

# GIS geokemijsko modeliranje rudnika Rude kod Samobora

---

Ćeškić, Andrija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:904906>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-08**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
Diplomski studij geologije

**GIS GEOKEMIJSKO MODELIRANJE RUDNIKA RUDE KOD SAMOBORA**

Diplomski rad

ANDRIJA ČEŠKIĆ

0246071718



Sveučilište u Zagrebu  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET  
HR-10002 Zagreb, Prigorjska 8 a p 100

OBRAZAC SUSTAVA UPRAVLJANJA KVALITETOM

KLASA: 602-01/24-01/82  
URBROJ: 251-70-14-24-1  
U Zagrebu, 16.09.2024.

Andrija Češkić, student

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/24-01/82, URBROJ: 251-70-14-24-1 od 29.05.2024. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### GIS GEOKEMIJSKO MODELIRANJE RUDNIKA RUDE KOD SAMOBORA

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof.dr.sc. Sibila Borojević Šoštarić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

(potpis)

Prof.dr.sc. Sibila Borojević  
Šoštarić

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Ana Maričić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)

Oznaka: OB 3.5.-1 SRF-1-13/0

Stranica: 1/1

Čuvanje (godina)

Trajno

*Želim izraziti svoju duboku zahvalnost....*

*...svojoj mentorici, prof. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić, zahvaljujem na stručnom vodstvu i korisnim savjetima tijekom rada na ovom projektu. Njezina podrška značajno je pridonijela kvaliteti ovog rada.*

*...svim djelatnicima laboratorija, a posebno Michaeli Hruškova Hasan, za analizu geoloških materijala (LaGEMA). Njihova pomoć bila je ključna za uspješno provođenje i preciznost analiza. Također, zahvaljujem im na strpljenju i spremnosti da odgovore na sva moja pitanja, bez obzira koliko se ona činila jednostavna.*

*...svojoj obitelji, koja mi je uvijek pružala nesebičnu podršku i ohrabrenje.*

*...svojoj djevojci i bratu, koji su me vjerno pratili na terenu, pomagali mi u nošenju uzoraka i svojim prisustvom razvedrili svaki trenutak. Vaša podrška i društvo bili su mi od velike pomoći i učinili su cijeli proces puno ugodnijim.*

## **GIS GEOKEMIJSKO MODELIRANA RUDNIKA RUDE KOD SAMOBORA**

ANDRIJA ČEŠKIĆ

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Sažetak

Cilj ovog rada bio je kreirati geokemijski prikaz prostorne distribucije elemenata rudarskog područja Rude, smještenog u zapadnom dijelu Zagrebačke županije. Geološka podloga obuhvaća formacije od paleozoika do kvartara, s bogatom mineralizacijom, uključujući žile siderita, polisulfida, barita i kvarca. Tijekom terenskog rada prikupljen je 21 uzoraka tla iz mreže u razmacima od 100x100 metara, s dubine od 25 cm. Na uzorcima tla određen pH, boja tla i elementarni sastav pomoću rendgenske fluorescencije (XRF). Podaci su statistički obrađeni, koristeći srednje vrijednosti, standardne devijacije i korelacijsku analizu. Pomoću GIS QGIS alata, kreirane su geokemijske karte za prostornu analizu, a interpolacija je izvedena metodom inverzne udaljenosti. Rezultati pokazuju varijabilne pH vrijednosti, s neutralnim tлом u području Ruda (medijan 7,06) i kiselijim tлом oko Classenbrucha (medijan 5,55). Geokemijske karte otkrile su visoke koncentracije Fe, Cu, Ba, Pb, Zn, Hg i As u blizini rudarskih i naseljenih područja.

Ključne riječi: Rude, Samoborska gora, XRF, interpolacija, elementna analiza, siderit, barit, GIS

Završni rad sadrži: 61 stranice, 8 tablica, 20 slika, 32 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić

Ocjenjivači: prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić  
izv. prof. dr. sc. Ana Maričić  
izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

## **GIS GEOCHEMICAL MODELING OF RUDE MINE NEAR SAMOBOR**

ANDRIJA ČEŠKIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of mineralogy, petrology and mineral resources  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

### Abstract

The aim of this thesis was to show a spatial distribution of elements in the soil surrounding the Rude mining area, located in the western part of Zagreb County. The geological foundation includes formations from the Paleozoic to the Quaternary, with rich mineralization, including veins of siderite, polysulfides, barite, and quartz. During fieldwork, 21 soil samples were collected from a grid with 100x100 meter spacing, at a depth of 25 cm. The samples were analyzed for pH, soil color, and elemental composition using X-ray fluorescence (XRF). The data were statistically processed, utilizing mean values, standard deviations, and correlation analysis. Geochemical maps were created using GIS tools (QGIS) for spatial analysis, with interpolation performed using the inverse distance method. The results show variable pH values, with neutral soil in the Rude area (median 7.06) and more acidic soil around Classenbruch (median 5.55). Geochemical maps revealed high concentrations of Fe, Cu, Ba, Pb, Zn, Hg and As near the mining and residential areas.

Keywords: Rude, Samoborska gora, XRF, interpolation, elemental analysis, siderite, barite, GIS

Thesis contains: 61 pages, 8 tables, 20 figures, 32 references

Original in: croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić

Reviewers: prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić  
assoc. prof. dr. sc. Ana Maričić  
assoc. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
1.1. Cilj rada i geografski položaj.....	1
1.2. Povijest rudarenja .....	2
<b>2. GEOLOŠKE I TEKTONSKE ZNAČAJKE SAMOBORSKOG GORJA</b> .....	3
2.1. Geološke značajke .....	3
2.2. Tektonske značajke.....	6
<b>3. GEOLOGIJA I METALOGENIJA LEŽIŠTA U RUDAMA</b> .....	8
3.1. Geologija ležišta .....	8
3.2. Mineralizacija .....	9
3.3. Geneza ležišta .....	12
<b>4. MATERIJALI I METODE</b> .....	13
4.1. Terenska mjerenja.....	13
4.2. Priprema uzorka i mjerenje pH.....	15
4.3. Metoda rendgenske fluorescencije (XRF) .....	17
4.4. Određivanje boje tla po Munsellu.....	18
4.5. Metode statističke obrade .....	19
4.6. GIS baza podataka .....	20
<b>5. REZULTATI</b> .....	22
5.1. Rezultati mjerenja pH .....	22
5.2. Rezultati boje tla po Munsellu .....	24
5.3. Rezultati pXRF mjerenja .....	26
5.4. Rezultati statističke obrade .....	29
5.4.1. Statistički parametri .....	29
5.4.2. Jednostavne korelacije elemenata.....	30

5.4.3. Korelacijska matrica .....	32
<b>6. GIS BAZA PODATAKA I REZULTATI INTERPOLACIJE.....</b>	<b>34</b>
6.1. GIS baza podataka .....	34
6.2. Rezultati interpolacija .....	36
6.2.1. Interpolacija udjela FeO.....	37
6.2.2. Interpolacija koncentracija Cu .....	38
6.2.3. Interpolacija koncentracija Ba .....	39
6.2.4. Interpolacija koncentracija Pb .....	40
6.2.5. Interpolacija koncentracija Zn .....	41
<b>7. DISKUSIJA .....</b>	<b>42</b>
7.1. pH analiza tla .....	42
7.2. Elementna analiza .....	43
7.3. Korelacije i korelacijska matrica .....	46
<b>8. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>47</b>
<b>9. SOC CHAPTER.....</b>	<b>48</b>
<b>10. DRUŠTVENO KORISNO STRAŽIRANJE .....</b>	<b>50</b>
<b>11. EXTENDED SUMMARY .....</b>	<b>52</b>
<b>12. POPIS LITERATURE .....</b>	<b>58</b>



## POPIS SLIKA

<b>Slika 1-1</b> Karta s prikazom naselja Ruda (Pozicija Classenbruch označena crvenim trokutom) .....	1
<b>Slika 2-1</b> Područje istraživanja označeno crvenim okvirom, modificirano prema Tomljenoviću (2002.) na temelju OGK (Šikić et al., 1978).....	5
<b>Slika 3-1</b> Geološki stup ležišta Rude (Bilić i Garašić, 2021).....	9
<b>Slika 3-2</b> Poprečni profil kroz ležište Rude (Palinkaš et al., 2010).....	12
<b>Slika 4-1</b> Lokacije mjesta uzorkovanja, točke uzorkovane na razmaku od 100 m (ESRI, 2023).....	14
<b>Slika 4-2</b> Obavljanje terenskog mjerenja na lokaciji 45.762078N 15.672305E, uzorak (RUDE TLO 12).....	14
<b>Slika 5-1</b> Prostorni rezultati mjerenja pH vrijednosti.....	24
<b>Slika 5-2</b> Prikaz korelacijskog dijagrama pH/CaO .....	30
<b>Slika 5-3</b> Prikaz korelacijskog dijagrama FeO/Cu .....	30
<b>Slika 5-4</b> Prikaz korelacijskog dijagrama Fe/Zn .....	31
<b>Slika 5-5</b> Prikaz korelacijskog dijagrama Ba/Pb .....	31
<b>Slika 6-1</b> GIS prikaz georeferencirane OGK .....	34
<b>Slika 6-2</b> GIS prikaz pozicije rudnika u Rudama i rova Classenbruch .....	35
<b>Slika 6-3</b> GIS prikaz točkastih podataka kemijskih analiza .....	35
<b>Slika 6-4</b> GIS prikaz pozicija uzorkovanja zajedno sa lokacijom rudnika i rova .....	36
<b>Slika 6-5</b> GIS prikaz interpolacije za FeO.....	37
<b>Slika 6-6</b> GIS prikaz interpolacije za Cu.....	38
<b>Slika 6-7</b> GIS prikaz interpolacije za Ba .....	39
<b>Slika 6-8</b> GIS prikaz interpolacije za Pb .....	40
<b>Slika 6-9</b> GIS prikaz interpolacije za Zn .....	41

## **POPIS TABLICA**

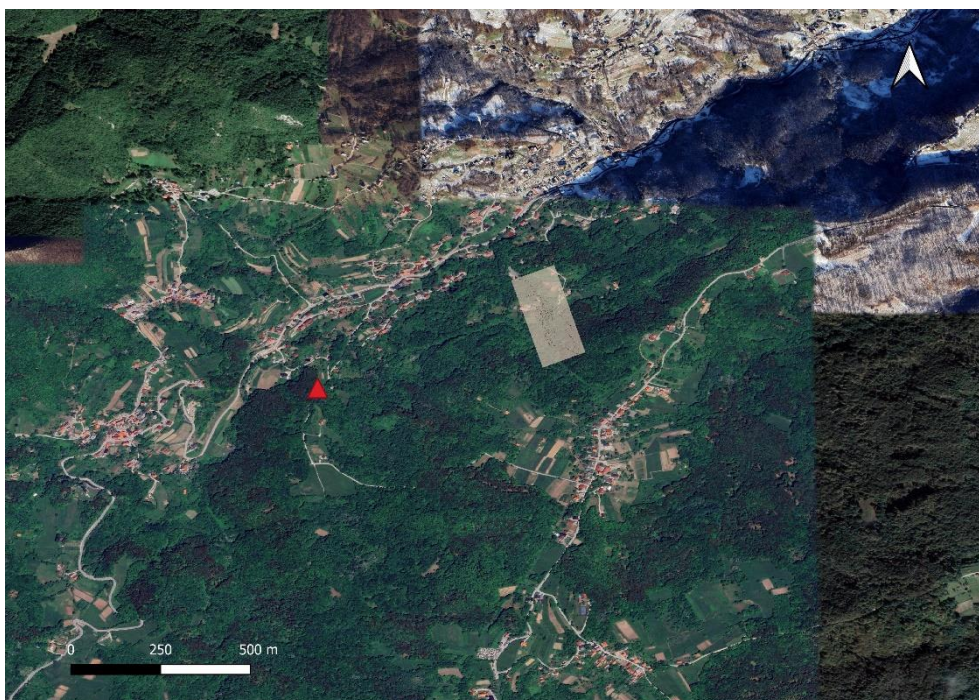
<b>Tablica 4-1</b> Lokacije uzorkovanja .....	15
<b>Tablica 4-2</b> Dodatni podaci korišteni u kreiranju GIS baze podataka .....	22
<b>Tablica 5-1</b> rezultati mjerenja pH .....	22
<b>Tablica 5-2</b> rezultati boje tla po Munsellu .....	25
<b>Tablica 5-3</b> Koncentracije mikro i makro elemenata uzorkovanih uzoraka .....	27
<b>Tablica 5-4</b> Normalizirane vrijednosti koncentracija makro i mikro elemenata u odnosu na prosječne vrijednosti u gornjoj kontinentalnoj kori prema (Rudnick i Gao, 2013).....	28
<b>Tablica 5-5</b> Prikaz statističkih parametara .....	29
<b>Tablica 5-6</b> Prikaz korelacijske matrice. Koeficijenti označeni gradacijom boja od crvene (-1) do plave (1).....	33

## 1. UVOD

### 1.1. Cilj rada i geografski položaj

Cilj ovog rada bio je kreirati geokemijski prikaz prostorne distribucije elemenata rudarskog područja Rude. Uzorkovano je ukupno 21 uzorak tla za koji je određen pH, boja tla i elementarni sastav pomoću rendgenske fluorescencije (XRF) nakon čega su isti parametri statistički obrađeni te prikazani u QGIS alatu

Naselje Rude nalaze u zapadnom dijelu zagrebačke županije te su od Samobora udaljene oko 4 km (Slika 1-1). Rude su smještene u rudarskoj dolini između obronaka Samoborskog gorja. Naselje je omeđeno na sjeveru s gorjem Oštrc, a na jugu gorjem Plešivica. Cijelom dužinom naselja teče potok Gradna. Do rudnika vodi cesta kroz šumu, a ulaz u rudnik se nalazi na nadmorskoj visini od oko 320 m. Područje istraživanja ovog diplomskog rada obuhvaća i površinski kop hematita Classenbruch označen crvenom točkom na slici 1-1. Ovaj kop se nalazi 700 metara zapadno od ulaza u rudnik. Najviša nadmorska visina istraživanog područja je 420 metara, a najniža je 280 metara.



