave sedimentov (Dean, 1974; Santisteban in sod., 2004). Metoda temelji na tehtanju vzorcev pred in po zaporednem sežigu pri dveh temperaturah. V prvi stopnji oksidiramo organsko snov pri 550 °C v ogljikov dioksid, pri čemer je izguba mase sorazmerna deležu organske snovi v vzorcu. Delež organskega ogljika (OC) pa dobimo, če delež organske snovi pomnožimo s sorazmernostno konstanto, ki leži med 0,4 in 0,6. Pri segrevanju je pomembno, da ne presežemo 550 °C, ker lahko pri višjih temperaturah pride do izgube hlapnih soli, kovinskih oksidov ter anorganskega ogljika pri nekaterih mineralih (siderit, magnezit, rodokriozit). Čas sežiga je odvisen od mase vzorca in koncentracije organske snovi v vzorcu. Delež organske snovi izračunamo po enačbi (2), pri čemer LOI_{550} označuje izgubo mase pri 550 °C, DW_{105} maso suhega vzorca pred sežigom ter DW_{550} maso suhega vzorca po sežigu na 550 °C.

$$LOI_{550} = \frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} * 100\% \quad \dots(2)$$

Delež karbonata v vzorcu določimo v drugi stopnji, kjer pri temperaturi 950 °C razgradimo karbone v ogljikov dioksid in preostali oksid. Pri tem ne moremo določiti kateri mineral je prisoten, ker različni karbonatni minerali razpadajo pri različnih temperaturah (od 700 do 850 °C). Izgubo mase pri 950 °C izračunamo po enačbi (3), pri čemer LOI₉₅₀ označuje izgubo mase pri 950 °C in DW₉₅₀ maso suhega vzorca po sežigu na 950 °C.

$$LOI_{950} = \frac{DW_{550} - DW_{950}}{DW_{105}} * 100\% \quad \dots(3)$$

Delež karbonatov v vzorcih sedimentov izračunamo tako, da LOI₉₅₀ pomnožimo s sorazmernostno konstanto 1,36, ki jo dobimo iz razmerja molskih mas za ogljikov dioksid in karbonat. Po LOI metodi smo v keramične lončke natehtali približno 0,4 g petole iz leta 2009 in jih prežgali v peči po postopku metode. Po pregledu literature smo se odločili za segrevanje vzorcev štiri ure pri 550 °C in dve uri pri temperaturi 950 °C.

3.2.10 Določanje vsebnosti hranič slanice

Koncentracije nitrita (NO_2^-), nitrata (NO_3^-), amonija (NH_4^+), fosfata (PO_4^{3-}), silikata (SiO_4^{4-}), skupnega dušika (TN) in skupnega fosforja (TP) smo izmerili v nefiltriranih in po potrebi razredčenih vzorcih slanice po standardnih kolorimetričnih metodah, ki so široko uporabljene v oceanografskih raziskavah (Sagi, 1966; Grasshoff in sod., 1999). Vse spektroskopske analize so bile opravljene s Perkin Elmer UV/VIS Lambda 14 spektrometrom, s 5 in 10 cm kivetami. Skupni dušik vključuje anorganski in organski dušik (v organskih spojinah). Anorganski raztopljeni dušik (DIN) se v morski vodi nahaja v obliki nitratnega (NO_3^-), nitritnega (NO_2^-) in amonijevega iona (NH_4^+), zato vrednosti anorganskega dušika predstavljajo vsoto vsebnosti nitrita, nitrata in amonija ($\Sigma \text{N}_{\text{anorg.}} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$). Delež organskih spojin lahko izračunamo iz razlike med skupnim dušikom in anorganskim dušikom, tj. vsote koncentracij nitrita, nitrata in amonija ($\Sigma \text{N}_{\text{anorg.}}$).

$= \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$). Skupni fosfor obsega organske in anorganske fosforjeve spojine v raztopljeni in partikularni (suspendirani) obliki. Anorganski raztopljeni fosfor predstavlja ionizirani produkti fosforjeve(V) kisline (H_3PO_4). Poleg dušikovih in fosforjevih hranil, so za morsko okolje pomembne tudi snovi, ki vsebujejo silicij. Te se v morski vodi prav tako nahajajo v raztopljeni (predvsem v obliki silikatnega iona; SiO_4^{4-}) in v suspendirani snovi. Glavni izvor teh snovi je preperevanje kamnin, k celokupnemu siliciju v morski vodi pa prispeva še raztpljanje skeletnih (z vsebnostjo silicija) delov organizmov. Slednji so tudi glavni porabniki silicija v morski vodi.

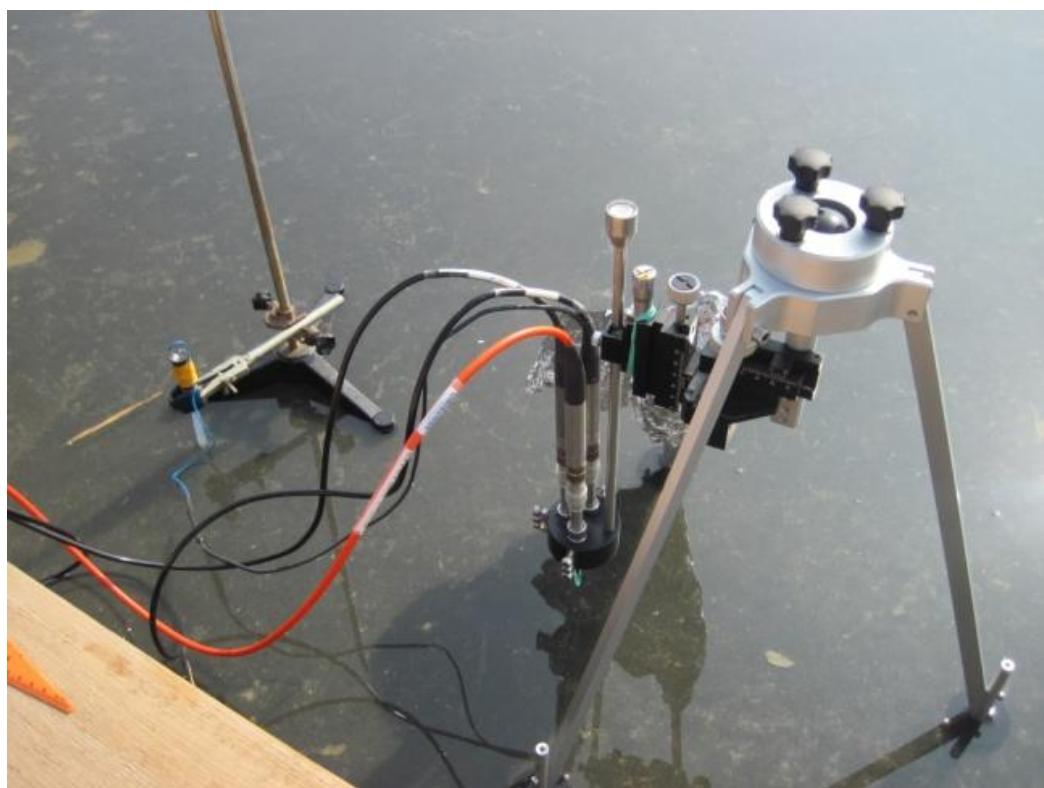
3.2.11 Določanje vsebnosti raztopljenega kisika po Winklerju

V okviru 24-urnega terena (19.–25. julij 2010) smo raztopljeni kisik v slanici določali z metodo po Winklerju. Pri tej metodi raztopljeni kisik v znanem volumnu in bazičnem okolju (NaI/NaOH) kemijsko vežemo z manganovim(II) hidroksidom v višjo oksidacijsko stanje. Pri tem nastane oborina, ker se manganov hidroksid oksidira (Mn^{2+} v Mn^{3+}). Reakcija je analitsko kvantitativna in mora potekati brez prisotnosti atmosferskega kisika. Tako fiksirani kisik sprostimo z nakisanjem. Oborina se pri tem raztopi in sproščeni manganovi(III) ioni reagirajo z jodidnimi ioni. Le-ti se oksidirajo v jod, ki nato s prebitnimi jodidnimi ioni tvori barvni kompleks (I_3^-). Tako sproščeni jod titriramo z natrijevim tiosulfatom. Jod se pri tem reducira do jodida, tiosulfat pa se oksidira do tetratlonatnega iona. Kot indikator končne točke titracije uporabimo škrobovico, ki daje z jodom intenzivno modroobarvan kompleks.

3.2.12 Meritve vsebnosti kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti z mikroelektrodami

Vsebnost kisika, vodikovega sulfida in pH vertikalnega profila petole do globine nekaj milimetrov smo proučevali s pomočjo steklenih mikroelektrod (UNISENSE, premer 50 μm). Meritve smo opravili tako v laboratoriju kot *in situ* (avgusta 2011, Slika 9), pri čemer smo v poletnih mesecih zaradi nastanka skorje kristaliziranih mineralov (sadra, halit) na površini petole uporabili posebno, za ta namen narejeno, stekleno mikroelektrodo, vgrajeno v kovinsko iglo. Za kalibracijo kisikove mikroelektrode smo uporabili slanico (ob

trenutni slanosti in temperaturi), ki smo jo prepihalo z kisikom za 100 % nasičenost oz. z dušikom za 0 % nasičenost. H₂S elektrodo smo umerili s standardnimi raztopinami Na₂S, pri čemer smo kalibracijo opravili v anaerobnih pogojih in pri šibki svetlobi, saj je mikroelektroda zelo občutljiva na svetlobo. pH mikroelektrodo smo kalibrirali pa s pomočjo standardnih pufernih raztopin. Kalibracije smo opravili pred vsakim setom profilov, tako v laboratoriju kot na terenu. Pri vsakih meritvi smo izmerili temperaturo in slanost slanice, ker ti bistveno vplivajo na sam izračun koncentracij.



Slika 10: In situ meritve profilov kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti petole (avgust 2011)

Figure 10: In situ measurements of oxygen, sulphide and pH profiles of petola (August 2011)

3.2.13 Določanje mineralne in elementne sestave

Mineralna sestava petole in solinskega blata je bila določena z uporabo rentgenske praškovne difrakcije na Oddelku za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete (Univerza v Ljubljani) in na inštitutu Institut des Sciences de la Terre d'Orléans v Franciji. Pri metodi analiziramo uklon rentgenskih žarkov na prašku homogenega vzorca in pri tem dobimo

kvalitativne podatke o sestavi vzorca. Zaradi enostavne priprave vzorcev ter hitre in nedestruktivne analize je metoda široko uporabljena tako za anorganske kot organske materiale. Elementna sestava solinskega blata je bila določena z uporabo rentgenske fluorescenčne spektroskopije (XRF) na Oddelku za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete (Univerza v Ljubljani).

Mineralna sestava vzorcev soli je bila določena z uporabo rentgenske praškovne difrakcije (XRD) na Oddelku za geologijo Naravoslovnotehniške fakultete (Univerza v Ljubljani), medtem ko smo za določanje elementne sestave uporabili masno spektrometrijo z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-MS). Analiza glavnih in elementov v sledovih je bila narejena v dveh akreditiranih kanadskih laboratorijih (ACTLabs in Acme Analytical Laboratories). Za določanje vsebnosti arzena smo uporabili atomski fluorescenčni spektrometer, povezan s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti, enoto za ultraviolični razkroj in s hidridno tehniko, ki omogoča merjenje nizkih koncentracij arzena, antimona in selena ter njihovih spojin v vzorcih vode ali v ekstraktih trdnih vzorcev. Analiza je bila narejena na Odseku za znanost o okolju Inštituta Jožef Stefan v Ljubljani.

3.3 STATISTIČNA ANALIZA PODATKOV

Iz podatkov o slanosti, vsebnosti organske snovi (TOC, TN, ogljikovih hidratov, proteinov) in vsebnosti klorofila *a* (in njegovih razgradnih produktov) petole iz leta 2009 (J in S del bazena) in 2010 smo z uporabo statističnih orodij izračunali korelacijske koeficiente (*r*) in tako preverili stopnjo linearne povezanosti med posameznimi izmerjenimi parametri. Ker pa visoka vrednost korelacijskih koeficientov ne pomeni nujno, da je linearna povezava med spremenljivkama tudi statistično značilna, smo korelacijske koeficiente preverili tudi s *t*- in *z*-testom po Hottellingu (Sokal in Rohlf, 1995). Pri tem smo za določanje stopnje linearne povezanosti spremenljivk uporabili spodnjo lestvico vrednosti koeficiente:

| <u>Vrednost koeficiente</u> | <u>Moč povezanosti</u> |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 0,00 | ni povezanosti |
| 0,01–0,19 | neznatna povezanost |
| 0,20–0,39 | nizka/šibka povezanost |
| 0,40–0,69 | srednja/zmerna povezanost |
| 0,70–0,89 | visoka/močna povezanost |
| 0,90–0,99 | zelo visoka/zelo močna povezanost |
| 1,00 | popolna (funkcijska) povezanost |

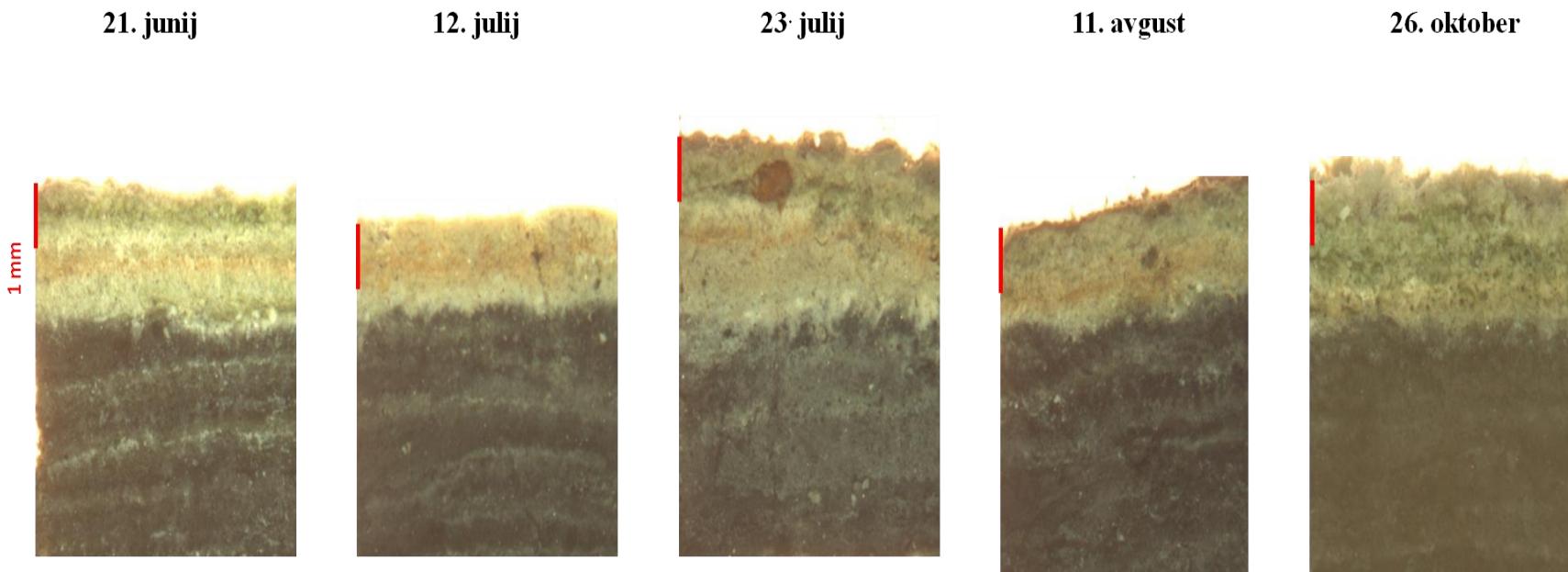
4 REZULTATI

4.1 PETOLA

4.1.1 SEM mikroskopija

Z vrstično elektronsko mikroskopijo smo opazovali morfologijo in strukturo zgornje in spodnje plasti petole iz leta 2010 (21. junij, 12. julij, 23. julij in 11. avgust) in petolo vzorčeno 25. marca 2011, ki je bila odvzeta tik pred konciranjem. Na Sliki 11 so prikazani slojeviti profili izbranih vzorcev petole, ki so bili vidni izpod lupe (stereo mikroskopa). Od junija do oktobra lahko opazimo manjše spremembe v debelini zgornje plasti, ki znaša 2 do 3,5 mm. Zgornji sloj petole je videti bolj zelen v juniju in oktobru, ko je slanost v kristalizacijskih bazenih nižja. Pri vzorcu iz 23. julija (pri slanosti 19 S %) smo na vrhu petole opazili približno 1mm debelo skorjo mineralov (soli). V vseh profilih petole, še posebej v poletnih mesecih (julij in avgust) pa so bile vidne oranžno obarvane plasti tik pod njenim površjem.

S SEM mikroskopijo smo ugotovili, da je **zgornja plast petole** sestavljena iz tridimenzionalne mreže polisaharidnih vlaken (membran), v katere so ujeti minerali in drugi detritni delci. Ultrastruktura petole je po izgledu podobna strukturi alveol v človeških pljučih. Organska in anorganske komponente petole so predstavljene v mikrografijah petole iz 21. junija (Slika 12). V mreži polisaharidnih vlaken so ujeti številni snopi filamentov cianobakterije vrste *Coleofasciculus chthonoplastes* (Slika 12 A–B, Slika 13 A–D). Ti so sestavljeni iz več trihomov s premerom od 1 do 3 μm in so lahko razdeljeni tudi v več prekatov (Slika 13 C–D). Trihomi so obdani s skupno ovojnico (približne debeline 1 μm), sestavljeno iz EPS, ki jo izločajo cianobakterije. Večina filamentov je orientirana horizontalno glede na površino (Slika 12 B), v nekaterih primerih pa smo opazili filamente, ki navpično segajo v globlje plasti petole (Slika 12 A).

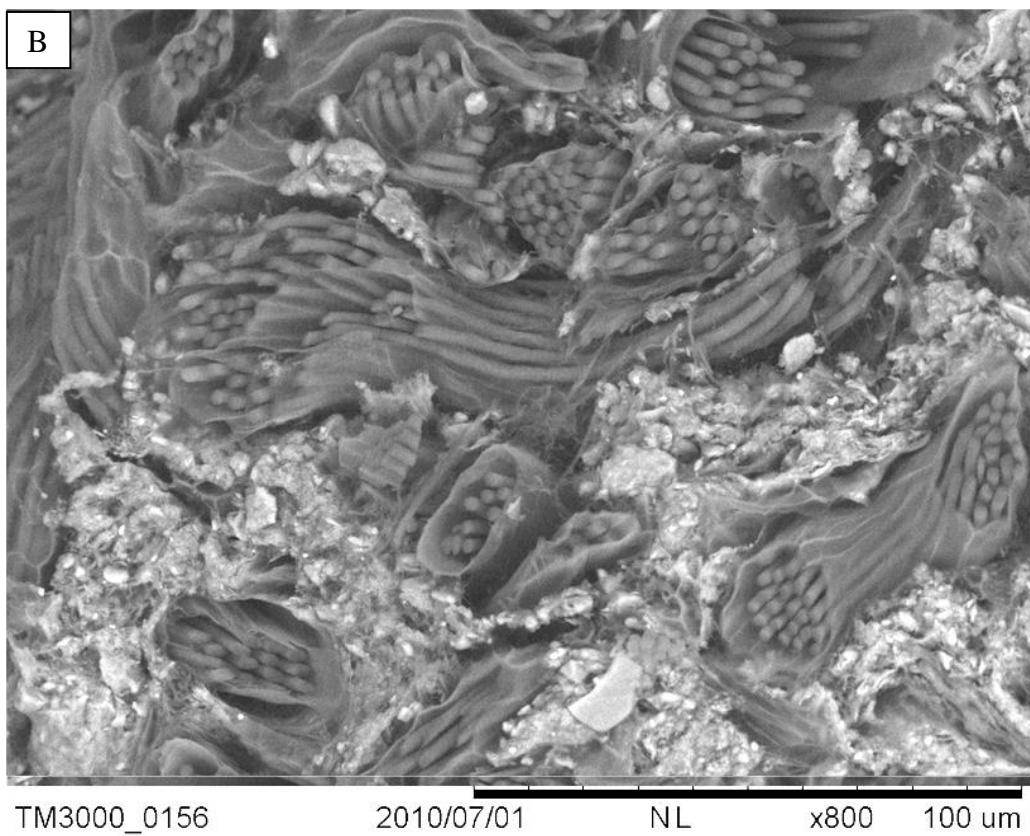
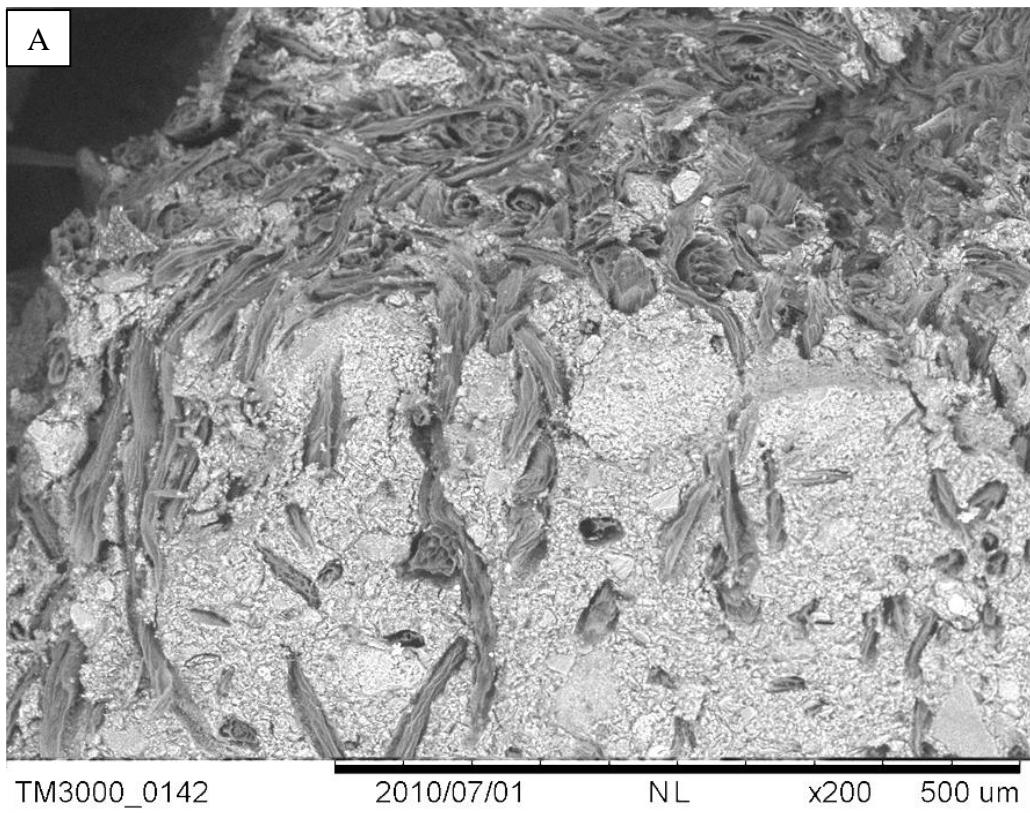


Slika 11: Profili svežih vzorcev petole iz leta 2010 (od junija do oktobra) vidni izpod stereo mikroskopa. Rdeča črta označuje 1 mm skalo.

Figure 11: Profiles of fresh petola samples magnified under the stereo microscope from June to October 2010. The red line is 1 mm scale.

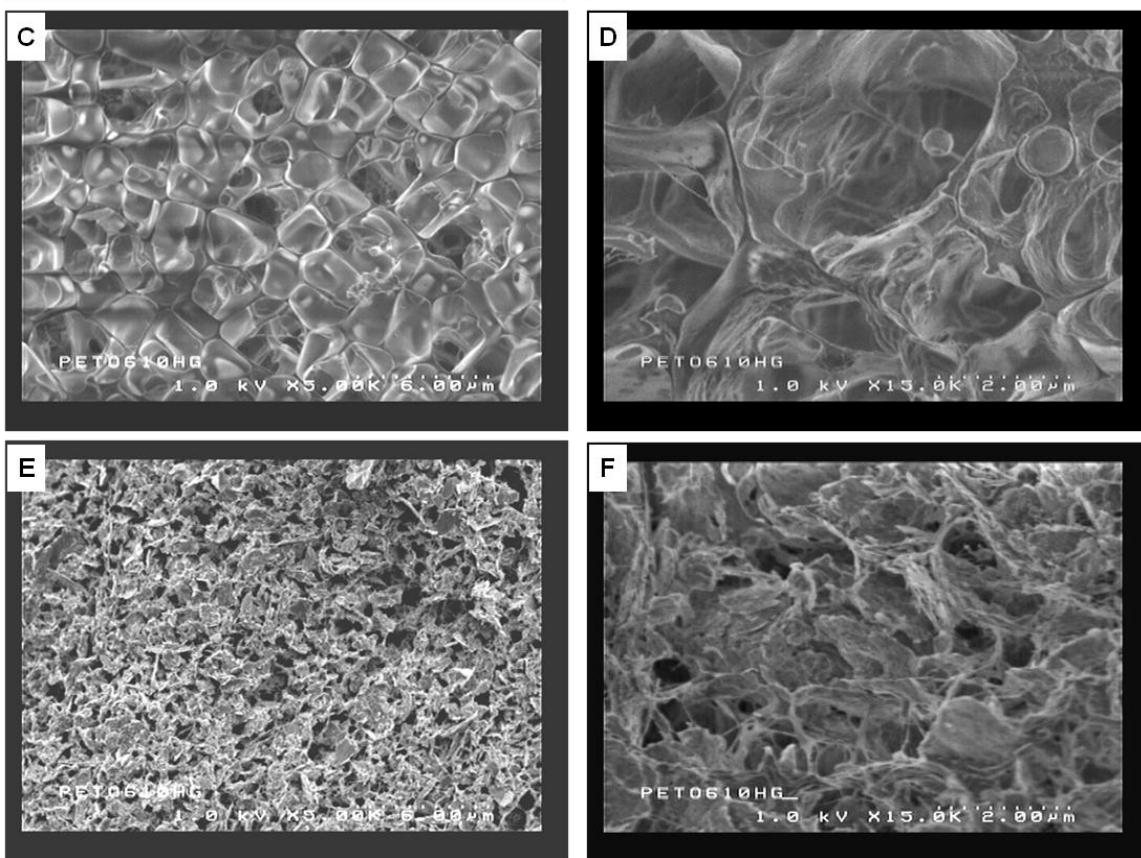
Vzorec petole iz 12. julija je bil še posebej bogat z drugimi nitastimi bakterijami. Znotraj in v bližini snopov cianobakterije vrste *Coleofasciculus chthonoplastes* smo opazili veliko filamentov s trihommi debeline 0,5–0,9 µm, ki jih je mogoče pripisati bakterijski skupini *Chloroflexi* (Slika 13 E–F). Čeprav smo našli nitaste cianobakterije v vseh vzorcih petole, smo pri višji slanosti v poletnih mesecih opazili kar nekaj razgradnih faz *C. chthonoplastes*. S povišanjem slanosti iz 3,5 na 13,4 S % 12. julija in na 19,0 S % 23. julija so okrogli trihommi petole iz 21. junija (Slika 12 A) postali tanki, nepravilnih oblik in se razgradili znotraj ovojnici (Slika 14 A–C), dokler niso ostale samo še prazne ovojnice (Slika 14 D). Mikroskopska analiza vzorca petole iz 23. marca 2011, vzorčenega tik pred konciranjem, je pokazala, da so snopi cianobakterije *C. chthonoplastes* še vedno prisotni, čeprav v manjšem številu in z manj številnimi trihommi (Slika 16 A–B). Rezultati EDS spektroskopije so pokazali, da so nitaste cianobakterije sestavljenе predvsem iz kisika, ogljika, natrija in klorida. Znotraj praznih ovojnici cianobakterij pa smo našli tudi večje koncentracije magnezijevih ionov.

Globlje plasti petole, kjer je anoksično okolje, kažejo drugačno ultrastrukturo. Iz mikrografij petole iz 23. julija (Slika 15) je razvidno, da tik pod zgornjo oksično zeleno plastjo ni prisotno »glineno blato«, ampak sediment sestavljen iz organske snovi in mineralov iz preteklih sezon (Slika 15 A–B). V globljih slojih tega sedimenta smo opazili bolj gosto teksturo z več horizontalno sploščenimi glinenimi minerali in z le malo organskimi ostanki (Slika 15 C–D). Spodnji sloji petole so bili bogati tudi z drugimi minerali. Petola iz 11. avgusta je vsebovala veliko karbonatov in kremena (Slika 15 E), medtem ko smo v petoli iz 12. julija našli tudi pirit (Slika 15 F).



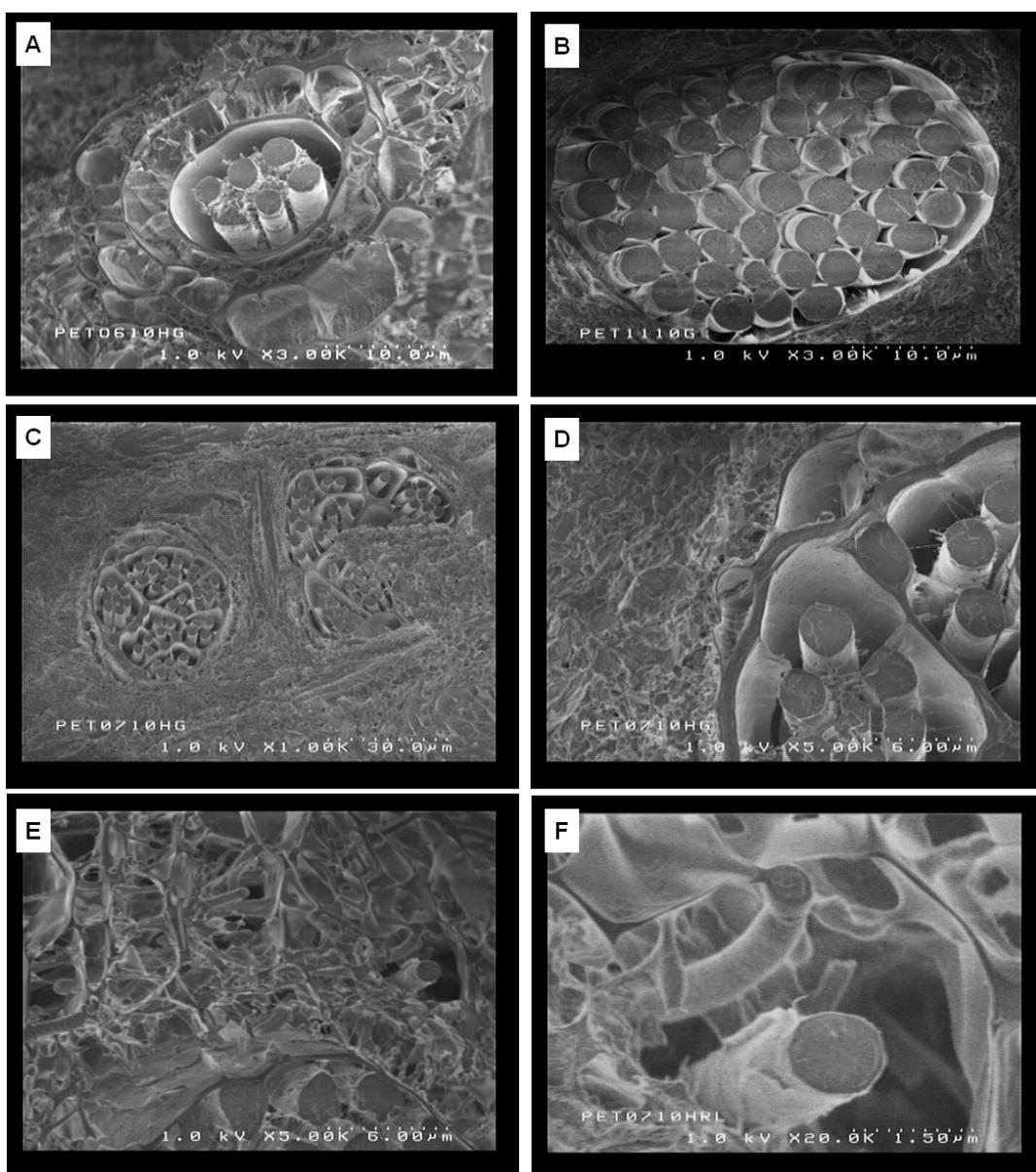
"se nadaljuje"

"se nadaljuje"



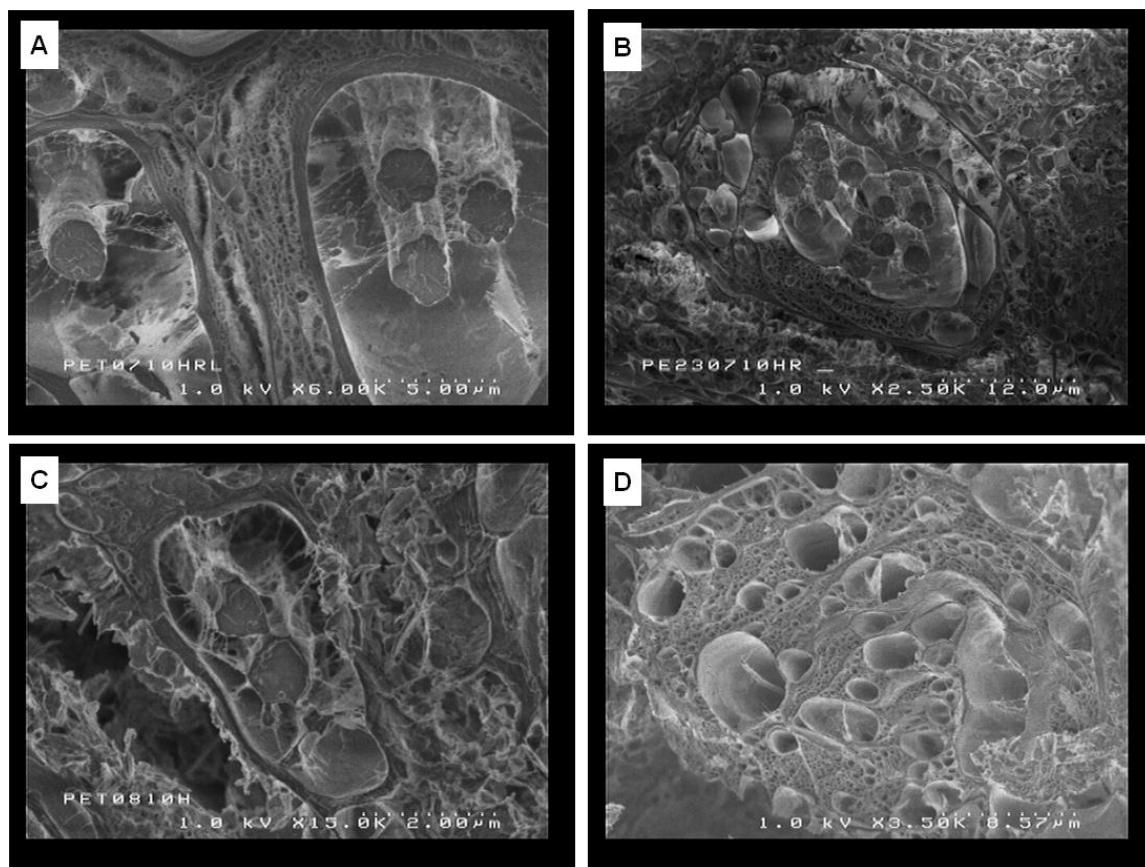
Slika 12: Mikrografije zgornje plasti petole iz 21. junija 2010. A) Zgornja plast petole z gosto populacijo horizontalnih snopov nitastih cianobakterij (*Coleofasciculus chthonoplastes*) z nekaterimi navpično usmerjenimi filamenti. B) Večja povečava snopa *C. chthonoplastes* z več trihomimi. C) Organska komponenta petole sestavljena iz tridimenzionalne mreže EPS pri 5.000 x in D) 15.000 x povečavi, E) Ploščati glineni minerali, ki predstavljajo anorgansko komponento petole pri manjši in večji (F) povečavi.

Figure 12: Cryo-SEM micrographs of petola upper layer from June 21th 2010. A) Petola upper layer with dense population of horizontal bundle-forming filamentous bacteria (*Coleofasciculus chthonoplastes*) with some filaments oriented vertically. B) *C. chthonoplastes* bundles with several trichomes at higher magnification. C) Petola organic structure composed of a three-dimensional network of bacterial EPS substances (mostly carbohydrates) at 5.000 x and 15.000 x magnification (D). F) Sheet-like clay minerals that represent the inorganic part of petola at lower (E) and higher (F) magnifications.



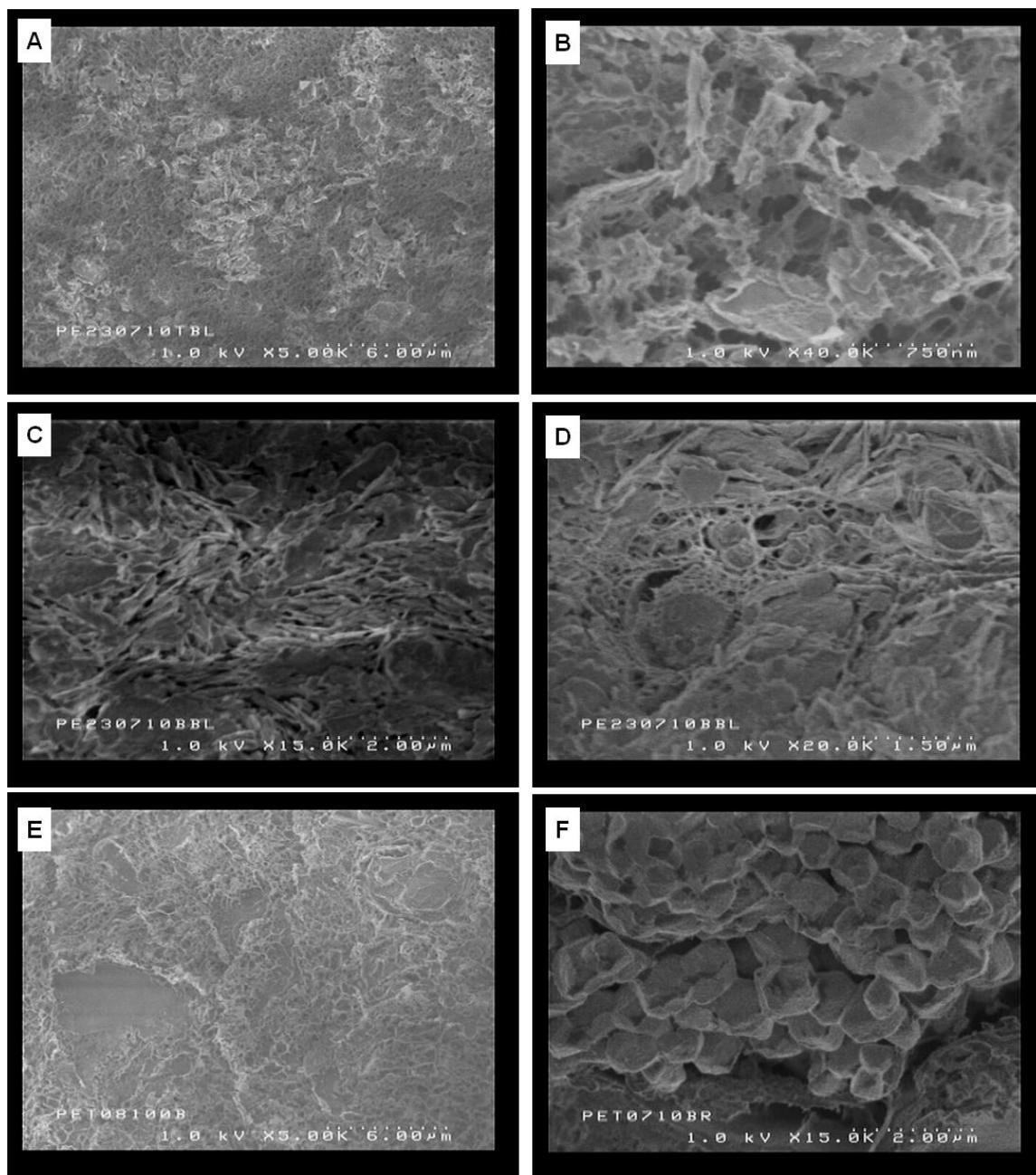
Slika 13: Mikroografije zgornje plasti petole iz leta 2010. Primeri snopov nitastih cianobakterij (*Coleofasciculus chthonoplastes*), ki vsebujejo od nekaj (21. junij) (A) do več trihomov (22. november) (B). C, D) Primeri polisaharidnih ovojnici z več prekati v petoli iz 12. julija. E, F) Polisaharidna ovojnica petole iz 12. julija, ki vsebuje tudi druge nitaste bakterije (*Chloroflexi*).