**Slika 1-1** Karta s prikazom naselja Ruda (Pozicija Classenbruch označena crvenim trokutom)

## 1.2. Povijest rudarenja

Ne može se sa sigurnošću utvrditi kada se počelo rudariti na prostoru Ruda, ali je to moguće zaključiti na temelju načina izrade prijašnjih radova. Prema Šinkovcu (1954.), stari radovi u rudniku su izrađivani bez upotrebe baruta, a hodnici su uski i niski. Zbog ovakvih karakteristika može se utvrditi kako je rudnik aktivan od srednjeg vijeka, a postoji mogućnost da je bio aktivan i u doba Rimljana (Šinkovec, 1954). Rudnik je često mijenjao vlasnike zbog financijskih problema, no prvi pouzdaniji podatci zapisani su u 16. stoljeću kada je vlasnik rudnika bio Leonard Gruber (Šinkovec, 1954). Krajem 15. stoljeća današnje Rude su se nazivale Rovi (latinski *Fodina*) što potvrđuje rudarsku djelatnost u tom razdoblju (Budak, 1994). Prvi podatci o proizvodnji bakra potiču iz 1634.-1635. godine, a redovniji podatci o proizvodnji bakra postoje tek od 1773. godine (Šinkovec, 1954). U 16. stoljeću, Rude su doživjele svoje zlatno doba rudarenja, kada je samoborski kraj postao najvažniji proizvođač bakra u Hrvatskoj. Proizvodnja bakra tada je bila dvostruko veća od one u Engleskoj, čak četiri puta veća nego u Norveškoj i dosezala je trećinu proizvodnje poznatog švedskog rudnika u Fokunu (Žitković, 2020). Najintenzivnije rudarenje u Rudama odvijalo se između 1628. i 1800. godine, kada se godišnje proizvodilo između 11 i 22 tone bakra (Šinkovec, 1954). Vrhunac proizvodnje postignut je 1634. godine kada je proizvedeno oko 32 tone metala (Žitković, 2020). Eksploatacija bakrene rude se zaustavlja sredinom 19. stoljeća, a 1850. godine započinje otkopavanje željezne rude odnosno siderita (Kujundžić et al., 2021). Proizvodnja u rudniku je zaustavljena zbog osiromašenja rude u gornjim dijelovima ležišta, dok je prilaz donjim dijelovima bio ograničen zbog visoke razine vode (Šinkovec, 1954). Prije obustave proizvodnje rudnika, rudnik je radio uglavnom neprekidno, ali proizvodnja je varirala (Šinkovec, 1954). Sva bakrena ruda i većina željezne rude su obrađivane i topljene u Rudama (Šinkovec, 1954). Nakon zatvaranja rudnika, geološka istraživanja su provedena nekoliko puta. Posljednja istraživanja su trajala od 1952. do 1956. godine pod vodstvom prof. dr. sc. Borisa Šinkoveca s Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. On je ustanovio da bakrene rude gotovo više nema, a da je količina željezne rude premala za isplativu eksploataciju (Kujundžić et al., 2021).

## 2. GEOLOŠKE I TEKTONSKE ZNAČAJKE SAMOBORSKOG GORJA

### 2.1. Geološke značajke

Prema tumaču *Osnovne geološke karte*, list Zagreb, raspon starosti stijena koje se nalaze na području Samoborskog gorja je paleozojskih pa sve do kvartarnih starosti (Šikić et al., 1979). Najstarije stijene Samoborskog gorja su gornjokarbonski tamnosivi škriljavci, šejlovi i pješčenjaci. Na njima se talože permski sitno do krupnozrnati pješčenjaci, proslojeni konglomeratima, dolomitima i evaporitima (Herak, 1956). Opisane jedinice su kartirane i prikazane na slici 2.

Regionalna geologija ove zone je opisana u istraživanju Pamića i Tomljenovića (1998.) gdje je definirana strukturna sukcesija tektoniziranog ofiolitnog melanža, paleozojsko-trijasko magmatsko-sedimentnog kompleksa, kasnokredno-paleocenskog fliša i trijaskog facijesa karbonatne platforme (Pamić i Tomljenović, 1998).

Ofiolitni melanž kredne starosti sastoji se od bazalta i dijabaza koji se javljaju unutar šejlova, grauvaka, konglomerata, radiolarita i vapnenaca različite mezozojske starosti, a sve to je prekriveno neogenskim naslagama (Pamić i Tomljenović, 1998).

Magmatsko-sedimentni kompleks je sastavljen od metasedimenata kao što su kvarc-muskovitni škriljci, škriljevci, filiti, mramori, rekristalizirani vapnenci i dolomiti, te razne vrste zelenih škriljevca koji sadrže kvarc, feldspate ili muskovit (Pamić i Tomljenović, 1998).

Sekvenca kasnokrednog-paleocenskog fliša započinje crvenim i loše sortiranim konglomeratima koji gradiraju u dobro sortirane konglomerate i krupnozrnate pješčenjake. Trijaska sekvenca uključuje crvenkasti do sivi tankoslojni škriljevac u izmjeni sa arenitom. On prelazi u pjeskovite oosparite koji su zatim prekriveni anizičkim dolomitima i dolomitinim vapnencima koji mjestimično sadrže proslojke škriljevaca, rožnjaka i piroklastita (Pamić i Tomljenović, 1998).

### *Srednj i gornji perm (P<sub>2,3</sub>)*

Naslage mlađeg perma otkrivene su u središnjim dijelovima Samoborskog gorja, ali i na području Ruda odnosno Rudarske Gradne (Šikić et al., 1979). Litofacijsni sastav permskih naslaga je različit. Dominiraju pješčenjaci s prijelazima u kvarcne konglomerate i brečo konglomerate (Šikić et al., 1979). Osim gore navedenih litofacijsa, gornjopermske naslage na području Samoborskog gorja predstavljaju evaporiti u asocijaciji sa algalnim vapnencima (Herak, 1956). Primarni položaj anhidrita i gipsa utvrđen je isključivo rudarskim istraživanjima. Sve površinske pojave evaporita vezane su isključivo uz tektonske kontakte (Šikić et al., 1979). Evaporiti su tankoslojni, a boja im varira ovisno o sadržaju željeznih i glinovitih tvari te može biti bijela, siva, zelenkasto-siva ili crvena (Šikić et al., 1979). Povremeno sadrže male količine barita ili detritičnog kvarca.

Pješčenjaci su uglavnom feldspatsko-litoklastične i litoklastične grauivake, s manjim udjelom kvarcnih grauivaka, a dolomiti su sitno do srednje zrnati, formirani dolomitizacijom fosilifernih vapnenaca (Šikić et al., 1979).

### *Donji trijas (T<sub>1</sub>)*

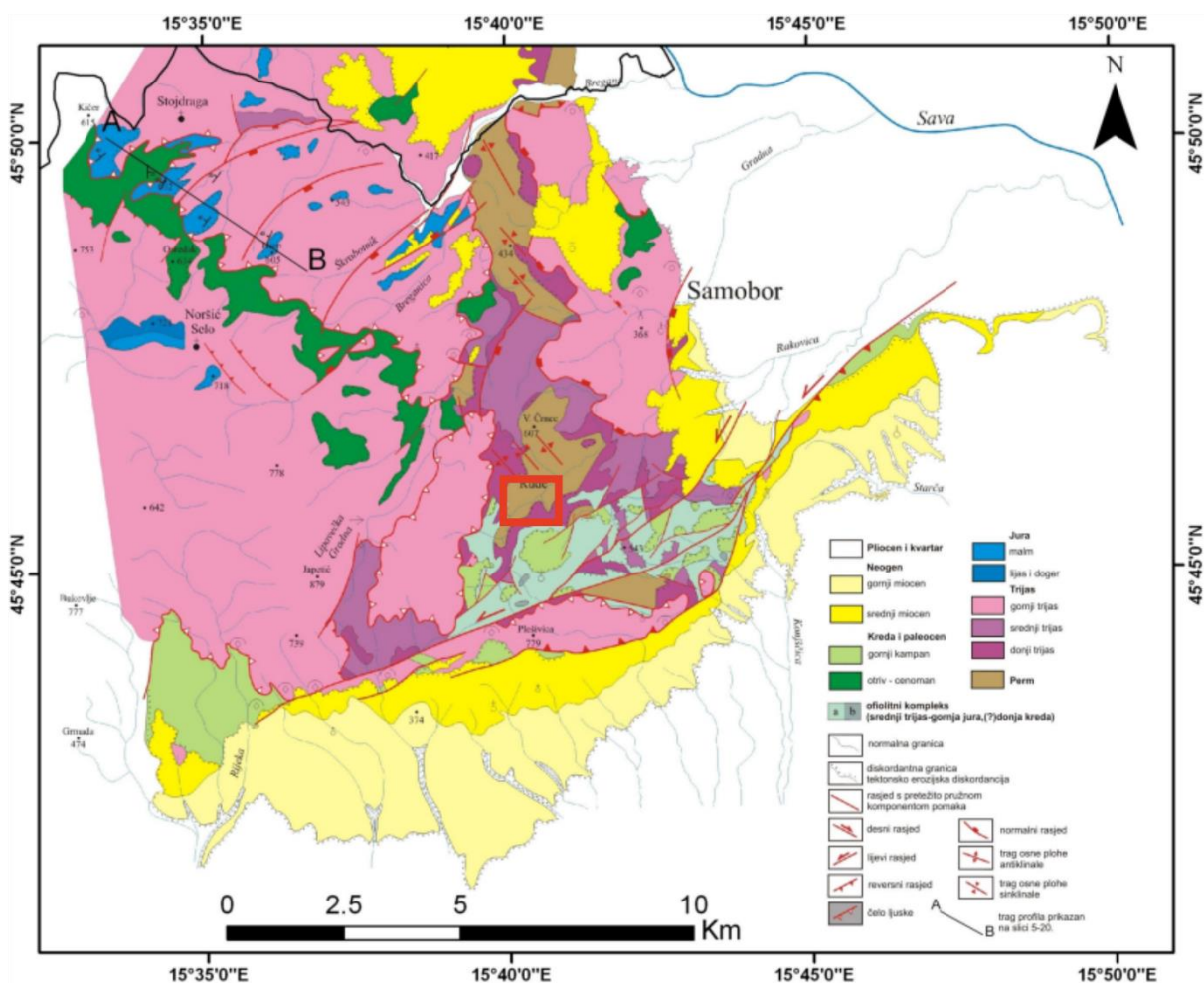
Donjotrijaski sedimenti imaju najveće rasprostranjenje u području oko Ruda. Prema tumaču, donjotrijaski sedimenti uključuju pješčenjake, siltite, vapnence, dolomitizirane vapnence, dolomite i vapnene lapore (Šikić et al., 1979). U starijem dijelu prevladavaju klastični sedimenti terigenog porijekla, dok su karbonatni sedimenti češći u mlađem dijelu naslaga (Šikić et al., 1979).

### *Mezozoik*

Gornjotrijaski dolomiti, debljine do 800 metara, dominiraju u Samoborskom gorju. Slojevi dolomita variraju u debljini, a stromatolitski dolomiti ukazuju na plitku litoralnu sredinu (Šikić et al., 1979). Istočni Žumberak karakteriziraju plitkovodni vapnenci, dolomitični vapnenci i sivi dolomiti, dok su u dubljim dijelovima bazena prisutni pelagički vapnenci s rožnjacima (Šikić et al., 1979). Vulkanogeno-sedimentni kompleks donje i gornje krede sadrži pješčenjake, šejlove, lapore i radiolaritske rožnjake, često sive ili crvene zbog prisutnosti hematita (Šikić et al., 1979). Transgresija u gornjoj kredi dovela je do sedimentacije flišolikih sedimenata i tankopločastih vapnenaca (Šikić et al., 1979).

## Paleogen

Paleocenski sedimenti sastoje se od sivih fosilifernih biogenih vapnenaca, lapora, silita i pješčenjaka, dok neogenske naslage donjeg helveta pokazuju velike litološke razlike s čestim izmjenama konglomerata, brečokonglomerata i pijesaka (Šikić et al., 1979). Gornji torton obilježen je marinskim naslagama priobalnih i plitkovodnih sedimenata, dok donjosarmatske naslage uključuju laporovite vapnence, glinovite lapore i pješčenjake (Šikić et al., 1979).



**Slika 2-1** Područje istraživanja označeno crvenim okvirom, modificirano prema Tomljenoviću (2002.) na temelju OGK (Šikić et al., 1978).

## 2.2. Tektonske značajke

Područje Samoborskog gorja karakterizira složena strukturalna i tektonska građa. Ovo područje je u geomorfološkoj literaturi svrstano u skupinu rasjedno-boranih gromadnih masiva heterogenog tipa nastalih mezozojskim nabiranjem (Bognar, 1980). Strukturni oblici Samoborske gore su vrlo raznoliki, s izrazitim horizontalnim kretanjima tijekom boranja i reverznog rasjedanja (Buzjak, 2002).

U geotektonskom smislu, masiv Samoborskog gorja je dio zone unutrašnjih Dinarida (Dujmović i Bognar, 1995). Ovo gorje predstavlja geotektonsku cjelinu složene strukture sastavljene od niza geotektonskih jedinica nižeg reda, autohton Žumberka i Žumberačko-Medvedničke navlake (Šikić et al., 1979).

Samoborsko gorje nalazi se na dodiru tri različita područja s alpskim, dinarskim i panonskim tektonskim utjecajem (Bilić i Garašić, 2021). Prema Tomljenoviću (2002.), u strukturnom pogledu, Samoborsko gorje se nalazi najvećim dijelom na zapadu središnje mađarske smične zone koja je omeđena Periadriatskim lineamentom na sjeveru i Balatonskim rasjedom na jugu.

Iz istraživanja koje su proveli Palinkaš i koautori (2010.) autohton Samoborske gore je podijeljen na sljedeće jedinice:

- 1) Paleozojska jedinica, sastavljena od tamno sivih škriljavca, šejlova i pješčenjaka. Oplićavanje sedimentnog bazena je uzrokovalo promjenu okoliša u kopneni nakon čega je uslijedilo taloženje naslaga finih do krupnozrnatih pješčenjaka s proslojcima konglomerata i evaporita.
- 2) Kredski melanž se pretežno sastoji od bazalta i dijabaza unutar škriljavaca, grauvaka, konglomerata, radiolarita i vapnenaca koji su prekriveni neogenskim sedimentima.
- 3) Alohton koji se sastoji od litotipova mezozojske karbonatne platforme.

Na istraživanom području uočavaju se tri tipa rasjeda koji se razlikuju u smjeru pružanja. Prema istraživanju Šikića i koautora (1970.) opisana su sljedeća tri glavna rasjedna sustava:

- 1) rasjedi smjera pružanja SI-JZ,
- 2) rasjedi smjera pružanja SZ-JI,
- 3) rasjedi smjera pružanja približno S-J.



U Samoborskom gorju i istočnom dijelu Žumberka prevladavaju rasjedi u smjeru sjeveroistok-jugozapad (SI-JZ) dok u ostatku Žumberka prevladavaju rasjedi dinaridskog smjera pružanja, odnosno sjeverozapad-jugoistok (SZ-JI) (Buzjak, 2002). Među rasjedima smjera SI–JZ ističe se Plešivički rasjed, koji odvaja masiv Žumberačke gore od zavale Crne Mlake (Rumora, 2010). Najstariji rasjedi su smjera sjever-jug (S–J), dok su najmlađi rasjedi dinarskog smjera sjeverozapad-jugoistok (SZ–JI) (Rumora, 2010).

Iz tumača *Osnovne geološke karte*, list Zagreb, na istraživanom području Samoborske gore izdvojene su sljedeće tektonske jedinice: zagorski tercijarni bazen, autohton Žumberak, žumberačko-medvednička navlaka i vulkanogeno-sedimentna zona (Šikić et al., 1979).

#### *Autohton Žumberka*

Žumberak je izrazito tektonizirana masa sastavljena od stijena nastalih od srednjeg perma do paleogena, koje se danas nalaze u podlozi alohtonih elemenata (Šikić et al., 1979). Jezgru autohtonog istočnog Žumberka čine klastiti mlađeg perma, formirani u izoliranim lagunarnim sredinama (Šikić et al., 1979). U donjem trijasu započinje plitkovodna sedimentacija, a od anizika karbonatna sedimentacija, koja se nastavlja sve do srednjeg lijasa. Kraj donje krede donosi izdizanje, a gornja kreda transgresiju koja dovodi do sedimentacije fliško-turbiditnog tipa, dok se u paleogenu istočni Žumberak izdiže i postaje kopno (Šikić et al., 1979).

#### *Žumberačko-Medvednička navlaka*

Navlaka je sastavljena od trijaskih, jurskih i krednih sedimenata, koji su tijekom savske orogenetske faze navučeni na autohtone stijene Žumberka i Medvednice (Šikić et al., 1979). Nastala je uslijed tangencijalnih potisaka koji su izazvali intenzivno razlamanje i pliče dislokacije. Ova navlaka podijeljena je u manje strukturne jedinice, uključujući Japetić, Goli Crnik i Vrhovčak-Zakičnicu (Šikić et al., 1979).

#### *Zagorski tercijarni bazen*

Tektonska jedinica Zagorskog bazena sastoji se od neogenskih naslaga i eolskih sedimenata. Tangencijalni pokreti uzrokovani navlačenjem mezozojskih sedimenata doveli su do formiranja bazena s radijalnim rasjedima (Šikić et al., 1979). Aktivnost na tim rasjedima kulminirala je u gornjem tortonu, uzrokujući transgresiju i smanjenje kopnenog prostora. Pješčani slojevi i litološki sastav karakteristični su za ovaj bazen. Nakon gornjeg pontaa,

sedimentacija je prekinuta sve do sredine levanta, kada dolazi do intenzivnog uklanjanja materijala s okolnih uzvisina (Šikić et al., 1979).

#### *Vulkanogeno-sedimentna zona*

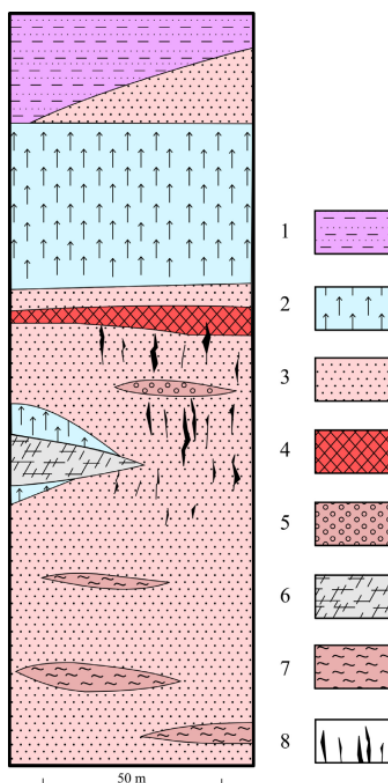
Južni dijelovi Samoborskog gorja sadrže ostatke vulkanogeno-sedimentnog kompleksa stijena, starosti od apta do turona, formiranog uz paleozojsku kristalnu strukturu (Šikić et al., 1979). Tijekom turona, zona je bila pod utjecajem emerzije, a krajem senona dolazi do formiranja plitkog bazena (Šikić et al., 1979). Od eocena, intenzivni tangencijalni pokreti dovode do ugrađivanja ove zone u strukturnu cjelinu istočnog Žumberka i Medvednice (Šikić et al., 1979).

### **3. GEOLOGIJA I METALOGENIJA LEŽIŠTA U RUDAMA**

#### 3.1. Geologija ležišta

Najstarije naslage sedimenta u Samoborskom gorju potječu iz gornje paleozojske ere i nalaze se na nekoliko izdvojenih lokacija. Prema Heraku (1956.), niži slojevi paleozojskih sedimenata, gdje dominiraju crnosivi glinoviti škriljevci, datiraju iz gornjeg karbona, dok gornji slojevi pripadaju permu. Na području rudnog ležišta, najstarije stijene su pješčenjaci koji sadrže slojeve i leće tamnosivog i crnog šejla koji prema višim slojevima postaje sve tanji i rjeđi (Šinkovec, 1971). U gornjem dijelu pješčenjačke serije nalazi se dolomitni sloj debljine do 15 metara (Slika 3-1). Iznad dolomita leži sloj anhidrita i gipsa debljine do 10 metara, dok ispod dolomita ima dijelom pješčenjaka, a dijelom anhidrita i gipsa (Šinkovec, 1971). Položaj gipsa nije u potpunosti jasan, no izgleda kako se najveće količine gipsa nalaze na samom vrhu paleozojske serije (Šinkovec, 1954). U paleozojskoj seriji, gips se povremeno pojavljuje i unutar glinenih škriljevaca i pješčenjaka, što sugerira mogućnost postojanja više različitih gipsnih horizonata (Šinkovec, 1954). Također, moguće je da je gips pomaknut tektonskim djelovanjem. Nakon toga dolazi sloj siderita debljine do 8 metara (Slika 4-1) iznad kojega se nalaze pješčenjaci debljine oko 5 metara, a iznad njih glavne mase anhidrita i gipsa (Šinkovec, 1971). Ove paleozojske stijene su prekrivene trijaskim sedimentima kao što su karbonati, pješčenjaci, silititi, šejlovi, vapnenci i dolomiti (Bilić i Garašić, 2021).

Od mezozojskih stijena prisutni su svijetložuti verfenski škriljevci i trijaski dolomiti, dok seriju završavaju kredni vapnenci (Šinkovec, 1954). Jurske stijene su rijetko prisutne i čine ih vapnenci, dolomiti, vapnenačke breče, rožnjaci i silicificirani vapnenci (Bilić i Garašić, 2021). Karakteristično za kredne stijene jesu zelenkasto sivi pješčenjaci, škriljevci, rožnjaci s radiolaritima i flišne naslage (Bilić i Garašić, 2021).



**Slika 3-1** Geološki stup ležišta Rude (Bilić i Garašić, 2021)

1. Donjo trijaski klastični sedimenti, 2. Anhidrit i gips, 3. Pješčenjak, 4. Siderit, 5. Konglomerat, 6. Dolomit, 7. Šepl, 8. Rudne žile

### 3.2. Mineralizacija

Prema recentnim istraživanjima, mineralizacija se nalazi u permskim siliciklastičnim sedimentima, koji su prekriveni slojevima gipsa i anhidrita (slika 4-2) te se sastoji se od tri mezo-epitermalna rudna tipa: sideritno-polisulfidno-baritnokvarcnih žila, stratabound sideritno-piritno-baritno-kvarcnog rudnog tijela, kasnih baritno-galenitno-kvarcnih rudnih žila, te od dva stratiformna rudna tipa: hematitno-baritno-kvarcno rudnog tijela i gipsno-anhidritnog sloja (Palinkaš et al., 2010).

#### *Sideritno-polisulfidno-baritno-kvarcne žile*

Ovaj rudni tip se nalazi ispod stratabound sideritno-piritno-baritno-kvarcnog rudnog tijela te presijeca paleozojske pješčenjake (Palinkaš et al., 2010). Debljine ovih žila su najčešće centimetarskih do decimetarskih dimenzija, ali mjestimično mogu biti i do 3 m debljine (Palinkaš et al., 2010). Vertikalno pružanje ovih žila nije veće od 50 metara. Minerali kvarca i pirita najčešće su slomljeni i smrvljeni dok agregati markazita, pirita i halkopiriti pokazuju slabu duktilnu deformaciju (Palinkaš et al., 2010). Glavni žilni mineral je siderit, koji je bio taložen prije kvarca, sulfida i barita (Palinkaš et al., 2010).

#### *Stratabound sideritno-piritno-baritno-kvarcno rudno tijelo*

Ovaj rudni tip se sastoji od sloja željezne rude koji se proteže više od 1,5 kilometara u smjeru SI-JZ (Palinkaš et al., 2010). U središtu ležišta nalazi se žuto-smeđe sideritno rudno tijelo duljine 180 metara, širine 80 metara, te maksimalne debljine 8 metara, s prosječnom debljinom od 3 do 4 metra, a rudno tijelo nagnuto je prema sjeverozapadu pod kutom od 25 do 35 stupnjeva (Palinkaš et al., 2010). Mineralizacija se uglavnom sastoji od krupnozrnatih agregata siderita i kvarca, dok su pirit, tinjac i rutil zastupljeni u manjim količinama (Palinkaš et al., 2010). U podini sideritne mineralizacije se nalaze željezom bogati pješčenjaci s 5-20 cm debelim slojevima glina, laporastih glina, rožnjaka i siderita.

Utvrđeno je kako se kvarc se pojavljuje amastomozno, što ukazuje na hidrotermalno porijeklo (Palinkaš et al., 2010).

#### *Baritno-galenitno-kvarcne rudne žile*

Ovaj tip rudnog tijela se pretežito sastoji od minerala galenita, barita, sfalerita i kvarca koji presijecaju paleozojske pješčenjake (Palinkaš et al., 2010). Prema Palinkašu i koautorima (2010.) ove žile su definirane kao najmlađe te presijecaju sve ranije tipove mineralizacije. Maksimalna debljina ovih žila je 20-30 cm (Palinkaš et al., 2010).

#### *Stratiformno hematitno-baritno-kvarcno rudno tijelo*

Ovaj tip rudnog tijela sadrži mala lećasta rudna tijela, duga od 5 do 30 metara i debela od 1 do 4 metra (Palinkaš et al., 2010). Ovo rudno tijelo se vertikalno i horizontalno postepeno transformira u željezom bogate pješčenjake s udjelom željeza od 8 do 30 % (Palinkaš et al., 2010). Glavni rudni mineral je hematit, a na nekim mjestima nalaze se baritne žilice i konkrecije barita (Palinkaš et al., 2010).

Kvarca je mnogo i povremeno se izmjenjuje s hematitom. Hematitni konglomerati sadrže zaobljene i uglate kvarcne klaste te su klast potporni (Palinkaš et al., 2010).

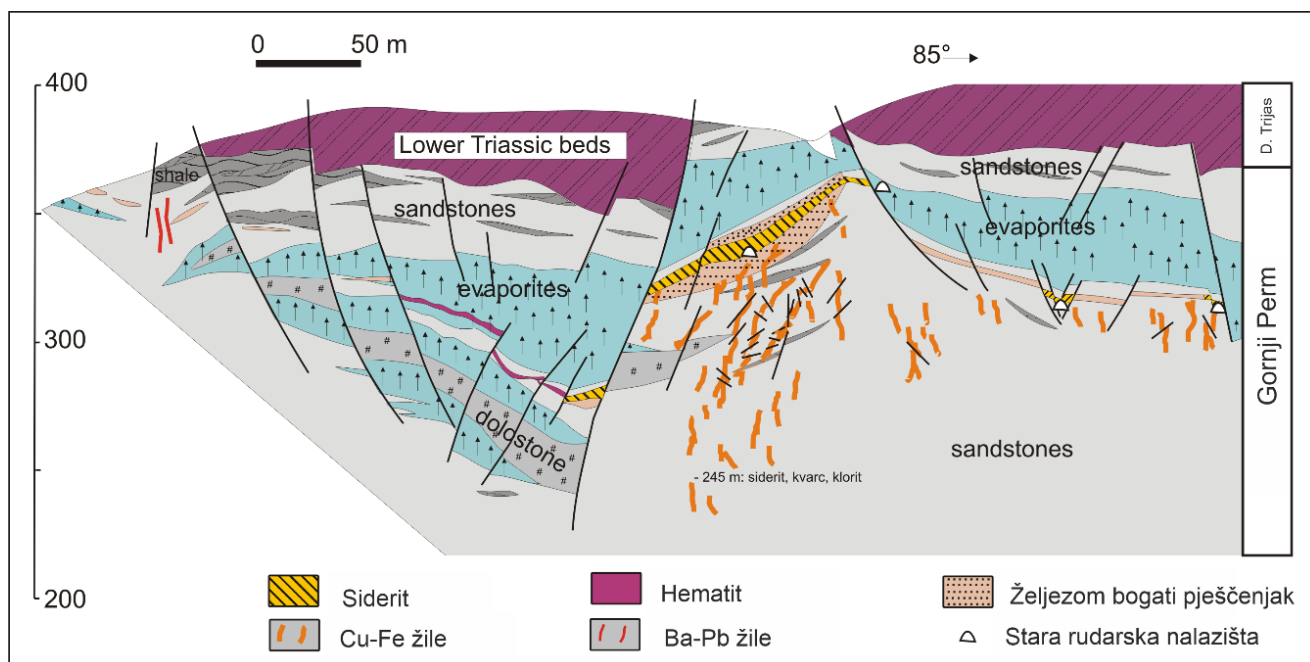
#### *Gips i anhidritni sloj*

Slojevi gipsa i anhidrita pojavljuju se kao izmjene proslojaka crveno-zeleno-sive-bijele boje. Oni se nalaze u krovini rudnog tijela u asocijaciji sa stijenama kao što su dolomit i rožnjak (Palinkaš et al., 2010).

Hematit je najzastupljeniji mineral u pojavama željezne rude, dok su pored njega identificirani kvarc, barit i getit (Šinkovec, 1971). Barit se obično javlja u tankim žilicama, dok je getit sekundaran i kriptokristalast (Šinkovec, 1971).

Bakrene sulfidne rude pronađene su na desnoj obali potoka Gradne, neposredno ispod rudnog tijela od siderita (Šinkovec, 1971). Te se pojave najčešće manifestiraju u obliku žica koje presijecaju paleozojske naslage, slično kao i u rovu Vlašić (Šinkovec, 1971). Glavni minerali u tim rudnim žicama su siderit i kvarc, dok među sulfidima prevladava pirit, a halkopirit je također prisutan. Galenit i sfalerit su znatno rjeđi (Šinkovec, 1971). U donjim dijelovima ležišta mogu se naći i tragovi klorita. Mikroskopska ispitivanja uzoraka iz istraživanja Šinkovec (1971.) iz rudnih žica otkrila su sljedeće minerale. Primarni minerali su rutil, siderit, kvarc, pirit, markazit, melnikovit, halkopirit, sfalerit, galenit, tetraedrit, lineit, bravoit, barit i klorit. Sekundarni minerali su bornit, halkozin, kovelin, kuprit i getit. Ova parageneza sekundarnih minerala često se pojavljuje zajedno u hidrotermalnim žilama, a mineralizacija potječe iz oksidacijskih zona primarnih sulfidnih ruda.

Minerali poput pirit i markazita mogu se formirati na različitim temperaturama, s time da je markazit češći pri nižim temperaturama. Oba ova minerala nastaju u reduktivnim uvjetima, iz kiselih otopina (Bermanec, 1999). Kod tetraedrita je zanimljiva mogućnost zamjene bakra (Cu) sa živom (Hg), srebrom (Ag), cinkom (Zn) i željezom (Fe), dok polumetali mogu biti antimon (Sb) ili arsen (As) (Bermanec, 1999). Također, u formuli uvijek postoji mala količina selena (Se) i telurija (Te). Lineit je kobaltni mineral, a bravoit sadrži značajnu količinu nikla. Rutil je čest mineral u škriljavcima i često prati mineralizaciju.