Figure 13: Cryo-SEM micrographs of petola upper layer from 2010. Examples of bundles of filamentous bacteria (*Coleofasciculus chthonoplastes*) containing from few (petola from June 21th) (A) to several trichomes (petola from November 22th) (B). C, D) Examples of compartmentalized bundle in petola sample from July 12th . E, F) A polysaccharide sheath from July 12th petola containing also other filamentous bacteria possibly attributed to *Chloroflexi*.



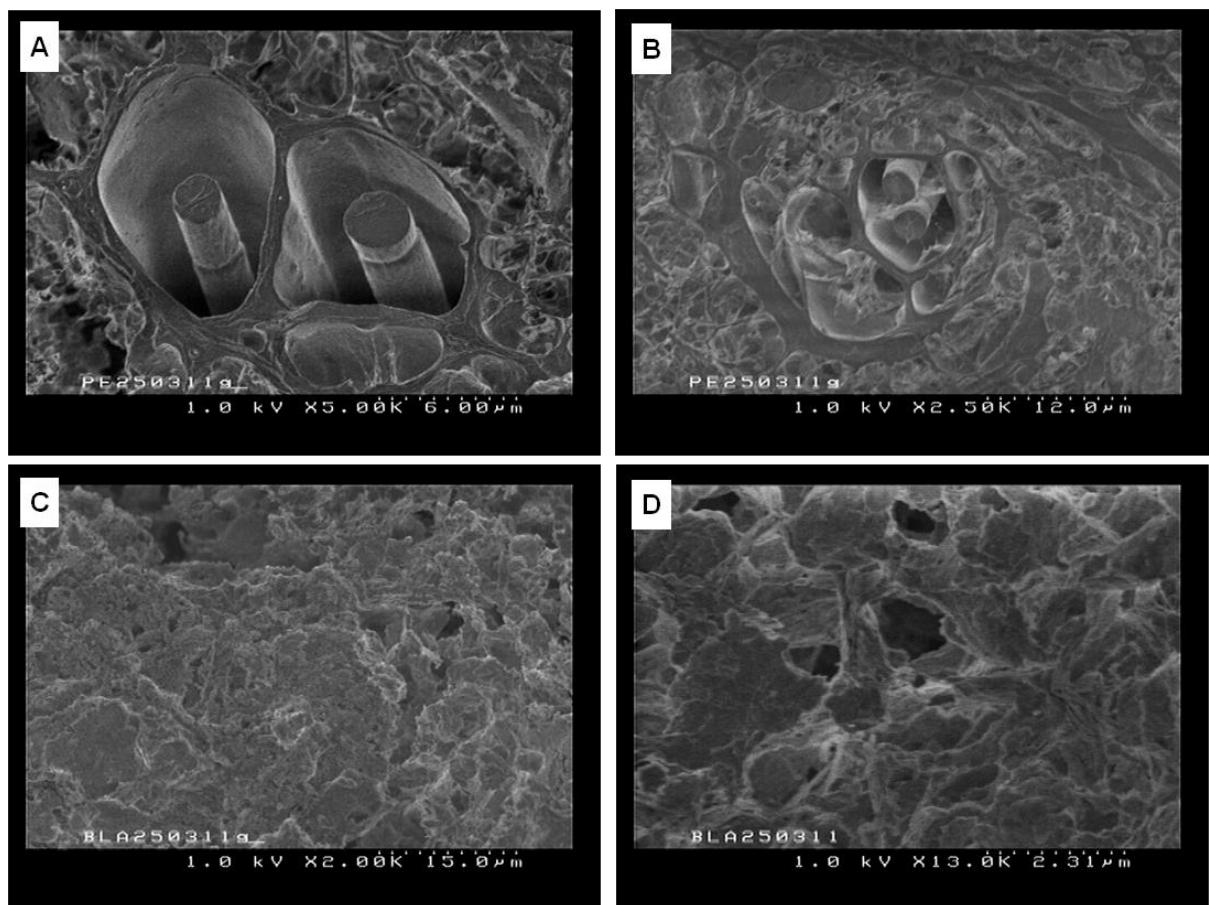
Slika 14: Mikrografije zgornje plasti petole iz leta 2010. Primeri razgradnje/razkroja *Coleofasciculus c. C. chthonoplastes* snopov iz 12. julija (A), 23. julija (B) in 11. avgusta (C), ko se je slanost povišala na 13 oz. 19 S %. Na koncu smo opazili le prazne ovojnice (D).

Figure 14: Cryo-SEM micrographs of petola upper layer from 2010. Examples of bundles with *C. chthonoplastes* degrading trichomes from petola sampled in July 12th(A), July 23th (B) and August 11th (C), when the salinity increase to 13 and 19 S %. In the end we observed just empty sheaths (D).



Slika 15: Mikrografije spodnjih plasti petole iz leta 2010. A), B) Ploščati glineni minerali, ujeti v organsko mrežo v petoli iz 23. julija. C), D) Globlji sloji petole iz 23. julija z bolj gosto teksturo, horizontalnimi glinenimi minerali in le ostanki organske snovi. E) Karbonati in kremen v petoli iz 11. avgusta. F) Kristali pirita v petoli iz 12. julija.

Figure 15: Cryo-SEM micrographs of petola black bottom anoxic layers from 2010. A, B) Petola upper black bottom layer from July 23th containing sheet-like clay minerals still embedded in the organic network. C, D) Petola deep black bottom layer from July 23th with dense deeper-buried minerals and remnants of some organic structures. E) Carbonates and quartz in petola from August 11th. F) Pyrite crystals in petola from July 12th.



Slika 16: Mikrografije petole in blata pri konciranju 25. marca 2011. A), B) Snopi *C. chthonoplastes* v zgornjem sloju petole z le nekaj trihomij. C), D) Morsko blato, s katerim so prekrili petolo.

Figure 16: Cryo-SEM micrographs of 2010 petola spring fertilization. A,B) *C. chthonoplastes* bundels in petola from March 25th containing only few trichomes. C), D) The marine mud used to cover the petola microbial mat.

4.1.2 Organska snov

Sezonska nihanja vsebnosti organske snovi (TOC, TN, ogljikovi hidrati, proteini) petole iz leta 2009 (južni in severni del kristalizacijskega bazena) in leta 2010 so prikazana v Preglednicah 7, 8 in 9. Pregled dvoletnega spremeljanja vsebnosti organske snovi kaže, da so si vzorci petole iz leta 2009 in 2010 zelo podobni. Vsebnost organske snovi je povezana z dinamiko solinarske sezone. Najvišje vrednosti za TOC, TN, ogljikove hidrate in proteine smo izmerili v mesecih pred in po solinarski sezoni, ko je slanost v bazenih približno enaka slanosti morja. V času pobiranja soli je petola izpostavljena ekstremno visokim slanostim in takrat je bila vsebnost vseh parametrov, ki opisujejo organsko snov, najnižja.

Rezultati **vsebnosti skupnega organskega ogljika in skupnega dušika** kažejo na podobnost koncentracij TOC in TN letu 2009 in 2010. Koncentracije TOC se gibljejo med 0,8 in 5,3 % leta 2009 ter 0,3 in 4,8 % leta 2010. Koncentracije TN pa tako leta 2009 kot 2010 znašajo med 0,1 in 0,6 %. V tipičnem solinarskem letu 2009 smo najvišje vrednosti za TOC in TN tako v južnem kot severnem delu kristalizacijskega bazena izmerili v času pred (30. januar–9. april) in po (27. oktober–2. december) solinarski sezoni. S pričetkom višanja slanosti v kristalizacijskih bazenih sta vsebnost TOC in TN začela upadati in dosegla najnižje vrednosti v juliju in avgustu. Dobra povezava med slanostjo in koncentracijo TOC in TN je opazna konec junija, ko je zaradi krajšega deževnega obdobja slanost iz 27 ‰ (18. junija) padla na 4 ‰ (26. junija) in je pri tem prišlo do hitrega povečanja koncentracije TOC in TN. V petoli iz leta 2010 je bilo nihanje v koncentraciji TOC in TN zaradi nestabilnega vremena bolj izrazito, zato smo v poletnih mesecih pri višjih slanostih izmerili tako visoke kot izredno nizke koncentracije.

Določanje **ogljikovih hidratov** še posebej cEPS frakcije je močno povezano z izbiro ekstrakcijske metode. Rezultati vsebnosti totCHO petole iz leta 2009 (iz južnega in severnega dela), ki vključujejo intracelularne, ekstracelularne in na partikularno snov vezane ogljikove hidrate kažejo, da se koncentracije gibljejo od 2,72 do 15,29 mg g⁻¹. Podobno kot za vsebnost TOC in TN smo izmerili višje koncentracije totCHO ob nižji slanosti. Analogen trend smo opazili tudi pri cCHO frakciji, kjer so vrednosti nihale od 0,52 do 3,41 mg g⁻¹. Koncentracije totCHO in cCHO petole iz leta 2010 so se prav tako

spreminjale skupaj z vsebnostjo TOC in TN. Najvišjo vrednost totCHO smo izmerili 22. novembra ($19,30 \text{ mg g}^{-1}$), najnižjo pa 23. julija ($1,81 \text{ mg g}^{-1}$). V primerjavi z totCHO in cCHO frakcijama ogljikovih hidratov, je cEPS frakcija pokazala večje razlike v povezavi s slanostjo med obema letoma. V letu 2009 je koncentracija cEPS frakcije nihala med 0,21 in $2,36 \text{ mg g}^{-1}$ in pri tem nismo opazili strmega upada koncentracije ob povišanju slanosti, temveč je cEPS frakcija v poletnih vzorcih petole (z ekstremno visoko slanostjo) bila okrog $0,4 \text{ mg g}^{-1}$. Delež cEPS v cCHO frakciji se je od 22. junija do 1. julija ob hitrem dvigu slanosti celo povečal iz 26 na 84 % v petoli iz južnega in iz 25 na 50 % v petoli iz severnega dela strmega kristalizacijskega bazena. Nasprotno je v letu 2010 koncentracija cEPS frakcije ob postopnem povišanju slanosti najprej naraščala in nato izrazito padla. V vzorcu petole iz 28. julija, ko smo izmerili najvišjo slanost (23,5 S %), je znašala koncentracija cEPS frakcije $0,43 \text{ mg g}^{-1}$.

Rezultati za TOC, TN in ogljikove hidrate (totCHO, cCHO, cEPS) vzorcev petole, ki smo jih odvzeli tik **pred konciranjem** (vzorčenje: 9. aprila 2009, 6. aprila 2010 in 25. marca 2011), so pokazali podobne vrednosti. TOC in TN koncentracije so nihale od 3,3 do 4,3 in od 0,3 do 0,4 %. Višjo vsebnost organske snovi pred začetkom solinarske sezone so potrdili tudi rezultati za ogljikove hidrate. Vsebnost totCHO je bila okoli 12 mg g^{-1} v letih 2009 in 2010 ter za polovico nižja leta 2010.

Vsebnost **proteinov** v petoli smo določili samo v vzorcih iz leta 2009. Pri tem smo uporabili dve različni metodi in dve koncentraciji ekstrakcijskega topila. Proteine petole smo najprej določili z Bradfordovim reagentom, pri čemer smo uporabili samo $0,1 \text{ M NaOH}$. Ekstrakcija proteinov je bolj učinkovita v alkalnem mediju, toda višje koncentracije raztopine NaOH niso uporabne v primeru izbranega reagenta. Rezultati petole tako iz južnega kot severnega dela bazena kažejo, da se koncentracije proteinov pred začetkom solinarske sezone (30. januar–25. maj) gibljejo okrog 3 mg g^{-1} in nato s povišanjem slanosti strmo upadejo do $0,07 \text{ mg g}^{-1}$ oz. so bile v petoli iz 9. junija in 14. julija pod mejo detekcije metode. Podoben sezonski trend, vendar v višjih koncentracijah, smo dobili tudi pri določanju proteinov z DC metodo. Z ekstrakcijo v $0,1 \text{ M NaOH}$ smo izmerili od 15,72 do $0,04 \text{ mg g}^{-1}$ proteinov. Za polovico višje koncentracije pa smo s to metodo določili z uporabo $0,5 \text{ M NaOH}$.

Preglednica 7: Vsebnost organske snovi v vzorcih petole iz leta 2009 (južni dela kristalizacijskega bazena). Rezultati so podani kot deleži (suhe snovi) skupnega organskega ogljika (TOC) in skupnega dušika (TN) ter atomskega C/N razmerja. Rezultati analize ogljikovih hidratov so izraženi kot vsebnost celotnih (tCHO), koloidnih (cCHO) in polimernih (cEPS) ogljikovih hidratov ter kot posamezni deleži teh frakcij (cCHO v totCHO in cEPS v cCHO). Koncentracije proteinov so bile določene po dveh metodah (po Bradfordu in DC metoda) in ekstrakcijskem topilu (0,1 M in 0,5 M NaOH). Oznaka (-) pomeni, da meritev ni bila izvedena.

Table 7: Organic matter content of petola from 2009 (southern part of the crystallization pan). Results are given as percent of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and atomic C/N ratio. Results for carbohydrates content are given as total (totCHO), colloidal (cCHO) in polymeric (cEPS) carbohydrates and as percent of fractions (cCHO in totCHO; cEPS in cCHO). Protein results are given for two methods (after Bradford and DC method) and extraction medium (0.1 M and 0.5 M NaOH).

| Datum vzorčenja | Slanost | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | | Proteini | | | |
|-----------------|---------|------------------------|-----|--------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------|
| | | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO | po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | |
| | | | | | | | | | | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | |
| 2009 | | °Bé | S % | % | % | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | % | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | |
| 30. 1. | 3,1 | 3,0 | 4,0 | 0,5 | 10,1 | 13,6 | 2,6 | 2,4 | 19,3 | 89,8 | 3,7 | 15,7 | 21,6 |
| 25. 2. | 4,0 | 3,9 | 4,2 | 0,4 | 11,7 | 12,3 | 3,3 | 1,2 | 26,8 | 37,2 | 3,1 | 9,8 | 15,6 |
| 9. 3. | 3,2 | 3,2 | 3,4 | 0,4 | 11,3 | 10,0 | 2,0 | 0,6 | 20,4 | 30,9 | 2,7 | 7,1 | 10,1 |
| 9. 4. | - | - | 4,3 | 0,4 | 12,1 | 13,6 | 1,8 | 1,8 | 13,6 | 95,2 | 3,2 | 8,8 | 14,8 |
| 14. 4. | 4,5 | 4,4 | 3,2 | 0,3 | 11,1 | 7,9 | 1,9 | 0,9 | 24,8 | 47,7 | 2,5 | 7,3 | 10,1 |
| 29. 4. | 3,4 | 3,4 | 2,6 | 0,3 | 9,9 | 7,9 | 3,1 | 0,6 | 39,1 | 18,4 | 2,0 | 4,7 | 7,4 |
| 7. 5. | 3,9 | 3,8 | 2,6 | 0,3 | 10,2 | 7,0 | 2,4 | 0,4 | 33,9 | 17,0 | 2,8 | 3,4 | 7,4 |
| 14. 5. | 5,3 | 5,1 | 2,5 | 0,3 | 9,5 | 6,4 | 1,9 | 0,3 | 29,8 | 15,8 | 2,5 | 6,2 | 5,9 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | Slanost | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | | Proteini | | | |
|-----------------|---------|------------------------|-----|--------------|-------------------|------|------|--------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------|
| | | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO | po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | |
| | | | | | | | | % | % | | | | |
| | | °Bé | S % | | | | | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | |
| 21. 5. | 8,8 | 8,3 | 2,0 | 0,3 | 8,4 | 6,6 | 3,2 | 0,7 | 48,7 | 22,3 | 3,0 | 1,6 | 6,1 |
| 28. 5. | 11,4 | 10,8 | 3,7 | 0,4 | 10,2 | 15,3 | 2,6 | 1,2 | 17,0 | 45,3 | 3,1 | 5,5 | 12,9 |
| 4. 6. | 13,2 | 12,6 | 2,3 | 0,3 | 8,4 | 9,7 | 1,6 | 0,8 | 16,7 | 47,9 | 0,9 | - | 5,8 |
| 9. 6. | 17,7 | 17,5 | 1,6 | 0,3 | 6,8 | 8,7 | 2,2 | 0,5 | 25,6 | 20,0 | - | 3,1 | 3,3 |
| 18. 6. | 27,0 | 27,0 | 1,2 | 0,2 | 7,7 | 5,9 | 1,4 | 0,4 | 23,6 | 25,4 | 0,01 | - | 1,9 |
| 22. 6. | 4,0 | 4,0 | 1,8 | 0,2 | 9,2 | 7,2 | 3,0 | 0,8 | 41,2 | 26,7 | 0,4 | 0,2 | 4,9 |
| 1. 7. | 11,7 | 11,1 | 2,6 | 0,3 | 10,0 | 14,9 | 2,1 | 1,8 | 14,4 | 84,3 | 1,0 | 5,5 | 11,8 |
| 7. 7. | 19,4 | 19,4 | 1,3 | 0,2 | 8,2 | 5,4 | 1,3 | 0,7 | 23,3 | 57,8 | 0,1 | - | 2,2 |
| 14. 7. | 26,8 | 26,8 | 0,9 | 0,1 | 7,9 | 4,1 | 1,1 | 0,3 | 25,9 | 30,3 | - | 0,04 | 1,2 |
| 20. 7. | 24,4 | 24,7 | 0,9 | 0,1 | 11,0 | 5,8 | 1,3 | 0,4 | 22,7 | 27,2 | 0,3 | - | 2,6 |
| 30. 7. | 29,0 | 28,2 | 1,1 | 0,1 | 9,3 | 6,3 | 1,0 | 0,5 | 16,6 | 43,7 | 0,2 | 1,4 | 3,7 |
| 6. 8. | 27,5 | 27,3 | 0,9 | 0,1 | 8,6 | 8,8 | 0,7 | 0,2 | 8,0 | 30,4 | 0,1 | 0,8 | 2,8 |
| 31. 8. | 35,0 | 27,8 | 0,9 | 0,1 | 8,6 | 3,4 | 0,8 | 0,4 | 22,7 | 55,6 | 0,1 | 2,9 | 2,8 |
| 29. 9. | 23,2 | 23,6 | 1,0 | 0,1 | 8,2 | 2,7 | 1,1 | 0,3 | 40,8 | 24,2 | 0,2 | 1,4 | 5,0 |
| 27. 10. | 6,4 | 6,1 | 2,2 | 0,3 | 8,9 | 5,8 | 0,8 | 0,5 | 13,2 | 70,3 | 0,6 | 2,6 | 15,5 |
| 2. 12. | 2,4 | 2,4 | 2,3 | 0,4 | 7,5 | 6,9 | 1,3 | 0,5 | 19,3 | 33,6 | 1,8 | 7,9 | 12,0 |

Preglednica 8: Vsebnost organske snovi v vzorcih petole iz leta 2009 (severnega dela kristalizacijskega bazena). Rezultati so podani kot delež (suhe snovi)skupnega organskega ogljika (TOC) in skupnega dušika (TN) ter atomskega C/N razmerja. Rezultati analize ogljikovih hidratov so izraženi kot vsebnost celotnih (tCHO), koloidnih (cCHO) in polimernih (cEPS) ogljikovih hidratov ter kot posamezni deleži teh frakcij (cCHO v totCHO in cEPS v cCHO). Koncentracije proteinov so bile določene po dveh metodah (po Bradfordu in DC metoda) in ekstrakcijskem topilu (0,1M in 0,5 M NaOH). Oznaka (-) pomeni, da meritev ni bila izvedena.

Table 8: Organic matter content of petola sampled in the northern part of the crystallizing pan from 2009. Results are given as percent of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and atomic C/N ratio. Results for carbohydrates content are given as total (totCHO), colloidal (cCHO), polymeric (cEPS) carbohydrates and as percent of fractions (cCHO in totCHO; cEPS in cCHO). Protein results are given for two methods (after Bradford and DC method) and extraction medium (0.1 M and 0.5 M NaOH).

| Datum vzorčenja | Slanost | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | | Proteini | | | |
|-----------------|---------|------------------------|-----|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------|
| | | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO | po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | |
| | °Bé | S % | % | % | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | % | % | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | |
| 2009 | | | | | | | | | | | | | |
| 30. 1. | 3,1 | 3,0 | 4,0 | 0,5 | 10,1 | 13,6 | 2,6 | 2,4 | 19,3 | 89,8 | 3,7 | 16,0 | 21,6 |
| 25. 2. | 4,0 | 3,9 | 4,2 | 0,4 | 11,7 | 12,3 | 3,3 | 1,2 | 26,8 | 37,2 | 3,1 | 10,2 | 15,6 |
| 9. 3. | 3,2 | 3,2 | 3,4 | 0,4 | 11,3 | 10,0 | 2,0 | 0,6 | 20,4 | 30,9 | 2,7 | 6,9 | 10,1 |
| 9. 4. | - | - | 4,3 | 0,4 | 12,1 | 13,6 | 1,9 | 1,8 | 13,6 | 95,2 | 3,2 | 9,8 | 14,8 |
| 14. 4. | 4,5 | 4,4 | 2,4 | 0,2 | 12,2 | 9,9 | 2,1 | 1,2 | 21,4 | 54,9 | 2,6 | 5,5 | 7,7 |
| 29. 4. | 3,4 | 3,4 | 2,6 | 0,3 | 8,7 | 6,8 | 2,9 | 0,7 | 43,1 | 23,2 | 2,9 | 3,4 | 7,8 |
| 7. 5. | 3,9 | 3,8 | 2,5 | 0,3 | 11,6 | 7,8 | 3,4 | 0,8 | 43,8 | 23,3 | 2,8 | 7,7 | 7,2 |
| 14. 5. | 5,3 | 5,1 | 2,3 | 0,3 | 9,1 | 7,8 | 1,7 | 1,0 | 21,8 | 55,3 | 2,5 | 3,6 | 7,2 |
| 21. 5. | 8,8 | 8,3 | 2,5 | 0,3 | 9,5 | 11,3 | 1,8 | 0,9 | 15,5 | 53,5 | 3,0 | 4,5 | 8,6 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

63

| Datum vzorčenja | Slanost | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | | Proteini | | | |
|-----------------|---------|------------------------|-----|--------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------|
| | | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO | po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | |
| | | | | | | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | % | % | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | |
| 28. 5. | 11,4 | 10,8 | 5,3 | 0,6 | 10,7 | 14,1 | 3,1 | 1,6 | 22,0 | 50,7 | 3,1 | 7,9 | 15,8 |
| 4. 6. | 13,2 | 12,6 | 2,4 | 0,3 | 10,1 | 8,2 | 1,9 | 1,1 | 22,8 | 59,1 | 0,9 | 0,4 | 6,9 |
| 9. 6. | 17,7 | 17,5 | 2,3 | 0,2 | 11,2 | 8,6 | 1,8 | 0,8 | 21,2 | 45,8 | 0,5 | 1,9 | 3,9 |
| 18. 6. | 27,0 | 27,0 | 1,1 | 0,1 | 8,8 | 5,3 | 1,6 | 0,3 | 30,2 | 21,5 | 0,0 | 0,0 | 1,6 |
| 22. 6. | 4,0 | 4,0 | 1,5 | 0,3 | 6,6 | 6,8 | 1,9 | 0,5 | 27,8 | 25,1 | - | 0,2 | 3,2 |
| 1. 7. | 11,7 | 11,1 | 2,0 | 0,2 | 10,1 | 9,8 | 1,6 | 0,8 | 16,4 | 50,2 | 0,6 | 3,4 | 5,1 |
| 7. 7. | 19,4 | 19,4 | 1,2 | 0,2 | 9,1 | 4,5 | 2,4 | 0,8 | 53,8 | 31,6 | - | 4,1 | 1,4 |
| 14. 7. | 26,8 | 26,8 | 1,1 | 0,1 | 9,8 | 9,3 | 1,4 | 0,5 | 15,5 | 34,7 | 0,1 | 1,0 | 1,2 |
| 20. 7. | 24,4 | 24,7 | 1,5 | 0,2 | 11,4 | 6,6 | 2,0 | 0,8 | 30,8 | 23,5 | 0,3 | 1,7 | 4,5 |
| 30. 7. | 29,0 | 28,2 | 0,9 | 0,1 | 8,7 | 4,2 | 0,7 | 0,4 | 16,8 | 54,7 | 0,1 | 1,3 | 1,8 |
| 6. 8. | 27,5 | 27,3 | 0,9 | 0,1 | 9,2 | 4,4 | 1,0 | 0,6 | 22,1 | 59,7 | 0,2 | 1,8 | 3,4 |
| 31. 8. | 35,0 | 27,8 | 0,8 | 0,1 | 8,2 | 3,7 | 0,7 | 0,5 | 17,7 | 72,8 | 0,1 | 1,8 | 2,6 |
| 29. 9. | 23,2 | 23,6 | 1,3 | 0,2 | 9,0 | 3,8 | 1,6 | 0,7 | 40,5 | 46,9 | 0,2 | 1,4 | 4,4 |
| 27. 10. | 6,4 | 6,1 | 1,6 | 0,2 | 8,4 | 4,5 | 0,5 | 0,4 | 11,5 | 76,5 | 0,5 | 4,5 | 11,3 |
| 2. 12. | 2,4 | 2,4 | 1,3 | 0,2 | 7,6 | 7,1 | 0,6 | 0,2 | 7,9 | 41,2 | 0,4 | 2,0 | 2,4 |

Preglednica 9: Vsebnost organske snovi petole iz leta 2010 in 2011. Rezultati so podani kot delež (suhe snovi) skupnega organskega ogljika (TOC) in skupnega dušika (TN) ter atomskega C/N razmerja. Rezultati analize ogljikovih hidratov so podani kot vsebnost totalnih (tCHO), koloidnih (cCHO) in polimernih (cEPS) ogljikovih hidratov ter kot posamezni deleži teh frakcij (cCHO v totCHO in cEPS v cCHO).

Table 9: Organic matter content of petola sampled in 2010. Results are given as percent of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and atomic C/N ratio. Results for carbohydrates content are given as total (totCHO), colloidal (cCHO), polymeric (cEPS) carbohydrates and as percent of fractions (cCHO in totCHO; cEPS in cCHO).

| Datum vzorčenja | Slanost | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | |
|-----------------|---------|------------------------|-----|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------------|
| | | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO |
| °Bé | S % | % | % | | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | % | % |
| 2010 | | | | | | | | | |
| 25. 2. | - | - | 4,0 | 0,4 | 12,8 | 7,1 | 2,6 | 0,9 | 32,8 |
| 15. 3. | - | - | 4,2 | 0,3 | 15,0 | 7,5 | 2,2 | 0,4 | 29,7 |
| 6. 4. | - | - | 3,4 | 0,3 | 14,3 | 6,2 | 1,7 | 0,4 | 27,4 |
| 12. 4. | 5,1 | 4,9 | 4,3 | 0,2 | 22,0 | 3,6 | 2,0 | 0,01 | 55,9 |
| 20. 4. | 4,4 | 4,3 | 3,2 | 0,2 | 18,7 | 4,0 | 0,8 | 0,5 | 19,9 |
| 20. 5. | 4,8 | 4,7 | 2,6 | 0,2 | 12,2 | 5,1 | 2,6 | 0,6 | 50,8 |
| 3. 6. | 3,9 | 3,8 | 2,6 | 0,3 | 10,1 | 8,7 | 2,6 | 0,2 | 29,7 |
| 10. 6. | 5,2 | 5,0 | 2,5 | 0,3 | 11,4 | 5,1 | 3,8 | 1,0 | 73,5 |
| 17. 6. | 5,8 | 5,5 | 2,0 | 0,3 | 7,3 | 8,3 | 4,0 | 0,2 | 48,0 |
| 21. 6. | 3,5 | 3,5 | 2,2 | 0,3 | 9,2 | 10,6 | 4,8 | 0,4 | 45,6 |

"se nadaljuje"

'se nadaljuje"

65

| Datum vzorčenja | Slanost | | | Skupni organski C in N | | | Ogljikovi hidrati | | | | |
|-----------------|---------|------|-----|------------------------|-------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------|
| | °Bé | S % | % | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | cCHO v totCHO | cEPS v cCHO |
| | | | | | | | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | mg g ⁻¹ | % | % |
| 1. 7. | 5,8 | 5,5 | 2,3 | 0,5 | 5,4 | 8,9 | 2,0 | 1,7 | 22,8 | 85,2 | |
| 8. 7. | 9,4 | 8,8 | 1,6 | 0,4 | 4,6 | 10,8 | 1,7 | 0,3 | 16,0 | 16,0 | |
| 12. 7. | 13,4 | 13,1 | 2,7 | 0,3 | 9,7 | 8,3 | 4,1 | 2,0 | 49,50 | 48,8 | |
| 19. 7. | 14,5 | 14,0 | 4,7 | 0,4 | 12,4 | 14,7 | 3,4 | 3,5 | 23,0 | 102,4 | |
| 20. 7. | 16,8 | 16,5 | 2,6 | 0,3 | 11,2 | 7,5 | 1,3 | 2,4 | 17,1 | 185,2 | |
| 21. 7. | 17,1 | 16,8 | 4,5 | 0,4 | 12,2 | 3,2 | 3,5 | 1,1 | 110,5 | 31,0 | |
| 22. 7. | 17,8 | 17,6 | 2,8 | 0,3 | 11,4 | 6,7 | 1,4 | 0,5 | 20,7 | 35,4 | |
| 23. 7. | 19,0 | 18,9 | 0,6 | 0,1 | 11,3 | 1,8 | 1,5 | 0,5 | 84,0 | 29,6 | |
| 25. 7. | 20,5 | 20,6 | 0,3 | - | 11,1 | 2,7 | 0,7 | 0,2 | 25,0 | 25,7 | |
| 28. 7. | 23,2 | 23,5 | 1,0 | 0,1 | 10,4 | 2,7 | 3,1 | 0,4 | 115,0 | 13,8 | |
| 5. 8. | 10,2 | 9,7 | 4,1 | 0,4 | 10,6 | 10,2 | 2,3 | 2,5 | 22,7 | 106,9 | |
| 11. 8. | 13,2 | 12,6 | 3,2 | 0,4 | 9,3 | 4,2 | 1,8 | 1,5 | 42,7 | 81,6 | |
| 15. 9. | 12,7 | 12,1 | 4,8 | 0,5 | 11,0 | 10,4 | 3,3 | 2,8 | 31,5 | 86,2 | |
| 14. 10. | 4,5 | 4,4 | 4,7 | 0,5 | 11,2 | 10,1 | 2,8 | 1,7 | 27,8 | 60,8 | |
| 26. 10. | 3,4 | 3,3 | 3,7 | 0,42 | 10,50 | 9,7 | 4,5 | 0,3 | 46,85 | 6,9 | |
| 22. 11. | - | - | 4,7 | 0,60 | 9,14 | 19,3 | 4,0 | 1,7 | 20,73 | 42,5 | |
| 2011 | | | | | | | | | | | |
| 25. 3. | 4 | 10 | 3,3 | 0,4 | 7,1 | 11,3 | 1,8 | 15,6 | 0,7 | 37,5 | |

4.1.3 Izotopska analiza

Z uporabo izotopske analize smo določili razmerja stabilnih izotopov ogljika ($\delta^{13}\text{C}$) in dušika ($\delta^{15}\text{N}$) vzorcev petole iz leta 2009 (južni in severni del). Rezultati predstavljeni v Preglednici 10 kažejo, da so si vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ petole iz obeh delov bazena podobne. Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ se gibljejo med -21,4 in -16,1 ‰, s srednjo vrednostjo -18,6 ‰, ter za $\delta^{15}\text{N}$ med 1,3 in 3,8 ‰, s srednjo vrednostjo 2,1‰.

Preglednica 10: Izotopska sestava petole iz leta 2009. Razmerja stabilnih izotopov za ogljik in dušik so podana kot $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ (v enotah ‰).

Table 10: Isotopic composition of petola from 2009. The ratios of stable isotopes of carbon and nitrogen are given as $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ (in units of ‰).

| Datum vzorčenja | J del kristalizacijskega bazena | | | | | S del kristalizacijskega bazena | | | | |
|--------------------|---------------------------------|---------|-----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| | TOC % | TN % | TOC/TN (at.) | $\delta^{13}\text{C}$ ‰ | $\delta^{15}\text{N}$ ‰ | TOC % | TN % | TOC/TN (at.) | $\delta^{13}\text{C}$ ‰ | $\delta^{15}\text{N}$ ‰ |
| 2009 | | | | | | | | | | |
| 30. 1. | 4,0 | 0,5 | 10,1 | -18,7 | 2,0 | 4,0 | 0,5 | 10,1 | -18,7 | 2,0 |
| 25. 2. | 4,2 | 0,4 | 11,7 | -17,7 | 1,9 | 4,2 | 0,4 | 11,7 | -17,7 | 1,9 |
| 9. 3. | 3,4 | 0,4 | 11,3 | -18,6 | 2,5 | 3,4 | 0,4 | 11,3 | -18,6 | 2,5 |
| 9. 4. | 4,3 | 0,4 | 12,1 | -16,1 | 2,2 | 4,3 | 0,4 | 12,1 | -16,1 | 2,2 |
| 14. 4. | 3,2 | 0,3 | 11,1 | -19,8 | 1,6 | 2,4 | 0,2 | 11,1 | -21,6 | 2,3 |
| 29. 4. | 2,6 | 0,3 | 9,9 | -17,8 | 2,1 | 2,6 | 0,3 | 9,9 | -16,6 | 2,5 |
| 7. 5. | 2,6 | 0,3 | 10,2 | -20,2 | 2,3 | 2,5 | 0,3 | 10,2 | -18,6 | 2,0 |
| 14. 5. | 2,5 | 0,3 | 9,5 | -19,7 | 2,1 | 2,3 | 0,3 | 9,5 | -18,6 | 2,5 |
| 21. 5. | 2,0 | 0,3 | 8,4 | -21,2 | 2,0 | 2,5 | 0,3 | 8,4 | -18,9 | 1,3 |
| 28. 5. | 3,7 | 0,4 | 10,2 | -17,1 | 1,9 | 5,3 | 0,6 | 10,2 | -17,4 | 1,4 |
| 4. 6. | 2,3 | 0,3 | 8,4 | -19,7 | 1,9 | 2,4 | 0,3 | 8,4 | -17,3 | 2,0 |
| 9. 6. | 1,6 | 0,3 | 6,8 | -21,4 | 2,4 | 2,3 | 0,2 | 6,8 | -18,9 | 1,6 |
| 18. 6. | 1,2 | 0,2 | 7,7 | -17,7 | 1,9 | 1,1 | 0,1 | 7,7 | -19,1 | 2,9 |
| 22. 6. | 1,8 | 0,2 | 9,2 | -18,7 | 2,4 | 1,5 | 0,3 | 9,2 | -18,7 | 2,1 |
| 1. 7. | 2,6 | 0,3 | 10,0 | -17,8 | 1,6 | 2,0 | 0,2 | 10,0 | -18,7 | 1,3 |
| 7. 7. | 1,3 | 0,2 | 8,2 | -19,2 | 2,4 | 1,2 | 0,2 | 8,2 | -19,6 | 2,3 |
| 14. 7. | 0,9 | 0,1 | 7,9 | -17,8 | 2,6 | 1,1 | 0,1 | 7,9 | -20,9 | 3,1 |
| 20. 7. | 0,9 | 0,1 | 11,0 | -17,9 | 1,7 | 1,5 | 0,2 | 11,0 | -17,7 | 1,4 |
| 30. 7. | 1,1 | 0,1 | 9,3 | -16,5 | 1,5 | 0,9 | 0,1 | 9,3 | -17,4 | 2,2 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | J del kristalizacijskega bazena | | | | | S del kristalizacijskega bazena | | | | |
|-----------------|---------------------------------|-----|-----------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|-----|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| | TOC | TN | TOC/TN (at.) | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{15}\text{N}$ | TOC | TN | TOC/TN (at.) | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{15}\text{N}$ |
| | % | % | | ‰ | ‰ | % | % | | ‰ | ‰ |
| 6. 8. | 0,9 | 0,1 | 8,6 | -20,9 | 1,8 | 0,9 | 0,1 | 8,6 | -18,3 | 2,4 |
| 31. 8. | 0,9 | 0,1 | 8,6 | -18,7 | 2,6 | 0,8 | 0,1 | 8,6 | -19,2 | 2,2 |
| 29. 9. | 1,0 | 0,1 | 8,2 | -17,7 | 2,4 | 1,3 | 0,2 | 8,2 | -20,3 | 2,1 |
| 27. 10. | 2,2 | 0,3 | 8,9 | -19,7 | 2,6 | 1,6 | 0,2 | 8,9 | -17,7 | 1,8 |
| 2. 12. | 2,3 | 0,4 | 7,5 | -16,9 | 2,3 | 1,3 | 0,2 | 7,5 | -22,1 | 3,8 |

4.1.4 Vsebnost klorofila *a* in feopigmentov

Z meritvami klorofila *a* in njegovih razgradnih produktov (feopigmentov) smo določili biomaso vseh fototrofnih organizmov. Vrednosti klorofila *a* in feopigmentov petole iz obeh delov bazena so si zelo podobne (Preglednica 11) in se gibljejo med 2,31 in 21,46 mg m⁻² oz. med 1,02 do 41,36 mg m⁻². Iz koncentracij smo izračunali tudi razmerje med vsebnostjo klorofila *a* in vsoto klorofila *a* in feopigmentov (Chl *a*/Chl *a* + Feo). Iz rezultatov je razvidno, da pride v času od 14.–28. maja do spremembe razmerja iz 0,2 na 0,7, pri tem se večji delež klorofila *a* v primerjavi s feopigmenti ohranja do konca leta (tudi v poletnih mesecih). Primerjava vrednosti razmerij kaže največjo spremenljivost biomase v spomladanskem obdobju vzporedno s porastom slanosti slanice. Koncentracije tako klorofila *a* kot feopigmentov z večanjem slanosti upadajo, tako da te znašajo v poletnih mesecih ob visoki slanosti le okrog 2,5 oz. 1,2 mg m⁻².

Preglednica 11: Vsebnost klorofila *a* (Chl *a*) in feopigmentov (Feo) v petoli iz leta 2009 (v južnem in severnem delu kristalizacijskega bazena). Oznaka (-) pomeni, da meritev ni bila izvedena.