Slika 3-2 Poprečni profil kroz ležište Rude (Palinkaš et al., 2010)

### 3.3. Geneza ležišta

Sideritna i hematitna rudna tijela nastala su sedimentno-ekshalativnim procesima (SEDEX) i smještena su unutar permskih pješčenjaka i konglomerata, odmah ispod sloja evaporita. Rudno ležište je paleozojske starosti što je utvrđeno starošću sedimenta u kojima se nalazi rudno tijelo.

Formiranje rudnog tijela je započelo u gornjem karbonu kada je razina paleozojskog mora počela padati što je uzrokovalo taloženje sedimenta tipičnih za plitko more (Šinkovec, 1956). Aktivni vulkanizam i hidrotermalne otopine su dovele elemente poput željeza, silicija i barija u more (Šinkovec, 1956). Uvjeti koji su tada vladali bili su reduktivni te se željezo taložilo u obliku siderita. Taloženje željeza u obliku siderita sugerira da je sredina sedimentacije imala negativan redoks potencijal, dok u manjim rudnim tijelima, koja se nalaze dalje od glavnog sideritnog sloja, željezo se taloži u obliku hematita (Šinkovec, 1971). Proces oplićavanja mora, praćen slabim tektonskim pritiscima, doveo je do stvaranja pukotina orijentacije sjever-jug, unutar kojih su hidrotermalne aktivnosti formirale rudne žile (Šinkovec, 1971). Hidrotermalna aktivnost odvijala se u tri faze. Tijekom prve faze mineralizacije se formirala glavna masa siderita, zajedno s dijelom kvarca i pirita. U drugoj

fazi nastala je većina pirita. U trećoj fazi mineralizacije kristalizirala je većina sulfidnih minerala, te dio siderita i kvarca, a na kraju je nastao barit (Šinkovec, 1971). Karakteristike rudonosnog fluida opisane su u znanstvenom radu Borojević Šoštarić (2004.) gdje je definirano da rudonosni fluid potječe od morske vode koja je evoluirala kroz proces evaporacije i interakcije s okolnim stijenama. Prema istom autoru, mineralizacija je rezultat hidrotermalnih otopina različitih saliniteta i niskih do srednjih temperatura, koje su se formirale miješanjem hidrotermalnog fluida s neizmijenjenom morskom ili meteorskom vodom.

#### **4. MATERIJALI I METODE**

##### **4.1. Terenska mjerenja**

Geološki teren i uzorkovanje tla je provedeno je u dva navrata. Datuma 26. svibnja uzorkovano je tlo u okrugu rudnika Rude (slika 4-1). Tada je uzorkovano ukupno 12 točaka koje su se nalazile u kvadratnoj mreži razmaka 100x100 metara. Nadalje, 1. lipnja je uzorkovano područje oko dnevnog kopa Classenbruch (slika 4-1). Na ovom području uzorkovano je ukupno 9 točaka koje se nalaze u kvadratnoj mreži 100x100 metara. Uzorak tla se uzimao sa dubine od otprilike 25 cm. Masa pojedinačnog uzorka je iznosila oko 0,5 kg. Alati korišteni pri uzorkovanju su bili ručna lopatica i vrtni kramp. Svi uzorci tla su pohranjeni u PVC vrećice te su označeni oznakom i rednim brojem.



**Slika 4-1** Lokacije mjesta uzorkovanja, točke uzorkovane na razmaku od 100 m (ESRI, 2023)



**Slika 4-2** Obavljanje terenskog mjerenja na lokaciji 45.762078N 15.672305E, uzorak (RUDE TLO 12)



**Tablica 4-1** Lokacije uzorkovanja

Oznaka uzorka	Lokacije uzorkovanja		Lokacije
RUDE TLO 1	45,763956	15,668265	Uzorci uzeti u okrugu rudnika, područje vidljivo na slici 4-1, gore desno (ljubičasto područje).
RUDE TLO 2	45,763987	15,669589	
RUDE TLO 3	45,763958	15,670959	
RUDE TLO 4	45,763962	15,672297	
RUDE TLO 5	45,763016	15,668255	
RUDE TLO 6	45,76302	15,669608	
RUDE TLO 7	45,763025	15,670954	
RUDE TLO 8	45,763019	15,672313	
RUDE TLO 9	45,762057	15,668265	
RUDE TLO 10	45,762074	15,669613	
RUDE TLO 11	45,762055	15,670959	
RUDE TLO 12	45,762078	15,672305	
CLASS TLO 1	45,760198	15,662885	Uzorci uzeti s lokaliteta Classenbruch. Slika 4-1 dolje lijevo (ljubičasto područje).
CLASS TLO 2	45,760197	15,664245	
CLASS TLO 3	45,760188	15,665576	
CLASS TLO 4	45,75925	15,662884	
CLASS TLO 5	45,759257	15,664228	
CLASS TLO 6	45,759258	15,665578	
CLASS TLO 7	45,758312	15,662877	
CLASS TLO 8	45,758306	15,664226	
CLASS TLO 9	45,758306	15,665565	

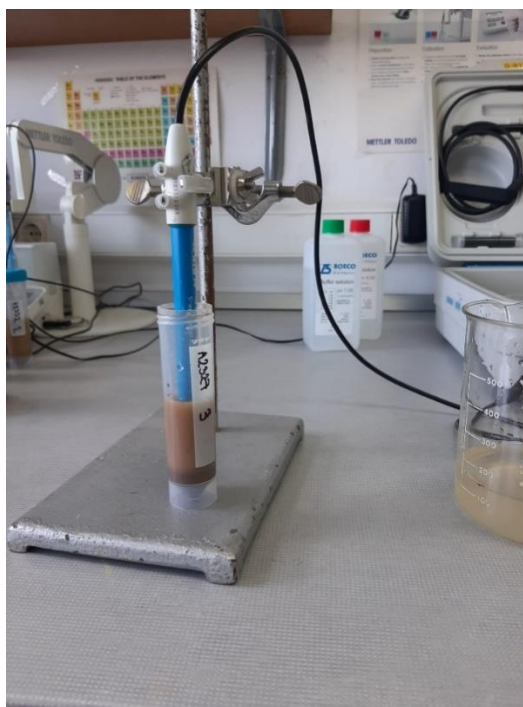
#### 4.2. Priprema uzorka i mjerenje pH

Svi skupljeni uzorci su prije samog mjerenja morali biti osušeni na zraku. Nakon tjedan dana sušenja uzoraka svaki uzorak je prvo smrvljen, a zatim prosijan na frakciju > 2 mm. Prosijani uzorak se dalje odvajao u dvije posude. U kivetu se stavljalo 5 ml prosijanog uzorka koji će služiti za mjerenje pH, a u porculanski lončić se odvajao prosijani uzorak za žarenje na 105°C koji će služiti za rendgensku fluorescentnu analizu pXRF uređajem. Prije nego je moguće započeti mjerenje, pH uzorci u kiveti su morali biti promiješani sa 25ml vode (volumetrijski omjer od 1/5) te su ostavljeni jedan sat na tresilici (PTR-35 Grant-bio). Sva mjerenja su izvršena na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA).

Parametri pH su izmjereni pomoću uređaja Multi 340i tvrtke WTW koristeći sondu za mjerenje pH (slika 4-2). Osim pH, ova sonda može mjeriti i temperaturu. Prije mjerenja, sonde se kalibriraju upotrebom pufera. Prvo se kalibrira sa 7 pH puferom, a nakon toga sa puferom od 4 pH. Nakon što je uređaj kalibriran izvađaju se mjerenja uranjanjem sonde u suspenziju vode i tla (slika 4-3). Svaki peti uzorak mjereno je tri puta te je izračunata srednja vrijednost.



**Slika 4-2** Uređaj za mjerenje pH Multi 340i WTW (Kralj, 2015)



**Slika 4-3** Mjerenje pH pomoću pH metra

#### 4.3. Metoda rendgenske fluorescencije (XRF)

Metoda rendgenske fluorescencije je ne destruktivna metoda koja spada u tzv. emisijske tehnike, a služi za elementnu analizu. Uređaj ima rendgensku tubu koja služi za generiranje rendgenskih zraka. Primjenom ovih zraka na naš uzorak, ako zrake posjeduju dovoljnu energiju, mogu izbaciti elektron iz jedne od elektronskih ljuski (K, L, M). Kao rezultat toga, atomi će postati pobuđeni i nestabilni zbog nastalih vakancija. Da bi se vratili u stabilnije energetske stanje, elektroni će prelaziti s vanjskih ljuski, pri čemu se oslobađa karakteristična rendgenska radijacija. Energija ove radijacije odgovara razlici između energija elektrona u različitim ljuskama i specifična je za svaki element (Tibljaš, 2005). Ova metoda pruža visoku preciznost, a trajanje analize može se kretati od nekoliko sekundi do nekoliko minuta, ovisno o specifičnostima postupka.

Sadržaj glavnih elemenata i elemenata u tragovima u uzorcima utvrđen je primjenom prijenosnog XRF instrumenta, model Hitachi X-MET 8000 Expert Geo. Pripremljeni uzorci se stavljaju u tarionik te se dodatno usitnjavaju kako bi smo dobili sitni prah. Analiza je točkasta, što znači da zrake ciljaju samo mali dio uzorka. Analiza se provodi usmjeravanjem uređaja u uzorak nakon čega se pritišće tipka za pokretanje analize. Kako bi se osigurala točnost, mjerenje se provodi tri puta na istom uzorku, a na kraju se izračunava srednja

vrijednost rezultata. Na ovaj način pospješuje se točnost i preciznost zbog toga što uzorci nisu savršeno homogeni. Uređaj sprema rezultate u internu memoriju i to u formi Excel tablice.



**Slika 4-4** Elementna analiza upotrebom pXRF uređaj

#### 4.4. Određivanje boje tla po Munsellu

Boja tla utvrđena je pomoću Munsellovog atlasa boja, koristeći kartice boja koje su podijeljene prema različitim vrijednostima. Zbog potrebe za preciznom i sistematičnom klasifikacijom boja cijelog spektra te točnim određivanjem odnosa među bojama, stvoreni su različiti sustavi za prikaz boja.

Vrijednosti za karakterizaciju boje prema Munsellovom sustavu nazivaju se:

- 1) *hue* (ton boje): označava pripadnost jednoj od osnovnih boja - crvenoj, žutoj, zelenoj, plavoj ili ljubičastoj. Ovo je također naziv kartice, osim kod kartica Gley1 i Gley2,
- 2) *value* (svjetlina boje): označava svjetlinu boje i očitava se na lijevom rubu kartice,
- 3) *chroma* (zasićenost boje): označava intenzitet boje, odnosno njezinu zasićenost, i očitava se na donjem rubu kartice.

Određivanje boje tla je relativno jednostavno, no izrazito subjektivno. Uzorak se rasprostire na bijelu površinu, u mojem slučaju to je bio bijeli papir A4 dimenzija. Zatim se u atlasu

pronalazi najbolje odgovarajuća kartica njenim držanjem iznad uzorka i daje se uzorku ime boje. Boja uzorka se zapisuje u obliku ton boje / svjetlina boje / zasićenost boje.



Slika 4-4 Munsellov atlas boja

#### 4.5. Metode statističke obrade

Kako bi se uzorci lakše interpretirali, korištene su određene statističke metode. Vrijednosti elementne analize sortirane su prema slijedećem pravilu: glavni elementi počinju četverovalentnim i kreću se prema jednovalentnim. Nakon njih slijede mikroelementi, koji su poredani od najlakšeg do najtežeg unutar iste skupine, i to od lijeva prema desno u periodnom sustavu. Lantanidi su prikazani na kraju tablice.

Ove vrijednosti su normalizirane prema srednjim koncentracijama elemenata u gornjoj kontinentalnoj kori. Ako je normalizirana vrijednost veća od 1, to ukazuje na to da je koncentracija elementa povišena u odnosu na referentnu vrijednost.

Izmjerenim vrijednostima izračunati su sljedeći statistički parametri: srednja vrijednost, medijan, minimalna i maksimalna koncentracija te standardna devijacija.

Srednja vrijednost predstavlja prosječnu vrijednost skupa podataka. Medijan je srednja vrijednost u poretku podataka kada su sortirani prema veličini, dijeleći skup na dva jednaka dijela. Medijan zapravo predstavlja 50. percentil. Standardna devijacija je korijen varijance

i mjeri koliko se podaci odstupaju od srednje vrijednosti. Ona daje uvid u raspršenost podataka i pomaže u procjeni koliko srednja vrijednost odražava stvarnu distribuciju rezultata.

Napravljene su korelacije elemenata kao što su pH i Ca, Fe i Cu, Zn i Pb, Fe i Zn, Ba i Pb te Zn i Cu. Koeficijent korelacije pokazuje koliko su dvije varijable međusobno povezane na linearan način. Viša vrijednost koeficijenta znači da su obrasci ponašanja varijabli usklađeniji. U praksi, to može značiti da elementi s visokom korelacijom mogu imati zajedničko podrijetlo ili se nalaziti u istim geološkim ili kemijskim okruženjima.

Statistička obrada uključuje i izradu korelacijskih matrica pomoću Pearsonovog koeficijenta korelacije. Prema Fieldu (2013.), Pearsonov koeficijent korelacije, označen kao  $r$ , mjeri snagu i smjer veze između dviju varijabli. Ovaj koeficijent koristi se za procjenu odnosa između dviju kontinuiranih varijabli. Vrijednost koeficijenta varira od  $-1$ , što označava savršen negativan odnos, zatim  $0$ , što ukazuje na odsutnost veze, do  $+1$ , što predstavlja savršen pozitivan odnos.

#### 4.6. GIS baza podataka

Geografski informacijski sustav (GIS) predstavlja sustav koji omogućuje prikupljanje, pohranu, verifikaciju, integraciju, upravljanje, analizu i vizualizaciju podataka povezanim s prostornim karakteristikama Zemlje. Ovaj sustav obuhvaća bazu prostornih podataka zajedno s odgovarajućim softverskim alatima koji omogućuju rad s tim podacima. GIS omogućuje analizu prostornog položaja i organizaciju slojeva informacija u vizualizacijama pomoću karata i 3D prikaza, koristeći slikovne prikaze, značajke i osnovne karte povezane s proračunskim i podatkovnim tablicama (Longley et al., 2015). Ovaj diplomski rad izrađen je uz pomoć besplatne verzije GIS alata naziva QGIS ili Quantum GIS. Postavljeni referentni koordinatni sistem je WGS84.

Proces započinje postavljanjem dviju temeljnih karata. Jedna temeljna karta je satelitska snimka, a druga je topografska karta. Zatim je ubačena osnovna geološka karta u obliku raster formata te je georeferencirana upotrebom alata za georeferenciranje. Proces georeferenciranja je napravljen odabirom najmanje tri podudarne točke (engl. *Ground control points*) sa osnovne geološke karte i sa temeljne karte. Zatim se u postavkama transformacije mogu primijeniti različite opcije transformacije. Na ovaj način georeferencirani su svi rasteri u diplomskom radu. Osim osnovne geološke, digitalizirana je

i stara rudarska karta koju je izradio Šinkovec (1953.) koja je također ubačena u projekt. Excel tablica koja je sadržavala oznake uzoraka, elementnu analizu, pH vrijednosti i koordinate svakog uzorka je ubačena kao CSV (engl. *Comma separated values*) sloj. Nakon što su izmjereni parametri uneseni u QGIS, mogu se manipulirati i prikazivati na različite načine. Podatci su prikazani na dva načina. Jedna metoda prikaza je metoda pojedinačnih točaka, a druga je metoda inverzne udaljenosti.

Prema istraživanju Šorše (2014.), metoda pojedinačnih točaka koristi točkaste simbole za označavanje lokacija uzorkovanja, obično malih krugova. Kako bi se prikazale različite koncentracije, krugovi se mogu bojiti u različite boje, povećavati ovisno o koncentraciji, ili kombinirati boju i veličinu. U slučaju da svaka koncentracija ima jedinstvenu veličinu kruga, karta može postati nepregledna. Zato se točke grupiraju u klase, pri čemu se sve točke iste klase prikazuju istom veličinom. Za prikaz geokemijske anomalije potrebno je kreirati klase tako da visoke i niske vrijednosti budu jasno istaknute, kako bi razlike bile što vidljivije.

Metoda inverzne udaljenosti je deterministička metoda koja koristi logaritamski pristup za interpolaciju vrijednosti između točaka. Osnovna ideja je da utjecaj točke opada s povećanjem udaljenosti; točka ima najveći utjecaj u svojoj neposrednoj blizini, koji se smanjuje s daljinom (Šorša, 2014). Geokemijske karte s vrijednostima pH su prikazane točkastom metodom, dok su karte elemenata Zn, Pb, Ba i Cu interpolirane metodom inverzne udaljenosti. Bitan parametar kod interpolacije je koeficijent udaljenosti (engl. *power*). Ako je koeficijent  $p = 0$ , utjecaj mjerene točke ne opada s udaljenošću, dok se s povećanjem koeficijenta utjecaj točke smanjuje kako se udaljenost od nje povećava. Korišteni parametar u ovom radu je  $p = 2$ .

Osim analiza uzoraka izmjerenih u sklopu ovog diplomskog rada, arhivirane su i analize i starijih istraživanja. U tablici 4-2 su prikazane sve analize koje su arhivirane u diplomskom radu.

**Tablica 4-2** Dodatni podatci korišteni u kreiranju GIS baze podataka

Naslov	Autori	Opis analize	Lokacija
Geokemijske karakteristike hematita iz Ruda, Samoborska gora (Završni rad)	Mavro Lučić	ICP-ES analiza makro elementa i ICP-MS mikro elementa u tragovima.	Classenbruch
Godišnji izvještaj o istražnim radovima na željeznu rudu u Rudama kod Samobora	Ing. Šinkovec Boris	Kemijska analiza željeza	Rovovi Sv. Trojstvo i Kokel
Field trip in Rude (prezentacija)	Studenti kolegija instrumentalne analitičke metode	Metoda rendgenske fluorescencije	Rovovi Sv. Trojstvo i Kokel
Petrological characteristics of clastic sedimentary rocks from the St. Barbara ore mine in Rude near Samobor	Šime Bilić Vesnica Garašić	ICP-ES analiza makro elementa i ICP-MS mikro elementa u tragovima.	Rovovi Sv. Trojstvo i Kokel

## 5. REZULTATI

### 5.1. Rezultati mjerenja pH

Izmjerene pH vrijednosti prikazane su u tablici 5-1.

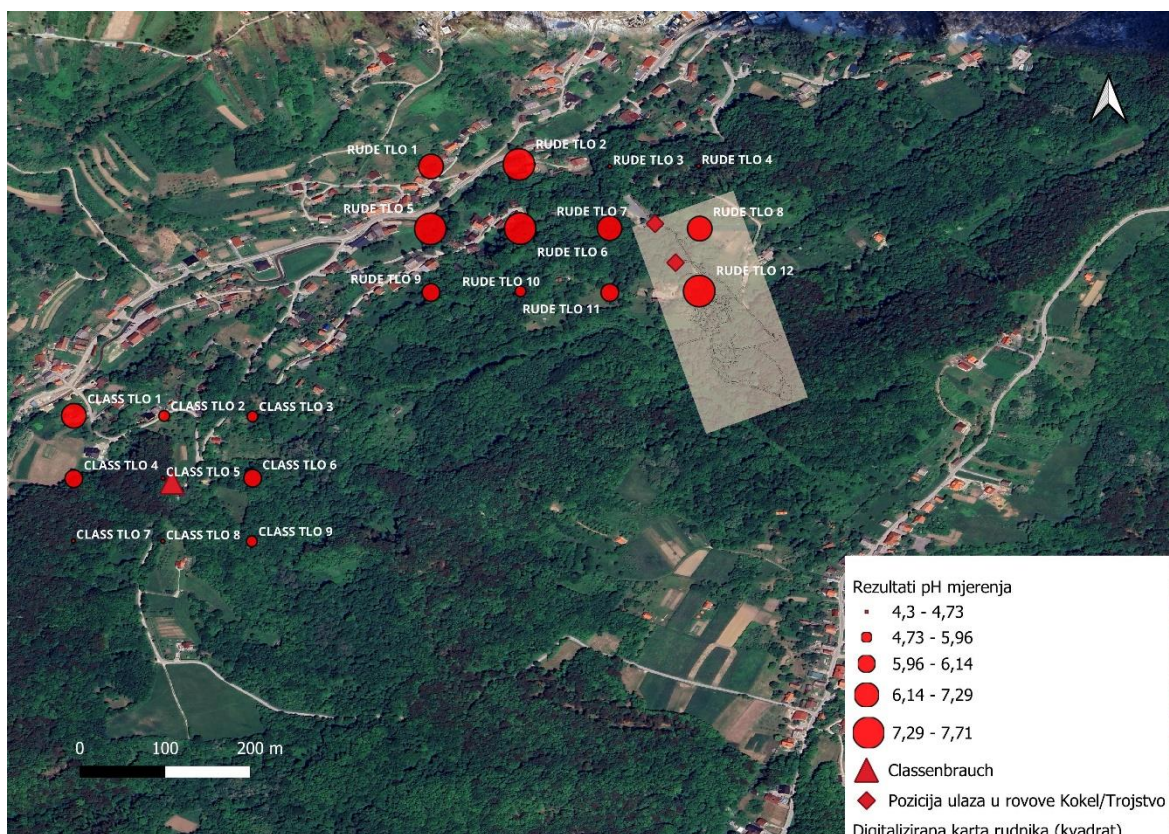
**Tablica 5-1** rezultati mjerenja pH

Uzorak	pH <sub>H2O</sub>
RUDE TLO 1	7,29
RUDE TLO 2	7,39
RUDE TLO 3	4,73
RUDE TLO 4	4,38
RUDE TLO 5	7,71
RUDE TLO 6	7,63



RUDE TLO 7	6,95
RUDE TLO 8	7,17
RUDE TLO 9	6,07
RUDE TLO 10	5,08
RUDE TLO 11	6,11
RUDE TLO 12	7,61
CLASS TLO 1	6,37
CLASS TLO 2	5,51
CLASS TLO 3	5,96
CLASS TLO 4	6,05
CLASS TLO 5	4,41
CLASS TLO 6	6,14
CLASS TLO 7	4,45
CLASS TLO 8	4,3
CLASS TLO 9	5,55

Izmjerene pH vrijednosti tla na području Ruda variraju između 7,71 u uzorku RUDE TLO 5, pa sve do 4,38 u uzorku RUDE TLO 4. Na području rova Classenbruch vrijednosti se kreću u rasponu od 6,3 u uzorku CLASS TLO 1 pa sve do 4,3 u uzorku CLASS TLO 8. Medijan vrijednost kiselosti uzoraka na području oko rudnika iznosi 7,06 dok medijan vrijednost kiselosti oko rova Classenbruch iznosi 5,55. Ako se promatraju kiselosti pojedinačnih uzoraka onda vidimo kako postoje neki ekstremi odnosno uzorci koji su definirani kao jako kiseli. To su redom uzorci: RUDE TLO 3, RUDE TLO 4, CLASS TLO 5, CLASS TLO 7 i CLASS TLO 8.



**Slika 5-1** Prostorni rezultati mjerenja pH vrijednosti

## 5.2. Rezultati boje tla po Munsellu

U tablici 5-2 prikazani su rezultati određivanja boje uzoraka pomoću Munsellovog atlasa boja. Ton boje varira između 2.5Y i 10YR, dok je svjetlina manje promjenjiva, krećući se u rasponu od 3 do 6, s najčešćom vrijednošću od 4. Zasićenost boje također varira između 3 i 6, pri čemu se vrijednost 4 pojavljuje najčešće. Uzorak koji odskae od ostalih je uzorak CLASS TLO 1. On je najtamniji od svih ostalih uzoraka, a ton boje je GLEY1. Ovaj uzorak je anomalija te je diskutabilan zbog blizine kuća, što može ukazivati na potencijalnu kontaminaciju tla koja bi mogla utjecati na njegovu boju prema Munsellovoj skali.

**Tablica 5-2** rezultati boje tla po Munsellu

<b>Uzorak</b>	<b>Ton (<i>hue</i>)</b>	<b>Svjetlina (<i>value</i>)</b>	<b>Zasićenost (<i>chroma</i>)</b>
RUDE TLO 1	2.5Y	5	3
RUDE TLO 2	10YR	4	4
RUDE TLO 3	2.5Y	4	4
RUDE TLO 4	2.5Y	5	4
RUDE TLO 5	10YR	3	4
RUDE TLO 6	2.5Y	5	4
RUDE TLO 7	2.5Y	4	4
RUDE TLO 8	10YR	4	3
RUDE TLO 9	10YR	4	4
RUDE TLO 10	2.5Y	5	4
RUDE TLO 11	2.5Y	4	3
RUDE TLO 12	5Y	4	3
CLASS TLO 1	GLE Y1	4	3
CLASS TLO 2	10YR	5	4
CLASS TLO 3	10YR	4	4
CLASS TLO 4	10YR	4	4
CLASS TLO 5	2.5Y	6	4
CLASS TLO 6	10YR	3	3
CLASS TLO 7	2.5Y	5	4
CLASS TLO 8	2.5Y	4	3
CLASS TLO 9	10YR	5	6

### 5.3. Rezultati pXRF mjerenja

Kao što je prikazano u tablici 5-3, vrijednosti  $\text{TiO}_2$  su povišene, ali razlika između najviših i najnižih vrijednosti nije značajna. Vrijednosti  $\text{FeO}$  u uzorcima RUDE TLO 3 i RUDE TLO 8 također pokazuju povišenje, no samo na specifičnim lokacijama koje se nalaze u blizini rudnika. Vrijednosti  $\text{MnO}$  su povišene skoro na svim lokacijama no najviše vrijednosti se nalaze kod uzoraka RUDE TLO 1, RUDE TLO 8, CLASS TLO 2, CLASS TLO 4 i CLASS TLO 6. Vrijednosti  $\text{CaO}$  pokazuju značajnu varijaciju, s rasponom od 0,07 do 6,64 vol %. Izmjerene vrijednosti  $\text{K}_2\text{O}$  su relativno ujednačene te ne variraju puno. Raspon ovih vrijednosti je između 3,58 do 6,71 vol %. Od mikroelementa za interpretaciju bitni su Cu, Pb, Zn i Ba. Vrijednosti Cu su povišene gotovo na svim lokacijama, dok su uzorci RUDE TLO 1 i RUDE TLO 8 pokazali ekstremne vrijednosti. Pb vrijednosti su također povišene na svim lokacijama, dok ekstremne koncentracije se pronalaze samo na gore spominjanim lokacijama. Vrijednosti Zn su povišene i promjenjive dok vrijednosti Ba su povišene samo na lokacijama uzoraka RUDE TLO 3 i RUDE TLO 8.

U tablici 5-4 su prikazane normalizirane vrijednosti dobivene XRF analizom. Vrijednosti su normalizirane prema prosječnim koncentracijama elemenata u gornjoj kontinentalnoj kori (Rudnick i Gao, 2013). Vrijednosti veće od 1 ukazuju na povišene koncentracije elemenata u odnosu na koncentracije u gornjoj kontinentalnoj kori, dok vrijednosti manje od 1 označavaju smanjenje koncentracije. Sve povišene vrijednosti označene su crvenom bojom.

**Tablica 5-3** Koncentracije mikro i makro elemenata uzorkovanih uzoraka

Oznaka uzorka	RUDE TLO 1	RUDE TLO 2	RUDE TLO 3	RUDE TLO 4	RUDE TLO 5	RUDE TLO 6	RUDE TLO 7	RUDE TLO 8	RUDE TLO 9	RUDE TLO 10	RUDE TLO 11	RUDE TLO 12	CLASS TLO 1	CLASS TLO 2	CLASS TLO 3	CLASS TLO 4	CLASS TLO 5	CLASS TLO 6	CLASS TLO 7	CLASS TLO 8	CLASS TLO 9
TiO <sub>2</sub> (%)	0,71	0,64	0,88	0,86	0,63	0,68	0,80	0,81	0,80	1,03	0,69	0,75	0,67	0,76	0,81	0,91	0,73	0,82	1,07	0,95	0,79
FeO (%)	5,95	5,03	8,04	4,49	4,49	3,85	3,89	9,83	3,78	3,61	3,84	5,19	4,13	5,36	5,49	6,07	4,90	5,76	4,86	5,30	4,91
MnO (%)	0,30	0,22	0,14	0,10	0,19	0,09	0,13	0,30	0,12	0,12	0,08	0,16	0,16	0,34	0,21	0,28	0,11	0,37	0,11	0,08	0,22
CaO (%)	5,62	5,16	0,21	0,07	5,47	2,18	0,74	0,60	0,70	0,36	0,44	3,32	0,26	0,29	0,58	0,48	0,06	0,80	0,17	0,13	0,30
K <sub>2</sub> O (%)	4,75	4,88	4,74	3,75	3,73	6,67	7,52	5,26	6,11	4,56	6,44	5,70	6,09	4,45	4,34	5,32	3,58	3,42	4,59	5,13	6,71
Rb (ppm)	81	66	62	63	62	86	94	92	90	63	83	109	77	69	85	121	68	72	90	82	88
Sr (ppm)	114	105	73	56	77	39	41	186	47	42	45	64	97	86	59	68	121	55	50	42	115
Ba (ppm)	430	340	1033	158	249	123	124	1288	104	92	103	185	185	174	175	204	346	83	100	89	102
Sc (ppm)	119	121	0	0	122	22	0	0	0	0	0	51	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zr (ppm)	117	91	120	119	109	137	149	149	167	200	126	103	77	86	109	135	114	99	136	113	108
V (ppm)	8	8	0	29	44	44	54	8	45	57	44	47	59	60	84	81	10	92	75	85	41
Ta (ppm)	10	8	17	19	22	20	25	13	19	23	19	28	24	23	23	27	15	24	25	32	25
Cr (ppm)	38	39	33	41	76	53	49	32	61	90	54	70	46	57	83	90	33	98	78	78	70
Mo (ppm)	0	0	0	0	3	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1	2	0	1	0	0	0
W (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co (ppm)	0	30	13	0	10	0	0	40	0	0	15	13	0	0	0	16	0	34	0	0	12
Ni (ppm)	71	65	40	0	47	26	30	101	28	33	18	43	20	28	53	56	6	63	24	32	41
Cu (ppm)	2060	138	161	20	42	60	61	694	18	43	16	32	22	32	58	43	15	53	22	23	30
Zn (ppm)	149	85	33	27	92	223	105	72	100	79	103	130	102	103	87	114	63	70	95	96	121
Cd (ppm)	0	1	0	2	0	0	2	0	0	0	0	3	0	0	0	0	1	0	1	0	0
Hg (ppm)	10	6	351	7	4	2	4	14	6	3	2	3	0	1	1	1	3	6	5	3	1
Tl (ppm)	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1	2	1	0	0	0	2	1	0	1
Sn (ppm)	26	0	12	0	0	0	27	44	0	0	0	12	0	0	0	25	0	0	0	14	24
Pb (ppm)	154	72	136	33	49	47	42	48	34	31	47	53	98	46	83	38	30	21	44	38	31
As (ppm)	31	19	349	23	13	13	21	48	16	9	10	14	17	12	14	16	14	13	15	16	15
Sb (ppm)	12	0	30	0	4	3	4	8	8	0	0	8	0	9	8	4	11	10	0	4	0
Th (ppm)	9	8	0	9	7	9	11	9	10	9	6	11	6	8	8	13	7	8	9	9	8
U (ppm)	0	1	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1	0	0	0	2	1	0	0	2	0