Table 11: The content of chlorophyll *a* (Chl *a*) and phaeopigments (Feo) in petola from 2009 (in the southern and northern part of the crystallization pan).

| Datum vzorčenja | Slanost °Bé | J del kristalizacijskega bazena | | | S del kristalizacijskega bazena | | |
|--------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|---|---------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| | | Chl <i>a</i> | Feo | Chl <i>a</i> / Chl <i>a</i> + Feo | Chl <i>a</i> | Feo | Chl <i>a</i> / Chl <i>a</i> + Feo |
| | | mgm ⁻² | mgm ⁻² | | mgm ⁻² | mgm ⁻² | |
| 2009 | | | | | | | |
| 30. 1. | 3,1 | 3,0 | - | - | - | - | - |
| 25. 2. | 4,0 | 3,9 | - | - | - | - | - |
| 9. 3. | 3,2 | 3,2 | 15,5 | 17,5 | 0,5 | 15,5 | 17,5 |
| 9. 4. | - | - | 13,5 | 22,6 | 0,4 | 13,5 | 22,6 |
| 14. 4. | 4,5 | 4,4 | 16,1 | 22,7 | 0,4 | 16,5 | 13,6 |
| 29. 4. | 3,4 | 3,4 | 5,8 | 20,2 | 0,2 | 2,6 | 41,4 |
| 7. 5. | 3,9 | 3,8 | 11,0 | 20,5 | 0,4 | 14,4 | 20,0 |
| 14. 5. | 5,3 | 5,1 | 8,7 | 21,3 | 0,3 | 7,3 | 28,7 |
| 21. 5. | 8,8 | 8,3 | 21,5 | 7,3 | 0,8 | 13,6 | 16,3 |
| 28. 5. | 11,4 | 10,8 | 17,4 | 9,0 | 0,7 | 20,1 | 8,3 |
| 4. 6. | 13,2 | 12,6 | 15,5 | 3,4 | 0,8 | 16,9 | 9,8 |
| 9. 6. | 17,7 | 17,5 | 12,6 | 3,4 | 0,8 | 15,8 | 7,5 |
| 18. 6. | 27,0 | 27,0 | 8,0 | 2,7 | 0,8 | 8,6 | 4,2 |
| 22. 6. | 4,0 | 4,0 | 16,0 | 5,0 | 0,8 | 15,0 | 7,1 |
| 1. 7. | 11,7 | 11,1 | 20,2 | 9,0 | 0,7 | 18,1 | 8,2 |
| 7. 7. | 19,4 | 19,4 | 8,5 | 1,6 | 0,8 | 8,7 | 1,9 |
| 14. 7. | 26,8 | 26,8 | 6,2 | 2,6 | 0,7 | 2,3 | 1,3 |
| 20. 7. | 24,4 | 24,7 | 11,3 | 2,8 | 0,8 | 5,3 | 1,0 |
| 30. 7. | 29,0 | 28,2 | 2,9 | 1,5 | 0,7 | 2,7 | 1,4 |
| 6. 8. | 27,5 | 27,3 | - | - | - | - | - |
| 31. 8. | 35,0 | 27,8 | - | - | - | - | - |
| 29. 9. | 23,2 | 23,6 | - | - | - | - | - |
| 27. 10. | 6,4 | 6,1 | 20,7 | 5,7 | 0,8 | 17,2 | 6,9 |
| 2. 12. | 2,4 | 2,4 | - | - | - | - | - |

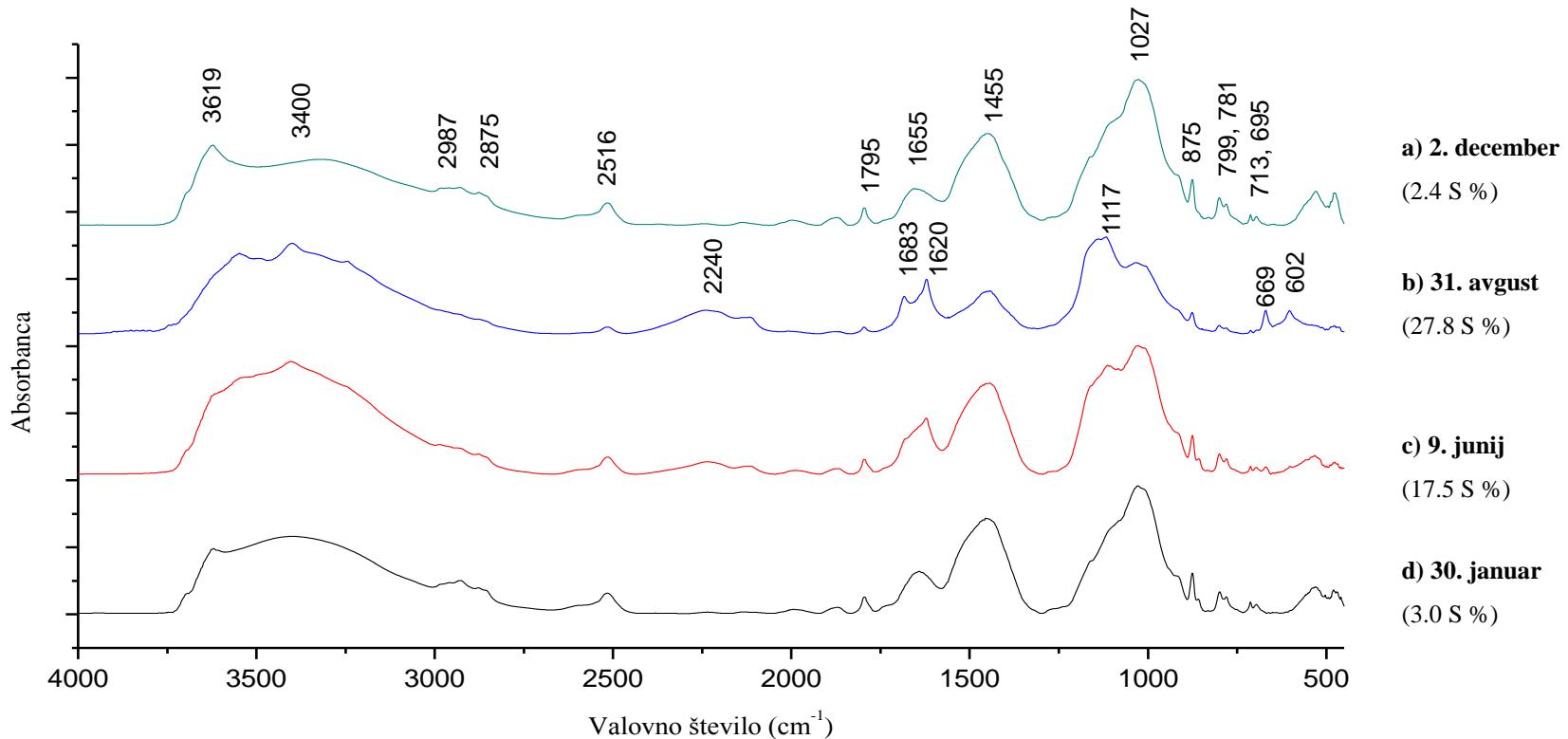
4.1.5 FT-IR spektroskopija

S pomočjo FT-IR spektroskopije smo preučevali petolo vzorčeno leta 2009 iz južnega dela kristalizacijskega bazena, ki so ga solinarji pri spomladanskem konciranju premazali z blatom iz odlivnega kanala Lida. V vseh FT-IR spektrih izbranih vzorcev petole (Slika 17 a–d) opazimo splošen trend, ki ga lahko opišemo s prisotnostjo glavnih trakov pri 3000–3600, ~1450 in 1150–1000 cm⁻¹, ki nastanejo zaradi nihanja različnih funkcionalnih skupin tako v organski kot anorganski komponenti petole. Vzorci petole pred in po sezoni pobiranja soli (petola iz 2. decembra in 30. januarja) kažejo širok signal pri ~3400 cm⁻¹, ki je posledica vzdolžnega nihanja O-H in N-H skupin. Temu signalu sledi še vrh pri okrog 3620 cm⁻¹, ki je značilen za glinene minerale (ilit, smektit, kaolinit). Prekrivanje več absorpcijskih trakov med 1150 in 1000 cm⁻¹ pa nastane zaradi Si-O, O-H in C-O vibracij v ogljikovih hidratih in silikatih. Močan signal pri okrog 1450 cm⁻¹ je značilen za kalcit, vendar se lahko prekriva s trakovi alifatskih skupin, ki se ponavadi pojavlja pri ~1430 cm⁻¹ (CH₃ and CH₂ asimetrično prečno nihanje) in 1385 cm⁻¹ (CH₃ simetrično prečno nihanje). Vsebnost organskega ogljika potrjujejo še C-H vibracije metilnih in metilenskih skupin v območju 2800–3000 cm⁻¹ ter C=O vzdolžno nihanje peptidne vezi (amid I trak) v območju ~1630–1640 cm⁻¹. V tem območju pa se pojavlja tudi signali vode in signali aromatskih in olefinskih C=C (okoli 1650 cm⁻¹) skupin. Anorgansko komponento petole sestavljajo predvsem karbonati, sadra in halit. Absorpcijski vrhovi pri 2516, 1795, 1420–1450, 876, 713 cm⁻¹ potrjujejo vsebnost kalcita. Magnezijev karbonat daje vrhove pri 1482, 1420, 1120, 886, 853, 803, 719 in 593 cm⁻¹, pri čemer k trakovom prispeva tudi aragonit (Adler in Kerr, 1962), za katerega so značilni vrhovi pri 1471, 877, 848, 713 in 700 cm⁻¹. Vrhovi okrog 1160 in 472 cm⁻¹ so značilni za silikate. Širok trak okoli 1150 cm⁻¹ nastane zaradi vzdolžnega nihanja Si-O in sovpada z C-O nihanjem v polisaharidih. Za kremen (Pacáková in sod., 2000) pa je značilen dobro viden dublet pri 800 in 780 cm⁻¹ ter vrhovi pri 1870, 695, 533 cm⁻¹.

S pomočjo FT-IR spektroskopije smo spremljali tudi zorenje petole skozi solinarsko sezono, t.j. z višanjem koncentracije slanice v kristalizacijskih bazenih. Iz spektrov na Sliki 17 (b–c), so razvidne spremembe signalov v območju od 1150 do 950 cm⁻¹, ki je značilno

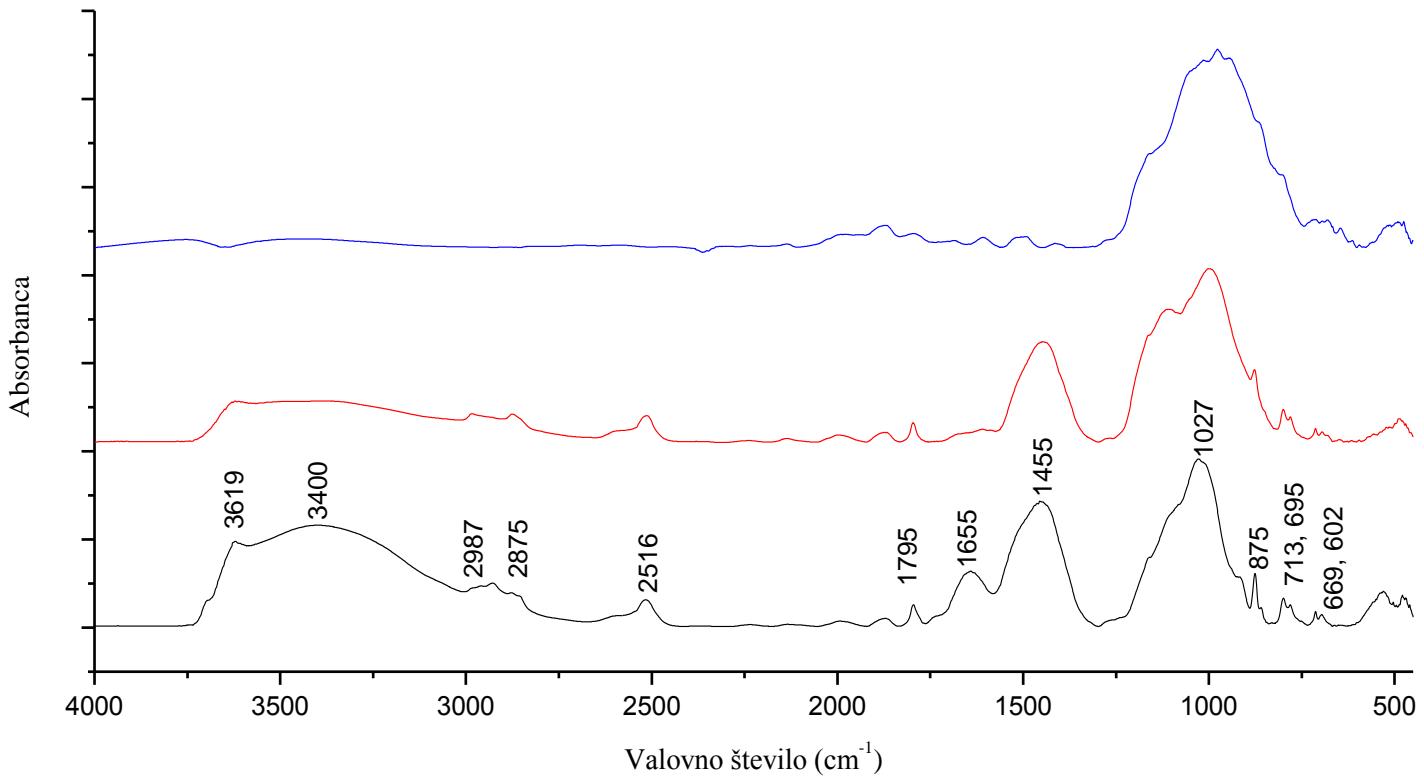
za signale silikatov in ogljikovih hidratov. Z višanjem slanosti iz 3,0 (30. januar) na 17,5 (6. junij) oz. 35 S % (31. avgust) opazimo v spektru spremembo traku z vrhom okoli 1020 cm^{-1} , ki se po 6. juniju razcepi na dva trakova okrog 1119 in 1030 cm^{-1} . Največje spremembe v absorpcijskih trakovih vzorcev petole pri višji slanosti lahko razložimo precipitacijo sadre ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Z višanjem slanosti se pojavi novi absorpcijski trakovi (3543, 3402, 1683, 1621, 1119, 669, 603 cm^{-1}), ki jih lahko pripisemo prečnemu nihanju O-H vezi v vodi ter prečnim in vzdolžnim nihanjem S-O vezi. SO_4^{2-} skupina pa daje tudi srednje močne signale, okrog 2130–2300 cm^{-1} , vendar v tem območju daje vrhove tudi CN skupina. V sezoni pobiranja soli prihaja tudi do razgradnje organske snovi, kar se kaže v zmanjšanju (Slika 17b) oz. izginotju (Slika 17c) trakov v območju 2800–3000 cm^{-1} .

FTIR spektri prežganih vzorcev so prikazani na Slikah 18, 19, 20 in 21. Po prvi stopnji analize, tj. sežigu vzorcev na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, je razvidno, da pri tej temperaturi sežiga nismo odstranili vso organsko komponento petole, saj je v FTIR spektrih vidno le zmanjšanje signalov pri okrog 3300, 2900–2800 in 1640 cm^{-1} . Iz spektrov pa je razvidno tudi zmanjšanje signalov, ki so značilni za karbonate (okrog 1420–1450 cm^{-1}). Spektri ostanka po sežigu pri $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ kažejo večje spremembe, ki so posledica popolnega razkroja karbonatov in organske snovi. Iz absorpcijskih vrhov je razvidno, da v vzorcih ostajajo le silikati in v poletni petoli tudi sulfati. Iz spektrov prežganih vzorcev poletne petole je razvidna tudi dehidracija sadre. Po sežigu pri 550 oz $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ se trakovi sadre ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) v območju 2130–2300 cm^{-1} spremenijo v triplet (2318, 2235 in 2131 cm^{-1}), ki pa je značilen za anhidrit (brezvoden CaSO_4).



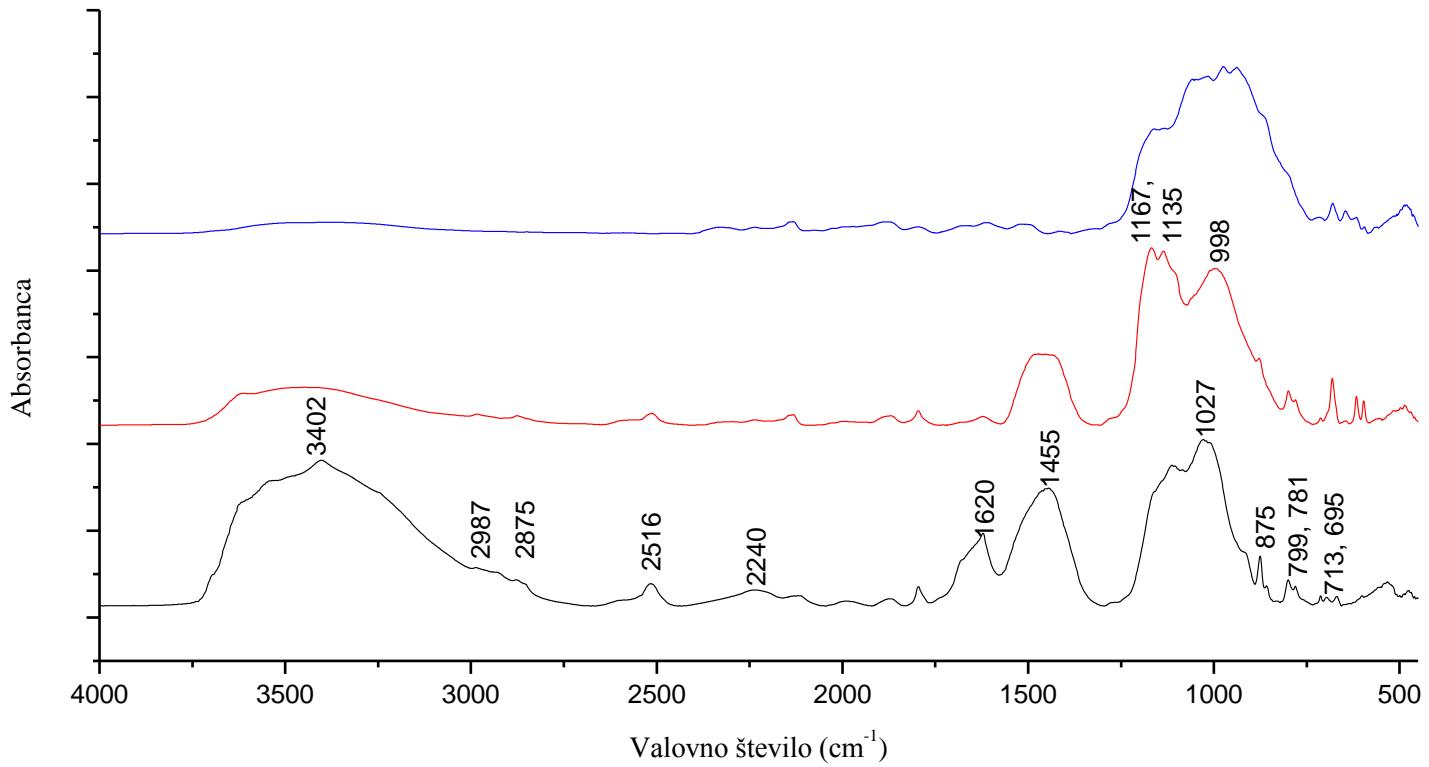
Slika 17: FT-IR spektri vzorcev petole iz 31. januarja, 9. junija, 31. avgusta in 2. decembra 2009. Poleg datumov vzorčenja je podana tudi slanost v masnih procentih (S %).

Figure 17: FT-IR spectra of petola from 31th January, 9th June, 31th August and 2nd December 2009. The salinity is expressed in mass percent (S %).



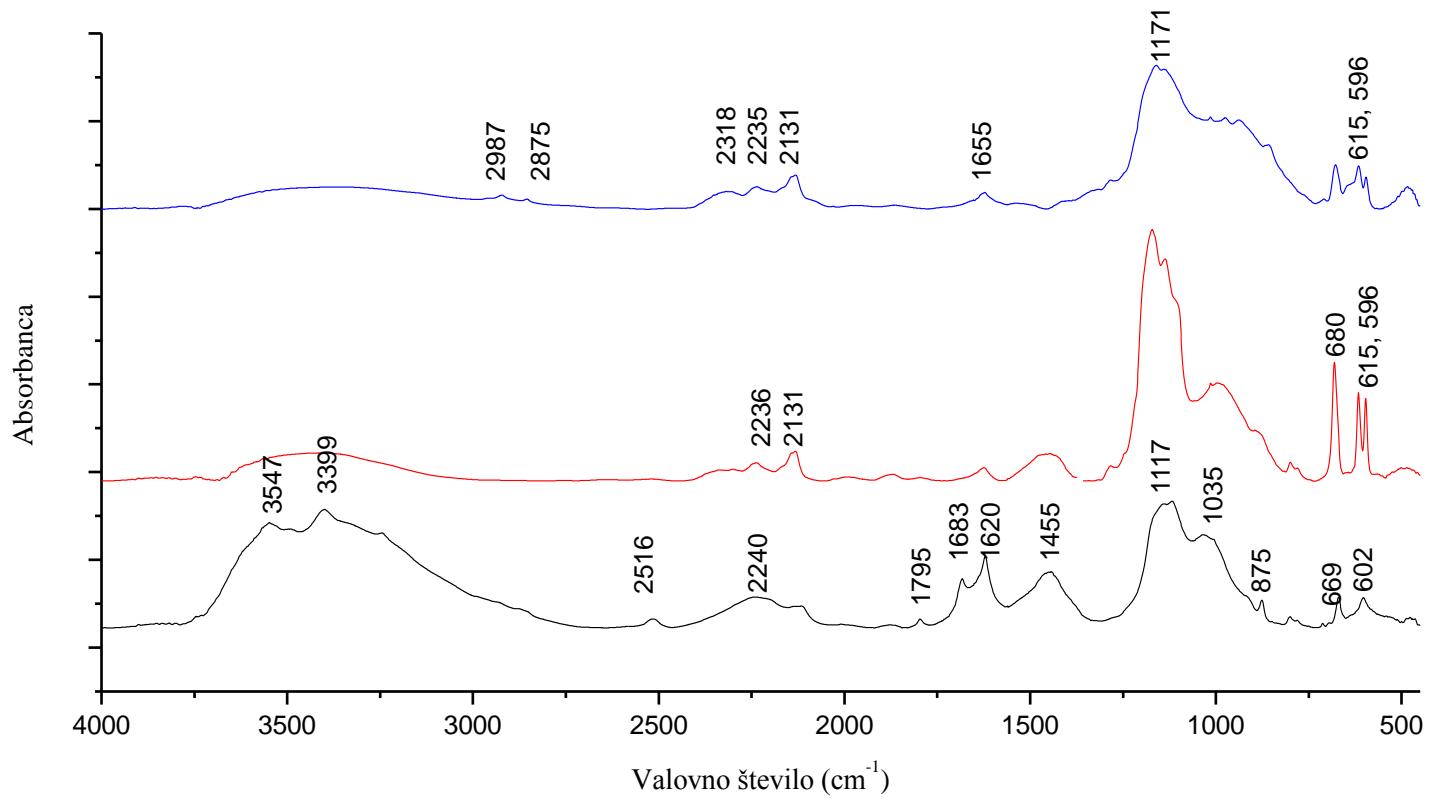
Slika 18: FT-IR spekter petole vzorčene 31. januarja 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c).

Figure 18: FT-IR spectra of petola from 31th January 2009 (a) after ignition at 550 (b) and 950 °C (c).



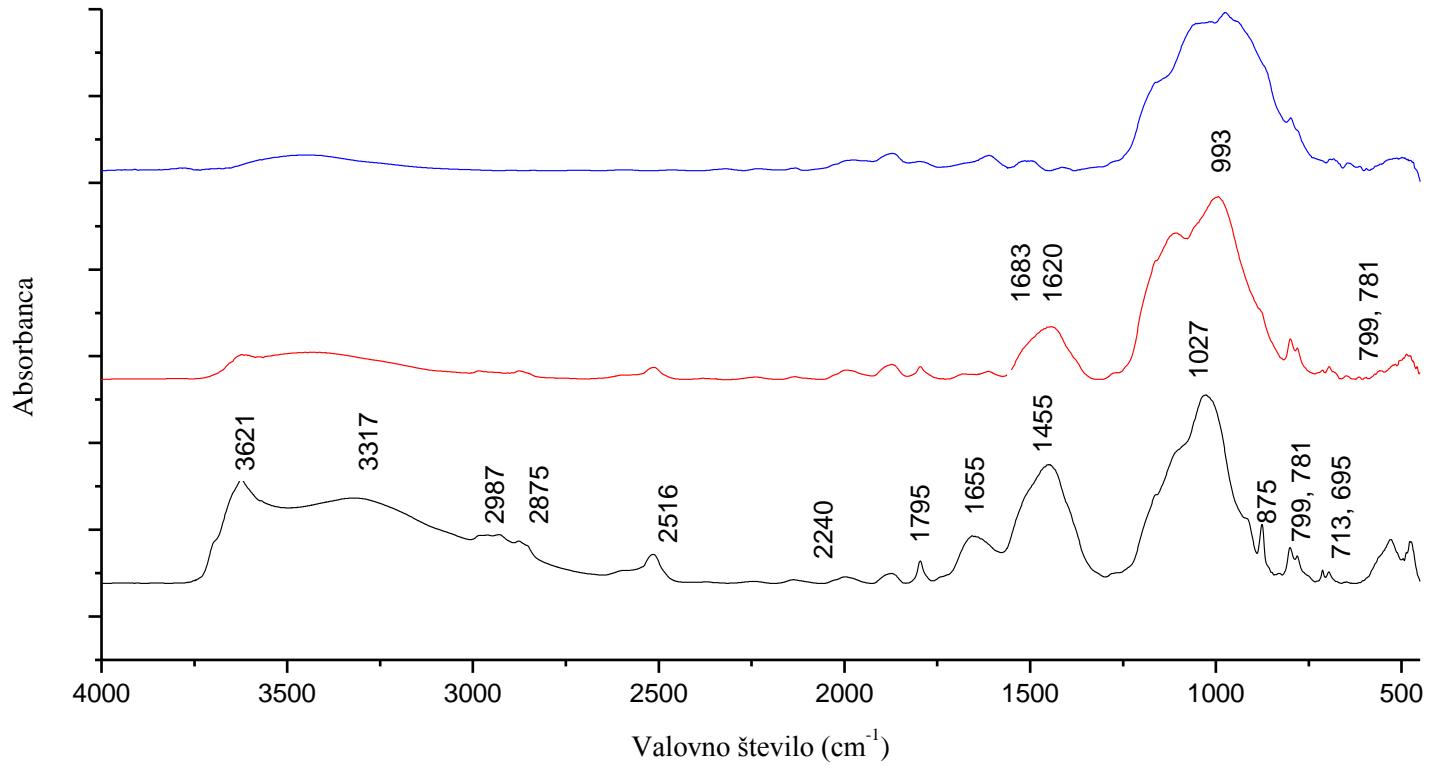
Slika 19: FT-IR spekter petole vzorčene 9. junija 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c).

Figure 19: FT-IR spectra of petola from 9th June 2009 (a) after ignition at 550 (b) and 950 °C (c).



Slika 20: FT-IR spekter petole vzorčene 31. avgusta 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950 °C (c).

Figure 20: FT-IR spectra of petola from 31th August 2009 (a) after ignition at 550 (b) and 950 °C (c).



Slika 21: FT-IR spekter petole vzorčene 2. decembra 2009 (a) po sežigu na 550 (b) in 950°C (c).

Figure 21: FT-IR spectra of petola from 2nd December 2009 (a) after ignition at 550 (b) and 950°C (c).

4.1.6 Določanje izgube mase po sežigu

Z LOI smo analizirali vzorce petole iz leta 2009 (južni del bazena). Rezultati LOI metode (Preglednica 12) kažejo, da se delež organske snovi giblje med 13,60 in 20,07 %, delež organskega ogljika (OC) pa med 6,80 in 10,03 %. Vsebnost organskega ogljika je veliko višja od tiste dobljene z elementno analizo in ne odraža sezonske dinamike, ki je razvidna iz rezultatov za TOC, ogljikove hidrate in proteine. Vsebnost karbonatov se giblje med 7,27 in 21,73 % in kaže višje vrednosti v poletnih mesecih.

4.1.7 Mineralna sestava

Kvalitativna mineralna analiza petole je prikazana v Preglednici 13. Iz rezultatov je razvidno, da je petola sestavljena iz kremena, karbonatov (kalcit, Mg-kalcit, aragonit), glinenih mineralov (illit/ muskovit, kaolinit, klorit), glinenca (albit), sadre, halita in pirlita. Razen prisotnosti sadre in pirlita tako petola ob nižji slanosti (21. junij) kot petola ob višji slanosti (11. avgust) imata enako mineralno sestavo od zgornjega oksičnega sloja do anoksičnega sedimenta spodaj. To velja tudi za avtigena minerala Mg-kalcit in aragonit.

Preglednica 12: Rezultati LOI metode za petolo iz leta 2009

Table 12: LOI method results for petola from 2009.

| Datum vzorčenja | Organska snov LOI 550 | Organski ogljik LOI 550 C * 0,5 | Karbonati LOI 950 *1,36 |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 2009 | | | |
| 30. 1. | 17,6 | 8,8 | 14,1 |
| 25. 2. | 15,6 | 7,8 | 16,0 |
| 9. 3. | 13,6 | 6,8 | 16,2 |
| 9. 4. | 16,6 | 8,3 | 13,4 |
| 14. 4. | 16,2 | 8,1 | 9,5 |
| 29. 4. | 15,4 | 7,7 | 10,8 |
| 7. 5. | 15,5 | 7,7 | 11,0 |
| 14. 5. | 14,5 | 7,2 | 11,6 |
| 21. 5. | 15,2 | 7,6 | 13,7 |
| 28. 5. | 19,5 | 9,7 | 15,2 |
| 4. 6. | 16,9 | 8,5 | 12,8 |
| 9. 6. | 16,2 | 8,1 | 14,4 |
| 18. 6. | 15,4 | 7,7 | 21,7 |
| 22. 6. | 16,1 | 8,0 | 13,7 |
| 1. 7. | 18,1 | 9,1 | 12,6 |
| 7. 7. | 14,8 | 7,4 | 15,2 |
| 14. 7. | 16,0 | 8,0 | 17,0 |
| 20. 7. | 20,1 | 10,0 | 7,3 |
| 30. 7. | 19,5 | 9,8 | 11,6 |
| 6. 8. | 18,4 | 9,2 | 20,2 |
| 31. 8. | 19,5 | 9,8 | 14,6 |
| 29. 9. | 19,8 | 9,9 | 10,8 |
| 27. 10. | 19,1 | 9,6 | 9,1 |
| 2. 12. | 16,0 | 8,0 | 8,8 |

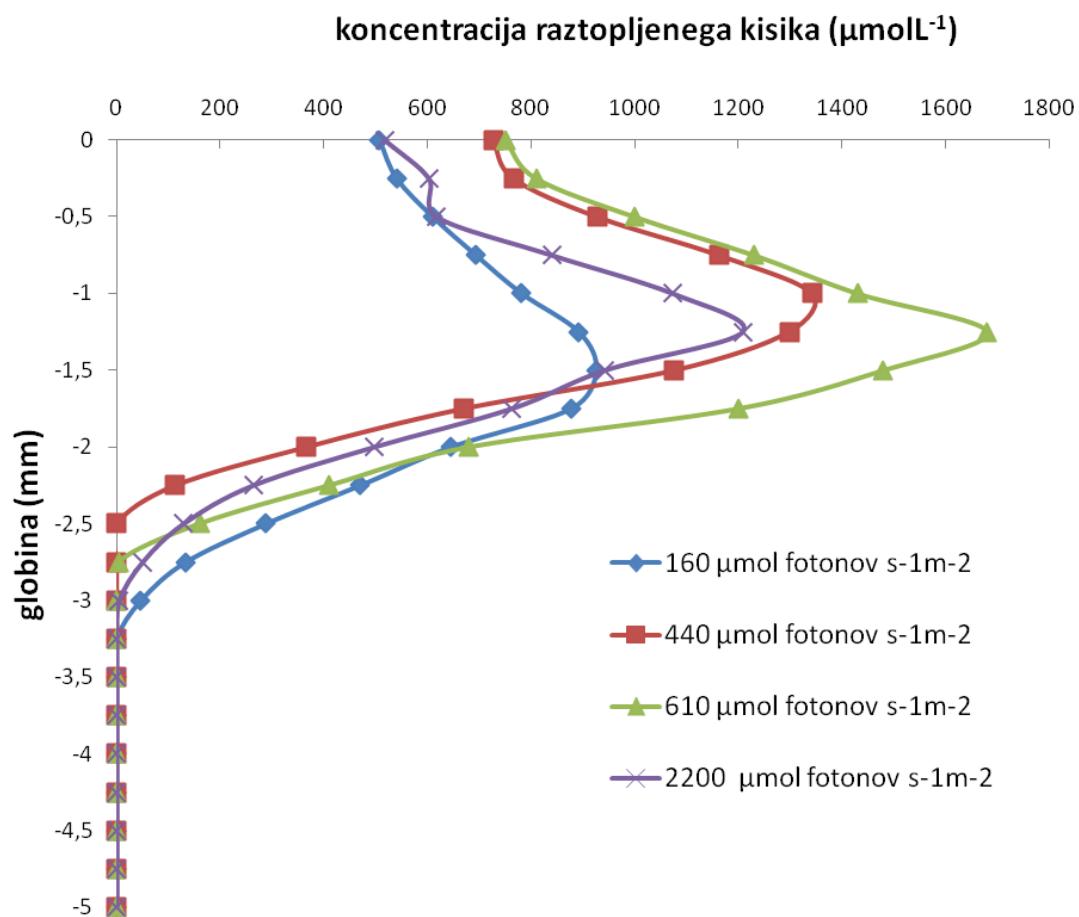
Preglednica 13: Kvantitativna mineralna sestava petole in solinskega blata. Znak (•) pomeni, da je mineral prisoten, znak (-) pa da ga ni.

Table 13: Qualitative mineral composition of petola and salt pan mud. The symbol (•) indicates that the mineral is present, the symbol (-) that is not.

| Datum vzorčenja | Globina (mm)/Oznaka vzorca | Kremen | Albit/ Glinenec | Muskovit/ Illit | Kaolinit | Klorit | Kalcit | Mg-kalcit | Aragonit | Halit | Sadra | Pirit | Mangant | Silvin | Glineni minerali |
|--|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| petola iz leta 2010 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 21. 6. | 0-2 2-4 4-6 6-8 | • • • • | - - - - | - - - - | - - - - | - - - - | - - - - | |
| 12. 7. | 0-2 | • • | - - | - - | - - | - - | - - | - - |
| 23. 7. | 0-2 | • • | - - | - - | - - | - - | - - | - - |
| 11. 8. | 0-2 2-4 4-6 6-8 | • • • • | - - - - | - - - - | - - - - | - - - - | - - - - | |
| 26. 10. | 0-2 | • | • | • | • | • | • | • | • | - - | - - | - - | - - | - - | - - |
| blato za konciranje | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6. 4. 2010 | - | • | • | • | • | • | • | - | - | • | - | • | - | - | • |
| 25. 3. 2011 | - | • | • | • | • | • | • | - | - | • | - | • | - | - | • |
| blato iz izbranih petih lokacij na Sečoveljskih solinah | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8. 1. 2009 | L1 P2 B2 M1 D1 | • • • • • | • • • • • | • • • • • | • • • • • | - - - - - | • • • • • | - - - - - | • • • • • | - - - - - | - - - - - | • • • • • | - - - - - | - - - - - | |

4.1.8 Mikroelektrodni profili petole

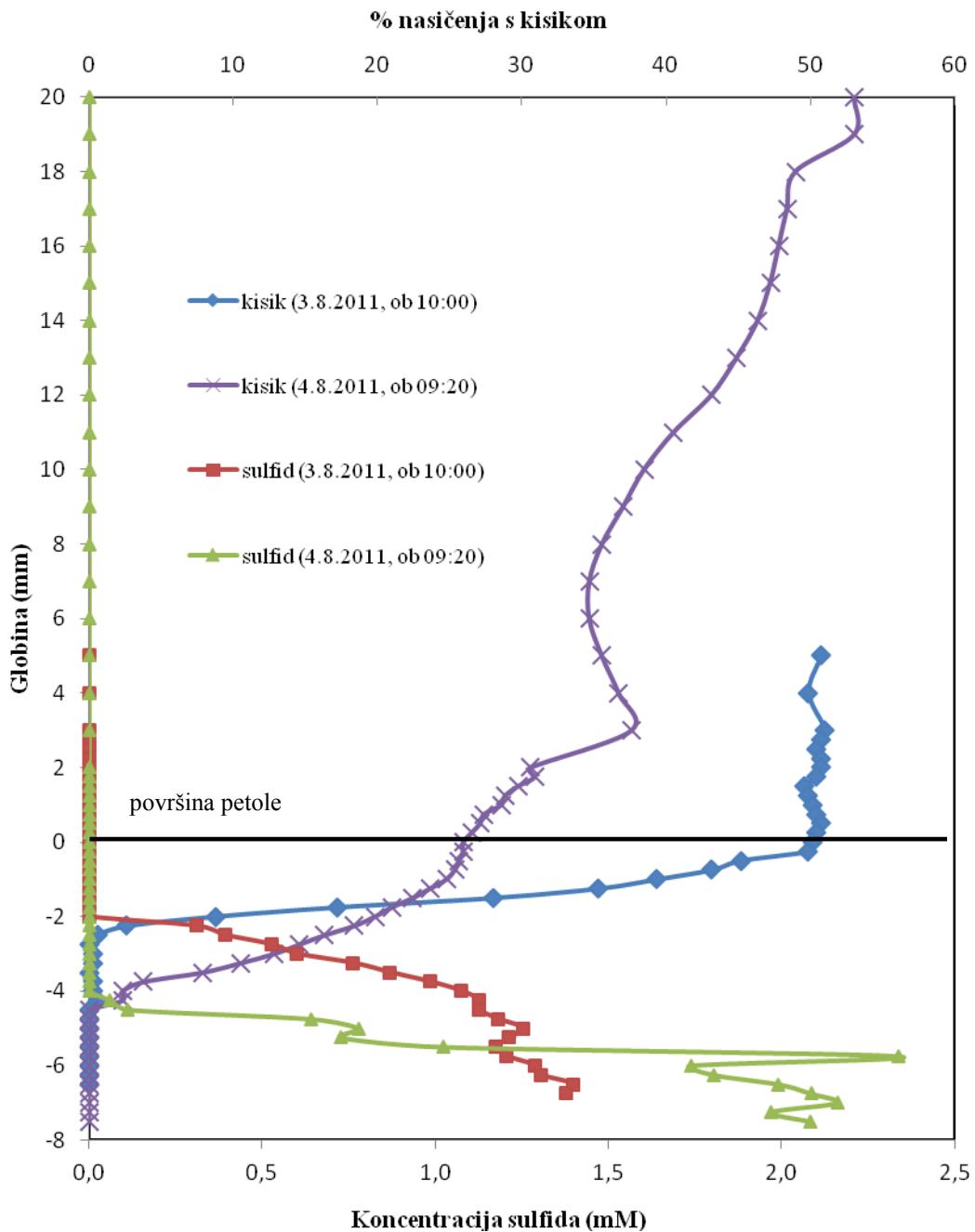
Prve mikroelektrodne profile petole smo opravili v laboratoriju. Na Sliki 22 so prikazani profili koncentracije raztopljenega kisika v petoli iz 22. novembra 2010, ki smo jo osvetljevali z različno močno intenziteto svetlobe (od 160 do 2200 $\mu\text{mol fotonov s}^{-1}\text{m}^{-2}$) in tako simulirali spreminjanje intenzitete svetlobe v naravnem okolju Sečoveljskih solin. Z večanjem intenzitete svetlobe smo najprej dobili tudi višje kisikove vrednosti, vendar le do 610 $\mu\text{mol fotonov s}^{-1}\text{m}^{-2}$, ko je prišlo do upada koncentracije kisika (Slika 22).



Slika 22: Kisikovi profili petole iz 22. novembra 2010 pri različnih intenzitetah svetlobe (v enotah $\mu\text{mol fotonov s}^{-1}\text{m}^{-2}$).

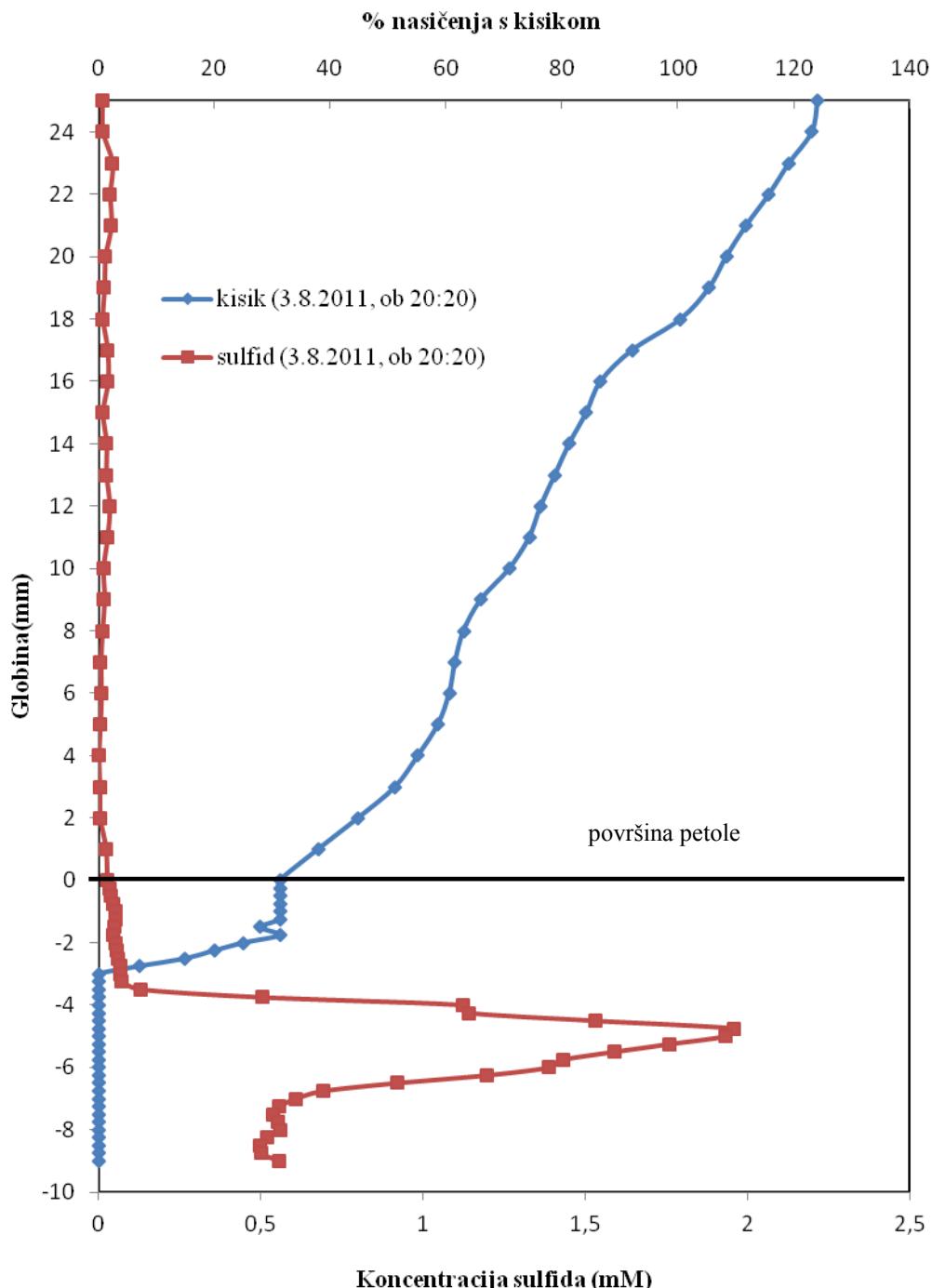
Figure 22: Oxygen profiles of petola from November 22th 2010 at different light intensity (in units of $\mu\text{mol photons s}^{-1}\text{m}^{-2}$).

Po uspešnih poskusih v laboratoriju smo izmerili še vsebnost kisika, vodikovega sulfida in pH v profilu petole na terenu. Izbrani profili *in situ* meritev avgusta 2011 so prikazani na slikah 23, 24 in 25. Rezultati meritev opravljenih 3. in 4. avgusta 2011, kažejo, da se penetracija kisika v petolo oz. produkcija vodikovega sulfida razlikujeta tudi za nekaj mm. Iz dopoldanskih profilov (Slika 23) je razvidno, da kisik prodira v petolo do globine 2 oz. tudi do 4,5 mm, globlje pa je zaznati nagli porast vodikovega sulfida. Podoben globinski profil smo določili tudi zvečer (Slika 24). Odvisnost vsebnosti vodikovega sulfida od pH vrednosti prikazuje Slika 25, kjer pH vrednost pada z večanjem koncentracije vodikovega sulfida oz. z zmanjšanjem koncentracije kisika.



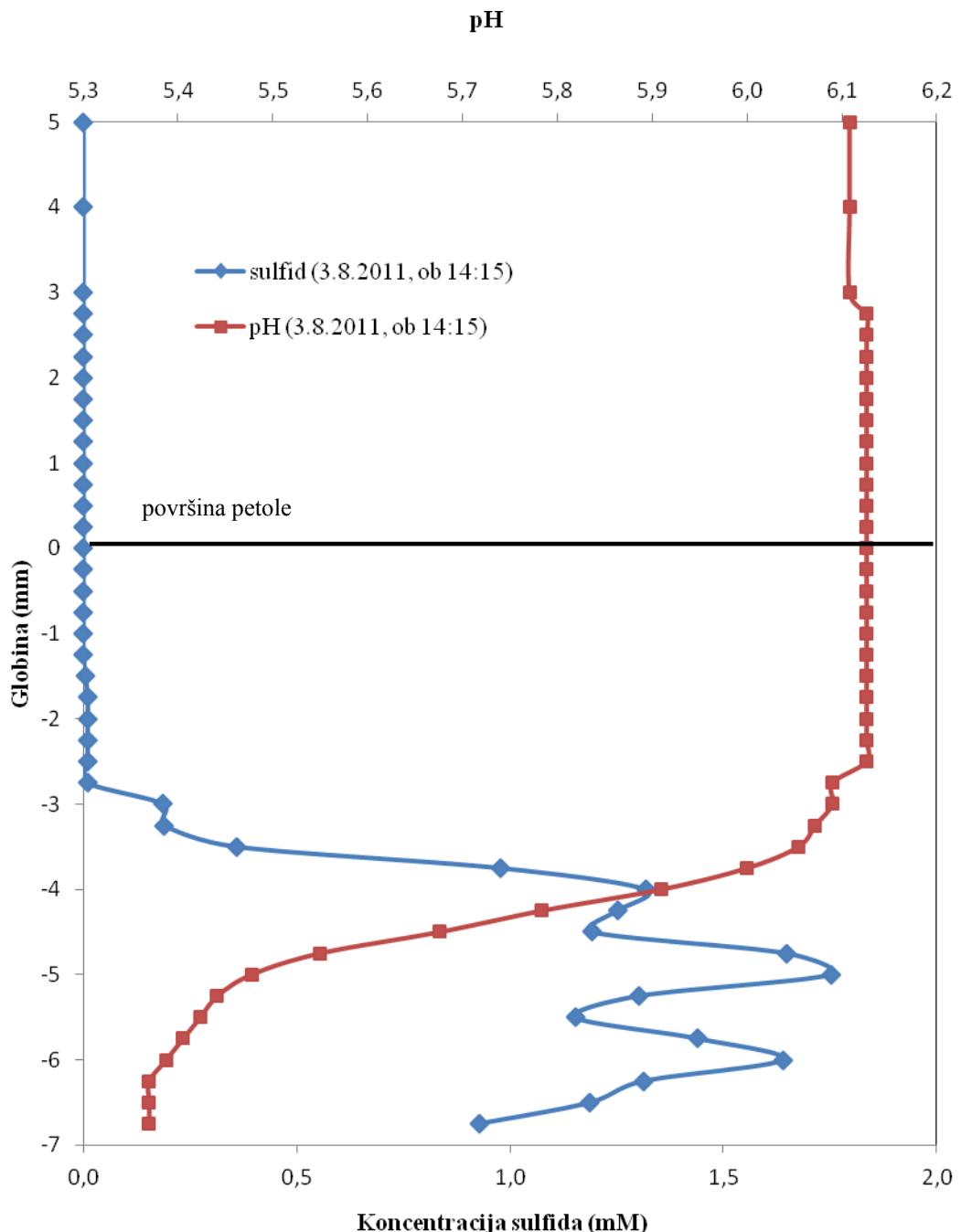
Slika 23: Vertikalna profila kisika (% nasičenja) in vodikovega sulfida (mM) izmerjena *in situ* 3.–4. 8. 2011 v dopoldanskih urah.

Figure 23: Vertical profiles of oxygen (% of saturation) and hydrogen sulphide (mM) measured *in situ* August 3rd–4th 2011 in the morning hours.



Slika 24: Vertikalna profila kisika (% nasičenja) in vodikovega sulfida (mM) izmerjena *in situ* 3. 8. 2011 okrog 20. ure.

Figure 24: Vertical profiles of oxygen (% saturation) and hydrogen sulphide (mM) measured in situ on August 3rd at around 8 PM



Slika 25: Vertikalna profila pH vrednosti in vodikovega sulfida (mM) izmerjena *in situ* 3. 8. 2011 okrog 14. ure.

Figure 25: Vertical profiles of pH value and hydrogen sulphide (mM) measured *in situ* on August 3rd at around 2 PM.

4.1.9 Korelacijske analize

Korelacijski koeficienti (r) med slanostjo, vsebnostjo organske snovi (TOC, TN, totCHO, cCHO, cEPS, proteini po Bradfordu in po DC metodi) ter biomaso fotoavtotrofnih mikroorganizmov (Chl a , Feo) petole so prikazani v Preglednici 14. Pri petoli iz leta 2009 sta od vseh parametrov najmočneje povezana TOC in TN, pri katerih znaša r za leto 2009 0,952 ter za leto 2010 0,965. Leta 2009 pa je z največ parametri zmerno in močno povezana slanost, pri čemer je zveza vedno obratno sorazmerna. Istega leta smo po pričakovanjih dobili visoke korelacijske koeficiente tudi med koncentracijo TOC in vsebnostjo ogljikovih hidratov ter proteinov. Koncentraciji Chl a in feopigmentov sta bili povezani z najmanj parametri in najšibkeje.

Preglednica 14: Korelacijski koeficienti (r) med različnimi parametri za petolo iz 2009 (južni in severni del kristalizacijskega bazena) in 2010 leta. V odebelenem tisku so označeni tisti, ki so po t- in z-testu statistično značilni.

Table 14: Correlation coefficients (r) between different parameters for petola from 2009 (southern and northern part of the crystallization pan) and 2010. In bold are indicated those that are on the basis of t-and z-test statistically significant.

| | Slanost | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | Po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | Chl a | Feo |
|------------------------------------|---------------|--------------|-------|-----------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|-------|
| Petola 2009 (Južni del) | | | | | | | | | | | | |
| Slanost | 1,000 | | | | | | | | | | | |
| TOC | -0,823 | 1,000 | | | | | | | | | | |
| TN | -0,852 | 0,952 | 1,000 | | | | | | | | | |
| TOC/TN (at.) | -0,440 | 0,695 | 0,462 | 1,000 | | | | | | | | |
| totCHO | -0,457 | 0,788 | 0,756 | 0,540 | 1,000 | | | | | | | |
| cCHO | -0,683 | 0,621 | 0,630 | 0,378 | 0,516 | 1,000 | | | | | | |
| cEPS | -0,438 | 0,732 | 0,688 | 0,505 | 0,810 | 0,457 | 1,000 | | | | | |
| Po Bradfordu (0,1 M NaOH) | -0,759 | 0,883 | 0,842 | 0,619 | 0,576 | 0,646 | 0,552 | 1,000 | | | | |
| DC metoda (0,1 M NaOH) | -0,584 | 0,831 | 0,840 | 0,550 | 0,634 | 0,355 | 0,740 | 0,728 | 1,000 | | | |
| DC metoda (0,5 M NaOH) | -0,708 | 0,859 | 0,853 | 0,535 | 0,691 | 0,393 | 0,771 | 0,717 | 0,837 | 1,000 | | |
| Chl a | -0,528 | 0,446 | 0,528 | 0,169 | 0,462 | 0,311 | 0,508 | 0,268 | 0,166 | 0,626 | 1,000 | |
| Feo | -0,750 | 0,772 | 0,667 | 0,683 | 0,305 | 0,396 | 0,259 | 0,804 | 0,790 | 0,528 | 0,060 | 1,000 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| | Slanost | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | Po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | Chl a | Feo |
|--------------------------------------|---------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|-------|
| Petola 2009 (Severni del) | | | | | | | | | | | | |
| Slanost | 1,000 | | | | | | | | | | | |
| TOC | -0,611 | 1,000 | | | | | | | | | | |
| TN | -0,678 | 0,965 | 1,000 | | | | | | | | | |
| TOC/TN (at.) | -0,141 | 0,588 | 0,372 | 1,000 | | | | | | | | |
| totCHO | -0,551 | 0,886 | 0,840 | 0,604 | 1,000 | | | | | | | |
| cCHO | -0,442 | 0,678 | 0,641 | 0,544 | 0,556 | 1,000 | | | | | | |
| cEPS | -0,396 | 0,804 | 0,767 | 0,517 | 0,789 | 0,547 | 1,000 | | | | | |
| Po Bradfordu (0,1 M NaOH) | -0,770 | 0,857 | 0,855 | 0,507 | 0,768 | 0,747 | 0,743 | 1,000 | | | | |
| DC metoda (0,1 M NaOH) | -0,558 | 0,796 | 0,748 | 0,519 | 0,728 | 0,565 | 0,830 | 0,828 | 1,000 | | | |
| DC metoda (0,5 M NaOH) | -0,601 | 0,885 | 0,876 | 0,453 | 0,765 | 0,509 | 0,843 | 0,815 | 0,902 | 1,000 | | |
| Chl a | -0,533 | 0,532 | 0,510 | 0,278 | 0,477 | 0,147 | 0,475 | 0,291 | 0,414 | 0,547 | 1,000 | |
| Feo | -0,693 | 0,438 | 0,496 | 0,094 | 0,257 | 0,424 | 0,333 | 0,749 | 0,419 | 0,453 | -0,068 | 1,000 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| | Slanost | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cEPS | Po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) | Chl <i>a</i> | Feo |
|---------------------|---------|--------------|--------------|-----------------|--------------|-------|-------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|-----|
| Petola 2010 | | | | | | | | | | | | |
| Slanost | 1,000 | | | | | | | | | | | |
| TOC | -0,333 | 1,000 | | | | | | | | | | |
| TN | -0,381 | 0,731 | 1,000 | | | | | | | | | |
| TOC/TN (at.) | -0,069 | 0,366 | -0,332 | 1,000 | | | | | | | | |
| totCHO | -0,385 | 0,484 | 0,765 | -0,372 | 1,000 | | | | | | | |
| cCHO | -0,373 | 0,314 | 0,429 | -0,252 | 0,471 | 1,000 | | | | | | |
| cEPS | 0,166 | 0,470 | 0,563 | -0,179 | 0,492 | 0,078 | 1,000 | | | | | |

4.2 SLANICA

Rezultati dvoletnega vzorčenja in **analiz hranil slanice** izbranega kristalizacijskega bazena (solni fond sever št. 10) Sečoveljskih solin so predstavljeni v Preglednici 15. Koncentracije nitrita (NO_2^-), nitrata (NO_3^-), amonija (NH_4^+), fosfata (PO_4^{3-}), silikata (SiO_4^{4-}), celotnega dušika (TN) in celotnega fosforja (TP) so po vrsti nihale med: 0,12–8,85, 0,01–33,53, 0,53–72,12, 0,15–14,87, 1,15–98,64, 30,06–2522,18 in $0,8\text{--}26,02 \mu\text{mol L}^{-1}$. Tako v letu 2009 kot 2010 je za hranila značilno, da so bile koncentracije vseh hranilnih soli relativno stabilne tekom zime in zgodnje pomladi, nato pa so z začetkom »aktivne« solinarske sezone strmo naraščale. To se je najbolj izrazito pokazalo pri vsebnosti dušikovih spojin v letu 2009 (Slika 26, Slika 27), kjer smo določili v poletnih mesecih tudi do 100-krat višje vrednosti. Podobno smo ugotovili tudi pri vsebnostih fosforjevih spojin (Slika 28) in raztopljenega silikata (Slika 29). Med zgoščevanjem slanice pa prihaja tudi do manjših sprememb vrednosti pH-ja, ki z višanjem slanosti v poletnih mesecih pada.

Preglednica 15: Koncentracije raztopljenih hranil (PO_4^{3-} , Ptot, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ntot in SiO_4^{4-} ; v $\mu\text{mol L}^{-1}$), klorofila a (Chl a; v $\mu\text{g L}^{-1}$), feopigmentov (Feo, v $\mu\text{g L}^{-1}$) in slanost (S %; v masnih procentih) v slanici iz leta 2009 in 2010.

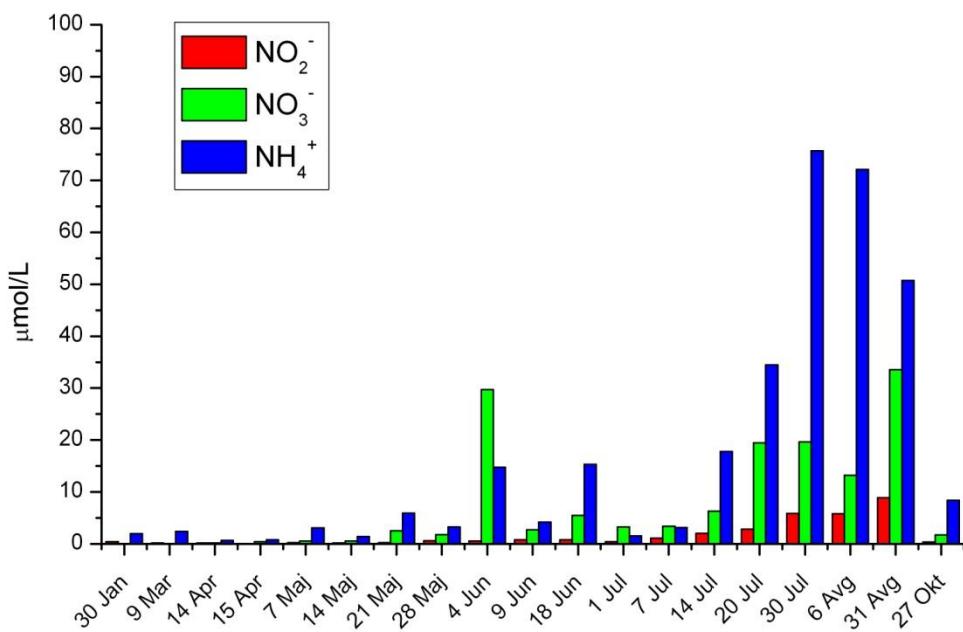
Table 14: Concentrations of dissolved nutrients (PO_4^{3-} , Ptot, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ntot in SiO_4^{4-} ; v $\mu\text{mol L}^{-1}$), chlorophyll a (Chl a; in $\mu\text{g L}^{-1}$), phaeopigments (Feo; in $\mu\text{g L}^{-1}$) and salinity (S %; in mass percent) in brine from 2009 and 2010.

| Datum vzorčenja | S % | pH | PO_4^{3-} | Ptot | NO_2^- | NO_3^- | NH_4^+ | Ntot | SiO_4^{4-} | Chl a | Feo |
|-----------------|------|------|--------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|---------------------|-------|------|
| 2009 | | | | | | | | | | | |
| 30. 1. | 3,0 | 7,80 | 0,99 | 1,78 | 0,41 | <0,01 | 1,92 | 32,98 | 1,46 | - | - |
| 9. 3. | 3,2 | 7,89 | 0,22 | 0,80 | 0,16 | <0,01 | 2,41 | 30,06 | 0,54 | 2,13 | 0,38 |
| 14. 4. | 4,4 | 7,88 | 0,26 | 1,11 | 0,13 | 0,15 | 0,65 | 74,21 | 15,55 | 0,35 | 0,13 |
| 7. 5. | 3,8 | 7,80 | 0,44 | 0,84 | 0,19 | 0,51 | 3,07 | 41,14 | 3,66 | 0,25 | 0,18 |
| 14. 5. | 5,1 | 7,88 | 0,15 | 1,07 | 0,14 | 0,54 | 1,18 | 101,59 | 13,08 | 0,73 | 0,29 |
| 21. 5. | 8,3 | 8,04 | 0,74 | 3,17 | 0,20 | 2,52 | 5,92 | 325,4 | 14,25 | 2,61 | 0 |
| 28. 5. | 10,8 | 7,66 | 1,36 | 4,11 | 0,60 | 1,74 | 3,24 | 362,73 | 20,48 | 0,01 | 3,43 |
| 4. 6. | 12,6 | 7,61 | 0,84 | 3,82 | 0,54 | 29,74 | 14,72 | 207,94 | 28,13 | 1,86 | 0 |
| 9. 6. | 17,5 | 7,13 | 1,44 | 7,12 | 0,75 | 2,68 | 4,15 | 650,63 | 42,21 | 13,26 | 0,58 |
| 18. 6. | 27,0 | 6,45 | 1,23 | 8,93 | 0,76 | 5,5 | 15,31 | 1044,66 | 53,98 | 1,79 | 0,06 |

"se nadaljuje"

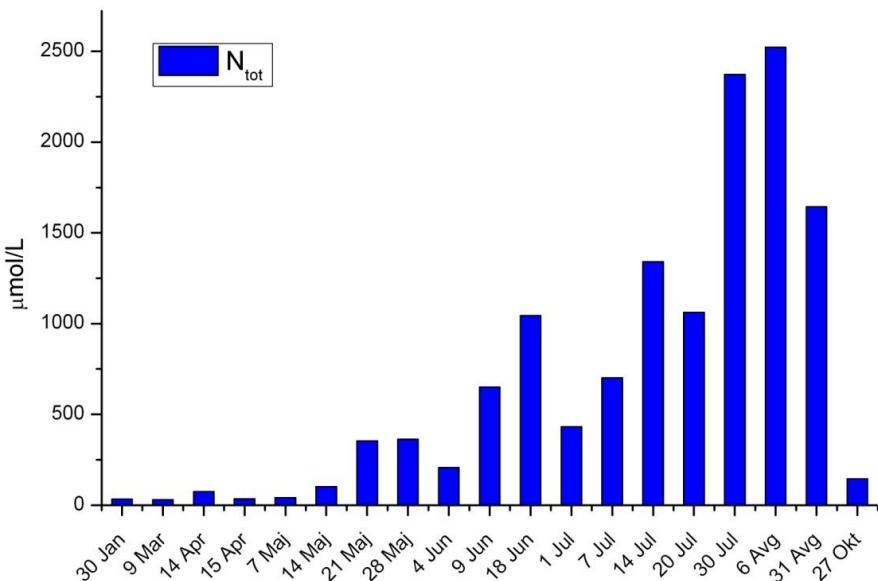
"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | S % | pH | PO ₄ ³⁻ | Ptot | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | Ntot | SiO ₄ ⁴⁻ | Chl a | Feo |
|-----------------|--------|------|-------------------------------|-------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|--------------------------------|-------|------|
| 1. 7. | 11,1 | | 0,78 | 3,50 | 0,38 | 3,27 | 1,53 | 431,83 | 10,95 | 13,04 | 0,78 |
| 7. 7. | 19,4 | 7,97 | 3,05 | 6,45 | 1,09 | 3,38 | 3,11 | 701,69 | 32,62 | 17,33 | 0,9 |
| 14. 7. | 26,8 | 6,34 | 4,31 | 10,79 | 1,99 | 6,29 | 17,76 | 1340,76 | 65,28 | 10,09 | 0 |
| 20. 7. | 24,7 | 6,34 | 4,33 | 10,87 | 2,81 | 19,46 | 34,5 | 1060,99 | 53,23 | - | - |
| 30. 7. | 28,2 | 6,25 | 8,33 | 21,01 | 5,85 | 19,65 | 75,7 | 2372,37 | 92,36 | - | - |
| 6. 8. | 27,3 | 6,02 | 14,87 | 26,02 | 5,76 | 13,2 | 72,12 | 2522,18 | 98,64 | - | - |
| 31. 8. | 27,8 | - | 10,21 | 21,71 | 8,85 | 33,53 | 50,71 | 1643,6 | 44,6 | - | - |
| 27. 10. | 6,10 | - | 0,32 | 1,34 | 0,36 | 1,67 | 8,41 | 145,79 | 18,39 | - | - |
| 2010 | | | | | | | | | | | |
| 12. 4. | 4,9 | 7,62 | 0,73 | 3,13 | 0,17 | 0,5 | 2,73 | 84,03 | 7,7 | - | - |
| 20. 4. | 4,3 | 7,66 | 0,22 | 1,19 | 0,18 | 0,47 | 0,81 | 34,56 | 1,15 | - | - |
| 20. 5. | 4,7 | - | 0,2 | 1 | 0,12 | 0,77 | 3,33 | 42,79 | 4,08 | - | - |
| 4. 6. | 3,8 | - | 0,17 | 0,87 | 0,17 | 0,88 | 0,53 | 44,21 | 7,56 | - | - |
| 10. 6. | 5,0 | - | 0,15 | 1,34 | 0,14 | 0,26 | 2,34 | 85,65 | 16,96 | - | - |
| 17. 6. | 5,5 | 8,7 | 0,23 | 1,41 | 0,28 | 0,35 | 0,64 | 99,02 | 13,1 | - | - |
| 21. 6. | 3,5 | - | 0,18 | 0,99 | 0,17 | 0,7 | 1,48 | 72,17 | 2,11 | - | - |
| 1. 7. | 5,5 | 8,71 | 0,23 | 1,62 | 0,23 | 1,59 | 0,57 | 92,51 | 32,71 | - | - |
| 8. 7. | 8,8 | 9,01 | 0,41 | 2,91 | 0,36 | 1,15 | 2,61 | 189,39 | 23,82 | - | - |
| 12. 7. | 13,1 | - | 0,7 | 4,28 | 0,54 | 0,44 | 6,03 | 274,59 | 13,88 | - | - |
| 19. 7. | 14,0 | 8,03 | 0,19 | 1,61 | 0,24 | 1,13 | 20,62 | 158,16 | 42,15 | - | - |
| 20. 7. | 16,5 | 7,85 | 0,27 | 1,94 | 0,2 | <0,01 | 4,83 | 253,64 | 54,04 | - | - |
| 21. 7. | 16,8 | 7,52 | 0,52 | 2,28 | 0,47 | <0,01 | 13,08 | 243,65 | 49,85 | - | - |
| 22. 7. | 17,6 | 7,53 | 0,3 | 2,51 | 0,17 | <0,01 | 11,93 | 246,09 | 52,26 | - | - |
| 23. 7. | 18,9 | 7,39 | 0,67 | 2,9 | 0,16 | <0,01 | 12,28 | 289,26 | 56,63 | - | - |
| 25. 7. | 20,6 | 7,24 | 0,53 | 3,05 | 0,42 | <0,01 | 20,36 | 355,46 | 57,06 | - | - |
| 28. 7. | 23,5 | 7,25 | 2,22 | 9,76 | 2,08 | <0,01 | 18,94 | 477,28 | 62,05 | - | - |
| 5. 8. | 9,7 | 8,45 | 0,73 | 3,36 | 0,5 | 2,44 | 22,76 | 225,69 | 20,01 | - | - |
| 11. 8. | 12,6 | 8,38 | 1,36 | 4,73 | 0,87 | 3,09 | 3,63 | 297,7 | 12,96 | - | - |
| 15. 9. | 12,1 | 8,63 | 3,02 | 6,06 | 0,49 | 1,05 | 2,98 | 334,61 | 48,25 | - | - |
| 14. 10. | 4,4 | 8,34 | 0,5 | 2,63 | 0,3 | 0,24 | 22,29 | 138,11 | 2,75 | - | - |
| 26. 10. | 3,3196 | - | 0,41 | 1,3 | 0,35 | 1,89 | 3,81 | 47,86 | 3,48 | - | - |



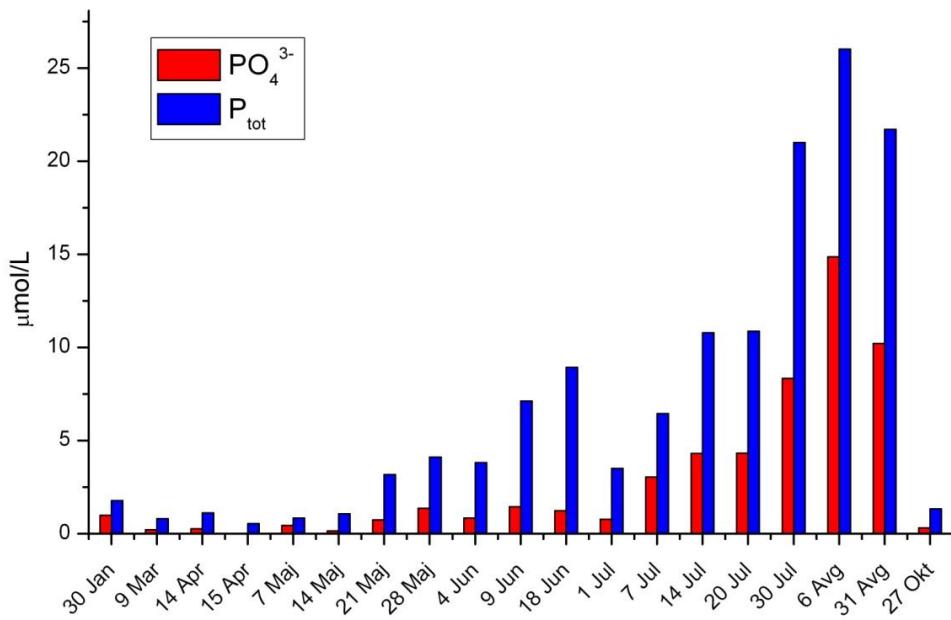
Slika 26: Vsebnost nitratnega (NO₃⁻), nitritnega (NO₂⁻) in amonijevega iona (NH₄⁺) v slanici iz leta 2009.

Figure 26: Brine content of nitrate (NO₃⁻), nitrite (NO₂⁻) and ammonium ion (NH₄⁺) from 2009.



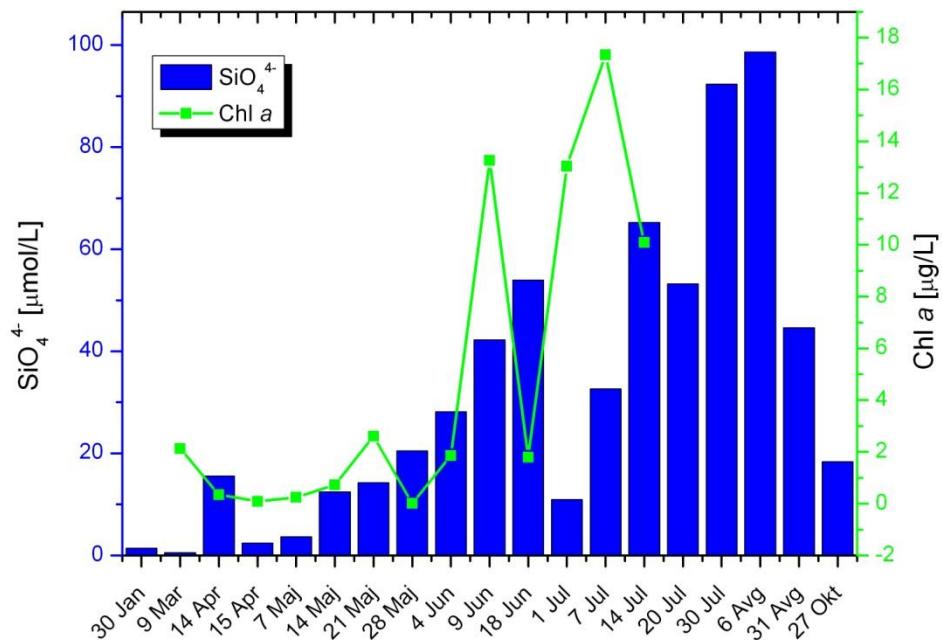
Slika 27: Vsebnost skupnega dušika (N_{tot}) v slanici iz leta 2009.

Figure 27: Brine total nitrogen (N_{tot}) content from 2009.



Slika 28: Vsebnost fosfatnega iona (PO_4^{3-}) in skupnega fosforja (P_{tot}) v slanici iz leta 2009.

Figure 28: Phosphate ion (PO_4^{3-}) and total phosphorus (P_{tot}) content in brine from 2009.



Slika 29: Vsebnost raztopljenega silikata (SiO_4^{4-}) in klorofila a (Chl a) v slanici iz leta 2009.

Figure 29: Concentration of dissolved silicate (SiO_4^{4-}) and chlorophyll a (Chl a) in brine from 2009.

Vsebnost hranil v slanici pa je odraz tudi aktivnosti primarnih producentov, ki živijo v slanici in petoli. Zato smo leta 2009 ob vsakem vzorčenju slanice in petole izmerili tudi **konzentracijo klorofila a in njegovih razpadnih produktov (feopigmentov)**. Rezultati, ki so prikazani v Preglednici 15 in Sliki 29 kažejo, da je koncentracija klorofila a v vseh vzorcih višja od koncentracije feopigmentov in sledi spremembam slanosti. Nižje vrednosti smo izmerili spomladi, ko je koncentracija bila okrog $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, kar je primerljivo z vrednostmi v našem morju. Z naraščanjem slanosti in koncentracij hranil pa smo določili tudi do $17,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Pri tem smo opazili, da je koncentracija klorofila a naraščala skupaj s slanostjo do okrog 18 ‰ in nato je z nadaljnjam višanjem slanosti upadla.

Vsebnost raztopljenega kisika slanice je odvisna tako od fizikalno-kemijskih lastnosti slanice (temperatura, slanost) kot od aktivnosti mikrobne združbe v slanici in petoli. Rezultati meritev temperature, slanosti, pH in vsebnosti raztopljenega kisika v slanici (v mL L^{-1} , mg L^{-1} , $\mu\text{mol L}^{-1}$ in % nasičenosti) ter elementna sestava petole (% TOC, % TN) so prikazani v Preglednici 16. Meritve kažejo (Slika 30) na nagli upad v vsebnosti raztopljenega kisika iz okrog 55 na 7 % nasičenost v času od 9h do 18h (19. julij). Naslednjih 15 ur je nato koncentracija nihala okrog 15 % nasičenosti do 23h naslednjega dne (20. julij), ko v slanici nismo več izmerili raztopljenega kisika. Anoksične razmere so bile prisotne še naslednje 4 dni (ob 11h in 23h). Ponovno oksično stanje slanice smo določili šele 25. julija. Temperatura slanice je v 24 urah narasla iz okrog 27°C (v dopoldanskem času) na 35°C (15h–17h) in tudi ponoči ohranila okrog 21°C , medtem ko je pH vrednost nihala od 7,4 do 8,8. V času naših meritev ni prišlo do dolivanja sveže morske vode v bazen, kar se je pokazalo tudi v dvigu slanosti v prvih 24 urah iz 14,0 na 16,8 ‰ ter na 20,6 ‰, izmerjeno po 5 dnevih (25. julij).

Preglednica 16: 24-urne meritve temperature, koncentracije raztopljenega kisika in pH vrednosti. Vsebnost raztopljenega kisika je podana v mL L^{-1} , mg L^{-1} , $\mu\text{mol L}^{-1}$ in % nasičnosti. Elementna analiza petole je podana v % TOC in TN. Slanost je podana kot masni procent (S %).

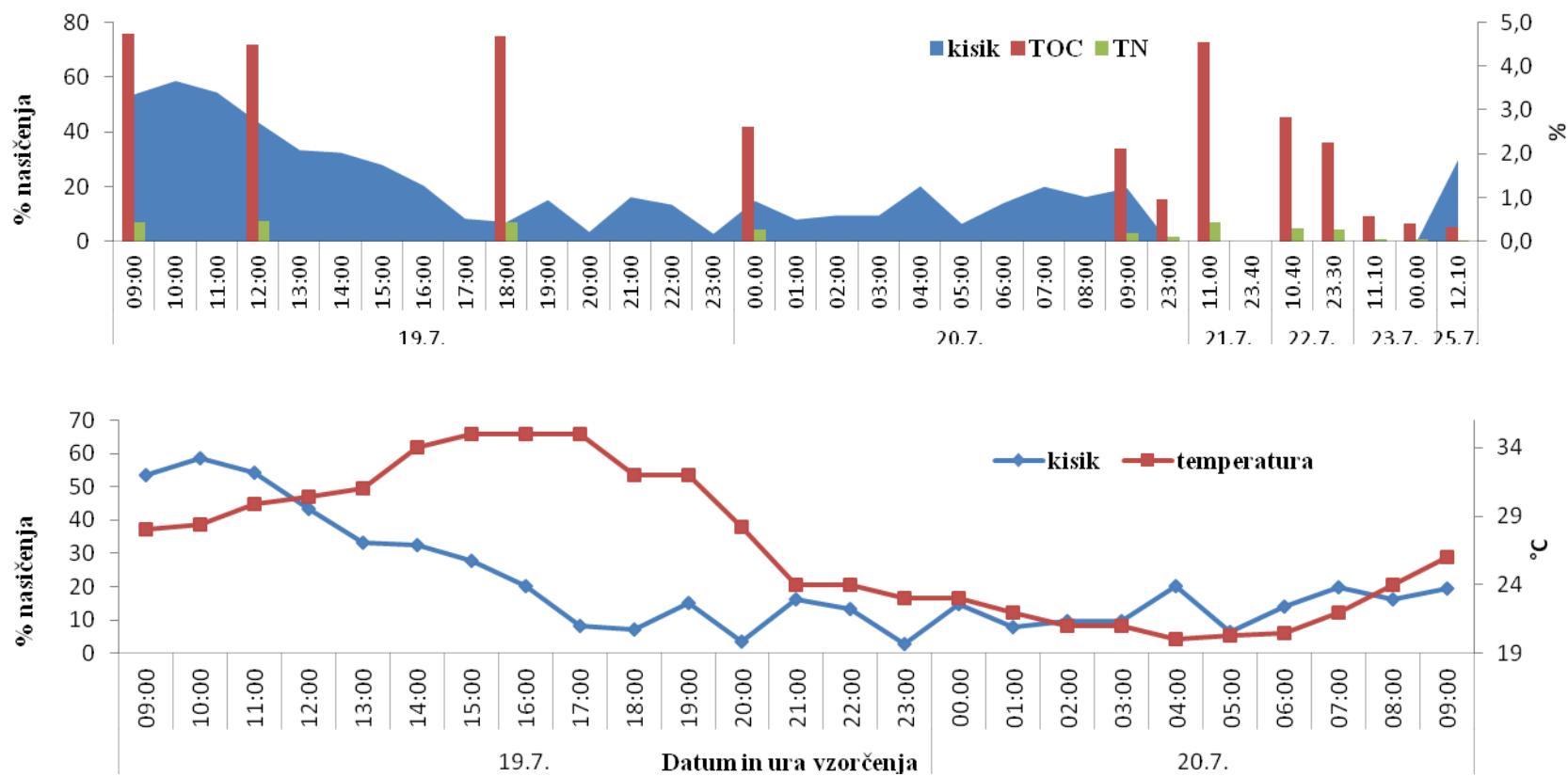
Table 16: 24-hour measurements of temperature, dissolved oxygen in pH. The content of dissolved oxygen is given in mL L^{-1} , mg L^{-1} , $\mu\text{mol L}^{-1}$ and in % of saturation. Petrol elemental analysis is expressed in % TOC and % TN. Salinity is expressed as mass percent (S %).

| Datum in ura vzorčenja | pH | Temperatura °C | Slanost S % | Slanica | | | | Petola | |
|------------------------|-------|----------------|-------------|--------------------|--------------------|------------------------|-------------|--------|---------|
| | | | | mL L^{-1} | mg L^{-1} | $\mu\text{mol L}^{-1}$ | % nasičenja | TOC % | TN % |
| 19.7.2010 | 09:00 | 8,0 | 28,0 | 14,0 | 1,3 | 1,9 | 58,4 | 54 | 4,7 0,4 |
| | 10:00 | 7,8 | 28,4 | 14,1 | 1,4 | 2,0 | 63,0 | 58 | - - |
| | 11:00 | 7,7 | 29,9 | 14,2 | 1,3 | 1,8 | 57,1 | 54 | - - |
| | 12:00 | 7,7 | 30,4 | 14,4 | 1,0 | 1,4 | 45,0 | 43 | 4,5 0,5 |
| | 13:00 | 7,6 | 31,0 | 14,9 | 0,7 | 1,1 | 33,2 | 33 | - - |
| | 14:00 | 7,6 | 34,0 | 15,1 | 0,7 | 1,0 | 31,0 | 32 | - - |
| | 15:00 | 7,5 | 35,0 | 15,5 | 0,6 | 0,8 | 25,9 | 28 | - - |
| | 16:00 | 7,5 | 35,2 | 15,6 | 0,4 | 0,6 | 18,7 | 20 | - - |
| | 17:00 | 7,4 | 35,0 | 15,7 | 0,2 | 0,2 | 7,6 | 8 | - - |
| | 18:00 | 7,6 | 32,0 | 16,0 | 0,1 | 0,2 | 6,6 | 7 | 4,7 0,4 |
| | 19:00 | 8,2 | 32,0 | 16,1 | 0,3 | 0,4 | 13,9 | 15 | - - |
| | 20:00 | 8,4 | 28,2 | 16,1 | 0,1 | 0,1 | 3,4 | 4 | - - |
| 20.7.2010 | 21:00 | 8,0 | 24,0 | 16,7 | 0,3 | 0,5 | 15,6 | 16 | - - |
| | 22:00 | 8,0 | 24,0 | 16,6 | 0,3 | 0,4 | 13,0 | 13 | - - |
| | 23:00 | 7,9 | 23,0 | 16,5 | 0,1 | 0,1 | 2,8 | 3 | - - |
| | 00:00 | 7,9 | 23,0 | 16,5 | 0,3 | 0,5 | 14,7 | 15 | 2,6 0,3 |
| | 01:00 | 7,9 | 22,0 | 16,4 | 0,2 | 0,3 | 8,1 | 8 | - - |
| | 02:00 | 7,8 | 21,0 | 16,5 | 0,2 | 0,3 | 9,7 | 10 | - - |
| | 03:00 | 7,8 | 21,0 | 16,5 | 0,2 | 0,3 | 9,7 | 10 | - - |
| | 04:00 | 7,8 | 20,0 | 16,4 | 0,5 | 0,7 | 20,8 | 20 | - - |
| | 05:00 | 7,9 | 20,3 | 16,5 | 0,1 | 0,2 | 6,7 | 7 | - - |
| | 06:00 | 7,9 | 20,5 | 16,5 | 0,3 | 0,5 | 14,3 | 14 | - - |
| | 07:00 | 8,0 | 22,0 | 16,6 | 0,4 | 0,6 | 19,9 | 20 | - - |
| | 08:00 | 7,9 | 24,0 | 16,7 | 0,4 | 0,5 | 15,7 | 16 | - - |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum in ura vzorčenja | pH | Temperatura °C | Slanost S % | Slanica | | | | Petola | |
|------------------------|-----|----------------|-------------|--------------------|--------------------|----------------------|-------------|--------|------|
| | | | | mL L ⁻¹ | mg L ⁻¹ | µmol L ⁻¹ | % nasičenja | TOC % | TN % |
| 09:00 | 8,8 | 26,0 | 16,8 | 0,4 | 0,6 | 18,2 | 19 | 2,1 | 0,2 |
| 23:00 | 7,8 | 25,0 | 16,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 1,0 | 0,1 |
| 21.7.2010 11:00 | 7,5 | 32,0 | 16,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 4,5 | 0,4 |
| 23:40 | 7,8 | 24,0 | 17,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | - | - |
| 22.7.2010 10:40 | 7,5 | 31,1 | 17,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 2,8 | 0,3 |
| 23:30 | 7,8 | 25,0 | 18,2 | - | - | - | - | 2,3 | 0,3 |
| 23.7.2010 11:10 | 7,4 | 33,0 | 18,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,6 | 0,1 |
| 00:00 | 7,5 | 25,0 | 20,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0 | 0,4 | 0,0 |
| 25.7.2010 12:10 | 7,2 | 33,0 | 20,6 | 0,5 | 0,7 | 20,3 | 28 | 0,3 | 0,0 |



Slika 30: 24-urne meritve na solinah. Vsebnost raztopljenega kisika je porikazan v % nasičenosti. Vsebnost totalnega oranskega ogljika in dušika (TOC in TN) petole je prikazana v % (v suhi snovi)

Figure 30: 24 hour measurements in the saltpans. The content of dissolved oxygen is given in % of saturation. Petola content of total organic carbon and nitrogen (TOC and TN) is is shown in %.