**Tablica 5-4** Normalizirane vrijednosti koncentracija makro i mikro elemenata u odnosu na prosječne vrijednosti u gornjoj kontinentalnoj kori prema

	RUDE TLO 1	RUDE TLO 2	RUDE TLO 3	RUDE TLO 4	RUDE TLO 5	RUDE TLO 6	RUDE TLO 7	RUDE TLO 8	RUDE TLO 9	RUDE TLO 10	RUDE TLO 11	RUDE TLO 12	CLASS TLO 1	CLASS TLO 2	CLASS TLO 3	CLASS TLO 4	CLASS TLO 5	CLASS TLO 6	CLASS TLO 7	CLASS TLO 8	CLASS TLO 9
TiO2	1.11	1.00	1.39	1.35	1.00	1.07	1.26	1.27	1.26	1.62	1.09	1.18	1.06	1.20	1.27	1.44	1.15	1.29	1.68	1.50	1.25
FeO	1.12	0.95	1.51	0.84	0.84	0.72	0.73	1.85	0.71	0.68	0.72	0.97	0.78	1.01	1.03	1.14	0.92	1.08	0.91	1.00	0.92
MnO	3.92	2.81	1.74	1.33	2.49	1.21	1.73	3.93	1.55	1.58	0.97	2.02	2.05	4.37	2.68	3.58	1.36	4.83	1.46	0.97	2.90
CaO	1.40	1.29	0.05	0.02	1.37	0.54	0.19	0.15	0.18	0.09	0.11	0.83	0.07	0.07	0.14	0.12	0.02	0.20	0.04	0.03	0.08
K2O	1.53	1.57	1.53	1.21	1.20	2.15	2.42	1.70	1.97	1.47	2.07	1.84	1.96	1.43	1.40	1.72	1.15	1.10	1.48	1.65	2.16
Rb	0.91	0.74	0.70	0.71	0.70	0.97	1.06	1.04	1.01	0.71	0.93	1.23	0.87	0.78	0.96	1.36	0.77	0.81	1.01	0.92	0.99
Sr	0.36	0.33	0.23	0.18	0.25	0.12	0.13	0.59	0.15	0.13	0.14	0.20	0.31	0.27	0.19	0.22	0.39	0.18	0.16	0.13	0.37
Ba	0.58	0.46	1.38	0.21	0.33	0.16	0.17	1.72	0.14	0.12	0.14	0.25	0.25	0.23	0.23	0.27	0.46	0.11	0.13	0.12	0.14
Sc	9.69	9.85	0.00	0.00	9.93	1.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zr	0.60	0.47	0.62	0.61	0.56	0.71	0.77	0.77	0.86	1.03	0.65	0.53	0.40	0.44	0.56	0.70	0.59	0.51	0.70	0.58	0.56
V	0.10	0.10	0.00	0.37	0.56	0.56	0.69	0.10	0.57	0.73	0.56	0.60	0.75	0.76	1.07	1.03	0.13	1.17	0.95	1.08	0.52
Ta	6.15	4.92	10.46	11.69	13.53	12.30	15.38	8.00	11.69	14.15	11.69	17.22	14.76	14.15	14.15	16.61	9.23	14.76	15.38	19.68	15.38
Cr	0.48	0.49	0.42	0.52	0.96	0.67	0.62	0.41	0.77	1.14	0.68	0.89	0.58	0.72	1.05	1.14	0.42	1.24	0.99	0.99	0.89
Mo	0.00	0.00	0.00	0.00	7.98	2.66	2.66	2.66	0.00	0.00	2.66	2.66	2.66	0.00	2.66	5.32	0.00	2.66	0.00	0.00	0.00
W	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	2.33	1.01	0.00	0.78	0.00	0.00	3.11	0.00	0.00	1.17	1.01	0.00	0.00	0.00	1.24	0.00	2.64	0.00	0.00	0.93
Ni	1.94	1.78	1.09	0.00	1.28	0.71	0.82	2.76	0.77	0.90	0.49	1.17	0.55	0.77	1.45	1.53	0.16	1.72	0.66	0.87	1.12
Cu	103.00	6.90	8.05	1.00	2.10	3.00	3.05	34.70	0.90	2.15	0.80	1.60	1.10	1.60	2.90	2.15	0.75	2.65	1.10	1.15	1.50
Zn	2.99	1.71	0.66	0.54	1.85	4.48	2.11	1.45	2.01	1.59	2.07	2.61	2.05	2.07	1.75	2.29	1.27	1.41	1.91	1.93	2.43
Cd	0.00	20.49	0.00	40.98	0.00	0.00	40.98	0.00	0.00	0.00	0.00	61.48	0.00	0.00	0.00	0.00	20.49	0.00	20.49	0.00	0.00
Hg	315.86	189.51	11086.54	221.10	126.34	63.17	126.34	442.20	189.51	94.76	63.17	94.76	0.00	31.59	31.59	31.59	94.76	189.51	157.93	94.76	31.59
Tl	0.00	0.00	0.00	0.00	1.68	0.00	1.68	0.00	0.00	1.68	1.68	1.68	3.36	1.68	0.00	0.00	0.00	3.36	1.68	0.00	1.68
Sn	33.94	0.00	15.67	0.00	0.00	0.00	35.25	57.44	0.00	0.00	0.00	15.67	0.00	0.00	0.00	32.64	0.00	0.00	0.00	18.28	31.33
Pb	8.85	4.14	7.82	1.90	2.82	2.70	2.41	2.76	1.95	1.78	2.70	3.05	5.63	2.64	4.77	2.18	1.72	1.21	2.53	2.18	1.78
As	16.85	10.33	189.67	12.50	7.07	7.07	11.41	26.09	8.70	4.89	5.43	7.61	9.24	6.52	7.61	8.70	7.61	7.07	8.15	8.70	8.15
Sb	85.71	0.00	214.29	0.00	28.57	21.43	28.57	57.14	57.14	0.00	0.00	57.14	0.00	64.29	57.14	28.57	78.57	71.43	0.00	28.57	0.00
Th	0.92	0.81	0.00	0.92	0.71	0.92	1.12	0.92	1.02	0.92	0.61	1.12	0.61	0.81	0.81	1.32	0.71	0.81	0.92	0.92	0.81
U	0.00	0.48	0.00	0.48	0.00	0.48	0.00	0.00	0.48	0.48	0.48	0.48	0.00	0.00	0.00	0.96	0.48	0.00	0.00	0.96	0.00

(Rudnick i Gao, 2013)

## 5.4. Rezultati statističke obrade

### 5.4.1. Statistički parametri

U tablici 5-6 su prikazani rezultati statističke obrade podataka. Usporede li se koncentracije elemenata s prosječnim vrijednostima koncentracija u gornjoj kontinentalnoj kori, uočava se da su elementi poput Ti, Mn, K, Sc, Mo, Cu, Zn, Hg, Pb i As prisutni u povišenim količinama, dok su koncentracije elemenata poput Ca i Sr smanjene.

Razlike između minimalnih i maksimalnih vrijednosti za pojedine elemente mogu biti izuzetno velike. Primjerice, razlike u koncentracijama Ba ili Cu prelaze više od 1000 ppm.

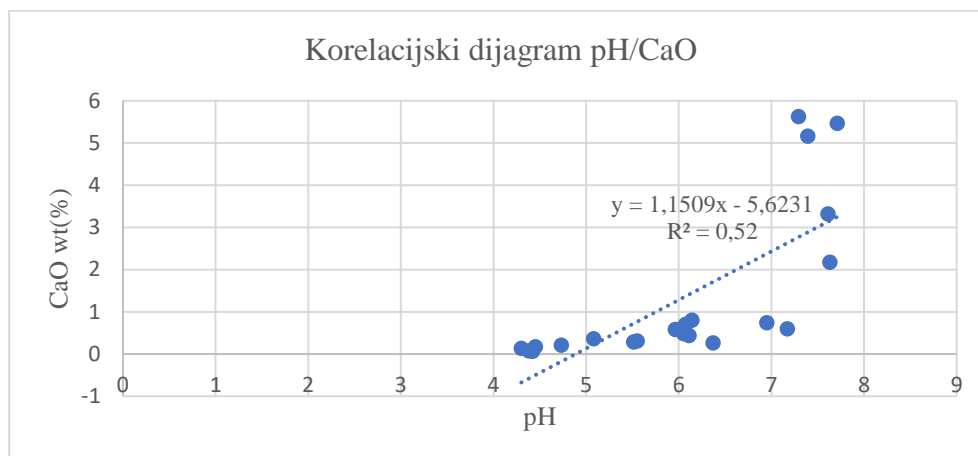
Kod elemenata gdje dolazi do značajnih odstupanja vrijednosti između uzoraka je korisnije koristiti parametar standardne devijacije koji ublažava utjecaj ovih odstupanja. Elementi kod kojih je standardna devijacija visoka uključuju Sr, Ba, Zr, Ni, Cu, Zn, Hg i As.

**Tablica 5-5** Prikaz statističkih parametara

	Sr. Vrijednost	Med	Min	Max	Std. Dev.
TiO <sub>2</sub> (%)	0,80	0,80	0,63	1,07	0,12
FeO (%)	5,18	4,91	3,61	9,83	1,48
MnO (%)	0,18	0,16	0,08	0,37	0,09
CaO (%)	1,33	0,48	0,06	5,62	1,87
K <sub>2</sub> O (%)	5,13	4,88	3,42	7,52	1,14
Rb (ppm)	81	82	62	121	16
Sr (ppm)	75	64	39	186	37
Ba (ppm)	271	174	83	1288	313
Sc (ppm)	87	119	22	122	47
Zr (ppm)	122	117	77	200	28
V (ppm)	49	46	8	92	27
Ta (ppm)	21	23	8	32	6
Cr (ppm)	60	57	32	98	21
Mo (ppm)	1	1	1	3	1
Co (ppm)	20	15	10	40	11
Ni (ppm)	41	37	6	101	22
Cu (ppm)	173	42	15	2060	456
Zn (ppm)	98	96	27	223	40
Cd (ppm)	1	1	0	3	1
Hg (ppm)	22	4	1	351	78
Tl (ppm)	1	1	1	2	0
Sn (ppm)	23	25	12	44	11
Pb (ppm)	56	46	21	154	35
As (ppm)	33	15	9	349	73
Sb (ppm)	9	8	3	30	7
Th (ppm)	9	9	6	13	2
U (ppm)	1	1	1	2	0

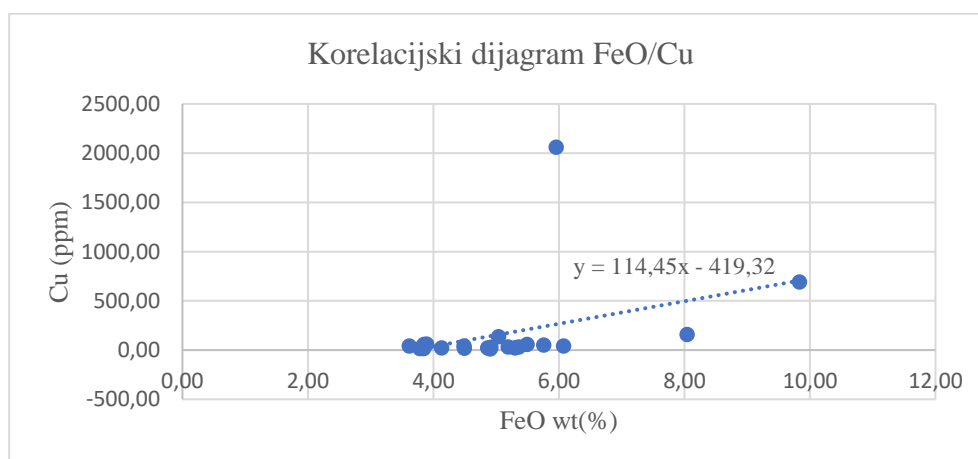
#### 5.4.2. Jednostavne korelacije elemenata

Korelacijski dijagram prikazan na slici 5-2 pokazuje pozitivnu korelaciju između pH vrijednosti i koncentracije CaO. Na temelju prikazanih podataka, uočava se da se s povećanjem koncentracije CaO također bilježi i porast pH vrijednosti.



**Slika 5-2** Prikaz korelacijskog dijagrama pH/CaO

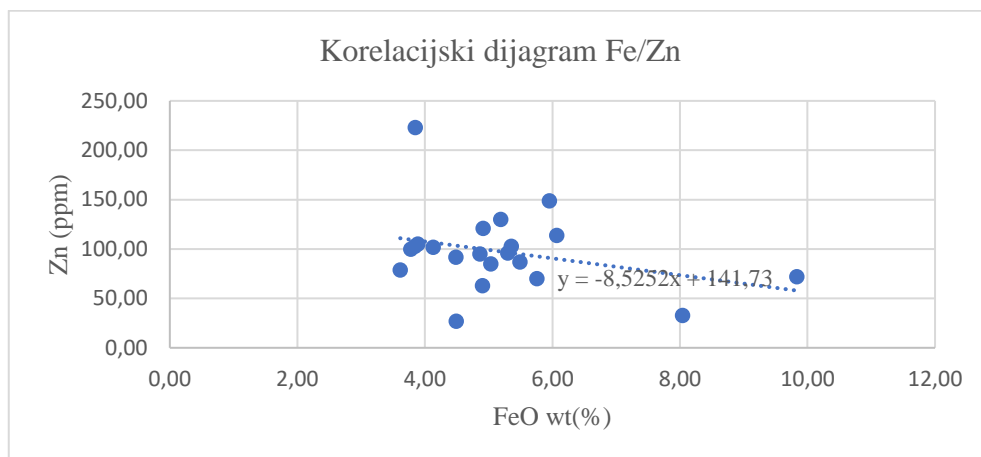
Korelacija prikazana na slici 5-3 ukazuje na blago pozitivan trend između koncentracija bakra (Cu) i željeza (Fe). Ovaj trend sugerira da se na lokacijama s povišenim sadržajem bakra može očekivati i povišena koncentracija željeza.