4.3 SOL

Rezultati mineralne sestave soli kažejo, da po pričakovanjih vsi vzorci vsebujejo največ halita (NaCl), kateremu sledijo sadra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bišofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) ter pri nekaterih vzorcih soli še dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), kalcit (CaCO_3), kvartz (SiO_2) in silvin (KCl). Elementna analiza (preglednica x) je v večini vzorcev potrdila prisotnost glavnih elementov: Na, Mg, Ca, K, S, Fe in Cl. Poleg tega so vzorci v večjem deležu vsebovali tudi Si, Al, P, Mn in Ti. V splošnem so si bili vzorci soli podobni v primeru vsebnosti Na, Fe, Al, Mn in Ti. Večje razlike med vzorci smo določili pri vsebnosti Mg, Ca, K, S, in P. Najnižjo vsebnost Si smo določili v vzorcu *Piranska sol*, največ S pa sta vsebovala vzorca S-2 (Avstrija) in S-5 (Indija). V vzorcih soli iz Sečoveljskih solin smo določili naslednji vrstni red glavnih elementov:

- Tradicionalna sol: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{S} > \text{Fe}, \text{K} > \text{P} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Ti}$
- Piranska sol: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Fe} > \text{P} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Ti}$
- Solni cvet: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{S} > \text{K} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Ti}$

Vsebnost elementov v sledeh je pokazala, da Piranska sol vsebuje pod $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ Au, Be, Bi, Co, Ga, Hf, Hg, In, Mo, Ni, Sc, Se, Th in U, medtem ko v povprečju vsebuje nad $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ Ag, Ba, Sr, Rb in Zn.

4.4 SOLINSKO BLATO

Sezonska nihanja vsebnosti **organske snovi** (TOC, TN, ogljikovi hidrati, proteini) solinskega blata iz bužeta in odlivnega kanala Lida iz leta 2009, bužeta iz leta 2010 ter blata za konciranje petole iz leta 2010 in 2011 so prikazane v Preglednici 17. Pregled dvoletnega spremeljanja vsebnosti organske snovi kaže, da so si blata iz bužeta (in Lide) iz leta 2009 in 2010 zelo podobna. Vsebnost organske snovi se giblje med 0,68 in 1,85 % (TOC) in med 0,10 in 0,18 % (TN). Pri določanju ogljikovih hidratov smo določili le totCHO in cCHO. V primeru cEPS frakcije so bile koncentracije v vseh vzorcih pod mejo detekcije metode. Vsebnost totalnih ogljikovih hidratov vseh vzorcev bužeta (in Lide) se je gibala med 1,49 in 5,99 mg g⁻¹, pri čemer je bil delež koloidne frakcije okrog 6 %. V blatu iz bužeta smo v primerjavi s petolo izmerili nižjo vsebnost organske snovi. Ta je v poletnih mesecih z višanjem slanosti upadla. Pri določanju proteinov v bužetu (in Lidi) iz leta 2009 smo dobili rezultate samo z uporabo DC metode in 0,5 M NaOH. Vsebnost proteinov je znašala v povprečju 4,4 mg g⁻¹. Vzorci morskega blata, ki so jih uporabili za spomladanski premaz petole, so prav tako pokazali nizko vsebnost organske snovi (približno 1,2 %), pri čemer je imelo blato iz leta 2011 večji delež TN in ogljikovih hidratov. Rezultati vsebnosti organske snovi v blatu iz 5 izbranih lokacij v Sečoveljskih solinah (Preglednica 17) kažejo, da ima najvišji delež TOC blato z oznako D1 (Drnica). Na ostalih lokacijah smo izmerili za polovico manjše deleže. Najvišjo vsebnost ogljikovih hidratov in proteinov pa smo določili v vzorcu z oznako M1 (Curto).

Koncentracije organske snovi vzorcev blata iz zorilnega bazena so prikazane v Preglednici 18. Rezultati kažejo, da v času od 12. decembra 2011 do 13. novembra 2012 (skoraj eno leto) ni prišlo do večjih sprememb v deležu TOC in TN. Koncentracije TOC in TN so se gibale od 1,46 do 3,23 % oz. od 0,15 do 0,25 % in so z višanjem slanosti rahlo upadle.

Preglednica 17: Vsebnost organske snovi solinskega blata (iz bužeta in odlivnega kanala Lida), blata za konciranje petole in blata iz 5 izbranih lokacij v Sečoveljskih solinah v letih 2009, 2010 in 2011. Rezultati so podani kot delež skupnega organskega ogljika (TOC) in skupnega dušika (TN) ter atomskega C/N razmerja. Rezultati analize ogljikovih hidratov so podani kot vsebnost totalnih (tCHO) in koloidnih ogljikovih hidratov ter kot delež cCHO v totCHO. Koncentracije proteinov (v mg g⁻¹) so bile določene po dveh metodah (po Bradfordu in DC metoda) in ekstrakcijskem topilu (0,1M in 0,5 M NaOH).

Table 16: Organic matter content of salt pan mud (from bužet and channel Lida), mud used for petola spring fertilization and mud from 5 selected sampling sites in the Sečovlje Salina in 2009, 2010 and 2011. Results are given as percent of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and atomic C/N ratio. Results for carbohydrates content are given as total (totCHO), colloidal (cCHO) and as percent of fractions (cCHO in totCHO). Protein results are given for two methods (after Bradford and DC method) and extraction medium (0.1M and 0.5 M NaOH).

| Datum vzorčenja | Slanost | | Oznaka vzorca | TOC | TN | TOC/TN (at.) | totCHO | cCHO | cCHO v totCHO | po Bradfordu (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,1 M NaOH) | DC metoda (0,5 M NaOH) |
|-----------------|---------|------|---------------|-----|-----|--------------|--------|------|---------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| | °Bé | S % | | | | | | | | | | |
| 2009 | - | - | L1 | 2,8 | 0,2 | 18,0 | 4,5 | 0,1 | 3,2 | 0,4 | 1,0 | 4,1 |
| 8. 1. | - | - | P2 | 1,4 | 0,2 | 8,7 | 8,9 | 0,2 | 1,9 | 0,3 | 0,1 | 4,1 |
| | - | - | B2 | 2,8 | 0,2 | 18,7 | 6,2 | 0,3 | 4,7 | 0,1 | 0,9 | 4,4 |
| | - | - | M1 | 1,9 | 0,2 | 10,5 | 9,1 | 0,2 | 1,9 | 0,7 | 3,9 | 6,0 |
| | - | - | D1 | 5,5 | 0,1 | 48,6 | 2,3 | 0,1 | 6,3 | 0,4 | 1,2 | 0,3 |
| 9. 3. | 3,2 | 3,2 | b | 1,0 | 0,1 | 8,7 | 5,8 | 0,4 | 6,8 | - | 1,9 | 5,0 |
| 9. 4. | - | - | k | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 20. 7. | 24,4 | 24,7 | b | 0,9 | 0,1 | 7,9 | 4,9 | 0,9 | 18,5 | - | - | 4,2 |
| | - | - | 1 | 0,9 | 0,1 | 8,0 | 3,3 | 0,2 | 4,9 | - | - | 1,1 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

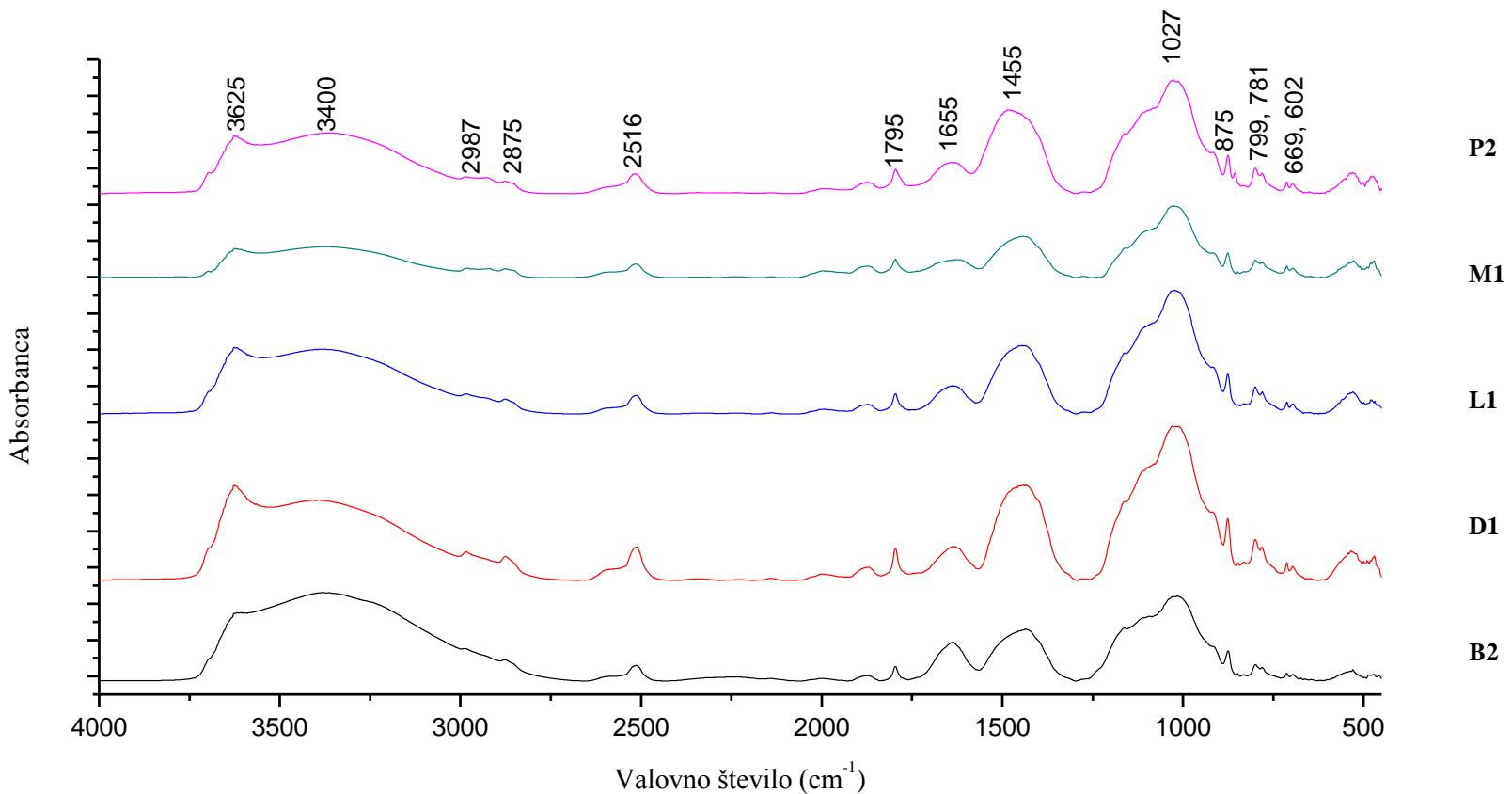
| Datum vzorčenja | Slanost | | Oznaka vzorca | TOC % | TN % | TOC/TN (at.) | totCHO mg g ⁻¹ | cCHO mg g ⁻¹ | cCHO v totCHO % | po Bradfordu (0,1 M NaOH) mg g ⁻¹ | DC metoda (0,1 M NaOH) mg g ⁻¹ | DC metoda (0,5 M NaOH) mg g ⁻¹ |
|-----------------|---------|------|---------------|----------|---------|--------------|------------------------------|----------------------------|--------------------|--|---|---|
| | °Bé | S % | | | | | | | | | | |
| 30. 7. | - | - | l | 0,9 | 0,1 | 8,0 | 3,3 | 0,2 | 4,9 | - | - | 1,1 |
| | 29,0 | 28,2 | b | 0,8 | 0,1 | 7,8 | 5,0 | 0,5 | 9,1 | - | - | 10,6 |
| | - | - | l | 1,0 | 0,1 | 9,2 | 6,0 | 0,1 | 2,4 | - | - | 0,1 |
| 6. 8. | 27,5 | 27,3 | b | 0,7 | 0,1 | 8,3 | 2,6 | 0,4 | 15,7 | - | - | 6,7 |
| 29. 9. | 23,2 | 23,6 | b | 0,9 | 0,1 | 8,8 | 5,0 | 0,3 | 6,7 | - | 0,4 | 3,5 |
| 2010 | | | | | | | | | | | | |
| 15. 3. | - | - | b | 1,2 | 0,2 | 7,8 | 1,8 | 0,3 | 17,2 | - | - | - |
| 6. 4. | - | - | b | 1,2 | 0,2 | 9,1 | 2,2 | 0,1 | 5,6 | - | - | - |
| 12. 4. | - | - | k | 1,2 | 0,1 | 11,5 | 1,5 | 0,1 | 7,7 | - | - | - |
| 12. 4. | 5,1 | 4,9 | b | 1,5 | 0,2 | 9,7 | 2,9 | 0,3 | 10,5 | - | - | - |
| 20. 4. | 4,4 | 4,3 | b | 1,3 | 0,1 | 11,2 | 2,0 | 0,1 | 5,5 | - | - | - |
| 20. 5. | 4,8 | 4,7 | b | 1,8 | 0,1 | 18,7 | 2,8 | 0,1 | 3,9 | - | - | - |
| 3. 6. | 3,9 | 3,8 | b | 1,5 | 0,2 | 11,7 | 2,7 | 0,1 | 4,2 | - | - | - |
| 10. 6. | 5,2 | 5,0 | b | 1,6 | 0,2 | 10,3 | 3,3 | 0,2 | 6,1 | - | - | - |
| 17. 6. | 5,8 | 5,5 | b | 1,3 | 0,2 | 10,0 | 2,1 | 0,2 | 8,4 | - | - | - |
| 21. 6. | 3,5 | 3,5 | b | 1,1 | 0,1 | 9,6 | 2,5 | 0,1 | 3,3 | - | - | - |
| 1. 7. | 5,8 | 5,5 | b | 1,6 | 0,2 | 12,6 | 2,5 | 0,1 | 4,1 | - | - | - |
| 8. 7. | 9,4 | 8,8 | b | 1,2 | 0,2 | 8,4 | 2,1 | 0,1 | 3,5 | - | - | - |
| 12. 7. | 13,4 | 13,1 | b | 1,0 | 0,1 | 9,7 | 2,5 | 0,1 | 2,5 | - | - | - |
| 23. 7. | 19,0 | 18,9 | b | 0,8 | 0,1 | 9,2 | 2,4 | 0,1 | 3,8 | - | - | - |
| 28. 7. | 23,2 | 23,5 | b | 1,0 | 0,1 | 8,9 | 1,6 | 0,1 | 8,4 | - | - | - |
| 2011 | | | | | | | | | | | | |
| 25. 3. | - | - | k | 1,2 | 0,3 | 4,7 | 4,7 | 0,3 | 6,4 | - | - | - |

Preglednica 18: Vsebnost organske snovi (TOC, TN, C/N razmerje) v blatu iz zorilnih bazenov.

Table 18: Organic matter content (TOC, TN, C/N ratio) of the mud from the maturation pans.

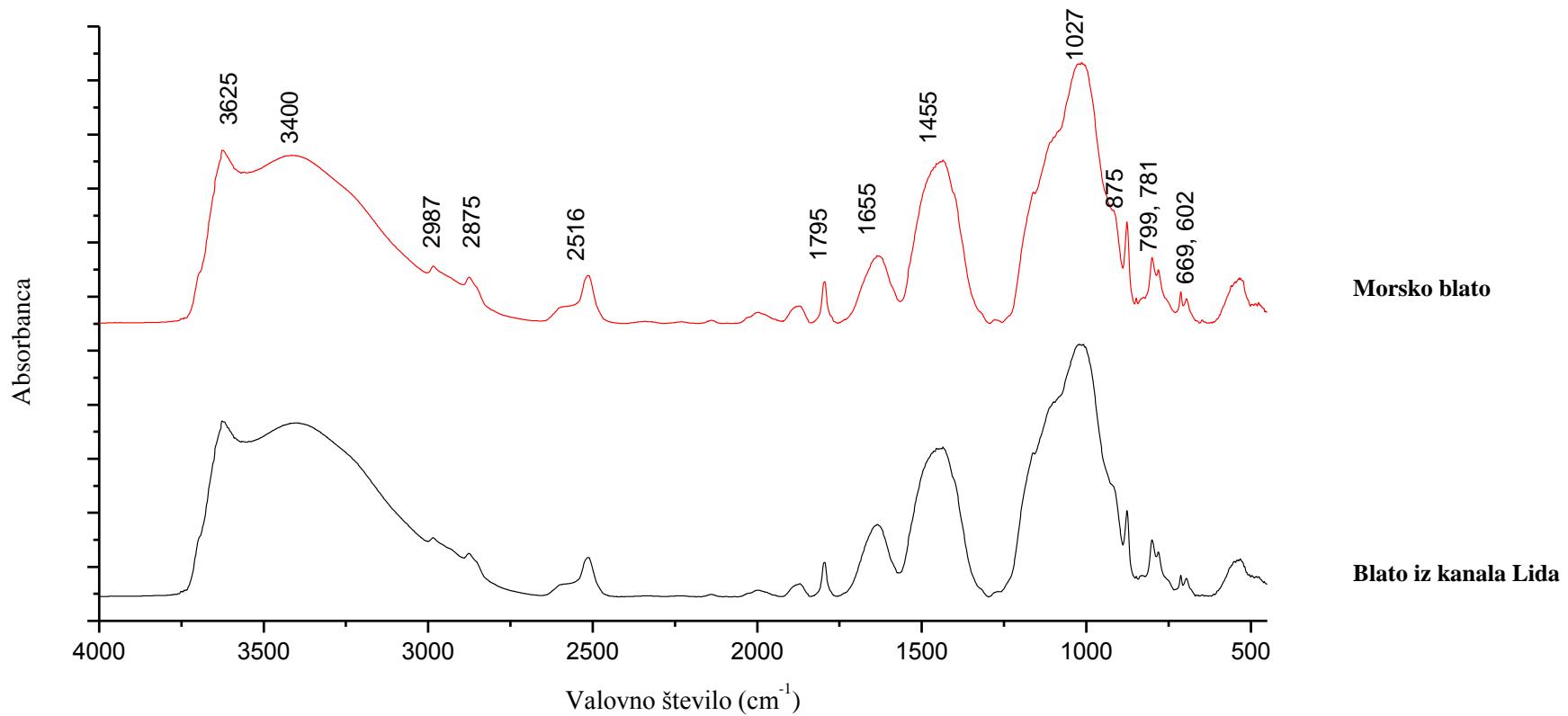
| Datum vzorčenja | Slanost | | TOC | TN | TOC/TN (at.) |
|-----------------|------------|------|-----|-----|--------------|
| | °Bé | S % | % | % | |
| 2011 | | | | | |
| 12. 12. | | | 2,5 | 0,3 | 11,8 |
| 2012 | | | | | |
| 13. 1. | 3,9 | 3,8 | 2,2 | 0,2 | 13,9 |
| 15. 2. | 9,3 | 8,7 | 3,2 | 0,2 | 17,1 |
| 16. 4. | 4,5 | 4,4 | 2,3 | 0,2 | 13,6 |
| 9. 5. | 5,0 | 4,8 | 2,9 | 0,2 | 14,3 |
| 13. 6. | ni slanice | | 2,5 | 0,2 | 15,4 |
| 4. 7. | ni slanice | | 2,1 | 0,2 | 13,7 |
| 10. 7. | 24,6 | 24,9 | 2,1 | 0,2 | 12,1 |
| 31. 7. | 28,9 | 28,2 | 1,5 | 0,2 | 11,4 |
| 9. 8. | 27,5 | 27,3 | 1,5 | 0,2 | 9,0 |
| 4. 9. | 24,7 | 25,0 | - | - | - |
| 25. 9. | 6,8 | 6,5 | - | - | - |
| 24. 10. | ni slanice | | - | - | - |
| 13. 11. | ni slanice | | 2,0 | 0,2 | 15,2 |

FT-IR spektri vseh vzorcev blata (Slika 31, Slika 32) so bili med seboj podobni in primerljivi tudi s FT-IR spektri petole. Vsebnost organskih snovi v vzorcih blata potrjujejo trakovi v območju $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (C-H vibracije metilnih in metilenskih skupin), $\sim 1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ (proteinska komponenta) in $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (ogljikovi hidrati). FT-IR spektroskopska analiza je pokazala še na prisotnost karbonatov (2513 , 1795 , $1420\text{--}1450$, 876 and 713 cm^{-1}), silikatov (1870 , 1160 , 1020 , 799 , 780 , 695 in 530 cm^{-1}) in glinenih mineralov (3625 cm^{-1}), ki predstavljajo glavne anorganske sestavine blata.



Slika 31: FT-IR spektri vzorcev blata odvzetih na vzorčevalnih mestih M, L, D, P in B.

Figure 31: FT-IR spectra of saline mud collected at sampling points M, L, D, P and B.



Slika 32:FT-IR spektri vzorcev blata za konciranje iz leta 2009.

Figure 32: FT-IR spectra of saline mud used for 2009 petola spring fertilization.

S pomočjo XRD analize smo določili kvalitativno mineralno sestavo (Preglednica 13) vzorcev blata iz petih izbranih lokacij na Sečoveljskih solinah (Preglednica 5) in blata, uporabljenega pri konciranju leta 2010 in 2011. Rezultati kažejo, da sta si oba vzorca blata za konciranje zelo podobna in sestavljena iz kremera, kalcita, glinenca, halita, pirita in številnih glinenih mineralov karbonatov (kalcit, Mg-kalcit, aragonit) ter glinenih mineralov (illit/muskovit, kaolinit, klorit). Večje razlike v mineralni sestavi kažejo vzorci blata iz petih lokacij. Na vseh petih vzorčevalnih lokacijah smo našli kalcit, kremen, halit, albit in glinene minerale. V vzorcu B2 (bužet) smo določili tudi sadro in silvin. Manganov oksid (manganit) sta vsebovala blata L1 (Lida) in M1 (Curto), aragonit pa je bil prisoten le v vzorcu P2 (Poslužnica).

S pomočjo XRF analize smo določili vsebnost glavnih in elementov v sledeh v vzorcih solinskega blata iz bužeta (vdolbina kristalizacijskega bazena) in blata uporabljenega za konciranje v letih 2009, 2010 in 2011. Rezultati (Preglednica 19) kažejo, da v vseh vzorcih prevladujejo SiO_2 , Al_2O_3 in CaO oz. vzorci blata vsebujejo največ Si, Ca in Al. Koncentracije elementov v sledovih pa so bile: Mn (119–540 ppm), Sr (243–672 ppm), Cr (48–300 ppm), Sc (99–227 ppm), Rb (91–196 ppm), Zr (32–170 ppm), Zn (28–104 ppm), Ba (70–107 ppm), V (24–91 ppm), Ni (22–59 ppm), Cu (20–47 ppm), Pb (10–30 ppm), Bi (7–48 ppm), Th (8–19 ppm), Au (2–15 ppm), Nb (5–14 ppm), Cd (12 ppm), As (2–13 ppm), Mo (3–8 ppm), Se (2–6 ppm) in Ag (5 ppm), zato bi jih lahko razvrstili v sledečem padajočem vrstnem redu Mn, Sr (110–700 ppm) > Cr, Sc, Rb, Zr (30–300 ppm) > Zn, Ba, V (20–110 ppm) > Ni, Cu, Pb, Bi (10–60 ppm) > Th, Au, Nb, Cd, As (2–20 ppm) > Mo, Se, Ag (pod 10 ppm). Blata, ki so jih uporabili za konciranje, so si po elementni sestavi zelo podobna. Iz rezultatov je razvidno, da elementna sestava blata v bužetu iz leta 2009 sledi dinamiki dviga slanosti v bazenu. V procesu naravnega zorenja pride z višanjem slanosti, razen pri Cl, Mg in S, do vpada v vsebnosti vseh glavnih in elementov v sledeh, tudi težkih kovin (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As). Vsebnosti le-teh se v poletnih mesecih praviloma prepolovijo. Zgornji rezultati elementne analize (XRF) potrjujejo vpliv slanice (njene sestave) na elementno sestavo setavo solinskega blata. To je bilo še posebno razvidno v primeru vzorcev vzorčenih v letu 2009, ko so bile prisotne ugodne vremenske razmere za pobiranje soli (postopno naraščanje slanosti slanice skozi solinarsko sezono).

Preglednica 19: Vsebnost glavnih in elementov v sledeh v solinskem blatu uporabljenem za konciranje (2009–2011) in iz bužeta (2009 in 2010). Glavni elementi so podani v odstotkih (%), elementi v sledovih pa v ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$). Oznaka »Bal« predstavlja »balance« spremenljivko in vključuje seštevek količin vseh lahkih elementov do Na, ki jih z XRF analizatorjem ne moremo izmeriti ločeno. Oznaka (-) pomeni, da elementa nismo zaznali.

Table 19 The content of major and trace elements in the salt pan mud used for spring fertilization (2009–2011) and from bužet (2009 and 2010). The main elements are given in percent (%), trace elements in ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$). The label "Bal" is the "balance" variable and includes the sum of the quantities of light elements up to Na, that the XRF analyzer can not measured separately. The label (-) indicates that the element was not detected.

| Datum vzorčenja | Blato za konciranje | | | | Solinsko blato (2009) | | | | | | Solinsko blato (2010) | | | | |
|--------------------------------------|---------------------|------------|--------------|--------------|-----------------------|--------|--------|--------|-------|--------|-----------------------|--------|--------|--------|---------|
| | 9. 4. 2009 | 6. 4. 2010 | 25. 3. 2011 | | 9. 3. | 20. 7. | 30. 7. | 30. 7. | 6. 8. | 29. 9. | 6. 4. | 21. 6. | 12. 7. | 11. 8. | 26. 10. |
| Lokacija vzorčenja | morsko blato | Lida | morsko blato | morsko blato | bužet | Lida | | | bužet | | bužet | | | | |
| Slanost [S %] | - | - | - | - | 3,2 | - | 24,7 | 28,2 | 27,3 | 23,6 | - | 3,5 | 13,1 | 12,6 | 3,3 |
| SiO₂ % | 48 | 43 | 45 | 46 | 47 | 53 | 42 | 19 | 11 | 23 | 44 | 44 | 43 | 31 | 39 |
| Al₂O₃ % | 13 | 13 | 12 | 13 | 12 | 8 | 8 | 5 | 3 | 6 | 12 | 13 | 13 | 10 | 11 |
| Fe₂O₃ % | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 1 | 3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 |
| MgO % | 3 | 5 | 3 | 3 | 4 | 3 | 5 | 9 | 9 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 4 |
| CaO % | 14 | 11 | 14 | 14 | 11 | 14 | 12 | 8 | 5 | 8 | 12 | 11 | 12 | 10 | 13 |
| K₂O % | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| TiO₂ % | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| P₂O₅ % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | - | - | 0 |
| MnO % | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cr₂O₃ % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe % | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 |
| Ca % | 10 | 8 | 10 | 10 | 8 | 10 | 9 | 5 | 4 | 6 | 9 | 8 | 9 | 7 | 9 |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | Blato za konciranje | | | | Solinsko blato (2009) | | | | | Solinsko blato (2010) | | | | | |
|----------------------|---------------------|------------|--------------|--------------|-----------------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------|-------|--------|--------|--------|---------|
| | 9. 4. 2009 | 6. 4. 2010 | 25. 3. 2011 | | 9. 3. | 20. 7. | 30. 7. | 30. 7. | 6. 8. | 29. 9. | 6. 4. | 21. 6. | 12. 7. | 11. 8. | 26. 10. |
| Lokacija vzorčenja | morsko blato | Lida | morsko blato | morsko blato | bužet | Lida | | | bužet | bužet | | | | | |
| Slanost [S %] | - | - | - | - | 3,2 | - | 24,7 | 28,2 | 27,3 | 23,6 | - | 3,5 | 13,1 | 12,6 | 3,3 |
| Ti % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K % | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Al % | 7 | 7 | 6 | 7 | 7 | 4 | 4 | 3 | 2 | 3 | 6 | 7 | 7 | 5 | 6 |
| Cl % | 3 | 5 | 4 | 4 | 3 | 4 | 7 | 17 | 30 | 20 | 4 | 4 | 8 | 18 | 6 |
| Mg % | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| P % | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | - | - | 0 |
| S % | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 4 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| Si % | 22 | 20 | 21 | 22 | 22 | 25 | 20 | 9 | 5 | 11 | 21 | 21 | 20 | 15 | 18 |
| Bal % | 49 | 50 | 50 | 49 | 51 | 51 | 52 | 54 | 50 | 50 | 48 | 50 | 46 | 44 | 48 |
| As ppm | 11 | 9 | 11 | 11 | 11 | 7 | 7 | 6 | 5 | 6 | 10 | 9 | 13 | 9 | 8 |
| Au ppm | - | - | - | - | - | 3 | 4 | 15 | 14 | 7 | 2 | 2 | 2 | 5 | 3 |
| Bi ppm | 7 | 8 | 8 | 8 | 7 | 11 | 17 | 48 | 45 | 26 | 11 | 15 | 14 | 20 | 11 |
| Cu ppm | 36 | 41 | 47 | 34 | 42 | 20 | 30 | 21 | 20 | 22 | 32 | 40 | 38 | 37 | 35 |
| Mn ppm | 483 | 395 | 465 | 540 | 377 | 282 | 345 | 199 | 119 | 227 | 389 | 415 | 439 | 387 | 389 |
| Mo ppm | 3 | 3 | 4 | - | 8 | 5 | 4 | 7 | 7 | 6 | 7 | 6 | 8 | 8 | 3 |
| Nb ppm | 11 | 12 | 12 | 12 | 13 | 10 | 9 | 7 | 5 | 8 | 13 | 12 | 14 | 12 | 10 |
| Ni ppm | 46 | 54 | 50 | 53 | 47 | 23 | 32 | 22 | 25 | 44 | 59 | 52 | 43 | 42 | 49 |
| Pb ppm | 19 | 30 | 24 | 21 | 23 | 13 | 15 | 14 | 10 | 21 | 25 | 29 | 27 | 26 | 23 |
| Rb ppm | 108 | 145 | 124 | 119 | 130 | 91 | 117 | 196 | 172 | 145 | 129 | 143 | 165 | 160 | 114 |
| Se ppm | - | - | - | - | - | - | - | 2 | 4 | 6 | - | - | 2 | 3 | - |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Datum vzorčenja | Blato za konciranje | | | | Solinsko blato (2009) | | | | | Solinsko blato (2010) | | | | | |
|----------------------|---------------------|------------|--------------|--------------|-----------------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------|-------|--------|--------|--------|---------|
| | 9. 4. 2009 | 6. 4. 2010 | 25. 3. 2011 | | 9. 3. | 20. 7. | 30. 7. | 30. 7. | 6. 8. | 29. 9. | 6. 4. | 21. 6. | 12. 7. | 11. 8. | 26. 10. |
| Lokacija vzorčenja | morsko blato | Lida | morsko blato | morsko blato | bužet | Lida | | | bužet | bužet | | | | | |
| Slanost [S %] | - | - | - | - | 3,2 | - | 24,7 | 28,2 | 27,3 | 23,6 | - | 3,5 | 13,1 | 12,6 | 3,3 |
| Sr ppm | 249 | 310 | 260 | 244 | 243 | 244 | 269 | 483 | 434 | 427 | 672 | 319 | 404 | 450 | 486 |
| Th ppm | 8 | 8 | 10 | 8 | 9 | 9 | 11 | 19 | 17 | 11 | 11 | 8 | 11 | 12 | 10 |
| Zn ppm | 85 | 104 | 90 | 89 | 93 | 52 | 60 | 51 | 28 | 63 | 99 | 99 | 97 | 88 | 76 |
| Zr ppm | 167 | 129 | 151 | 154 | 160 | 170 | 133 | 69 | 32 | 86 | 137 | 138 | 149 | 121 | 119 |
| Cr ppm | 264 | 196 | 99 | 217 | 149 | 300 | 149 | - | - | 48 | 173 | 143 | 132 | 126 | 115 |
| Sc ppm | - | 116 | 190 | - | 112 | - | - | - | - | - | 106 | 118 | 138 | 99 | 227 |
| V ppm | 80 | 91 | 78 | 82 | 88 | 47 | 55 | 42 | 24 | 48 | 75 | 91 | 91 | 81 | 76 |
| Ag ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 5 | - | - | - | - | - |
| Ba ppm | 98 | 107 | - | 89 | 70 | - | 85 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Cd ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 12 | - | 12 | 12 | - | - |
| Sb ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Sn ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Te ppm | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Vzorec blata, ki so ga leta 2011 uporabili za splomladanski premaz petole, smo pregledali tudi s pomočjo **SEM mikroskopije**. Iz mikrografij (Slika 16 C–D) je razvidno, da je bilo blato sestavljeni predvsem iz mineralov kot so kalcit, glinenec, kremen in glineni minerali. Rezultati EDS spektroskopije so pokazali, da v blatu prevladujejo kisik, silicij, aluminij in kalcij.

Preglednica 20: Vsebnost glavnih in elementov v sledih v vzorcih soli. Glavni elementi so podani v odstotkih (%), elementi v sledovih pa v ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$). Povzeto po Kovač in sod., 2013.