**Slika 5-3** Prikaz korelacijskog dijagrama FeO/Cu

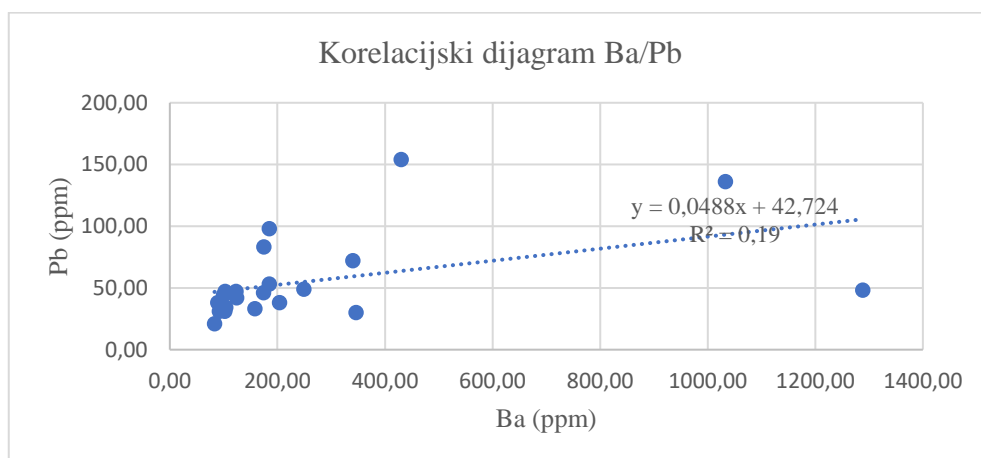


Na slici 5-4 korelacijski dijagram prikazuje trend koji je u blagom padu, odnosno sa povećanjem koncentracije Fe se smanjuje koncentracija Zn.



**Slika 5-4** Prikaz korelacijskog dijagrama Fe/Zn

Korelacijski dijagram na slici 5-5 pokazuje blagi rast. Na prvom dijagramu se vrijednosti Pb povećavaju s povećanjem koncentracije Ba.



**Slika 5-5** Prikaz korelacijskog dijagrama Ba/Pb

### 5.4.3. Korelacijska matrica

U tablici 5-6 su vidljivi rezultati analize korelacijskom matricom. Elementi koji pokazuju izrazito jaku korelaciju, s koeficijentom korelacije većim od 0,9, uključuju sljedeće parove: Hg i As, Hg i Sb te As i Sb.

Elementi živa (Hg) i arsen (As) su dosta česti u sulfidnim mineralima i mogu se pojaviti kao primjese u piritu i markazitu (Bermanec, 1999). Korelacija žive i antimona je moguće objasniti pojavom ovih elemenata u mineralu tetraedritu koji se sastoji od antiomona, a živa može ući formula kao jedan od dvovalentnih kationa (Bermanec, 1999). Par As i Sb može mijenjati željezo (Fe) u mineralima kao što su pirit i markazit.

Elementi koji pokazuju snažnu korelaciju, s koeficijentom između 0,7 i 0,89, uključuju sljedeće parove: FeO i Ba, FeO i Ni, Mn i Ni, V i Ta, V i Cr, Cr i Ta. Ovdje je bitna korelacija između Feo i Ba koja se odnosi na sideritno-baritnu paragenzu. U ovoj paragenezi željezo (Fe) i mangan (Mn) su kompatibilni, a stroncij (Sr) zamjenjuje barij (Ba) u baritu. Nikal (Ni) može zamjenjivati željezo (Fe) u mineralima kao što su pirit i markazit (Bermanec, 1999). Elementi koji pokazuju umjerenu korelaciju, s koeficijentima između 0,5 i 0,69, uključuju sljedeće parove: TiO<sub>2</sub> i Zr, TiO<sub>2</sub> i V, Fe i Mn, Fe i As, Fe i Sb, CaO i Cu, K<sub>2</sub>O i Rb, K<sub>2</sub>O i Zn, Ba i Ni, Ba i Hg, Ba i As, Ba i Sb, Cu i Pb, Hg i Pb, Pb i As, Pb i Sb te FeO i Sr.

Titanij (Ti) u mineralu rutil je često izmijenjen elementom vanadij (V). Ova izmjena je također moguća i sa cirkonijem (Zr) koji ima slične kemijske karakteristike (Bermanec, 1999). Parovi željezo (Fe) i stroncij (Sr) su objašnjeni sideritno-baritnom paragenezom. Kalij (K) se može pronaći u mineralima feldspata tipa ortoklas koji može sadržavati primjese elementa rubidija (Rb). Bakar (Cu) je najčešće pronađen u sulfidnim mineralima kao što su pirit i halkopirit u kojim olovo (Pb) može biti primjesa ili kompletno izmjenjivati bakar (Cu). Barij (Ba) korelira sa elementima kao što su živa (Hg) i arsen (As) zbog parageneze gdje imamo mineral barit sa mineralima koji mogu imati primjese žive (Hg) i arsena (As).

Elementi koji pokazuju umjerenu negativnu korelaciju, s koeficijentima između -0,50 i -0,69, uključuju sljedeće parove: TiO<sub>2</sub> i CaO, Sr i V, Sr i Ta, Sr i Cr, Ba i V, Ba i Ta, Ba i Cr, V i Hg, V i As, Ta i Cu te Zn i Sb.

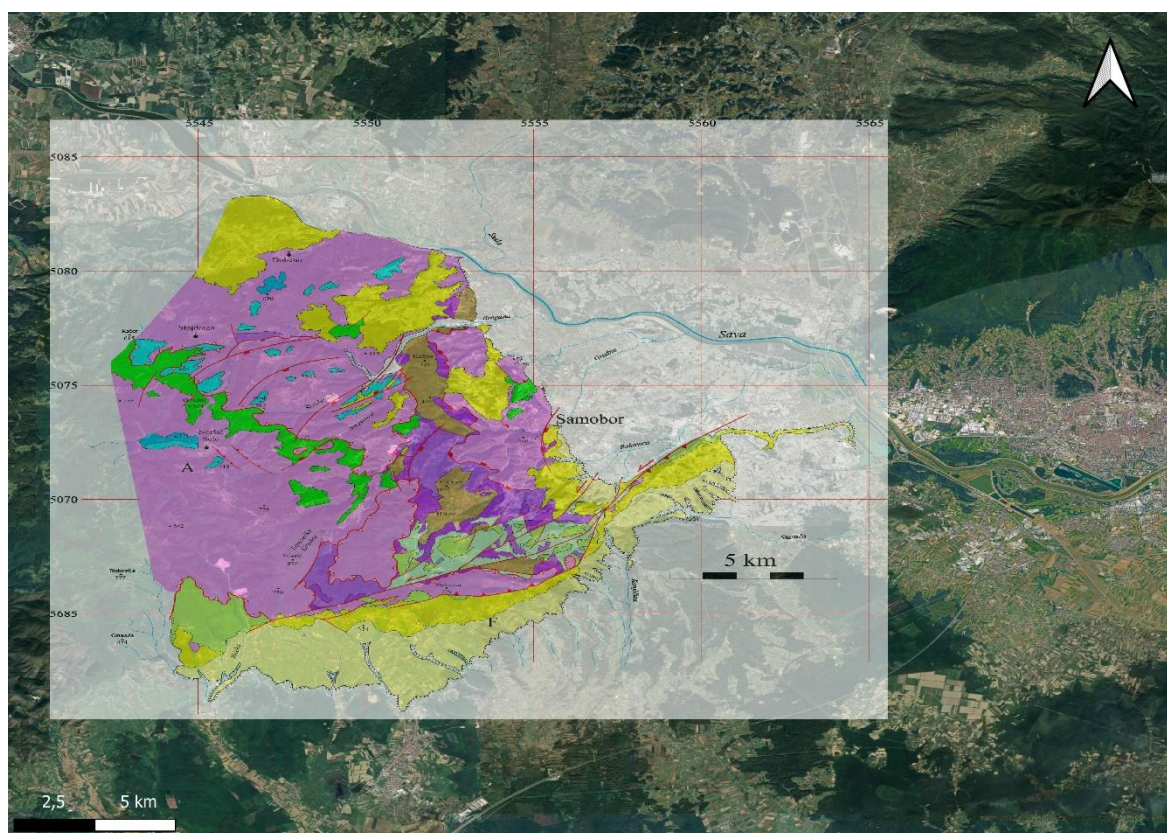
**Tablica 5-6** Prikaz korelacijske matrice. Koeficijenti označeni gradacijom boja od crvene (-1) do plave (1)

	TiO2 (%)	FeO (%)	MnO (%)	CaO (%)	K2O (%)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Zr (ppm)	V (ppm)	Ta (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Hg (ppm)	Pb (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)	
TiO2 (%)	1,00																			
FeO (%)	0,13	1,00																		
MnO (%)	-0,16	0,50	1,00																	
CaO (%)	-0,57	-0,04	0,23	1,00																
K2O (%)	-0,16	-0,24	-0,29	-0,11	1,00															
Rb (ppm)	0,14	0,10	0,08	-0,09	0,54	1,00														
Sr (ppm)	-0,32	0,65	0,49	0,18	-0,13	-0,04	1,00													
Ba (ppm)	-0,04	0,88	0,25	0,05	-0,12	-0,09	0,69	1,00												
Zr (ppm)	0,52	-0,09	-0,32	-0,23	0,21	0,16	-0,24	0,06	1,00											
V (ppm)	0,51	-0,20	0,03	-0,44	-0,03	0,26	-0,64	-0,57	-0,03	1,00										
Ta (ppm)	0,44	-0,29	-0,17	-0,43	0,19	0,39	-0,55	-0,53	0,00	0,83	1,00									
Cr (ppm)	0,45	-0,27	0,15	-0,13	-0,15	0,27	-0,52	-0,57	0,15	0,84	0,71	1,00								
Ni (ppm)	-0,06	0,71	0,70	0,39	-0,21	0,15	0,54	0,57	-0,01	-0,23	-0,37	-0,03	1,00							
Cu (ppm)	-0,17	0,37	0,40	0,50	-0,07	0,03	0,45	0,38	0,02	-0,47	-0,54	-0,35	0,53	1,00						
Zn (ppm)	-0,32	-0,31	0,00	0,35	0,56	0,46	-0,14	-0,32	0,02	0,01	0,12	0,11	-0,10	0,22	1,00					
Hg (ppm)	0,15	0,46	-0,11	-0,13	-0,08	-0,29	0,02	0,58	-0,03	-0,53	-0,17	-0,33	0,00	0,02	-0,37	1,00				
Pb (ppm)	-0,24	0,33	0,13	0,39	-0,01	-0,15	0,24	0,44	-0,27	-0,29	-0,44	-0,45	0,24	0,65	0,05	0,57	1,00			
As (ppm)	0,15	0,52	-0,08	-0,12	-0,07	-0,26	0,07	0,64	-0,01	-0,53	-0,21	-0,36	0,07	0,07	-0,38	1,00	0,56	1,00		
Sb (ppm)	0,21	0,50	0,02	-0,15	-0,29	-0,45	0,19	0,58	-0,16	-0,38	-0,43	-0,45	0,03	0,17	-0,54	0,91	0,65	0,91	1,00	

## 6. GIS BAZA PODATAKA I REZULTATI INTERPOLACIJE

### 6.1. GIS baza podataka

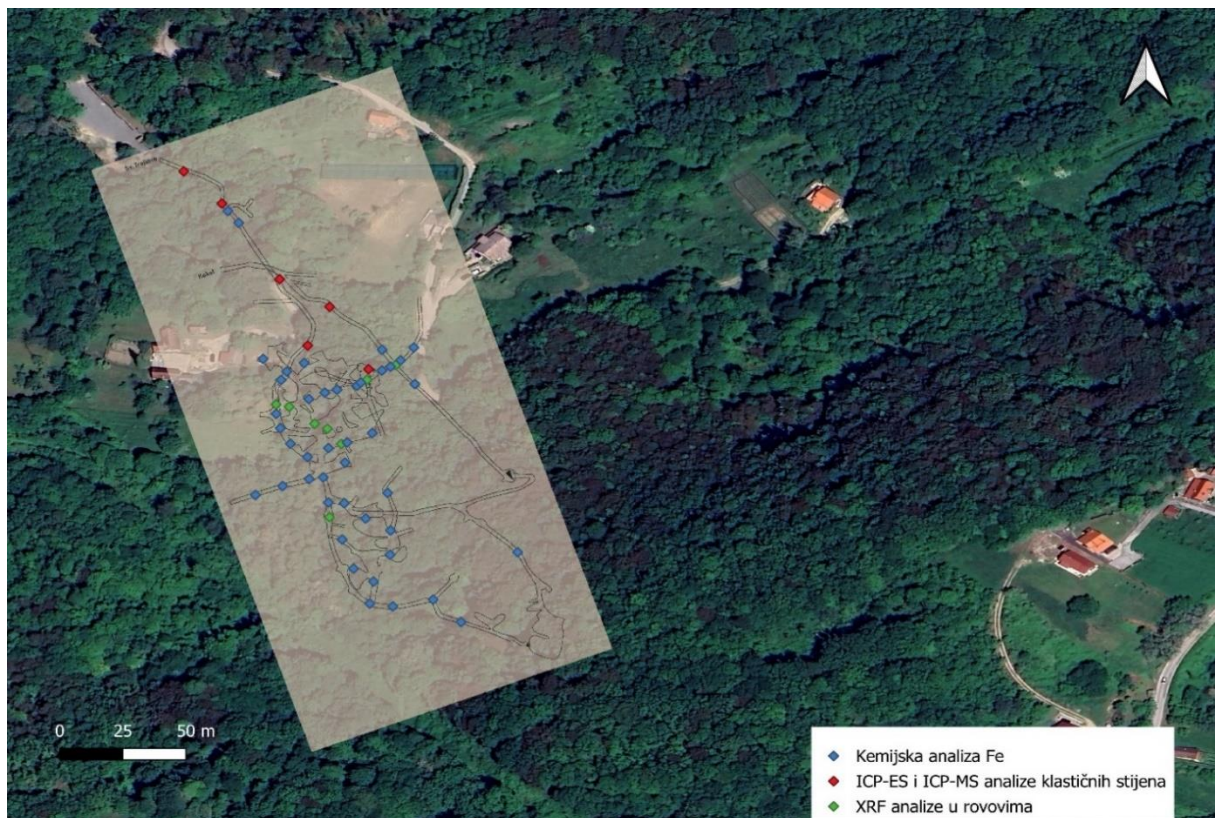
Na slikama 6-1 i 6-2 prikazani su početci izrade GIS baze podataka, odnosno lokacije rudnika i kopa te georeferencirana osnovna geološka karta. Na slici 6-3 prikazani su točkasti podaci dobiveni iz analiza provedenih tijekom izrade istraživanja i završnih radova, prema podacima iz tablice 4-2.