Table 20: Contents of major and trace elements in samples of salt. The main elements are given in percent (%), trace elements in ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$). After Kovač et al., 2013.

| Oksid Enota | SiO_2 % | Al_2O_3 % | Fe_2O_3^* % | MnO % | MgO % | CaO % | Na_2O % | K_2O % | TiO_2 % | P_2O_5 % | Total % |
|----------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------|------------|
| Meja detekcije Analiza Metoda | 0,01 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,001 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,001 FUS-ICP | 0,01 FUS-ICP | 0,01 |
| S-1 (Hrvaška) | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,47 | 0,43 | 49,24 | 0,10 | 0,001 | 0,06 | 50,37 |
| S-2 (Avstria) | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 0,24 | 0,56 | 49,10 | 0,39 | 0,003 | 0,01 | 50,51 |
| S-3 (Italija) | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,12 | 0,21 | 50,19 | 0,03 | 0,001 | 0,04 | 50,66 |
| S-4 (Portugalska) | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,87 | 0,20 | 46,12 | 0,21 | 0,001 | 0,06 | 47,53 |
| S-5 (Indija) | 0,18 | 0,03 | 0,05 | 0,01 | 1,89 | 0,26 | 44,43 | 0,26 | 0,002 | 0,07 | 47,17 |
| S-6 (Pakistan) | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,24 | 0,25 | 49,20 | 0,21 | 0,001 | 0,03 | 50,05 |
| PI – Piranska sol | <0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 1,26 | 0,31 | 45,92 | 0,22 | 0,001 | 0,04 | 47,82 |
| PI – Tradicionalna sol | <0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,60 | 0,29 | 50,39 | 0,02 | 0,001 | 0,03 | 50,85 |
| PI – Solni cvet | <0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,65 | 0,10 | 49,71 | 0,15 | 0,001 | 0,08 | 50,75 |
| PI – Naravna kopalna sol | <0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,15 | 0,16 | 49,71 | 0,03 | <0,001 | 0,02 | 50,13 |
| PI – Sušina morske vode | <0,01 | 0,09 | 0,04 | 0,01 | 4,20 | 1,71 | 37,34 | 1,06 | <0,001 | 0,09 | 44,55 |
| Povprečna relativna napaka | 1 % | 2 % | 2 % | 4 % | 6 % | 2 % | 3 % | 8 % | 3 % | 11 % | - |
| Konverzijski faktor (c.f.) | 0,467 | 0,529 | 0,699 | 0,775 | 0,603 | 0,715 | 0,742 | 0,825 | 0,600 | 0,436 | - |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Element Enota | Si % | Al % | Fe* % | Mn % | Mg % | Ca % | Na % | K % | Ti % | P % | S % |
|----------------------------------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|-----------------|
| Meja detekcije Analiza Metoda | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,001 TD-ICP |
| S-1 (Hrvaška) | 0,005 | 0,011 | 0,021 | 0,004 | 0,28 | 0,31 | 36,54 | 0,08 | 0,0006 | 0,026 | 0,32 |
| S-2 (Avstria) | 0,047 | 0,021 | 0,035 | 0,004 | 0,15 | 0,40 | 36,43 | 0,32 | 0,0018 | 0,004 | 0,64 |
| S-3 (Italija) | 0,009 | 0,011 | 0,021 | 0,004 | 0,07 | 0,15 | 37,24 | 0,03 | 0,0006 | 0,017 | 0,11 |
| S-4 (Portugalska) | 0,005 | 0,011 | 0,028 | 0,004 | 0,53 | 0,14 | 34,22 | 0,17 | 0,0006 | 0,026 | 0,32 |
| S-5 (Indija) | 0,084 | 0,016 | 0,035 | 0,005 | 1,14 | 0,17 | 32,97 | 0,22 | 0,0012 | 0,031 | 0,64 |
| S-6 (Pakistan) | 0,023 | 0,016 | 0,028 | 0,005 | 0,15 | 0,18 | 36,51 | 0,17 | 0,0006 | 0,013 | 0,36 |
| PI – Piranska sol | <0,005 | 0,011 | 0,021 | 0,004 | 0,76 | 0,22 | 34,07 | 0,18 | 0,0006 | 0,017 | 0,55 |
| PI – Tradicionalna sol | <0,005 | 0,005 | 0,021 | 0,004 | 0,36 | 0,21 | 37,39 | 0,02 | 0,0006 | 0,013 | 0,16 |
| PI – Solni cvet | <0,005 | 0,011 | 0,021 | 0,004 | 0,39 | 0,07 | 36,89 | 0,12 | 0,0006 | 0,035 | 0,22 |
| PI – Naravna kopalna sol | <0,005 | 0,011 | 0,028 | 0,005 | 0,09 | 0,11 | 36,89 | 0,03 | <0,0006 | 0,009 | 0,12 |
| PI – Sušina morske vode | <0,005 | 0,048 | 0,028 | 0,004 | 2,53 | 1,22 | 27,71 | 0,88 | <0,0006 | 0,039 | 2,37 |

| Element Enota | As $\mu\text{g g}^{-1}$ | Ag $\mu\text{g g}^{-1}$ | Ba $\mu\text{g g}^{-1}$ | Be $\mu\text{g g}^{-1}$ | Bi $\mu\text{g g}^{-1}$ | Cd $\mu\text{g g}^{-1}$ | Co $\mu\text{g g}^{-1}$ | Cr $\mu\text{g g}^{-1}$ | Cu* $\mu\text{g g}^{-1}$ | Ga $\mu\text{g g}^{-1}$ | Ge $\mu\text{g g}^{-1}$ | Hf $\mu\text{g g}^{-1}$ | Hg $\mu\text{g g}^{-1}$ |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Meja detekcije | 0,005 | 0,002 | 0,5 | 0,1 | 0,02 | 0,01 | 0,1 | 0,5 | 1 | 0,1 | 0,1 | 0,02 | 0,005 |
| Analiza Metoda | FI-HG-AFS | Ultra ICP-MS | TD-ICP | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS |
| S-1 (Hrvaška) | 0,018 | 0,002 | <0,5 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| S-2 (Avstria) | 0,035 | 0,005 | 2,4 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | 1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| S-3 (Italija) | 0,018 | <0,002 | <0,5 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | 0,7 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| S-4 (Portugalska) | 0,027 | <0,002 | <0,5 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |

"se nadaljuje"

| | "se nadaljuje" | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------|--------|---------|---------|--------|--------|------|-------|-----|--------|--------|--------|--------|
| S-5 (Indija) | 0,022 | <0,002 | 1 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | 1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | 0,013 |
| S-6 (Pakistan) | 0,012 | <0,50* | 4* | <1* | <0,1* | <0,5* | 2,3* | <0,5* | 2 | <1* | <0,5* | 0,3* | <1* |
| PI – Piranska sol | 0,016 | <0,002 | 1,4 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| PI – Tradicionalna sol | 0,014 | <0,002 | 1,7 | <0,1 | <0,02 | 0,02 | <0,1 | <0,5 | 2 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| PI – Solni cvet | 0,020 | <0,002 | <0,5 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | <0,005 |
| PI – Naravna kopalna sol | 0,012 | <0,002 | 1,3 | <0,1 | <0,02 | <0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | 0,007 |
| PI – Sušina morske vode | 0,026 | <0,002 | 1,3 | <0,1 | <0,02 | 0,01 | <0,1 | <0,5 | <1 | <0,1 | <0,1 | <0,02 | 0,007 |
| Relativna napaka | - | 4 % | 4 % | 12 % | 8 % | 9 % | 3 % | 7 % | 5 % | 3 % | 28 % | 0 % | 7 % |
| * Meja detekcije | - | 500 | 1 | 1 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | 0.5 | - | 1 | 0.5 | 0.1 | 1 |
| * Analiza Metoda | - | TD-ICP | FUS-ICP | FUS-ICP | FUS-MS | TD-ICP | INNA | INNA | - | FUS-MS | FUS-MS | FUS-MS | INNA |

| Element | In | Mo | Ni | Pb | Rb | Sc* | Se | Sr | Th* | U* | Zn | Au |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Enota | µg g ⁻¹ |
| Meja detekcije | 0.02 | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | 0.01 | 0.1 | 0.001 |
| Analiza Metoda | Ultra ICP-MS | INNA | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS | FUS-MS | FUS-MS | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS |
| S-1 (Hrvaška) | <0,02 | 0,05 | 0,7 | 0,1 | 0,3 | 0,25 | 0,5 | 199,5 | <0,05 | <0,01 | 0,2 | 0,0049 |
| S-2 (Avstria) | <0,02 | 0,08 | 0,6 | 0,49 | 0,5 | <0,01 | 0,2 | 155,8 | <0,05 | 0,04 | 0,8 | 0,0019 |
| S-3 (Italija) | <0,02 | 0,05 | 0,7 | 0,15 | 0,1 | 0,35 | 0,3 | 43,8 | <0,05 | <0,01 | <0,1 | 0,001 |
| S-4 (Portugalska) | <0,02 | 0,04 | 0,9 | 0,13 | 0,6 | <0,01 | 0,2 | 44,2 | <0,05 | <0,01 | 0,3 | 0,0005 |
| S-5 (Indija) | <0,02 | 0,02 | 0,2 | 0,28 | 0,5 | <0,01 | <0,1 | 73,6 | <0,05 | <0,01 | 1,1 | 0,0034 |
| S-6 (Pakistan) | <0,1* | <2,0* | <1* | <5* | <1* | <0,01 | <0,5* | 22* | 0,19 | <0,01 | 5* | <0,0010* |

"se nadaljuje"

"se nadaljuje"

| Element | In | Mo | Ni | Pb | Rb | Sc* | Se | Sr | Th* | U* | Zn | Au |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Enota | µg g ⁻¹ |
| Meja detekcije | 0,02 | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,01 | 0,1 | 0,001 |
| Analiza Metoda | Ultra ICP-MS | INNA | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS | FUS-MS | FUS-MS | Ultra ICP-MS | Ultra ICP-MS |
| PI – Piranska sol | <0,02 | 0,03 | 0,4 | 0,35 | 0,6 | <0,0 1 | <0,1 | 100,5 | <0,05 | <0,01 | 1,3 | 0,0031 |
| PI – Tradicionalna sol | <0,02 | 0,18 | 0,4 | 0,26 | 1,9 | <0,0 1 | 0,1 | 134,3 | <0,05 | <0,01 | 1,4 | 0,0032 |
| PI – Solni cvet | <0,02 | <0,01 | 0,1 | <0,01 | 0,3 | 0,25 | <0,1 | 28,6 | <0,05 | <0,01 | <0,1 | 0,0016 |
| PI – Naravna kopalna sol | <0,02 | <0,01 | 0,2 | 0,46 | 0,1 | <0,0 1 | <0,1 | 76,8 | <0,05 | <0,01 | 0,8 | 0,0034 |
| PI – Sušina morske vode | <0,02 | <0,01 | 0,2 | 0,34 | 0,1 | 0,19 | <0,1 | 69,3 | <0,05 | 0,07 | 1,3 | 0,0034 |
| Relativna napaka | 0 % | 0 % | 3 % | 4 % | 6 % | 2 % | 2 % | 5 % | 5 % | 9 % | 1 % | 11 % |
| * Meja detekcije | 0,1 | 2 | 1 | 5 | 1 | - | 0,5 | 2 | - | - | 1 | 0,001 |
| * Analiza Metoda | FUS-MS | FUS-MS | TD-ICP | TD-ICP | FUS-MS | - | INNA | FUS-ICP | - | - | TD-ICP | INNA |

* - Activation Laboratories

* - skupno železo

c.f. – konverzijski faktor (element = oksid × c.f.)

relative error = [izmerjena vrednost – certificirana vrednost]/certificirana vrednost

5 RAZPRAVA

5.1 MIKROSKOPSKA ANALIZA PETOLE

Mikroskopska analiza petole je pokazala, da v zgornji oksični plasti petole prevladujejo nitaste cianobakterije vrste *C. chthonoplastes*, katerih morfološke značilnosti so bile dobro vidne pod mikroskopom. *C. chthonoplastes* je ena izmed najbolj pogostih cianobakterij v morskih, hipersalinih in puščavskih mikrobnih preprogah. Na osnovi klasifikacije po Golubic (1980) to svetovljansko sestavljavko mikrobnih preprog lahko opredelimo kot mezohalino in evhalino vrsto. Masiven pojav *C. chthonoplastes* v mikrobeni preprogi v Sečoveljskih solinah in njeno preživetje ob slanosti kristalizacije halita (nad 25 % S) je zanimiv pojav in prej izjema kot pravilo. Razloge za tako dobro prilagoditev ekstremnim slanostim morda najdemo v dolgem življenju le-te na Sečoveljskih solinah.

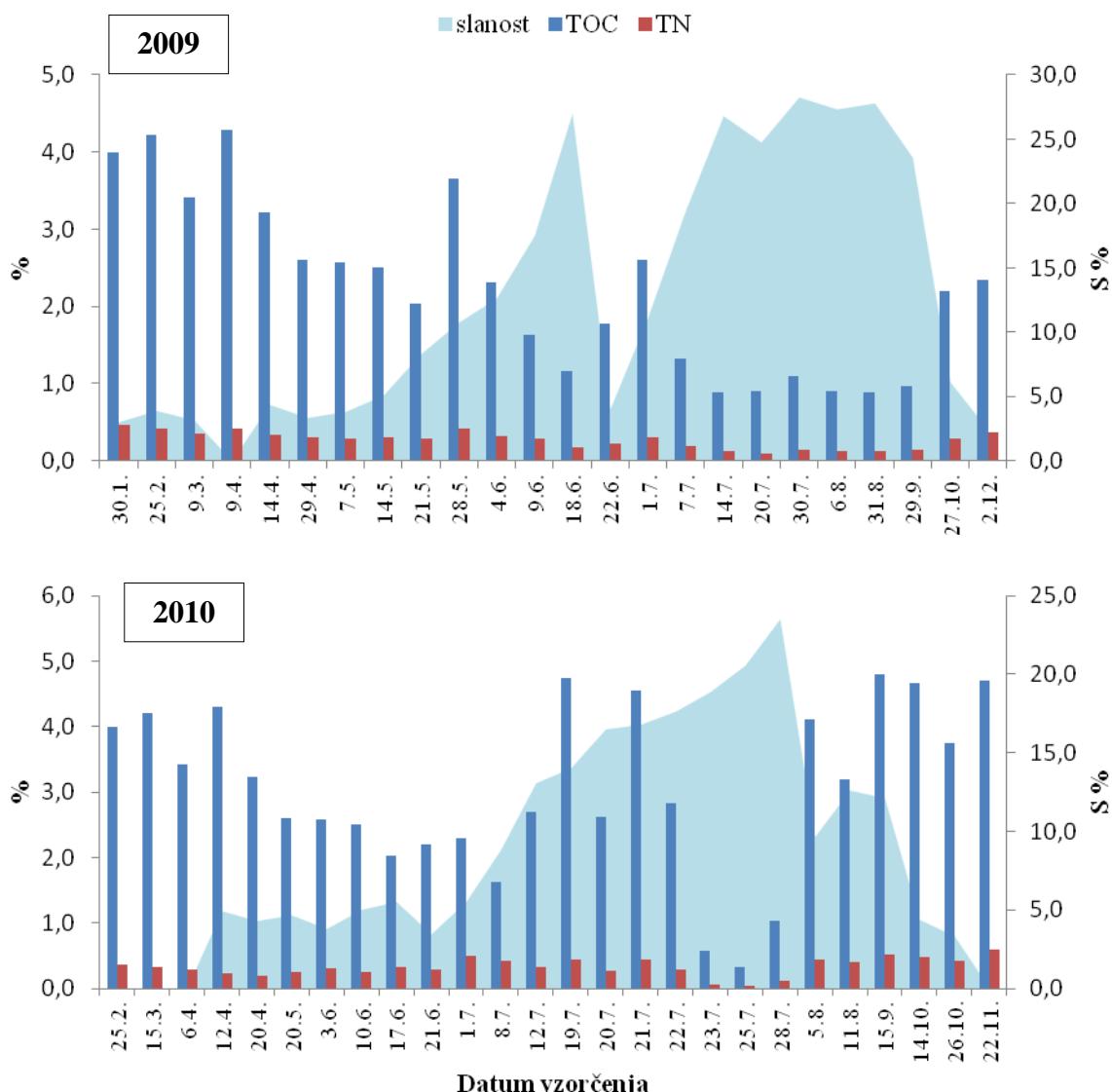
V vseh vzorcih petole smo opazili snope, ki so vsebovali številne trihome cianobakterije *C. chthonoplastes*, ki so jih obdajale ovojnice iz EPS. Le-te so sestavljene večinoma iz ogljikovih hidratov, ki jih izločajo bakterije. Mreža iz organske snovi deluje kot lepilo za minerale in drugi detritni material, ki tako postane del nastajajoče mikrobne podlage. V globljih plasteh petole pa je zapisana zgodovina rasti te mikrobne podlage, vključno z organsko in anorgansko komponento. Vzorec petole iz 12. julija 2011 je bil še posebej bogat z drugimi bakterijami. Znotraj in okoli ovojnici cianobakterije vrste *C. chthonoplastes* smo našli veliko trihomov, ki jih lahko pripisemo bakterijskemu deblu *Chloroflexi*. O tej zanimivi asociaciji v hipersalinh okoljih so poročali že D'amelio in sod. (1987) in Bachar in sod. (2007). Ley in sod. (2006) so v svoji študiji mikrobne preproge v solinah Guerrero Negro prav tako našli *Chloroflexi* bakterije znotraj polisaharidih ovojnici *C. chthonoplastes* v zgornjih plasteh mikrobne preproge in to razložili s hipotezo, da obe bakteriji sodelujeta v metabolizmu žvepla oz. da *Chloroflexi* deluje kot parazit kadar je *C. chthonoplastes* pod H₂S stresom.

Nihanja slanosti med solinarsko sezono ali v obdobjih nekaj dni nam omogočajo dober model za proučevanje dolgo- in kratkoročnih odzivov petole na spremembo slanosti. Prisotnost vrste *C. chthonoplastes* smo določili v vseh vzorcih petole, tudi v tistih z izredno

visoko slanostjo, toda s hitrim naraščanjem slanosti so opazne različne stopnje/faze razgradnje omenjene cianobakterije. Filamenti *C. chthonoplastes* so v glavnem vsebovali kisik, ogljik, natrij in klorid, vendar znotraj praznih ovojnic smo zaznali tudi višje koncentracije magnezijevih ionov. To bi bil lahko le še en prispevek petole k pridelavi boljše soli, saj bi povečana kristalizacija magnezijevih soli povzročila grenak okus soli.

5.2 SEZONSKE SPREMEMBE ORGANSKE SNOVI PETOLE

Organska komponenta petole je povezana predvsem s cianobakterijami ter diatomejami in drugimi mikroalgami (Faganeli in sod., 1999) (*in situ*) in v manjši meri z organsko snovjo, ki prihaja v bazene s slanico in preko atmosfere. Mikrobne združbe solinskih bazenov so dinamični sistemi, ki hitro reagirajo na kemijske spremembe okolja in slanost vode (Litchfield in sod., 2009). Prav zato je vsebnost organske snovi povezana z dinamiko solinarske sezone. Najvišje vrednosti za TOC, TN, ogljikove hidrate in proteine smo tako izmerili v mesecih pred in po solinarski sezoni (okrog 4 % TOC in 0,5 % TN), ko je slanost v bazenih približno enaka slanosti morja (Slika 33). Podobne vsebnosti organske snovi v petoli so v preteklosti določili Ogorelec in sod. (1981) (3,62 % TOC v 0–2 cm plasti petole), nekoliko nižje pa Škrinjar in sod. (2012) (0,68–1,94 % TOC in 0,05–0,23 % TN). Z naraščanjem slanosti pa je vsebnost organske snovi postopoma padla do najnižje izmerjenih vrednosti meseca julija in avgusta (okrog 0,9 % TOC in 0,1 TN). To lahko razložimo z rezultati raziskav, ki kažejo, da višanje slanosti vode v bazenih vpliva na biološko sestavo mikrobne združbe tako, da pride do preskoka iz halotolerantnih v halofilne vrste in s tem do zmanjšanja celokupne biomase/rasti mikroorganizmov (Schneider in Herrmann, 1980; Faganeli in sod., 1999; Kračun, 2006). Sezonske spremembe vsebnosti organske snovi v petoli so tudi pokazale, da obstaja med TOC in TN zelo močna povezava ($r=0,96$), kar pomeni, da je večina dušika v petoli organskega izvora. Dušik skupaj s fosforjem je zelo pomemben za razvoj mikrobnih preprog iz cianobakterij in lahko znaša do 10 % njihove suhe teže (Ladakis in sod., 2006; Stal, 2007). V morskih sedimentih se dušik pojavlja predvsem v obliki aminokislin (proteinov), ki v splošnem veljajo za lažje razgradljive organske snovi. Nizke TN vrednosti in visoka TOC/TN razmerja v poletnih mesecih lahko pripisemo zmanjšanju biomase mikroorganizmov (cianobakterij) in hitri razgradnji labilnih dušikovih spojin.

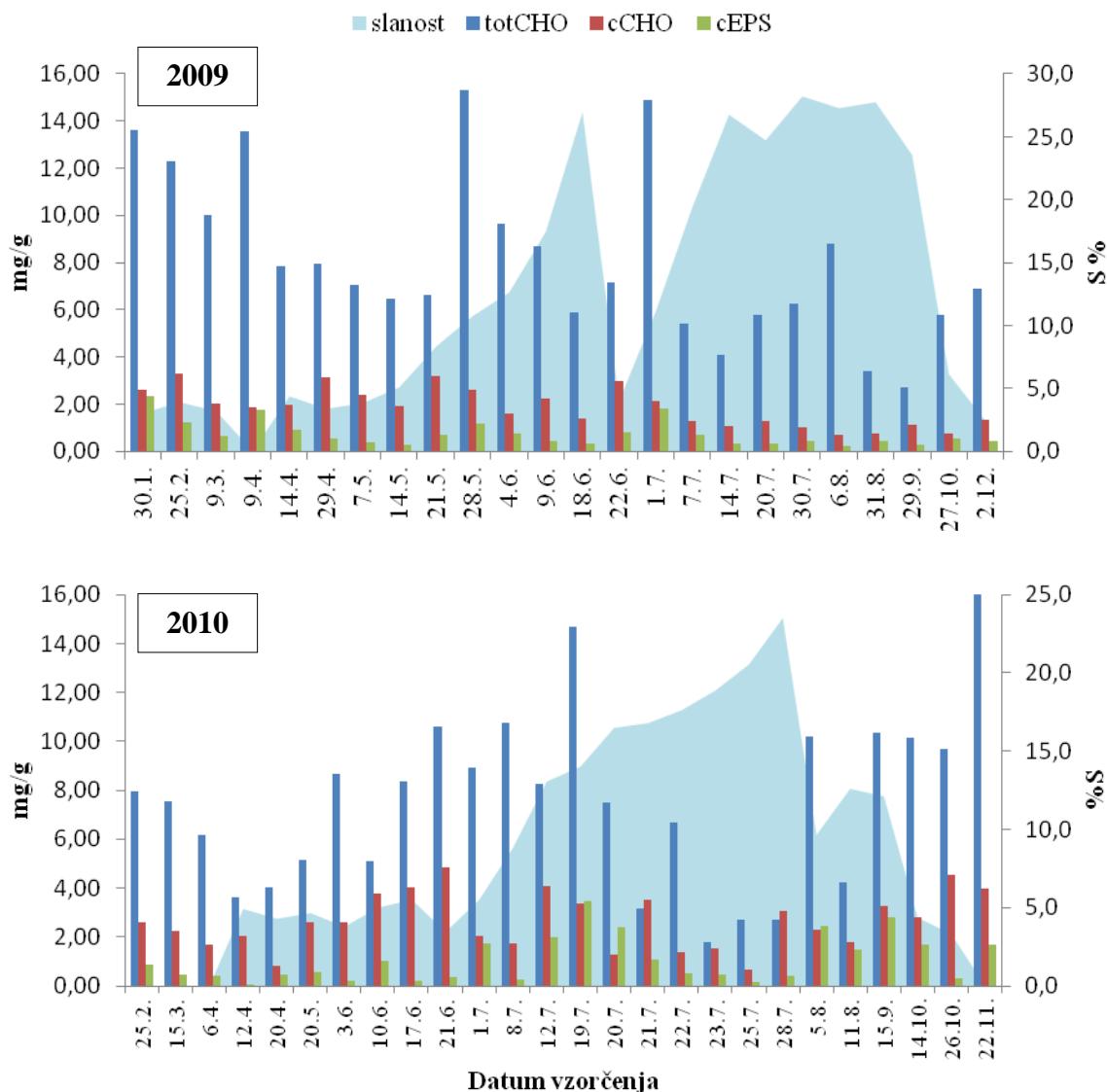


Slika 33: Sezonska dinamika vsebnosti organske snovi (TOC, TN) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena) in 2010.

Figure 33: Seasonal dynamics of organic matter content (TOC, TN) in peat from 2009 (southern part of the pan) and 2010.

Podoben trend kot vsebnost TOC in TN smo določili tudi pri totCHO in cCHO frakciji ogljikovih hidratov (Slika 34). V nasprotju pa smo v primeru koncentracij cEPS frakcije določili večje razlike v povezavi s spremenljivostjo slanosti med obema sezonomi. Junija 2009 smo ob hitrem povišanju slanosti na 28 S % opazili, da je frakcija cEPS ohranila

približno enako koncentracijo in celo povečala svoj delež znotraj cCHO. Tudi druge raziskave so pokazale povečano EPS izločanje s strani fitoplanktona (diatomej, cianobakterij) v razmerah visoke slanosti, zmanjšanja hranil in suše (Liu in Buskey, 2000; Staats in sod., 2000). Mikrobne preproge v hipersalinih okoljih so v splošnem bogate z želatinoznimi EPS polimeri, ki jih obvarujejo pred hitro spremenljivimi okoljskimi razmerami. Tega pojava pa nismo zaznali poleti leta 2010, ko je prišlo ob dvigu slanosti do zmanjšanja vseh, tudi cEPS frakcije ogljikovih hidratov. To lahko pripisemo neugodnim vremenskim razmeram z veliko padavinami, zaradi katerih ni prišlo do dviga slanosti, ki bi stimulirala izločanje večjih količin mikrobne EPS. Nizke vrednosti cEPS frakcije pa lahko pripisemo tudi uporabi glukoze kot standarda v metodi določanja ogljikovih hidratov po Dubois in sod. (1956), saj ta ni primerna za merjenje več strukturnih polimerov (Underwood, 2010). Določitev cEPS je v veliki meri odvisna tudi od izbire načina ekstrakcije (slanost) in predpriprave ter shranjevanja vzorcev pred analizo (Underwood in Paterson, 1995). Naši rezultati so precej nižji v primerjavi z rezultati raziskave Klocka in sod. (2007), ki so za ekstrakcijo EPS iz mikrobne preproge solin Salins-de-Giraud uporabili 10 % raztopino NaCl. Po drugi strani pa smo izmerili primerljive vrednosti kot Decho in sod. (2005), ki so EPS iz stromatolitskih mikrobnih preprog (Bahami) ekstrahirali z *in situ* morsko vodo (38 ppt).



Slika 34: Sezonska dinamika vsebnosti ogljikovih hidratov (totCHO, cCHO, cEPS) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena) in 2010.

Figure 34: Seasonal dynamics of carbohydrate content (totCHO, cCHO, cEPS) in peat from 2009 (southern part of the pan) and 2010.

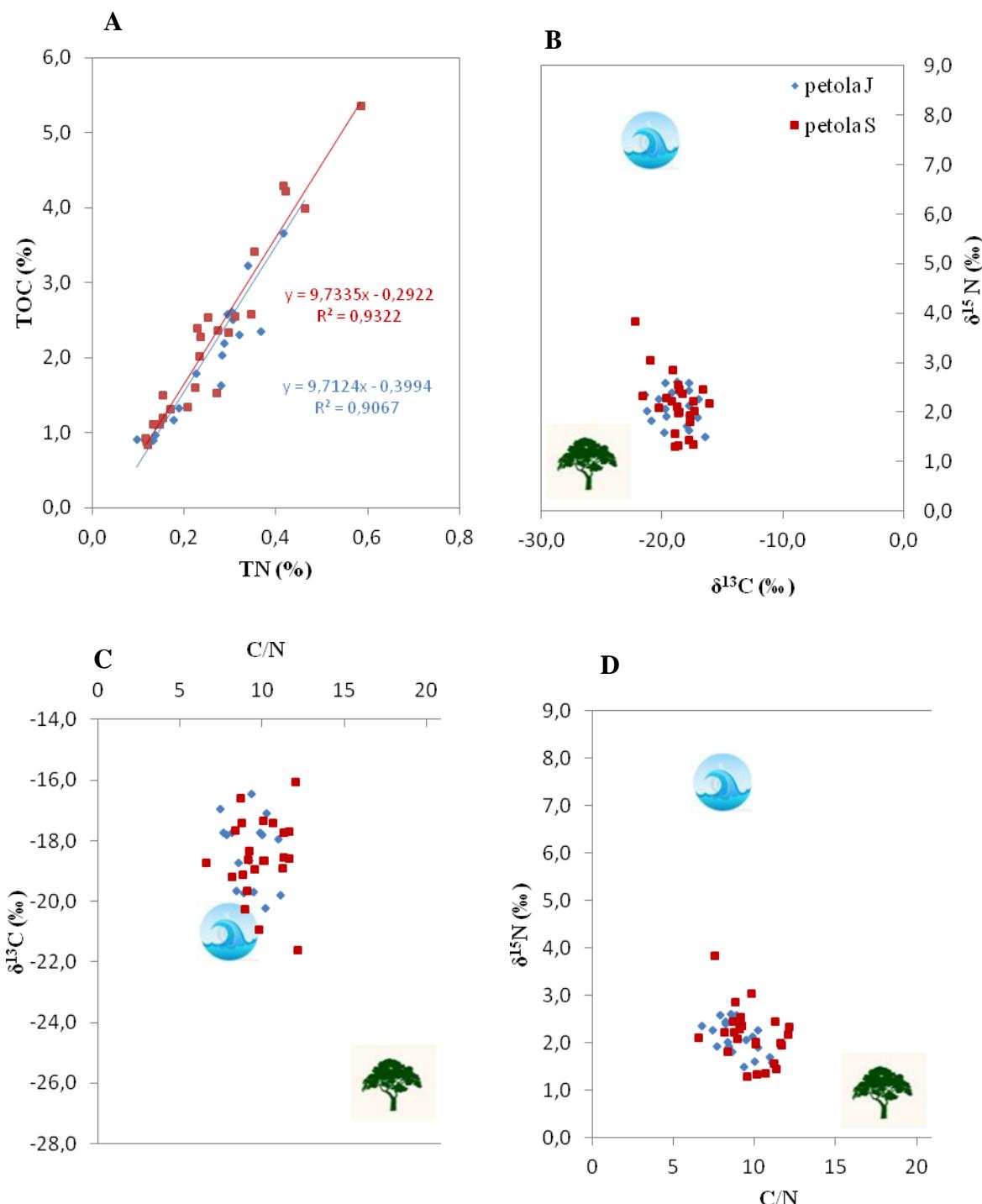
5.3 IZVOR ORGANSKE SNOVI PETOLE

Razmerja ogljikovih in dušikovih stabilnih izotopov ($\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$) se uporabljam za razlikovanje morske in kopenske organske snovi. Izotopska sestava ogljika v organski snovi namreč odraža dinamiko asimilacije ogljika med fotosintezo in izotopsko sestavo ogljika, ki se uporablja kot vir ogljika v fotosintezi (Hayes, 1993). Največ fotosintetskih rastlin tvori organsko snov v C_3 Calvinovem ciklu, pri čemer znaša premik $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednosti za organsko snov, nastalo v tem ciklu, okrog -20 ‰ glede na anorganski vir ogljika. Nekatere rastline pa za nastanek organske snovi uporabljajo C_4 Hatch-Slackov cikel, ki $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednost premakne približno za -7 ‰ . Za vir ogljika pri fotosintezi uporabljajo kopenske rastline atmosferski CO_2 , katerega $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednost znaša okrog -7 ‰ . Iz tega sledi, da ima organska snov, ki jo tvorijo kopenske rastline v C_3 Calvinovem oziroma v C_4 Hatch-Slackovem ciklu, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednost okrog -27 ‰ oziroma -14 ‰ . Tudi organska snov, ki jo tvorijo sladkovodne alge, ima podobne $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednosti (Yapp, 1993). Razlog je v tem, da sladkovodne alge za fotosintetski vir ogljika uporabljajo v vodi raztopljeni CO_2 , ki pa je v izotopskem ravnotežju z atmosferskim CO_2 . Zato ne moremo ločiti med organsko snovojo kopenskega izvora in avtohtonou organsko snovjo, ki nastaja v sladkovodnih sistemih. Nasprotno se za vir ogljika pri fotosintezi v morskih sistemih uporablja raztopljeni bikarbonat, katerega $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednost znaša približno 0 ‰ , kar pomeni, da ima organska snov, ki se tvori v C_3 Calvinovem ciklu, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednosti okrog -20 ‰ . To pa je zadostna razlika, da lahko ločimo med morskimi okolji na eni strani ter kopenskimi in sladkovodnimi okolji na drugi strani (Yapp, 1993; Meyers, 1994; Muri, 2003). Razmerje dušikovih stabilnih izotopov pa nam poleg izvora organske snovi lahko pove več o spremembah v produkciji in ravni koncentracij hrani v vodnem stolpcu. Vrednosti za $\delta^{15}\text{N}$ so zaradi selektivne razgradnje organske snovi v vodnem stolpcu in biogeokemijskih procesih v sedimentu bolj spremenljive kot pa $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ vrednosti.

Povezava med organsko snovojo (TOC, TN, C/N razmerje) in izotopskim razmerjem ($\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$) petole iz leta 2009 (Slika 35) nam omogoča razlikovanje med dvema izvoroma organske snovi: kopenskim ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \sim -26\text{ ‰}$, $\delta^{15}\text{N} \sim 1\text{ ‰}$, C/N ~ 18) in morskim ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \sim -21\text{ ‰}$, $\delta^{15}\text{N} \sim 7.5\text{ ‰}$, C/N ~ 8). Rezultati kažejo, da kljub zelo dobri povezavi med TOC in TN, obstaja med $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ slaba korelacija. Široka porazdelitev vzorcev pa nakazuje na

dodatne faktorje, ki vplivajo bolj na $\delta^{15}\text{N}$ kot na $\delta^{13}\text{C}$ vrednostjo. V splošnem je labilna organska snov kot so proteini in ogljikovi hidrati oziroma organska snov morskega izvora, ki je bolj bogata z ^{13}C in ^{15}N , bolj podvržena spremembam v $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti kot pa težje razgradljiva organska snov kopenskega izvora, ki je bogata z ligninom in lipidi (Ogrinc in sod., 2005).

Vrednosti $\delta^{13}\text{C}$ za petolo se gibljejo med $-21,4$ in $-16,1 \text{ ‰}$ in odražajo tipični morski izvor organske snovi. Podobne rezultate so predstavili tudi Škrinjar in sod. (2012), ki so izmerili od $-21,4$ do -19 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ in od $0,6$ do $2,6 \text{ ‰}$ $\delta^{15}\text{N}$. Nizke $\delta^{15}\text{N}$ (med $1,3$ in $3,8 \text{ ‰}$) vrednosti lahko pripisemo fiksaciji dušika s strani cianobakterij (Rejmáňková in sod., 2004; Bauersachs in sod., 2011). Bakterije lahko fiksirajo dušik le v anaerobnih pogojih (zunanjih) ali pa fiksacija dušika poteka v mikroanaerobnih pogojih znotraj samega organizma (v heterocistih). V petoli prevladujoča cianobakterija *Coleofasciculus chthonoplastes* nima heterocist, vendar je fiksacija dušika možna zaradi pogostih anoksičnih razmer v kristalizacijskem bazenu (še posebej v poletnih mesecih) in zaradi drugih mikroorganizmov (*Lyngbya*, *Phormidium*, *Hlanaerobacter*, *Rhodobacter*) (Tkavc in sod., 2010). Nizki korelacijski faktorji med C/N razmerjem in $\delta^{13}\text{C}$ oz. $\delta^{15}\text{N}$ pa nakazujejo, da C/N razmerje ni dober parameter za določanje izvora organske snovi.

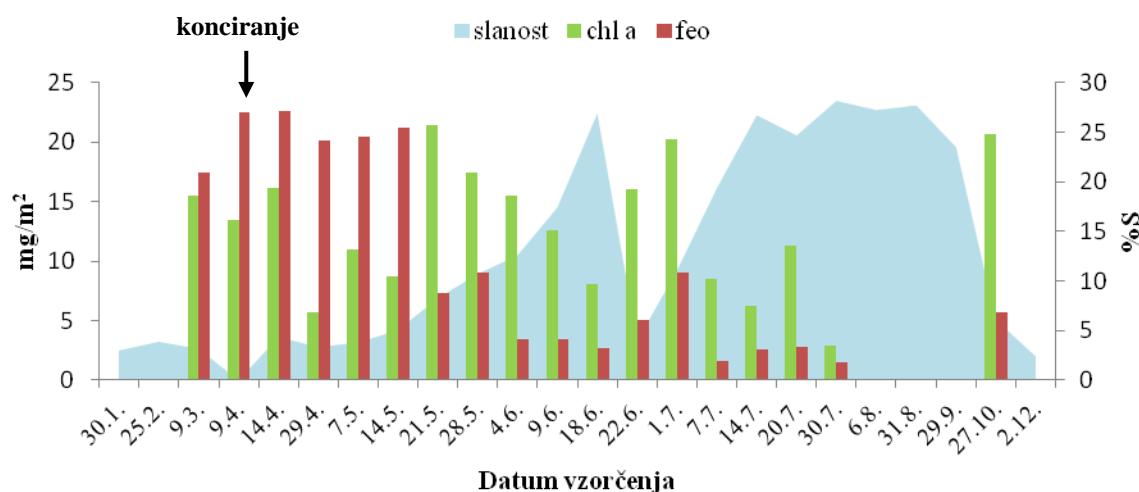


Slika 35: Korelacijski grafi med TOC in TN (A), $\delta^{13}\text{C}$ in $\delta^{15}\text{N}$ vrednostjo (B), $\delta^{13}\text{C}$ in TN (C) ter $\delta^{15}\text{N}$ in TN (D) v petoli iz leta 2009. Vrednosti za morski izvor so označene s simbolom vala, kopenski izvor pa označuje drevo.

Figure 35 Correlations between organic matter (TOC, TN, C / N) and isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in petola from 2009. The values for marine origin are indicated by the wave surface symbol, while the terrestrial source is denoted by a tree symbol.

5.4 BIOMASA FOTOAVTOTROFOV V PETOLI

Z meritvami klorofila *a* in njegovih razgradnih produktov (feopigmentov) smo določili biomaso vseh fototrofnih organizmov, kar v primeru petole pomeni biomaso fotosintetskih alg in cianobakterij. Kljub temu, da so rezultati pokazali, da vsebnost klorofila *a* najslabše korelira z ostalimi parametri (slanostjo), lahko rečemo, da sledi sezonski dinamiki solinarskega dela. Biomasa fotoavtotrofov petole je pred začetkom solinarske sezone pod vplivom spomladanskega premaza kristalizacijskih bazenom z blatom (konciranje), ki naj bi v bazene prinesel dodatna hranila za ponovno razrast mikrobne preproge po zimskem mirovanju. Naši rezultati kažejo (Slika 36), da je koncentracija klorofila *a* takoj po premazu začela upadati in šele po mesecu in pol smo zabeležili višje vrednosti kot pred konciranjem. Takrat je tudi prišlo do velikega preskoka v razmerju Chl *a*/Chl *a* + Feo iz 0,2 na 0,7. Povišanje Chl *a*/Chl *a* + Feo razmerja pomeni, da je prišlo v petoli do razrasti avotrofne družbe, katere biomasa je nato v prihodnjih mesecih zaradi naraščanja slanosti ponovno upadla. Kljub vsemu pa se je večji delež klorofila *a* v primerjavi s feopigmenti po koncirjanju ohranil do konca leta, tudi v poletnih mesecih, ko smo izmerili nižje koncentracije.



Slika 36: Sezonska dinamika vsebnosti klorofila *a* (Chl *a*) in feopigmentov (Feo) v petoli iz leta 2009 (južni del bazena).

Figure 36: Seasonal dynamics of chlorophyll *a* (Chl *a*) and *phaeopigments* (Feo) in petola from 2009 (southern part of the pan).

5.5 FT-IR SPEKTROSKOPSKA ANALIZA PETOLE

FT-IR spektri kažejo največje spremembe v sestavi petole v času solinarske sezone. Z višanjem slanosti smo v spektrih opazili razcep traka pri 1020 cm^{-1} , kar nakazuje na spremembe sladkorne in/ali silikatne komponente. Porast slanosti vodi tudi do precipitacije sadre ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), zaradi katere smo v spektrih poletne petole ugotovili nove signale (okrog $2130\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$). Kristalizacijo halita pa ne moremo spremljati s FT-IR spektroskopijo, saj je le-ta v IR spektru neviden. V sezoni pobiranja soli je prišlo tudi do razgradnje organske snovi (razvidno tudi iz analiz organskega ogljika, celotnega dušika, ogljikovih hidratov in proteinov), kar se je pokazalo v zmanjšanju oz. izginotju trakov v območju $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$.

Za okoljske/naravne vzorce, kot je petola, so značilni kompleksni FT-IR spektri z veliko absorpcijskih signalov, zato smo FT-IR spektroskopijo združili s LOI metodo in spektre posneli po sežigu petole pri $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. S to kombinacijo smo lažje interpretirali/določili signale organske in anorganske komponenete v poenostavljenih spektrih (zaradi razpada določenih sestavin) »toplotno obdelanih« vzorcev. FT-IR analiza je pokazala, da pri temperaturi $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ni potekala popolna razgradnja organske snovi. Pri tem je prišlo tudi do zmanjšanja signalov za karbonate, kar pomeni, da je določena komponenta karbonatov termično manj obstojna in razpada že pri tej temperaturi oziroma je močneje povezana s samo organsko komponento, kar vodi do napačne ocene vsebnosti organske snovi. Spektri ostanka po sežigu pri $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ kažejo večje spremembe, ki so posledica popolnega razkroja karbonatov in organske snovi. V vzorcih ostajajo le silikati in v poletni petoli tudi sulfati.

FT-IR spektroskopija je omogočila spremjanje pretvorb petole in precipitacije različnih soli, pri čemer so se pri okrog $5\text{ }^{\circ}\text{Bé}$ najprej oborili karbonati, nato pri okrog $13\text{ }^{\circ}\text{Bé}$ sadra ter na koncu pri slanosti nad $25\text{ }^{\circ}\text{Bé}$ NaCl , ki pa je žal v danem IR območju neviden. Z višanjem slanosti slanice se je zaradi mineralizacije petole (vgrajevanje posameznih mineralov v strukturo petole ob vzporedni razgradnji organske frakcije) spremnjala tudi njena trdnost/plastičnost. Rezultati potrjujejo uporabnost FT-IR spektroskopije pri proučevanju sestave in pretvorb petole v procesu gojenja tega substrata.

5.6 MINERALNA SESTAVA PETOLE

Sečoveljske soline so nastale na rečnih naplavinah v ustju reke Dragonje. Sediment Sečoveljskih solin je na podlagi 24 vzorcev iz 40 m vrtine V-6/79 podrobno opisan v delu Ogorelec in sod. (1981). Med minerali prevladujeta magnezijev kalcit in kremen. Sledijo minerali glin (illit, klorit in kaolinit) in glinenci, medtem ko so dolomit, pirit, siderit in goethit zastopani v manjših količinah. Minerali so detritični in izvirajo iz flišnih plasti Šavrinskega gričevja. Avtigeni minerali, značilni za evaporitno okolje z redukcijskimi pogoji, so aragonit, Mg-kalcit, sadra, lojevec in pirit, medtem ko je siderit nastajal v fazah zamočvirjanja Sečoveljske drage. Rezultati naših meritev so bili v skladu z zgoraj omenjeno študijo. Petola je bila sestavljena iz kremera, karbonatov (kalcit, Mg-kalcit, aragonit), glinenih mineralov (illit /muskovit, kaolinit, klorit), glinenenca (albit), sadre, halita in pirita. Kremen, kalcit, glineni minerali in glinenec izvirajo iz morskega blata, ki se uporablja za spomladanski premaz in kot je razvidno iz prejšnjih študij (Ogorelec et al., 1981) so del usedlin reke Dragonje. Mg-kalcit, aragonit, sadra, halit in pirit pa so avtigeni minerali, kar pomeni, da je njihov nastanek povezan s procesi izhlapevanja (nasičenost) v slanici nad petolo in v pornih vodah same petole. Mineralna sestava petole odraža tudi precipitacijo sadre in halita z naraščajočo slanostjo v bazenih. Rezultati kažejo, da se z globino mineralna sestava bistveno ne spreminja. Razen pojava sadre in pirita je bila petola tako ob nižji kot višji slanosti sestavljena iz enakih mineralov vse od površine pa do anoksičnega sedimenta. To je veljalo tudi za avtogene minerale Mg-kalcit in aragonit, kar nakazuje, da nastajajo v geokemičnih procesih *in situ*. Prisotnost pirita, ki nastaja posredno zaradi bakterijske redukcije sulfata, smo potrdili tudi s pomočjo SEM mikroskopije.

5.7 MIKROELEKTRODNI PROFILI PETOLE

Za proučevanje procesov v mikrobnih podlagah uporabljamo mikroelektrode, s katerimi lahko zelo natančno izmerimo vsebnost posameznih parametrov kot so kisik, vodikov sulfid in pH. Simulacija dnevno-nočnih pogojev v laboratoriju je zelo razširjena praksa. Profili jesenske petole (vzorčena novembra 2010), ki smo jo osvetljevali z različno močno intenziteto svetlobe v laboratoriju in tako simulirali spremenjanje intenzitete svetlobe v naravnem okolju Sečoveljskih solin, se bistveno razlikujejo od *in situ* poletnih profilov tudi v sami obliki kisikove krivulje. Višanje intenzitete je povzročilo porast koncentracije kisika, vendar le do $610 \mu\text{mol}/\text{sm}^2$, ko je verjetno nastopila fotoinhibicija in je produkcija kisika naglo upadla. Oksična plast petole (Slika 22) je tako segala do globine 2,5 mm in imela višek v koncentraciji raztopljenega kisika tik pod površino (pri približno 1,5 mm). Za razliko od poletnih mesecev z ekstremnimi temperaturami in slanostmi, imamo po solinarski sezoni (jeseni) bolj aktivno petolo z večjo biodiverziteto v populaciji mikroorganizmov. Še vedno prevladujejo nitaste cianobakterije, vendar lahko na površini petole najdemo tudi druge mikroorganizme kot so diatomeje, kar se je odražalo tudi v višku kisika tik pod površino (Slika 22).

Meritve na terenu so tehnično bolj zahtevne, vendar nam zagotovo pokažejo bolj realno sliko stanja nekega biološkega sistema. Zato smo se odločili za izvedbo *in situ* meritev petole (avgust 2011), ki kažejo velike razlike (nekaj milimetrskie razlike so pomembne za tako mikrookolje) v penetraciji kisika v petolo oz. produkciji vodikovega sulfida. Dopoldanski vertikalni profil petole je pokazal prodiranje raztopljenega kisika do globine 2 oz. kar do 4,5 mm, nadalje pa sledi (ob odsotnosti raztopljenega kisika) porast koncentracije vodikovega sulfida. V splošnem velja, da je koncentracija H_2S odvisna od (njegove) produkcije (kot produkt pri redukciji sulfata) in porabe pri mikrobnri oksidaciji, kemični oksidaciji ter predvsem nastanku pirita (FeS). Višje vsebnosti H_2S so povezane z večjo stopnjo redukcije sulfata (Jorgensen in sod., 1983). V večernem globinskem profilu petole smo pričakovali manjšo penetracijo kisika in večjo vsebnost H_2S , vendar smo pri tem zaznali podobno situacijo kot v dopoldanskih urah. Vzroke za to ne poznamo, verjetno pa k temu prispeva tudi nehomogenost mikrobine podlage. Meritve so tudi pokazale, da je pH vrednost padala s porastom koncentracije H_2S oz. z upadom kisika. H_2S ima v vodni

raztopini lastnosti šibke kisline in pH upad lahko povežemo še z respiracijo oz. oksidacijo sulfida (referenca). Višje pH vrednosti v zgornji plasti petole pa so lahko tudi posledica fotosintetske fiksacije CO₂.

5.8 KONCIRANJE IN ZORENJE PETOLE

Za proizvodnjo soli iz morja je poleg abiotiskih parametrov (sonce, veter, temperatura) ključnega pomena tudi aktivni biološki sistem. Zaradi tega učinkovita praksa upravljanja s solinami lahko v primeru nezadostnega ali neučinkovitega biološkega sistema vključuje tudi prakso dodajanja hrani (gnojenje) (Davis in Giordano, 1995; Davis, 2000). Zato v Sečoveljskih solinah spomladi premažejo dno kristalizacijskih bazenov z blatom (konciranje) in s tem se prične »nova sezona« petole. Morsko blato, ki ga uporabijo, da prekrijejo mikrobnno preproge iz prejšnje sezone (t. i. zimsko petolo), postane del nove rastoče plasti petole. Kljub dolgoletni tradiciji pridelave soli na petoli pa še vedno ni povsem razjasnjena vloga tega postopka. Zato smo se v letu 2011 osredotočili na zgodnjo stopnjo sezonske rasti petole po spomladanskem premazu z blatom oz. konciranju. Mikroskopska opazovanja vzorca petole (vzorčenje: 23. marca 2011) tik preden so ga premazali z blatom je pokazala slojevito strukturo petole in tudi vsebnost aktivne biološke komponente (predvsem cianobakterij *C. chthonoplastes*). Prisotnost živega biofilma je bila potrjena tudi z višjo vsebnostjo organskih snovi v primerjavi s poletnimi meseci. Petolo pred konciranjem pripravijo tako, da jo večkrat dobro skrtačijo in odstranijo detritni material, ki bi morebiti preprečil dobro prijemanje blata. Zaradi tega človekovega posredovanja ne moremo točno določiti starost posameznih slojev petole. Po drugi strani pa na ta način lahko spremljamo natančen razvoj (v mm) oz. rast petole v novi sezoni ali celo v posameznih mesecih (npr. v ekstremnih poletnih razmerah).

Za razumevanje vloge konciranja smo analizirali tudi blato, ki so ga pri tem uporabili. Blato je vsebovalo nizek delež organske snovi (TOC, TN, ogljikovi hidrati) in je bilo sestavljeno predvsem iz mineralov, ki po sestavi izvirajo iz flišnega zaledja solin. To smo potrdili tudi s pomočjo SEM mikroskopije. Najbolj pa nas je zanimala mikrobna združba blata, saj je bilo naše glavno vprašanje: Ali s premazom petole z blatom uvedemo v

kristalizacijske bazene določene mikroorganizme (kot cianobakterije), ki kasneje postanejo prevladujoča vrsta petole? Analiza mikrobnih združb, ki smo jo opravili skupaj s francoskimi kolegi (Glavaš in sod., 2013 v pripravi), je pokazala, da je bilo morsko blato po mikrobnih sestavih precej drugačno od petole in ni vsebovalo sekvenc cianobakterij. To nakazuje, da k nastanku sezonske petole prispeva predvsem razrast cianobakterij in drugih mikroorganizmov, ki izvirajo iz prejšnje sezone oz. jih v bazen prinaša slanica.

Nekaj tednov (v odvisnosti od vremena) po konciraju namreč opazimo nastanek nove zelene plasti na površini. To pomeni, da se morajo cianobakterije za preživetje se premakniti navzgor proti površini. Migracijo mikroorganizmov smo potrdili tudi s pomočjo SEM mikroskopije vzorca petole iz 21. junija 2010, kjer smo našli nekaj praznih, navpično usmerjenih ovojnici *C. chthonoplastes*. Mobilnost bakterij je izredno pomembna v vseh mikrobnih preprogah, še posebej tam, kjer se razmere hitro spreminja. Trihomi se lahko premikajo naprej in nazaj znotraj njihovih ovojnici oz. lahko ovojnice tudi zapustijo. Študije kažejo, da je mobilnost trihomov stimulirana z izločanjem EPS (Ramsing in Prufert-Bebout, 1994; Tamulonis in sod., 2011; Stal, 2012). Rezultati sezonske dinamike cEPS frakcije ogljikovih hidratov petole iz leta 2009 kažejo, da koncentracija cEPS sledi koncentraciji klorofila *a*. Po premazu se je vsebnost cEPS frakcije zmanjšala in narasla še takrat, ko smo izmerili tudi višek klorofila *a*. Direkten odziv proizvodnje cEPS na hiter porast slanosti smo opazili poleti, ko je ob izrazitem dvigu slanosti prišlo tudi do hitrega porasta v koncentraciji cEPS. Lahko zaključimo, da je mikrobna EPS frakcija izredno pomembna za preživetje in rast sezonske petole.

Proizvodnja mikrobne EPS poleg tega, da prispeva k mobilnosti cianobakterij vpliva tudi na proizvodnjo kvalitetne bele soli. Blato, s katerim premažejo petolo pri konciraju, postane del novo rastoče petole, zato se glineni in drugi minerali iz blata popolnoma obdajo z mikrobeno EPS in se tako ne morejo mešati s soljo (NaCl) in drugimi minerali, ki kristalizirajo iz slanice. O vplivu mikrobov petole na proizvodnjo soli so poročali že Schneider in Herrmann (1980), ki so še posebej izpostavili posreden vpliv aktivnosti mikroorganizmov na mobilnost železa. Visoka produktivnost petole povzroča take razmere, da ostaja železo v raztopini (kot Fe^{2+}) in se tako neobarja skupaj s soljo. Bela barva Sečoveljske soli je tako posledica neposrednega delovanja mikrobne družbe v petoli.

Z uporabo SEM mikroskopije smo tako lahko pojasnili, kako mikrobnna preprogna petola pripomore k proizvodnji soli že več kot 700 let. Dosedanje študije so izpostavile številne prednosti prisotnosti mikrobnih preprog v solinah po celi svetu, vendar pri tem še nobena študija ni poudarila vlogo EPS pri proizvodnji bele soli. Petola je najverjetnejše ena od najstarejših kultiviranih mikrobnih podlag na svetu in je osnova za edinstveno in posebno tradicionalno pridelavo soli v Sečovljah.

5.9 SEZONSKE SPREMEMBE HRANIL IN BIOMASE FITOPLANKTONA SLANICE

Morska biološka postaja (Nacionalnega inštituta za biologijo), se prvenstveno ukvarja z raziskovanjem morja in spremeljanjem njegove kvalitete. Že desetletja skrbi za izvajanje projektnega dela z naslovom »Spremljanje ekološkega in kemijskega stanja morja«, katerega naročnik je Ministrstvo za kmetijstvo in okolje (Agencija RS za okolje). V okviru projektnega dela spremljajo vsebnost hranil na postajah štirih postajah (000F, 00CZ, 000K, 00MA), ki so od obale oddaljene v razponu od manj kot 1 do 4,5 NM z največjo globino od 16 do 24 m. Najbližje Sečoveljskim solinam se nahaja vzorčevalna postaja 00MA, zato smo tu določene koncentracije hranil uporabili za razpravo kakovosti slanice nad petolo obravnavanega kristalizacijskega bazena.

Pozimi in zgodaj spomladi so si bile koncentracije slanice bolj podobne in precej nižje od tistih določenih v času solinarske sezone. Podobno so izmerili tudi Škrinjar in sod. (2012). Povišanje koncentracije hranil ob naraščanju slanosti je v splošnem posledica izparevanja oz. koncentriranja slanice in mikrobne aktivnosti (Oren, 2009). Z izparevanjem slanice in dnevnimi vnosi (ali dnevnega dotoka) sveže slanice se hranila koncentrirajo. Iz primerjave vsebnosti hranil slanice in podatkov iz obdobja 1990-2010 (Orlando-Bonaca in sod., 2012) za vzorčevalno postajo 00MA lahko vidimo, da hranila v slanici (v poletnih mesecih) presegajo maksimalne vrednosti hranil v morski vodi (Preglednica 21). Zato lahko Sečoveljske soline definiramo kot evtrofni sistem. Najvišji porast smo v poletnih mesecih določili pri Ntot, pri čemer je od dušikovih zvrsti najvišje vrednosti dosegel NH_4^+ . To je lahko posledica bakterijske razgradnje in mineralizacije organske snovi (Škrinjar in sod.,

2012). Pri višjih slanosti mikrobnna avtotrofna nitrifikacija ni več prisotna, kar povzroča povišanje koncentracij NO_3^- (Oren, 2012).

Preglednica 21: Statistični podatki o vsebnosti raztopljenih hranil (PO_4^{3-} , Ptot, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ntot in SiO_4^{4-}) v $\mu\text{mol L}^{-1}$ na vzorčevalni postaji 00MA.

Table 21: Statistical data on the content of dissolved nutrients (PO_4^{3-} , Ptot, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ntot in SiO_4^{4-}) in $\mu\text{mol L}^{-1}$ at the sampling station 00MA.

Postaja 00MA

| | | NO_3^- | NO_2^- | PO_4^{3-} | NH_4^+ | Ntot | Ptot | SiO_4^{4-} |
|----------------------------|----------|-------------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------|------|---------------------|
| Globina | | Vsebnost ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | | | | | | |
| Površinski sloj | maksimum | 23,57 | 1,45 | 0,42 | 57,79 | 130,91 | 6,06 | 41,46 |
| | minimum | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 8,06 | 0,12 | 0,01 |
| Pridneni sloj | maksimum | 21,03 | 1,99 | 0,54 | 59,23 | 75,00 | 7,14 | 32,77 |
| | minimum | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 7,61 | 0,04 | 0,01 |

Vsebnost hranil v slanici pa je odraz tudi aktivnosti primarnih producentov, ki živijo v slanici in petoli. Količina klorofila *a* se je v poletnih mesecih zelo povečala, kar ob nizkih vrednostih za feopigmente pomeni, da je prišlo do rasti avtotrofne družbe. Vsebnost klorofila *a* pa lahko povežemo tudi z vsebnostjo raztopljenega silikata, saj znižanje tega lahko kaže na njegovo povečano porabo/privzem (mikroorganizmi). Poletnemu znižanju/padcu koncentracije raztopljenega silikata je sledil porast v količini klorofila *a*, kar lahko nakazuje na zgoraj omenjeno situacijo. Ker v raziskavi niso bile opravljene mikroskopske analize mikrobne družbe slanice in petole, pa tega ne moremo potrditi oz. natančneje razložiti. Med zgoščevanjem slanice pa prihaja tudi do manjših sprememb vrednosti pH. Na vrednost pH pa pomembno vplivajo procesiobarjanja. Ob izpadu kalcijevega karbonata se pH lahko občutno zniža npr. od 8,32 (prvotna vrednost morske vode) do 6,62 (slanica) (Herrmann in sod., 1973). Pri tem pa je treba poudariti, da je merjenje pH vrednosti pri izjemno visokih slanostih težavno (Ben-Yaakov in Sass, 1977; Covington in Whitfield, 1988).

5.10 VSEBNOST RAZTOPLJENEGA KISIKA V SLANICI

Poleg hranil in vsebnosti klorofila *a* smo v slanici v okviru 24-urnega terena izmerili tudi koncentracijo raztopljenega kisika. Ta je v času 24 ur naglo upadla do anoksičnih razmer, ki smo jih spremljali še nekaj naslednjih dni. Vsebnost raztopljenega kisika slanice je odvisna tako od fizikalno-kemijskih lastnosti slanice (temperatura, slanost) kot od aktivnosti mikrobne združbe v slanici in petoli. Upad v koncentraciji kisika lahko povežemo tudi z zmanjševanjem topnosti ob vzporednem naraščanju temperature, ki je dosegla tudi 38 °C. Ob višji intenziteti sončne svetlobe tako nismo opazili povišanja vsebnosti raztopljenega kisika na račun večje aktivnosti fotosintetskih mikroorganizmov. Na sestavo in biomaso mikrobne združbe v slanici pa močno vpliva tudi slanost, ki je bila na začetku 14 S % in je v 24 urah narasla do 20,6 S %. Predvidevamo lahko, da je pri tako visoki slanosti in temperaturi slanice aktivnost mikroorganizmov manjša in s tem tudi njihov prispevek k bilanci raztopljenega kisika. Poleg tega pa k manjši topnosti kisika vodi prispeva tudi višja slanost.

5.11 ELEMENTNA IN MINERALNA SESTAVA SOLI

Podrobno elementno in mineralno sestavo soli iz Sečoveljskih solin in izbranih nerafiniranih soli različnega geografskega porekla smo predstavili v delu Kovač in sod., (2013). Pri tem smo ugotovili, da vsi analizirani vzorci vsebujejo podobne koncentracije glavnih elementov (kot so Na, Fe, Al, Mn, Ti), pri čemer je za vse tipe slovenske soli značilna nižja vsebnost silicija. Med slednjimi lahko označimo tip soli s trgovskim imenom Piranska sol z višjo vsebnostjo magnezija oziroma sol solni cvet z nižjo vsebnostjo kalcija. Vrednosti koncentracij elementov v sledovih so bile nižje od $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ in so primerljive z rezultati drugih analiziranih vzorcev nerafiniranih soli. Raznolikost elementne sestave posameznih vzorcev odraža specifične lastnosti, ki so posledica različnega geografskega porekla in procesov pridelave soli. Kvaliteta analiziranih vzorcev je v skladu s predpisanimi mednarodnimi standardi za živila (Komisija Codex Alimentarius), sestava soli iz Sečoveljskih solin pa ustreza tudi nacionalnim predpisom.

5.12 SESTAVA IN SPREMEMBE SOLINSKEGA BLATA V PROCESU ZORENJA

Analizirali smo sestavo vzorcev solinskega blata iz različnih izbranih lokacij na Sečoveljskih solinah (Preglednica 5). Večino raziskovalnega dela smo opravili v sodelovanju s podjetjem SOLINE Pridelava soli, d. o. o., v okviru projektne naloge »Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin« za programsko in dejansko usposobitev projekta »Thalasso Spa Lepa Vida«. Za razumevanje sestave, lastnosti in procesa zorenja solinskega blata smo proučili blato iz bužeta (t. i. vdolbine v vogalu kristalizacijskih bazenov) kristalizacijske grede št. 10, ki smo ga vzorčili hkrati s petolo. Ta raziskava je vključevala vzorčenje skozi daljše časovno obdobje (v letih 2009 in 2010) v naravnih pogojih, kar lahko pojmujemo kot »zorenje blata v naravnih pogojih«. Blato v bužetu je namreč podvrženo svetlobnemu, temperaturnemu in vodnemu režimu ter enakim slanostnim gradientom kot petola. V primerjavi s petolo vsebuje blato nizke koncentracije organske snovi (do 1,85 % TOC in 0,18 % TN) in ogljikovih hidratov ($1,61\text{--}5,99 \text{ mg g}^{-1}$ totCHO). Podobno kot pri petoli smo v poletnih mesecih z višjo slanostjo izmerili nižjo vsebnost organske snovi.

Zorenje blata v bužetu vpliva tudi na njegovo elementno sestavo. V tipični solinarski sezoni leta 2009 smo v blatu v bužetu ob naraščanju slanosti opazili upad v vsebnosti glavnih in elementov v sledeh. Vsebnosti večine elementov so se v poletnih mesecih bistveno zmanjšale, kar je še posebej relevantno pri težkih kovinah (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As). Prisotnost in količina le-teh je pomembna pri ovrednotenju rabe tovrstnih blat za zdravilne namene. V Sloveniji trenutno nimamo zakonskih predpisov (pravilnikov) o mejnih vrednostih koncentracij težkih kovin v peloidih. Naše rezultate smo primerjali z vrednostmi, ki jih za tla predpisuje Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) (Preglednica 22). V začetku sezone (ob nižji slanosti) so bile vsebnosti težkih kovin v blatu iz bužeta v primeru Cu, Pb, Zn, Co in As pod, v primeru Ni blizu ter pri Cr nad mejnimi imisijskimi vrednostmi, ki jih predpisuje zgornja uredba. S povišanjem slanosti iz 3,2 na 28,2 S % pa so se vrednosti prepolovile, Cr v poletnih mesecih celo nismo več zaznali. Ob ponovnem dvigu slanosti v jesenskem času pa so vsebnosti vseh kovin ponovno narasle. To kaže na pomembno izmenljivost/premeščanje kovinskih ionov v odvisnosti od slanosti slanice. Izparevanje in

različna topnost bistveno prispevajo k frakcioniranemu obarjanju soli, večji koncentraciji ionov v slanici ter nadaljnji selektivni izmenjavi in vezavi določenih ionov (pomembna valenca, velikost, vrsta, količina in kinetična energija) v solinsko blato. Koncentracija raztopljenih soli v slanici (neposredno, posredno) tako vpliva na izmenjavo ionov med trdnim substratom (blatom v bužetu) in vodno fazo (slanico v bazenu) oziroma porno vodo blata. Posredno lahko to povežemo še z vsebnostjo organske snovi v blatu. Raziskave kažejo, da organska snov v morski vodi in v sedimentih veže nase kovine preko tvorbe kompleksov med organskimi ligandi in kovinskimi kationi (Guo in sod., 2000; Hirose, 2007; Quenea in sod., 2009). Vezava kovin na organsko snovjo je lahko reverzibilna in v dinamičnem ravnovesju z raztopino. Nižja vsebnost kovin v poletnih mesecih je tako lahko posledica upada organske snovi v blatu in posledičnega zmanjšanja vezavnih mest. Poleg organske snovi v blatu se kovine lahko adsorbirajo tudi na glinene minerale. Številne publikacije izpostavljajo ključno vlogo, ki jo imajo glineni delci za privzem in izmenjavo pozitivno nabitih ionov. S tem pomembno vplivajo na mobilnost pozitivno nabitih vrst v tleh (npr. dostopnost K iz gnoji) in na geokemijsko kroženje kationov v splošnem (Bergaya in sod., 2006; Sdiri in sod., 2011; Lagaly in sod., 2013).

Rezultati mineralne sestave kažejo, da imajo blata iz območja Sečoveljskih solin približno enako sestavo in vsebujejo manjši delež glinene frakcije. V poletnih mesecih so v slanici (s katero je pokrito blato) prisotne višje koncentracije posameznih ionov (npr. Na^+ , Mg^{2+} , K^+), ki se lahko izmenjujejo s kovinskimi kationi, vezanimi v izmenljivi frakciji (ali s kovinskimi ioni sorpcijskega kompleksa). Topnost kovin pa je odvisna tudi od pH vrednosti. V poletnih mesecih ob naraščanju slanosti prihaja tudi do padca v pH vrednosti (Herrmann in sod., 1973) in s tem do večje mobilnosti kovin. Elementna sestava blata, ki zori v bužetu, je odvisna od vsebnosti organske snovi in deleža glinenih mineralov v blatu. Za razumevanje celotnega sistema ionske izmenjave med tekočo in trdno fazo bi morali proučiti tudi elementno sestavo slanice. Poleg kvalitete matične gline (izvornega substrata) in značilnosti procesa zorenja (npr. vodni režim, pogostost mešanja blata, čas zorenja ...) so za končne lastnosti peloida tako pomembne tudi časovne pretvorbe organske in anorganske frakcije v odvisnosti od slanosti (in temperature) slanice. Prav zato so načrtovane nadaljnje raziskave variabilnosti elementne sestave blata in ionske izmenjalne kapacitete, ki predstavljata pomembni lastnosti za terapevtsko uporabo peloidov.

Preglednica 22: Mejne, opozorilne in kritične imisijske vrednosti nevarnih snovi v tleh v mg kg⁻¹ (1996)

Table 22: Limit, warning and critical levels of hazardous substances in the soil in mg kg⁻¹ (1996)

| Element | | Koncentracija/vrednost | | |
|---------|--------|------------------------|------------|----------|
| ime | simbol | mejna | opozorilna | kritična |
| baker | Cu | 60 | 100 | 300 |
| nikelj | Ni | 50 | 70 | 210 |
| svinec | Pb | 85 | 100 | 530 |
| cink | Zn | 200 | 300 | 720 |
| krom | Cr | 100 | 150 | 380 |
| kobalt | Co | 20 | 50 | 240 |
| arzen | As | 20 | 30 | 55 |

Poleg blata iz bužeta smo analizirali tudi vzorce **blat iz 5 izbranih lokacij** (Preglednica 5) Sečoveljskih solin. Z analizami smo želeli ugotoviti ali med njimi obstajajo razlike v sestavi organske in anorganske komponente (Preglednica 17 in 13). Vsebnost organske ogljika je bila v vseh vzorcih razmeroma nizka in je znašala od 1,03 do 5,47 % TOC. Najvišjo koncentracijo TOC smo določili v blatu z oznako D1 (Drnica), v ostalih vzorcih pa smo izmerili za polovico manjše deleže. Najvišjo vsebnost ogljikovih hidratov in proteinov pa smo določili v vzorcu z oznako M1 (Curto), ki služi za uravnavanje vodnega režima solnih polj. Poleg organske snovi, nastale pri procesu zorenja, pa k organski snovi prispevajo tudi mikroorganizmi iz slanice in drugi organizmi (kopenske rastline, alge, rakci ...), ki so prisotni v danem okolju (npr. v kanalu Curto). Porazdelitev in koncentracija organske snovi tako odraža relativni prispevek kopenskih in morskih rastlin (organizmov) ter mikrobiaktivnost. Na vsebnost organske snovi pa v veliki meri vpliva tudi vodni režim ozziroma pretočnost in hitrost sedimentacije ter slanostne razmere v posameznem območju. Ogljikovi hidrati so pomembna hranilna sestavina peloidov, ki omogoča življenje številnim mikroorganizmov v blatnem okolju. FT-IR spektroskopija je pokazala veliko podobnost med vsemi vzorci in potrdila višje vsebnosti organske snovi v vzorcu D1 (signali pri 2800-3000, 1630-1640 in 1150-1000 cm⁻¹). V vseh vzorcih smo dobili še signale za karbonate (2513, 1795, 1420-1450, 876 and 713 cm⁻¹), silikate (1870, 1160, 1020, 799, 780, 695 in 530 cm⁻¹) in glinene minerale (3625 cm⁻¹), ki predstavljajo glavne anorganske sestavine blata. Rezultati so v skladu s predhodnimi analizami morskega (Faganeli in sod., 1991) in

sedimenta Sečoveljskih solin, ki je pretežno sestavljen iz kremera, karbonatnih mineralov in glinenih mineralov. Večje razlike smo dobili pri XRD rezultatih. Vseh pet vzorcev je vsebovalo minerale: kalcit, kremen, halit, albit in glinene minerale. V vzorcu B2 (bužet) smo našli tudi sadro in silvin. Manganov oksid (manganit) sta vsebovala blata L1 (Lida) in M1 (Curto). Aragonit pa smo našli samo v vzorcu P2 (Poslužnica). Mineralna sestava vzorcev iz različnih lokacij Sečoveljskih solin nam lahko pove nekaj tudi o spremembah v procesu zorenja solinskega blata. Vzorec iz postaje B2 (bužet) lahko označimo kot solinsko blato, ki že nekaj časa zori v naravnih pogojih kristalizacijskega bazena. Njegov izvor je v morju, zato ga lahko primerjamo z morskim blatom iz postaj M1 (Curto) in Drnica (D1). Kvalitativni rezultati mineralne sestave tako nakazujejo, da v procesu zorenja morskega blata (M1, D1) v peloid (B2) ne pride do večjih sprememb v vsebnosti prevladujočih mineralov.

Leta 2011 smo pričeli tudi s pilotnim eksperimentom kontroliranega **zorenja morskega blata v peloid**. Vsebnosti organske snovi vzorcev blata iz zorilnega bazena izražene kot deleži TOC in TN so se gibale od 1,46 do 3,23 % oz. od 0,15 do 0,25 % (glej Preglednico B2) in so z višanjem slanosti rahlo upadle. V času raziskave, tj. skoraj enega leta nismo zaznali večjih sprememb v deležu TOC in TN. Analize ostalih za blato relevantnih parametrov (elementna sestava, mineralna sestava, termične analize ...) so še v teku, saj je v času raziskave prišlo do sprememb v izvedbi posameznih aktivnosti povezanih s potekom projekta »Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin«. Na osnovi rezultatov doktorskega dela in prej omenjenega projekta se raziskave procesov zorenja še nadaljujejo, tj. na novi lokaciji in z novo vhodno surovino. Pri tem se srečujemo s problematiko uporabe in prilagoditve znanih analitskih metod za vzorce solinskega blata.

Zaradi lažje in kvalitetnejše razprave zgoraj omenjenih rezultatov, smo pregledali in povzeli (Preglednica 23) rezultate posameznih preteklih analiz, ki so jih za potrebe podjetja SOLINE Pridelava soli, d.o.o., in drugih naročnikov opravili v različnih laboratorijih v Sloveniji in v Balneološkem inštitutu v Müchenu (Nemčija).

Preglednica 23 Seznam raziskav solinskega blata iz Sečoveljskih solin

Table 23 List of research surveys of the saline mud from Sečovlje

| Leto | Opis vzorca | Izvajalec/naročnik/opombe |
|-----------|---|--|
| 1988 | Blato: 3 vzorci iz odtočnega kanala (LIDO) solinskih bazenov. Odstranili so oksigenirano plast (rjava) in jih združili v enotn homogen vzorec. Ta je bil črne barve, mehke in nekoliko židko-lepljive konsistence s posameznimi drobnimi zrni/delci in posameznimi vlakni. Vonj: somoren. Vzorčenje: 17. 8. 1988, | Balneološki inštitut München/ DROGA Portorož in Hoteli Palace terme |
| 1997 | Blato: Vzorec so odvzeli na številnih točkah severnega kanala (LIDA) ob kristalizaciji, pri parceli sever 1 in sever 2. Odvzem so izvedli z lopatico iz globine 2-20cm pod površjem v skladu z osnovnimi določili ISO 5667-12. Povprečni vzorec za analizo so sestavili v laboratoriju s pomešanjem in homogenizacijo enakih volumskih delov vseh podvzorcev. Slanica: Vzorec so odvzeli iz južnega kanala ob kristalizaciji, na parceli jug št. 8, to je iz prostora kjer se slanica odvzema in zbira za potrebe Term Portorož. Vzorčenje: 13. 9. 1997 | ZZV MB/ HOTELI PALACE d.o.o. |
| 2009 | Blato: 5 vzorčevalnih postaj: L1 (Lida) P2 (Poslužnica) B2 (bužet, fond 2) M1(Curto ob vhodu) D1 (Drnica) Vzorčenje: 8. 1. 2009 | ZZV MB/ SOLINE Pridelava soli, d. o. o. |
| 2009-2010 | Blato iz bužeta pri solnem fonda S10 in iz kanala Lida | Doktorsko delo GLAVAŠ |
| 2010 | Blato iz bužeta solnih fondov št. 1,6,10,15,19,22 (S) | Diplomsko delo ZAJC (Naravoslovnotehniška fakulteta, UL) |
| 2012 | Zorenje morskega blata odvzetega izpred kanala Curto v odprtih zorilnih bazenih v LIDI (pri parceli S 2) | Morska biološka postaja (NIB) v okviru projektne naloge "Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin"/ SOLINE Pridelava soli d. o. o. |
| 2013 | Vzorec blata iz zalogovnika št. 3, ki izvira iz kanala Pichetto | ZZV NM/ SOLINE Pridelava soli d. o .o. |

Na osnovi pregleda dosedanjih raziskav lahko povzamemo osnovne značilnosti analiziranih blat/peloidov iz Sečoveljskih solin:

- **Mineralna sestava:**
kremen (okoli 36–57 %), kalcit (17–36 %), muskovit/illit (4–30%), halit (3–20 %), drugi minerali glin (klorit, kaolinit), aragonit ter v manjši meri še glinenci, dolomit, pirit, sadra
- **Zrnavost:**
glinena frakcija (pod 2 µm) sega od 9–28 % ter frakcija melja (2–63 µm) pa od 63 do 87 %
- **Vsebnost vode** (naraven vzorec): 40–54 %
- **pH:** 6,2–8,52
- **Vsebnost organskega ogljika** (0,5–4,8 %), **celotnega dušika** (0,08–0,26 %) in **žvepla** (0,2–2,9 %)
- **Gostota** (naraven vzorec): $1,478\text{--}1,569 \text{ g mL}^{-1}$. Le-to lahko spremojamo z dodajanjem slanice.
- **Sestava produktov pri žarenju pri 1000 °C:**
28–39 % izguba (organska snov, CO₂, kristalna voda),
72–61 % ostanek (mineralne snovi)
- **Koncentracije kovinskih oksidov in posameznih elementov :**
V solinskem blatu prevladujejo SiO₂, Al₂O₃ in CaO oz. vzorci blata vsebujejo največ Si, Ca in Al. Težke kovine (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As) se pojavljajo v sledeh, pri čemer smo v določenih vzorcih blata izmerili višje koncentracije Ni ($> 50 \mu\text{g g}^{-1}$) ter Cr ($> 100 \mu\text{g g}^{-1}$).
- **Vsebnosti organskih/anorganskih onesnažil**
Dosedanje raziskave blat iz Sečoveljskih solin so vključevale tudi analize vsebnosti različnih organskih in anorganskih onesnažil kot so pesticidi, poliklorirani bifenili, halogenirani in aromatski ogljikovodiki, poliaromatski ogljikovodiki, fenolne snovi in mineralna olja. Pri tem ni bilo zabeleženih presežnih vrednosti glede na predpisane vrednosti (normative).

V splošnem imajo vzorci blat iz (različnih lokacij/vzorčnih mest) Sečoveljskih solin podobno sestavo, kar kaže na širšo potencialno možnost zajema vhodne surovine. Kljub temu, da so višje koncentracije Ni in Cr posledica naravnih procesov preperevanja flišnate kamninske osnove (Zupan in sod., 2008), značilne za sedimente Severnega Jadrana (Faganeli in sod., 1991) ter so podobne koncentracijam drugih peloidih (Rebelo in sod., 2011; Tateo in sod., 2009; Baschini in sod., 2010; Mihelčić in sod., 2012), pri tem priporočamo spremljanje koncentracij le-teh elementov. Glede na to, da gre v obravnavanem primeru za dinamične pogoje priprave (zorenja) v naravnih pogojih (meteorološke razmere, vodni režim), je potrebno opraviti ustrezne analize ob vsakem zajemu surovine na novi lokaciji.

6 SKLEPI

Glede na postavljene hipoteze o sestavi in sezonskih spremembah organske in anorganske frakcije petole lahko zaključimo:

1. Rezultati bioloških in kemijskih analiz petole so pokazali spremembe v sestavi in vsebnosti organske in anorganske komponente v času solinarske sezone. Najvišje vrednosti za TOC, TN, ogljikove hidrate in proteine smo izmerili v mesecih pred in po solinarski sezoni, ko je slanost v bazenih približno enaka slanosti morja. V času pobiranja soli je petola izpostavljena ekstremno visokim slanostim in takrat je bila vrednost vseh parametrov, ki opisujejo organsko snov, najnižja. Sezonske spremembe organske komponente petole so povezane z biološko komponento petole, tj. mikrobnou združbo, katere biomasa v poletnih mesecih zaradi povišanja slanosti upade. Podobne zaključke o organski komponenti petole so v preteklosti predstavili tudi Škrinjar in sod. (2012).
2. Anorganska komponenta petole izvira predvsem iz morskega blata, ki se uporablja za spomladanski premaz (konciranje) in je sestavljena iz kremena, karbonatov (kalcit, Mg-kalcit, aragonit), glinenih mineralov (illit/ muskovit, kaolinit, klorit), glinenca (albit), sadre, halita in pirita. Minerali so detritični in izvirajo iz flišnih plasti Šavrinskega gričevja. S pomočjo FT-IR spektroskopije in rentgenske praškovne difrakcije smo pokazali, da v času solinarske sezone (z naraščanjem slanosti v bazenih) prihaja do sprememb v mineralni sestavi v smislu precipitacije sadre in halita. Naši rezultati so bili v skladu s preteklo obsežno študijo Ogorelca in sod. (1981) in so potrdili uporabost FT-IR analize za spremeljanje procesov kristalizacije mineralov v solinarskih bazenih.
3. Strukturo in spremembe pri zorenju sezonske petole smo prvič do sedaj opazovali s pomočjo elektronskega mikroskopa (cryo-SEM). V zgornji oksični plasti petole prevladujejo nitaste cianobakterije vrste *Coleofasciculus chthonoplastes*, za katere je značilno, da se trihomii združujejo v snope, ki jih obdaja ovojnica iz izvenceličnih polimernih substanc (EPS). Mreža iz organske snovi deluje kot lepilo

za minerale in drugi detritni material, ki tako postane del nastajajoče mikrobne podlage. V globljih plasteh petole pa je zapisana zgodovina rasti te mikrobne podlage, vključno z organsko in anorgansko komponento.

4. K mikrobnim rastim sezonske petole (po konciranju) pomembno prispeva EPS mreža, ki cianobakterijam omogoča mobilnost v zgornji sloj. Morsko blato, s katerim premažejo petolo, postane del novo rastoče mikrobne preproge. Pri tem se glineni in drugi minerali iz blata popolnoma obdajo z mikrobnim EPS in se zato ne morejo mešati s soljo in drugimi minerali, ki kristalizirajo iz slanice. Bela barva Sečoveljske soli je tako posledica neposrednega delovanja mikrobne družbe v petoli. Z uporabo SEM mikroskopije smo tako pojasnili, kako lahko mikrobnna preprogna petola pripomore k proizvodnji soli že več kot 700 let. Dosedanje študije so izpostavile številne prednosti prisotnosti mikrobnih preprog v solinah po celi svetu, vendar pri tem še nobena študija ni poudarila vlogo EPS pri proizvodnji bele soli.
5. Sezonske spremembe petole smo potrdili tudi z mikroelektrodnimi profili koncentracije kisika, vodikovega sulfida in pH vrednosti. Petola je bila bolj aktivna po solinarski sezoni, ko je bila večja tudi biomasa fotosintetskih organizmov. *In situ* meritve v poletnih mesecih pa so pokazale, da sta se koncentracijska profila kisika in vodikovega sulfida tekom dneva razlikovala tudi za mm, kar je pri takem mikrookolju zelo veliko.

Glede na postavljene hipoteze o sestavi in spremembah solinskega blata v času zorenja v zdravilni peloid lahko zaključimo:

1. Vsebnost organske snovi v vzorcih solinskega blata iz bužeta (vdolbina v vogalu kristalizacijskega bazena) je nižja od vsebnosti organske snovi v petoli in znaša do 1,85 % TOC in 0,18 % TN. Blato v bužetu je tekom leta podvrženo naravnemu zorenju, saj je konstantno v stiku s slanico in sledi sezonski dinamiki dviga njene slanosti. V obravnavanem obdobju nismo opazili pričakovanega povečanja/nastajanja organske snovi. Prav nasprotno, ta je v poletnih mesecih, tako kot pri petoli, upadel.

2. Rezultati raziskave naravnega zorenja blata v bužetu potrjujejo spremenljivost sestave blata v odvisnosti od trajanja in procesov zorenja, slanosti slanice in deleža organske frakcije. Ta je pomembna za vezavo težkih kovin v solinskem blatu preko tvorbe kompleksov med organskimi ligandi in pozitivnimi kovinskimi kationi. Z upadom organske snovi v poletnem času so se vsebnosti večine elementov bistveno zmanjšale, kar je še posebej relevantno pri težkih kovinah (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As). Poleg osnovne sestave blata (vsebnost organske snovi, glinenih mineralov ...) vplivajo na izmenljivost (mobilnost) elementov (ionov) solinskega blata še pH vrednost in slanost slanice. Procesi zorenja morskega blata v solinski peloid ne vodijo do večjih sprememb v vsebnosti prevladujočih mineralov.
3. Pilotni eksperiment kontroliranega zorenja morskega blata v zdravilni peloid je še vedno v teku. Rezultati vsebnosti organske snovi po enoletnjem zorenju kažejo, da so se koncentracije TOC in TN gibale od 1,46 do 3,23 % oz. od 0,15 do 0,25 %. Podobno kot v primeru naravnega zorenja (v bužetu) v raziskovalenem obdobju nismo opazili pričakovanega povečanja vsebnosti organske snovi. Tudi v tem primeru je koncentracija organske snovi v poletnih mesecih z dvigom slanosti slanice nad blatom rahlo upadla.
4. Primerjava mineralne sestave vzorcev blata iz različnih lokacij Sečoveljskih solin kaže podobno mineralno sestavo in posledično možnost širšega geografskega območja zajema osnovne surovine za zorenje.
5. Na osnovi pregleda preteklih analiz in naših rezultatov zaključujemo, da je solinski peloid sestavljen predvsem iz kremera, kalcita, muskovita/illita, halita in glinenih mineralov. Čeprav je slednjih v manjšem deležu, so ti zelo pomembni za uporabo blata v zdravilne namene. Solinsko blato v naravnem vlažnem stanju vsebuje od 40–54 % vode, pH vrednost sega/znaša od 6,2–8,52 in ima po zrnavosti največ (do 87 %) delcev v velikostni frakciji melja.

Vzporedne raziskave slanice in soli pa kažejo:

1. Koncentracije hranilnih soli (nitrita (NO^{2-}), nitrata (NO^{3-}), amonija (NH_4^+), fosfata (PO_4^{3-}), silikata (SiO_4^{4-}), celotnega dušika (TN) in celotnega fosforja (TP)) slanice so pozimi in zgodaj spomladi dokaj nespremenljive (relativno stabilne), s pričetkom »aktivne« solinarske sezone pa sledi njihovo naraščanje.
2. Soli iz Sečoveljskih solin vsebujejo podobne koncentracije glavnih elementov, pri čemer je za sol s trgovskim imenom *Piranska sol* značilna višja vsebnost magnezija oziroma za sol *Solni cvet* nižja vsebnost kalcija. Sestava soli je v skladu z nacionalno zakonodajo in predpisanimi mednarodnimi standardi za živila (Komisija Codex Alimentarius).

7 POVZETEK (SUMMARY)

7.1 POVZETEK

Na jugozahodnem delu Slovenije ob meji z Republiko Hrvaško se nahaja Krajinski park Sečoveljske soline, kjer na približno 593 ha poteka aktivna pridelava soli (območje Lera in Fontanigge). Sečoveljske soline predstavljajo ekosistem habitatov redkih, ogroženih in značilnih rastlinskih in živalskih vrst. Leta 1989 so bile Sečoveljske soline razglašene kot krajinski park, ki vključuje štiri ožja območja opredeljena za naravni rezervat. Zaradi arhitekturne in zgodovinske posebnosti ter izjemne rastlinske in živalske pestrosti, so Sečoveljske soline (mokrišče) uvrščene na seznam Ramsarskih lokalitet. V Sečoveljskih solinah gojijo posebno mikrobno podlago imenovano petola, ki je osnova za tradicionalno pridelavo soli. Ta le par mm debela želatinasta mikrobna preproga iz cianobakterij vrste *Coleofasciculus chthonoplastes* in drugih mikroorganizmov ter mineralov (glineni minerali, karbonati, silikati) je sestavljena iz več plasti, v katerih glede na fizikalno-kemijske dejavnike prevladujejo različne vrste mikrobov. Gre za pomemben element-substrat za tradicionalno pridelavo soli, zato je razumevanje njenega kemizma odločilno za ohranitev in razvoj te aktivnosti. V tesnem sodelovanju s podjetjem SOLINE Pridelava soli, d. o. o. smo sestavo in sezonske spremembe petole, vzorčene v letih 2009 in 2010, proučevali z uporabo spektroskopskih tehnik (FT-IR) in drugih kemijskih metod (elementna in izotopska analiza, difrakcijska rentgenska analiza, spektrofotometrične analize določanja koncentracij proteinov, ogljikovih hidratov, fluorimetrično določanje koncentracije klorofila *a*). V petoli smo z *in situ* meritvami določili tudi profile kisika, sulfida in pH vrednost. Vsebnost organske snovi je povezana z dinamiko solinarske sezone. Najvišje vrednosti za TOC, TN, ogljikove hidrate in proteine smo izmerili v mesecih pred in po solinarski sezoni (okrog 4 % TOC in 0,5 % TN), ko je slanost v bazenih približno enaka slanosti morja. Z naraščanjem slanosti pa je vsebnost organske snovi postopoma padla do najnižje izmerjenih vrednosti meseca julija in avgusta (okrog 0,9 % TOC in 0,1 % TN). Glavne anorganske komponente petole so karbonati, sadra in silikati, organska frakcija pa je prisotna v manjšem deležu. Med vzorčenjem, tj. v času zorenja petole in porasta slanosti slanice, smo zasledili padec koncentracije organskega ogljika (TOC), celotnega dušika (TN), ogljikovih hidratov in proteinov. Pri tem smo posebno

pozornost namenili polimerni frakciji ogljikovih hidratov, ki je glavna sestavina izvenceličnih polimernih substanc (EPS). Z uporabo SEM mikroskopije smo ugotovili, kako izločanje EPS s strani mikrobov (ki sestavlja petolo), posredno vpliva na pridelavo soli brez nezaželenih primesi.

Poleg naravne pestrosti in kulturne dediščine je to območje pomembno tudi zaradi tradicionalne pridelave naravne morske soli ter drugih produktov tega območja uporabnih v prehrambene, kozmetične in zdravilne namene. Slanica in solinsko blato (fango) iz Sečoveljskih solin sta pomembna zdravilna dejavnika termalnega in »wellness« turizma, toda kljub naraščajočemu zanimanju in razvoju slovenskega termalnega turizma (peloterapije) je dandanes moč zaznati pomanjkanje raziskav kvalitete in uporabnosti solinskega blata (peloida). V okviru doktorske naloge smo raziskali sestavo in spremembe blata v bužetu (vdolbine v vogalu kristalizacijske grede št. 10), ki ga pojmujemo kot »zorenje blata v naravnih pogojih«. Blato iz bužeta je vsebovalo nizke koncentracije organske snovi (do 1,85 % TOC in 0,18 %TN) in ogljikovih hidratov. Podobno kot petola smo v poletnih mesecih z višjo slanostjo izmerili nižjo vsebnost organske snovi. Upad organske snovi v poletnem času je vplival tudi na spremembo elementne sestave. Vsebnosti večine elementov so se v poletnih mesecih bistveno zmanjšale, kar je še posebej relevantno pri težkih kovinah (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As). Prisotnost in količina le-teh je pomembna pri ovrednotenju rabe tovrstnih blat za zdravilne namene. V Sloveniji trenutno nimamo zakonskih predpisov (pravilnikov) o mejnih vrednostih koncentracij težkih kovin (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co in As) v peloidih. Naše rezultate smo primerjali z vrednostmi, ki jih za tla predpisuje Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (1996) in so bile v poletnem času pod mejnimi vrednostmi. Poleg organske snovi na mobilnost elementov (kovin) med trdno (blatom) in vodno fazo (slanico) vpliva tudi prisotnost glinenih mineralov v blatu in padec pH vrednosti slanice v poletnem času. Poleg zorenja blata smo v okviru doktorske naloge v letih 2009 in 2010 analizirali tudi solinsko blato iz različnih lokacij (iz bužeta, iz Lide, iz drugih petih izbranih lokacij) na območju Sečoveljskih solin. Rezultati vsebnosti organske snovi iz petih izbranih lokacij so pokazali, da ima najvišji delež TOC blato z oznako D1 (Drnica). Na ostalih lokacijah smo izmerili za polovico manjše deleže. Najvišjo vsebnost ogljikovih hidratov in proteinov pa smo določili v vzorcu z oznako M1 (Curto). FT-IR spektroskopija je pokazala veliko

podobnost med vsemi vzorci in potrdila višje vsebnosti organske snovi v vzorcu D1. V vseh vzorcih smo določili karbonate silikate in glinene minerale. Lahko zaključimo, da imajo vzorci blat iz (različnih lokacij/vzorčnih mest) Sečoveljskih solin podobno sestavo, kar kaže na širšo potencialno možnost zajema vhodne surovine za zorenje v zdravilni peloid. Leta 2012 smo v okviru projektne naloge »Raziskave solinskega blata iz Sečoveljskih solin« za programsko in dejansko usposobitev projekta »Thalasso Spa Lepa Vida« katere naročnik je podjetje SOLINE Pridelava soli, d. o. o., pričeli s pilotnim eksperimentom večmesečnega zorenja morskega blata v zdravilni peloid. Preliminarni rezultati vsebnosti organske snovi po enoletnem zorenju kažejo, da so se koncentracije TOC in TN gibale od 1,46 do 3,23 % oz. od 0,15 do 0,25 % in so z višanjem slanosti v poletnih mesecih upadle. Na osnovi pregleda preteklih analiz in naših rezultatov zaključujemo, da je solinski peloid sestavljen predvsem iz kremena, kalcita, mukovita/illita, halita in glinenih mineralov. Čeprav je slednjih v manjšem deležu, so ti zelo pomembni za uporabo blata v zdravilne namene. Solinsko blato v naravnem vlažnem stanju vsebuje od 40–54 % vode, pH vrednost niha od 6,2–8,52 in ima po zrnavosti največ (do 87 %) delcev v velikostni frakciji melja.

7.2 SUMMARY

Sečovlje salt pans are the northernmost Salinas in the Adriatic Sea and one of the few in the Mediterranean where salt is still produced in the traditional way. Salt is recovered from seawater by solar evaporation, a process that leads to the fractional crystallization of different salts. First to crystallize are the less soluble salts (calcium carbonate, gypsum), followed by halite and finally magnesium salts. The sea water is taken by the high tide and channelled into a system of shallow basins, which are divided into four groups. A special characteristic of salt-making in these saltpans is »petola«, the microbial mat which forms the bottom of the fourth group of shallow basins, where the salt crystallizes (crystallizing pans). The culturing of this artificial microbial mat originated in the 14th century, when this new technological procedure was introduced from the nearby island of Pag (central Adriatic) (Pahor in Poberaj, 1963; Žagar, 1992; Geister, 2004) and continued unchanged until the present days. This just a few millimetre thick layer of minerals and microorganisms prevents the mixing of the muddy floor with the seawater and salt, contributing to the production of very white marine salt. We find petola only in the crystallizing pans, but all of the evaporation pans through which the seawater flows are covered by a thin layer of natural uncultivated algal/microbial mats. Although halite is produced only in the summer months, salt workers often say that "salt is made in winter", because only a properly maintained petola all through the year will aid to the production of the best salt. For this reason salt workers take special care, that petola is never left without overlying water to prevent freezing and other damages. The key step in petola preparation happens in early spring, when the bottoms of crystallizing basins are covered manually by a thin layer (few mm) of fresh marine mud. Immediately after being covered by mud the pans are filled with fresh sea water that is changed daily (Škornik, 2008). Petola is regenerated and in the coming months with increasing brine salinity becomes ready for manual gathering of salt. In summer months petola becomes strong enough to enable manual collection of the salt crystals that form in the bottom of the pan. When conditions are favourable halite crystallizes also at the brine surface in the form of hopper crystals that look like upside pyramids. This is the so called salt flower salt or *fleur de sel*.

In close collaboration with the company SOLINE Pridelava soli d. o. o. we studied the composition and seasonal transformations of petole in 2009 and 2010 with the use of different methods (FT-IR, elemental, isotopic, XRD analysis; spectrophotometric determination of protein, carbohydrates content; fluorimetric the concentration of chlorophyll *a*.) With the use of *in situ* microprofiling we determined petola profiles in oxygen, sulphide and pH. SEM microscopic analysis showed that the upper oxic layer was dominated by the filamentous cyanobacteria species *Coleofasciculus chthonoplastes*, with bundles of trichomes held together in a common sheath made of slimy extracellular polysaccharides (EPS) excreted by the cyanobacterial cells. Mineral composition showed that petola was composed of quartz, carbonates, clay minerals, feldspar, gypsum, halite and pyrite. The organic fraction was low (around 4 % TOC in spring, around 0.9 % TOC in summer months). During petola maturation and increasing brine salinity were observed decline in concentration of organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), carbohydrates, and proteins. The most important petola component is EPS, which contributes to the growth petola after spring fertilization and indirectly to the production of white salt.

The use of salt pan mud for healing purposes dates back to the 13th century, when Portorož became known as a health resort. At that time Benedictine monks from the Monastery of St. Laurence treated some diseases with sea water and mud from the nearby salt pans. Although the therapeutic effects of the salt pan mud and brine are being exploited for centuries, its current use is still based mainly on experience and long tradition of spa tourism. Until now, there were no large-scale targeted studies on this issue. In this dissertation, we wanted to determine the composition of the salt pan mud from various locations in Sečovlje Salina. In close cooperation with the company SOLINE Pridelava soli d. o. o. we started with the project entitled »Research of salt pan mud from the salt pans of Sečovlje« for the establishment of the open space thalassic-medical centre »Lepa Vida«. The pilot marine mud maturation experiments begin in 2012, with monthly sampling and analysis still going on. The preliminary results from organic content revealed that during one year the mud did not change much. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) concentrations ranged from 1,46 to 3,03 % and from 0,15 to 0,25 % respectively and decreased slightly in summer months. Analyses of other mud relevant parameters for determining the best status of the peloid are still in progress. In general, all

the mud samples from different locations in Sečovlje Salina showed similar composition, reflecting the broader potential for saline peloid production.

8 VIRI

- Abed R. M. M., Kohls K., Schoon R., Scherf A.-K., Schacht M., Palinska K. A., Al-Hassani H., Hamza W., Rullkötter J., Golubic S. 2008. Lipid biomarkers, pigments and cyanobacterial diversity of microbial mats across intertidal flats of the arid coast of the Arabian Gulf (Abu Dhabi, UAE). *FEMS Microbiology Ecology*, 65: 449-462
- Adler H. H., Keer P. F. 1962. Infrared study of aragonite and calcite. *American Mineralogist*, 47: 700-717
- Amdouni R. 2010. Incidence of fluid inclusions on the chemical quality of salt produced in Sfax Saline (e.s of Tunisia). *The Global Nest The International Journal*, 12: 409-416
- Bachar A., Omoregie E., De Wit R., Jonkers H. M. 2007. Diversity and function of Chloroflexus-like bacteria in a hypersaline microbial mat: phylogenetic characterization and impact on aerobic respiration. *Applied and environmental microbiology*, 73: 3975-3983
- Baschini M. T., Pettinari G. R., Vallés J. M., Aguzzi C., Cerezo P., López-Galindo A., Setti M., Viseras C. 2010. Suitability of natural sulphur-rich muds from Copahue (Argentina) for use as semisolid health care products. *Applied Clay Science*, 49: 205-212
- Baxa C. 1920. Guida di Portorose presso Trieste Satbilimento Tipografico Nazionale Carlo Priora, Capodistria.
- Bauersachs T., Compaoré J., Severin I., Hopmans E. C., Schouten S., Stal L. J., Sinninghe Damsté J. S. 2011. Diazotrophic microbial community of coastal microbial mats of the southern North Sea. *Geobiology*, 9: 349-359
- Ben-Yakov S., Sass E. 1977. Independent Estimate of the pH of Dead Sea Brine. *Limnology and Oceanography*, 22: 374-376
- Bergaya F., Lagaly G., Vayer M. 2006. Cation and anion exchange. V: Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (ur.), *Handbook of clay science*. Amsterdam, Elsevier: 1224 str.
- Bradford M. M. 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72: 248-254

- Brglez A., Gale M., Pagon P., Auer J. 2005. Portorož, zgodovina turizma in hotela palace. Ljubljana, Inštitut za civilizacijo in kulturo: 45 str.
- Butinar L., Santos S., Spencer-Martins I., Oren A., Gunde-Cimerman N. 2005. Yeast diversity in hypersaline habitats. *FEMS Microbiology Letters*, 244: 229-234
- Campbell S. E. 1979. Soil stabilization by a prokaryotic desert crust: Implications for Precambrian land biota. *Origins of life*, 9: 335-348
- Carretero M. I. 2002. Clay minerals nad their beneficial effects upon human health: a review. *Applied Clay Science*, 21: 155-163
- Carretero M. I., Gomes C. S. F., Tateo F., Fađza Bergaya B. K. G. T. A. G. L. 2006. Chapter 11.5 Clays and Human Health. V: *Developments in Clay Science*. Elsevier: 717 str.
- Carretero M. I., Pozo M., Sánchez C., García F. J., Medina J. A., Bernabé J. M. 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 36: 161-173
- Castenholz R. W. 1976. The effect of sulfide on the bluegreen algae of hot springs. I. New zealand and iceland 1. *Journal of Phycology*, 12: 54-68
- Cohen Y. 1989. Photosynthesis in cyanobacterial mats and its relation to the sulfur cycle: a model for microbial sulfur interaction. V: *Microbial mats- physiological ecology of benthic microbial communities*. Cohen Y., Rosenberg E. (ur.). Washington, DC, ASM: 22-36
- Covington A. K., Whitfield M. 1988. Recommendations for the determination of pH in sea water and estuarine waters. *Pure and Applied Chemistry*, 60: 865-870
- D'amelio E. D., Cohen Y., Des Marais D. J. 1987. Association of a new type of gliding, filamentous, purple phototrophic bacterium inside bundles of *Microcoleus chthonoplastes* in hypersaline cyanobacterial mats. *Archives of Microbiology*, 147: 213-220
- Davis J., Giordano M. 1995. Biological and physical events involved in the origin, effects, and control of organic matter in solar saltworks. *International Journal of Salt Lake Research*, 4: 335-347
- Davis J. S. 1978. Biological communities of a nutrient enriched salina. *Aquatic Botany*, 4: 23-42
- Davis J. S. 2000. Structure, function, and management of the biological system for seasonal solar saltworks. *The Global Nest The International Journal*, 2: 217-226

- Dean W. E. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Research*, 44: 242-248
- De Wit R., Van Boekel W. H. M., Van Gemerden H. 1988. Growth of the cyanobacterium *Microcoleus chthonoplastes* on sulfide. *FEMS Microbiology Letters*, 53: 203-209
- Decho A. W. 1990. Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes. V: *Oceanography and Marine Biology: an annual review*. Hughes R. N., Hughes D., Smith P. (ur.). Aberdeen, Aberdeen University Press 73-153
- Decho A. W. 2000. Microbial biofilms in intertidal systems: an overview. *Continental Shelf Research*, 20: 1257-1273
- Decho A. W. 2010. Overview of biopolymer-induced mineralization: What goes on in biofilms? *Ecological Engineering*, 36: 137-144
- Decho A. W., Visscher P. T., Reid R. P. 2005. Production and cycling of natural microbial exopolymers (EPS) within a marine stromatolite. V: *Geobiology: Objectives, Concepts, Perspectives*. Noffke N. (ur.). Amsterdam, Elsevier: 71-86
- Défarge C., Trichet J., Jaunet A.-M., Robert M., Tribble J., Sansone F. J. 1996. Texture of microbial sediments revealed by cryo-scanning electron microscopy. *Journal of Sedimentary Research*, 66: 935-947
- Défarge C., Trichet J., Maurin A., Hucher M. 1994. Kopara in Polynesian atolls: early stages of formation of calcareous stromatolites. *Sedimentary Geology*, 89: 9-23
- Des Marais D. J. 2003. Biogeochemistry of Hypersaline Microbial Mats Illustrates the Dynamics of Modern Microbial Ecosystems and the Early Evolution of the Biosphere. *Biological Bulletin*, 204: 160-167
- Dolenec T., Kink J., Pezdič J., Ogorelec B., Faganeli J. 1994. Oxygen and carbon isotope composition of holocene sediment from the salt marsh of Sečovlje (Gulf of Trieste). V: 15th Regional meeting, Ischia, City, International Association of Sedimentologist: 160-161
- Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28: 350-356

- Dupraz C., Reid R. P., Braissant O., Decho A. W., Norman R. S., Visscher P. T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96: 141 str.
- Faganeli J., Pezdič J., Ogorelec B., Dolenc T., Čermelj B. 1999. Salt works of Sečovlje (Gulf of Trieste, northern Adriatic)-a sedimentological and biogeochemical laboratory for evaporite environments. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 46: 491-499
- Faganeli J., Planinc R., Pezdič, Smoč B., Stegnar P., Ogorelec B. 1991. Marine geology of the Gulf of Trieste (northern Adriatic): Geochemical aspects. *Marine Geology*, 99: 93-108
- Fernández-Valiente E., Quesada A., Howard-Williams C., Hawes I. 2001. N₂-Fixation in Cyanobacterial Mats from Ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Microbial Ecology*, 42: 338-349
- Fourçans A., De Oteyza T. G., Wieland A., Solé A., Diestra E., Van Bleijswijk J., Grimalt J. O., Kühl M., Esteve I., Muyzer G., Caumette P., Duran R. 2004. Characterization of functional bacterial groups in a hypersaline microbial mat community (Salins-de-Giraud, Camargue, France). *FEMS Microbiology Ecology*, 51: 55-70
- Geister I. 2004. Sečoveljske soline / Sečovlje saltpans. Ljubljana, ČZD Kmečki glas: 151 str.
- Glavaš N., Defarge C., Gautret P., Joulian C., Kovač N. 2013. The structure and role of the microbial mat "petola" in the salt production in Sečovlje Salina (northern Adriatic). (neobjavljen)
- Golubic S. 1980. Halophily and Halotolerance in Cyanophytes. V: *Limits of Life*. Ponnampерuma C., Margulis L. (ur.). Dordrecht, Springer: 69-83
- Gomes C. D. S. F., Silva J. B. P. 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36: 4-21
- Gomes C. 2013. Naturotherapies based on minerals. *Geomaterials*, 3: 1-14
- Gomes C., Carretero M. I., Pozo M., Maraver F., Cantista P., Armijo F., Legido J. L., Teixeira F., Rautureau M., Delgado R. 2013. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*, 75–76: 28-38
- Grasshoff K., Kremlingl K., Ehrhardt M., ur. 1999. *Methods of Seawater Analysis*, 3rd completely revised and extended edition izdaja. Wiley-VCH, Weinheim, 600 str.

- Gunde-Cimerman N. 1999. Črne kvasovke v hipersalinih vodah solin Seča. V: 2. Kongres mikrobiologov Slovenije. Ljubljana: 239-240
- Gunde-Cimerman N., Cerovac S., Zalar P. 2001. Biodiversity of filamentous fungi in the saltpans Sečovlje. *Acta Biologica Slovenica*, 44: 25-30
- Gunde-Cimerman N., Zalar P., Cimerman A. 1997. Diversity of fungal community in high salt marine environments. V: International Symposium on Environmental Biotechnology (ISEB). Oostende, European Federation of biotechnology: 189-191
- Gunde-Cimerman N., Zalar P., Hoog S. D., Plemenitaš A. 2000. Hypersaline waters in salterns: natural ecological niches for halophilic black yeasts. *FEMS Microbiology Ecology*, 32: 235-240
- Guo L., Santschi P. H., Warnken K. W. 2000. Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments. *Marine Chemistry*, 70: 257-275
- Hayes J. M. 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology*, 113: 111-125
- Herrmann A. G., Knake D., Schneider J., Peters H. 1973. Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: main components and bromide distribution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40: 1-24
- Hirose K. 2007. Metal-organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry*, 22: 1636-1645
- Holm-Hansen O., Lorenzen C. J., Holmes R. W., Strickland J. D. H. 1965. Fluorometric Determination of Chlorophyll. *Journal du Conseil*, 30: 3-15
- Jorgensen B. B., Revsbech N. P., Cohen Y. 1983. Photosynthesis and Structure of Benthic Microbial Mats: Microelectrode and SEM Studies of Four Cyanobacterial Communities. *Limnology and Oceanography*, 28: 1075-1093
- Jungblut A.-D., Hawes I., Mountfort D., Hitzfeld B., Dietrich D. R., Burns B. P., Neilan B. A. 2005. Diversity within cyanobacterial mat communities in variable salinity meltwater ponds of McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Environmental Microbiology*, 7: 519-529
- Klock J.-H., Wieland A., Seifert R., Michaelis W. 2007. Extracellular polymeric substances (EPS) from cyanobacterial mats: characterisation and isolation method optimisation. *Marine Biology*, 152: 1077-1085

- Kovač N. 2009. Chemical characterization of stromatolitic "petola" layer (Sečovlje salt-pans, Slovenia) using FT-IR spectroscopy. *Annales, Series Historia Naturalis*, 19: 95-102
- Kovač N., Glavaš N., Dolenc M., Rogan Šmuc N. 2013. Chemical composition of natural sea salt from Sečovlje Salina (Gulf of Trieste, northern Adriatic). *Acta Chimica Slovenica*, 60: 706-714
- Kračun N. 2006. Struktura in aktivnost mikrobne združbe vzdolž slanostnega gradiента v Sečoveljskih solinah: diplomsko delo (Univerza v Ljubljani). Ljubljana, samozal.: XII, 52 str.
- Kraševec J. 2000. Kratek pregled zgodovine balneologije–balneološko bogastvo pri nas in v širšem evropskem prostoru. V: Rumbak R. (ur.). Osnove zdraviliškega zdravljenja-balneologija in balneoterapija. Radenci, Zdravilišče Radenci, Skupnost slovenskih naravnih zdravilišč: 9-18
- Kužnar Jugovar M. 2000. Peloidi in njihova uporaba. V: Rumbak R. (ur.). Osnove zdraviliškega zdravljenja-Balneologija in balneoterapija. Radenci, Zdravilišče Radenci, Skupnost slovenskih naravnih zdravilišč: 42-50
- Ladakis M., Dassenakis M., Pantazidou A. 2006. Nitrogen and Phosphorus in Coastal Sediments Covered by Cyanobacteria Mats. *Journal of Soils and Sediments*, 6: 46-54
- Lagaly G., Ogawa M., Dékány I. 2013. Chapter 10.3-Clay Mineral–Organic Interactions. V: Faïza B., Gerhard L. (ur.). *Developments in Clay Science*. Elsevier: 435-505
- Ley R. E., Harris J. K., Wilcox J., Spear J. R., Miller S. R., Bebout B. M., Maresca J. A., Bryant D. A., Sogin M. L., Pace N. R. 2006. Unexpected Diversity and Complexity of the Guerrero Negro Hypersaline Microbial Mat. *Applied and environmental microbiology*, 72: 3685-3695
- Litchfield C. D., Oren A., Irby A., Sikaroodi M., Gillevet P. M. 2009. Temporal and salinity impacts on the microbial diversity at the eilat, israel solar salt plant. *The Global Nest The International Journal*, 11: 86-90
- Liu H., Buskey E. J. 2000. Hypersalinity enhances the production of extracellular polymeric substance (EPS) in the texas brown tide alga, *aureoumbra lagunensis* (PELAGOPHYCEAE). *Journal of Phycology*, 36: 71-77

- Lorenzen C. J. 1967. Determination of chlorophylls and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, 12: 343–346
- Lustig A. 1926. L'aqua salso-bromo-jodica. Portorose, Stabilimenti termali della Soc. P. A. "Portorose".
- Medved L. 1987. Talasoterapija. V: Zbornik predavanj II. podiplomskega tečaja iz balneoklimatologije in balneoklimatoterapije. Čatež, Univerzitetni zavod za rehabilitacijo invalidov: 93-109
- Meyers P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: 289-302
- Mihelčić G., Kniewald G., Ivanišević G., Čepelak R., Mihelčić V., Vdović N. 2012. Physico-chemical characteristics of the peloid mud from Morinje Bay (eastern Adriatic coast, Croatia): suitability for use in balneotherapy. *Environmental Geochemistry and Health*, 34: 191-198
- Miko S., Koch G., Mesić S., Šparica-Miko M., Šparica M., Čepelak R., Bačani A., Vreča P., Dolenc T., Bergant S. 2008. Anthropogenic influence on trace element geochemistry of healing mud (peloid) from Makirina Cove (Croatia). *Environmental Geology*, 55: 517-537
- Muri G. 2003. Sestava in izvor organske snovi v oksičnih in anoksičnih alpskih jezerih: doktorska disertacija. (Univerza v Ljubljani). Ljubljana, samozal.: 158 str.
- Ogorelec B. 1985. Sečoveljske soline v očeh geologa. *Proteus*, 48: 93-98
- Ogorelec B., Mišić M., Faganeli J. 2000. Sečoveljske soline-geološki laboratorij v naravi. *Annales Series historia naturalis*, 10: 243-252
- Ogorelec B., Mišić M., Šercelj A., Cimerman F., Faganeli J., Stegnar P. 1981. Sediment sečoveljske soline. *Geologija*, 24: 179-216
- Ogrinc N., Fontolan G., Faganeli J., Covelli S. 2005. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. *Marine Chemistry*, 95: 163-181
- Oren A. 2009. Saltern evaporation ponds as model systems for the study of primary production processes under hypersaline conditions. *Aquatic Microbial Ecology*, 56: 193-204

- Oren A. 2012. Salts and Brines. V: Ecology of Cyanobacteria II. Whitton B. A. (ur.). Springer: 401-426
- Orlando-Bonaca M., Lipej L., Malej A., Francé J., Čermelj B., Bajt O., Kovač N., Mavrič B., Turk V., Mozetič P., Ramšak A., Kogovšek T., Šiško M., Flander Putrle V., Grego M., Tinta T., Petelin B., Vodopivec M., Jeromel M., Martinčič U. ,V. M. 2012. Določanje dobrega okoljskega stanja: zaključno poročilo za člen 9. okvirne direktive o morski strategiji. Piran, Morska biološka postaja: 177 str.
- Ovsyanyi E. I., Zaburdaev V. I., Romanov A. S. 2004. On the application of the units of measurement of the amount and composition of matter in oceanology. Physical Oceanography, 14: 243-254
- Pacáková V., Pockeviciute D., Armalis S., Stulík K., Li J., Veselý J. 2000. A study of the distribution of lead, cadmium and copper between water and kaolin, bentonite and a river sediment. Journal of environmental monitoring, 2: 187-191
- Pahor M., Poberaj T. 1963. Stare Piranske soline. Ljubljana, Mladinska knjiga: 175 str.
- Pašić L., Bartual S. G., Ulrich N. P., Grabnar M., Velikonja B. H. 2005. Diversity of halophilic archaea in the crystallizers of an Adriatic solar saltern. FEMS Microbiology Ecology, 54: 491-498
- Paterson D. M., Aspden R. J., Visscher P. T., Consalvey M., Andres M. S., Decho A. W., Stoltz J., Reid R. P. 2008. Light-Dependant Biostabilisation of Sediments by Stromatolite Assemblages. PLoS ONE, 3: e3176
- Pezdič J., Dolenc T., Faganeli J., Čermelj B., Vukovič A., Ogrinc N. 1998. Water evaporite effects on stable isotopes in the salt pans of Sečovlje (Slovenia). V: IV. Isotope Workshop, Portorož, 1-4 julij 1998. (Rudarsko-metalurski zbornik). Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta: 145-148
- Pravilniku o čaju, jedilni soli, pecilnem prašku za puding in vaniljevem sladkorju. Ur. 1. RS št. 56/1999
- Pravilnik o mikrobiološki ustreznosti kozmetičnih proizvodov. Ur. 1. RS št. 46/2003
- Pupini O. 1910. Portorose in Istrien : klimatischer Kurort, See- und Solbad. Wien, Leipzig, A. Hartlebens.
- Quenea K., Lamy I., Winterton P., Bermond A. ,Dumat C. 2009. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. Geoderma, 149: 217-223

- Ramsing N. B., Prufert-Bebout L. 1994. Motility of *Microcoleus chthonoplastes* subjected to different light intensities quantified by digital image analysis. NATO ASI Series G: Ecological Sciences, 35: 183–183
- Rautar I. 1991. Peloidoterapija in zorenje peloida. Zdravstveni vestnik, 60: 233-235
- Rebelo M., Viseras C., López-Galindo A., Rocha F., Da Silva E. F. 2011. Characterization of Portuguese geological materials to be used in medical hydrology. Applied Clay Science, 51: 258-266
- Reid P. R., Visscher P. T., Decho A. W., Stoltz J. F., Bebout B. M., Dupraz C., Macintyre I. G., Paerl H. W., Pinckney J. L., Prufert-Bebout L., Steppe T. F., Desmarais D. J. 2000. The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. Nature, 406: 989-992
- Rejmánková E., Komárková J., Rejmánek M. 2004. $\delta^{15}\text{N}$ as an indicator of N₂-fixation by cyanobacterial mats in tropical marshes. Biogeochemistry, 67: 353-368
- Riedl H. 1929. Portorose e i suoi mezzi di cura. Portorose, Azienda autonoma di cura di Portorose.
- Rontani J.-F., Volkman J. K. 2005. Lipid characterization of coastal hypersaline cyanobacterial mats from the Camargue (France). Organic Geochemistry, 36: 251-272
- Sagi T. 1966. Determination of ammonia in sea water by the indophenol method and its application to the coastal and off-shore waters. Oceanographical Magazine, 18: 43-51
- Santisteban J., Mediavilla R., López-Pamo E., Dabrio C., Zapata M. B., García M. J., Castaño S., Martínez-Alfaro P. 2004. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? Journal of Paleolimnology, 32: 287-299
- Sau D. 2007. Pridelava soli v krajinskem parku Sečoveljske soline. Mineralne surovine, 3, 1: 196-198
- Schneider J., Herrmann A. 2005. Crystallization of evaporites in saltworks: Evaporit-Trilogie. Gottingen, IWF: 59 str.
- Schneider J., Herrmann A. G. 1980. Saltworks-natural laboratories for microbiological and geochemical investigations during the evaporation of seawater. V: 5. Symposium

- on Salt. Coogan A. H., Hauber L. (ur.). Ohio, The Northern Ohio Geological Society: 371-381
- Schneider J., Herrmann A. G. 1980. Saltworks-natural laboratories for microbiological and geochemical investigations during the evaporation of seawater. V: 5. Symposium on Salt. Coogan A. H., Hauber L. (ur.). Ohio, The Northern Ohio Geological Society: 371-381
- Sdiri A., Higashi T., Hatta T., Jamoussi F., Tase N. 2011. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 172: 37-46
- Sedivy V. M. 2010. Solar salt pond as a clean energy bioreactors: review of natural principles of high quality solar salt production, Salt Partners.
http://salt-partners.com/pdf/Mossoro2010_PresentationSedivy.pdf (10. avg. 2011)
- Siegesmund M. A., Johansen J. R., Karsten U., Friedl T. 2008. *Coleofasciculus* gen. nov. (cyanobacteria): morphological and molecular criteria for revision of the genus *microcoleus* gomont. *Journal of Phycology*, 44: 1572-1585
- Sokal R. R., Rohlf F. (ur). 1994. Biometry: the principles and practices of statistics in biological research. 3rd edition. San Francisco, W. H. Freeman: 880 str.
- Staats N., Stal L. J., Mur L. R. 2000. Exopolysaccharide production by the epipelagic diatom *Cylindrotheca closterium*: effects of nutrient conditions. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 249: 13-27
- Stal L. 2007. Cyanobacteria. V: *Algae and Cyanobacteria in Extreme Environments*. Seckbach J. (ur.). Springer: 659-680
- Stal L. 2012. Cyanobacterial Mats and Stromatolites. V: *Ecology of Cyanobacteria II*. Whitton B. A. (ur.). Springer: 65-125
- Stal L. J., Van Gemerden H., Krumbein W. E. 1985. Structure and development of a benthic marine microbial mat. *FEMS Microbiology Letters*, 31: 111-125
- Sun X.-H., Hu M.-Y., Liu C.-L., Jiao P.-C., Ma L.-C., Wang X., Zhan X.-C. 2013. Composition Determination of Single Fluid Inclusions in Salt Minerals by Laser Ablation ICP-MS. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41: 235-241
- Škornik I. 2008. Spoznajmo soline. Portorož, Soline: 160 str.

- Škrinjar P., Faganeli J., Ogrinc N. 2012. The role of stromatolites in explaining patterns of carbon, nitrogen, phosphorus, and silicon in the Sečovlje saltern evaporation ponds (northern Adriatic Sea). *Journal of Soils and Sediments*, 12: 1641-1648
- Tamulonis C., Postma M., Kaandorp J. 2011. Modeling Filamentous Cyanobacteria Reveals the Advantages of Long and Fast Trichomes for Optimizing Light Exposure. *PLoS ONE*, 6: e22084
- Tateo F., Ravaglioli A., Andreoli C., Bonina F., Coiro V., Degetto S., Giaretta A., Menconi Orsini A., Puglia C., Summa V. 2009. The in-vitro percutaneous migration of chemical elements from a thermal mud for healing use. *Applied Clay Science*, 44: 83-94
- Tkavc R., Gostinčar C., Turk M., Visscher P. T., Oren A., Gunde-Cimerman N. 2011. Bacterial communities in the ‘petola’ microbial mat from the Sečovlje salterns (Slovenia). *FEMS Microbiology Ecology*, 75: 48-62
- Trichet J., Défarge C. 1995. Non-biologically supported organomineralization. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco*, n° spécial, 14: 203-236
- Tolomio C., Ceschi Berrini C., De Appolonia F., Galzigna L., Masiero L., Moro I., Moschin E. 2002. Diatoms in the termal mud of Abano Terme, Italy (Maturation period). *Algological Studies/Archiv für Hydrobiologie, Supplement Volumes*, 105: 11-27
- Tolomio C., De Appolonia F., Moro I., Berrini C. C. 2004. Thermophilic microalgae growth on different substrates and at different temperatures in experimental tanks in Abano Terme (Italy). *Algological Studies/Archiv für Hydrobiologie, Supplement Volumes*, 111: 145-157
- Underwood G. C. 2010. Exopolymers (Extracellular Polymeric Substances) in Diatom-Dominated Marine Sediment Biofilms. V: *Microbial Mats*. Seckbach J., Oren A. (ur.). Springer: 287-300
- Underwood G. J. C., Paterson D. M. 1995. The measurement of microbial carbohydrate exopolymers from intertidal sediments. *Limnology and Oceanography*, 40: 1243-1253
- Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. Ur. I. RS št. 68/1996

- Veniale F., Barberis E., Carcangiu G., Morandi N., Setti M., Tamanini M., Tessier D. 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 25: 135-148
- Veniale F., Bettero A., Jobstraibizer P. G., Setti M. 2007. Thermal muds: Perspectives of innovations. *Applied Clay Science*, 36: 141-147
- Villanueva L., Navarrete A., Urmeneta J., White D., Guerrero R. 2007. Analysis of diurnal and vertical microbial diversity of a hypersaline microbial mat. *Archives of Microbiology*, 188: 137-146
- Vrabec M., Preisinger D. 2006. Kristali halita iz slovenskih solin in o evaporitih na splošno. *Scopolia Supplementum*, 3: 448-453
- Vrste soli. 2011. DK sol.
<http://www.dksol.si/zanimivosti/vrste-soli> (1. jul. 2013)
- Ward D. M., Bateson M. M., Ferris M. J., Kühl M., Wieland A., Koeppel A., Cohan F. M. 2006. Cyanobacterial ecotypes in the microbial mat community of Mushroom Spring (Yellowstone National Park, Wyoming) as species-like units linking microbial community composition, structure and function. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361: 1997-2008
- Whale G. F., Walsby A. E. 1984. Motility of the cyanobacterium *Microcoleus chthonoplastes* in mud. *British Phycological Journal*, 19: 117-123
- Wolfaardt G. M., Lawrence J. R., Headley J. V., Robarts R. D., Caldwell D. E. 1994. Microbial exopolymers provide a mechanism for bioaccumulation of contaminants. *Microbial Ecology*, 27: 279-291
- Yapp C. J. 1993. The Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fe(III) and Al "Oxides" With Implications for Continental Paleoclimates. V: Climate Change in Continental Isotopic Records. (ur.). American Geophysical Union: 285-294
- Zajc J., Zalar P., Plemenitaš A., Gunde-Cimerman N. 2012. The Mycobiota of the Salterns. V: Biology of Marine Fungi. Raghukumar C. (ur.). Heidelberg, Springer: 133-158
- Zajc M. 2010. Mineraloška karakterizacija sedimentov Sečoveljskih solin in zaliva Makirina na Hrvaškem: diplomsko delo. (Univerza v Ljubljani). Ljubljana, samozal.: 114 str.
- Zakon o naravnih zdravilnih sredstvih in o naravnih zdraviliščih. Ur. 1. SRS št. 36/1964

Zupan M., Grčman H. ,Lobnik F. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije. Ljubljana,
Agencija RS za okolje: 63 str.

Žagar Z. 1992. Solinarstvo na severovzhodni obali Jadranskega morja / L'attivita salinaria
lungo la costa dell'Adriatico nord-orientale. Piran, Muzej solinarstva / Museo delle
saline: 112 str.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. Nives Kovač, ki me je kot izvrstna pedagoginja vsa ta leta vodila in usmerjala v raziskavah. Skupaj sva zahajale v Sečoveljske soline, vzorčevale solinske vzorce in o posebnosti in bogastvu solin predavale na številnih domačih in tujih kongresih. Soline so nama prirasle k srcu, zato solinsko zgodbo skupaj nadaljujeva tudi v prihodnje.

Sodelavcem iz Morske Biološke postaje Piran, ki so kakorkoli pripomogli k izdelavi in dosegli ciljev doktorske disertacije. Še posebej hvala dr. Brankotu Čermelju za pomoč in vodenje pri izpeljavi mikroelektrodnih eksperimentov na solinah in Jani Gregorič za strokovno letoriranje doktorske disertacije. Hvala tudi študentkam Petri Škrinjar, Kim Pjevovič in Mojci Brložnik za pomoč pri vzorčenju in analizah solinskih vzorcev.

Podjetju SOLINE Pridelava soli, d. o. o. in Krajinskem parku Sečoveljske soline za dovoljenje pri vzorčenju petole in solinskega blata ter za vzorno podporo pri realizaciji doktorske naloge. Še posebej hvala bivšemu direktorju g. Alojzu Jurjecu, direktorju g. Klavdiju Godniču, tehnologu g. Damirju Čendaku, vodji solinarjev g. Dariu Sau in naravovarstveniku g. Iztku Škorniku.

Kolegom geologom iz Naravoslovnotehniške fakultete (dr. Tadeju Dolencu, dr. Mateju Dolencu, dr. Nastji Rogan Šmuc in dr. Petri Žvab Rožič) in iz inštituta Jožef Stefan (dr. Nives Ogric in dr. Marinki Gams Petrišič) za strokovno pomoč in analize solinskih vzorcev.

Francoskim kolegom iz Univerze v Orleansu (dr. Christian Defargeju, dr. Pascale Gautret in dr. Catherine Joulian) za topel sprejem, strokovno pomoč in mikroskopske analize solinskih vzorcev.

Članom DR MR društva, še posebej mojim izjemnim puncam (Tinkari, Katji, Neži, Ivi, Tjaši, Mateji, Manji, Jani V., Jani G., Katki), ki so v teh letih postale veliko več kot samo

sodelavke. Od legendarnega ustanovitvenega večera DR MR društva smo preživele nepozabne trenutke, polne smeha, plesa in dobre volje. Skupaj smo neustavljive.

Velika hvala moji izjemni družini: mami Adeliji, sestri Anji in noni Idi, ki so me vsa ta leta brezpogojno podpirale in vzpodbujale. Sem prepričana, da tudi moja dva angela varuha: oče Pavao in nono Srečko sta danes ponosna name.

Nenazadnje iz srca hvala mojemu Tristanu, ki že nekaj let daje smisel mojemu življenju.