**Slika 6-1** GIS prikaz georeferencirane OGK



**Slika 6-2** GIS prikaz pozicije rudnika u Rudama i rova Classenbruch



**Slika 6-3** GIS prikaz točkastih podataka kemijskih analiza

## 6.2. Rezultati interpolacija

Prije početka interpolacije, sve pozicije uzorkovanja potrebno je unijeti u bazu podataka. Na slici 6-4 prikazana su mjesta s kojih su uzeti uzorci; te pozicije će se koristiti za daljnju interpolaciju podataka.

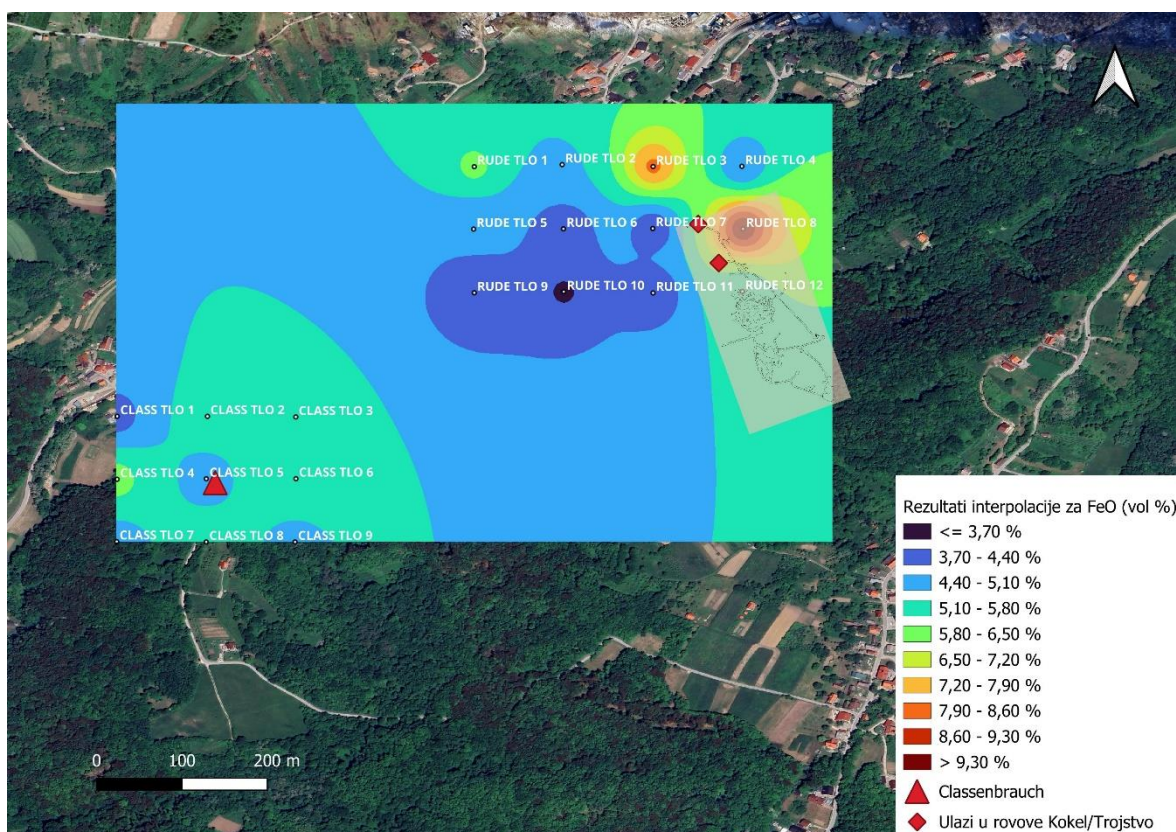
Rezultati interpolacija su prikazani na slikama 6-5, 6-6, 6-7, 6-8, i 6-9.



**Slika 6-4** GIS prikaz pozicija uzorkovanja zajedno sa lokacijom rudnika i rova

### 6.2.1. Interpolacija udjela FeO

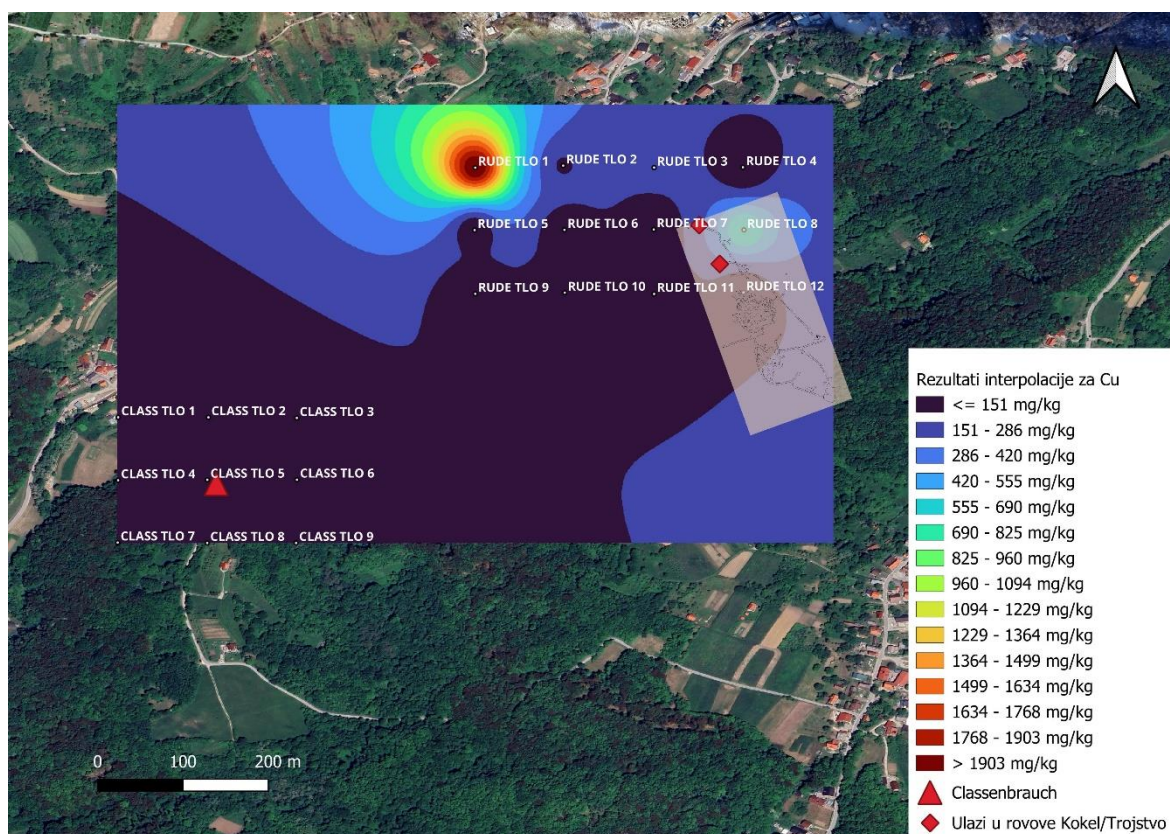
Prostorna raspodjela koncentracija FeO prikazana na slici 6-5 pokazuje određene značajke. Najveće koncentracije FeO zabilježene su na dvjema točkama: RUDE TLO 3 i RUDE TLO 8. Točka RUDE TLO 8 smještena je u blizini ulaza u rudnik, dok se RUDE TLO 3 nalazi u blizini naselja Rude. U središnjem dijelu ovog područja, kod točaka RUDE TLO 9, RUDE TLO 10 i RUDE TLO 11, dolazi do smanjenja koncentracije FeO. Područje oko rova Classenbruch općenito pokazuje blago povišene udjele FeO, s vrijednostima između 5 i 6 %. U interpoliranim dijelovima, gdje uzorci nisu uzeti, primjetno je blago sniženje postotaka.



Slika 6-5 GIS prikaz interpolacije za FeO

## 6.2.2. Interpolacija koncentracija Cu

Na slici 6-6 prikazani su rezultati interpolacije za koncentracije bakra (Cu). Uočava se jedna maksimalna vrijednost na točki RUDE TLO 1, koja je uzeta unutar naselja i stoga nije potpuno reprezentativna. Druga povišena vrijednost zabilježena je u blizini ulaza u rudnik, kod točke RUDE TLO 8. Promatrajući kartu, primjećuje se da su ostali dijelovi terena obojeni tamnoplavom bojom, što ukazuje na smanjene koncentracije. Iako su ove vrijednosti niže od 151 mg/kg, u usporedbi s prosječnim vrijednostima u gornjoj kontinentalnoj kori, i dalje su relativno povišene.

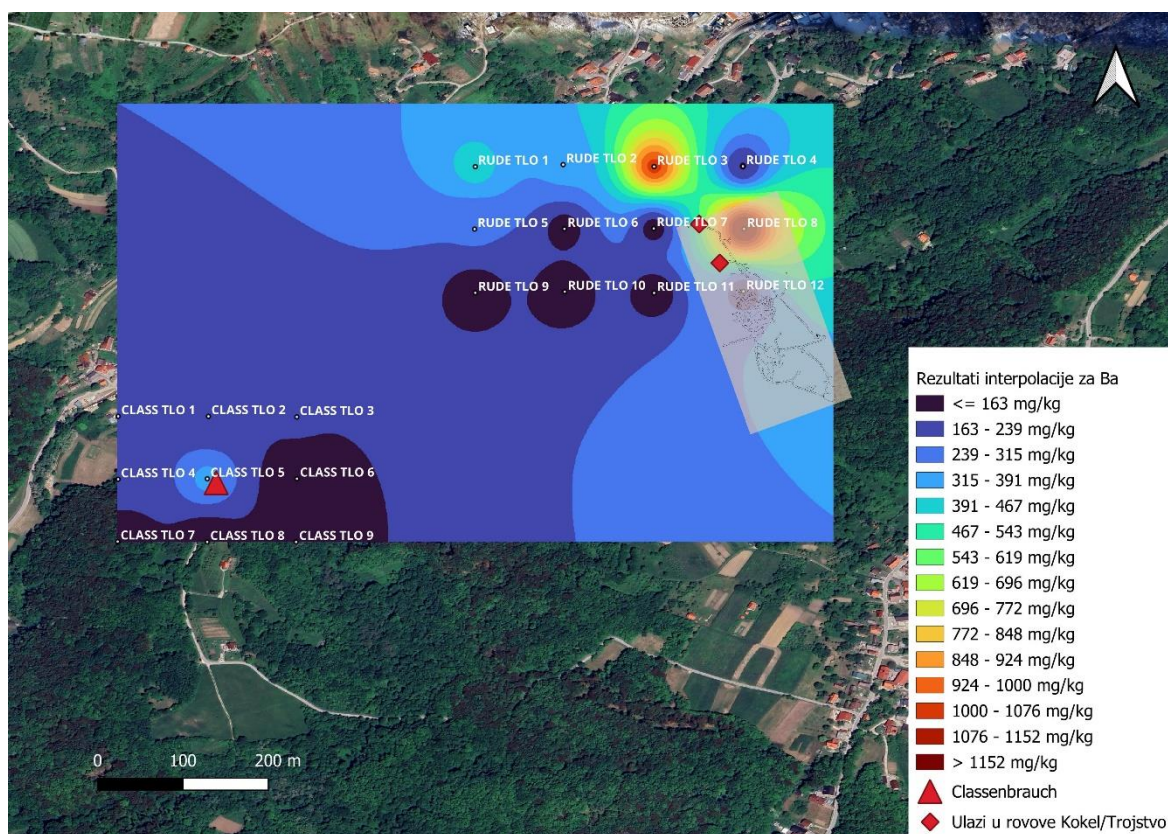


Slika 6-6 GIS prikaz interpolacije za Cu



### 6.2.3. Interpolacija koncentracija Ba

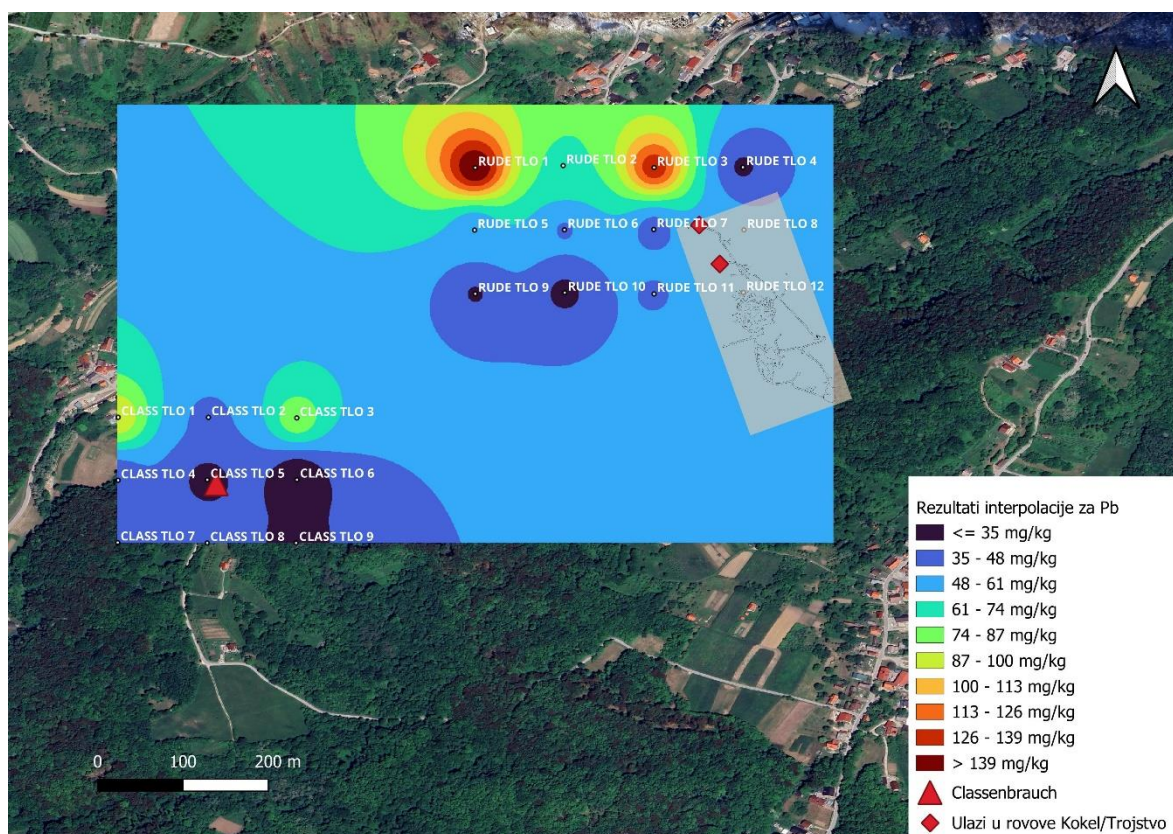
Slika 6-7 prikazuje prostornu raspodjelu koncentracija barija (Ba). Rezultati interpolacije pokazuju slične obrasce kao i kod FeO, s dvjema maksimalnim vrijednostima zabilježenim na točkama RUDE TLO 3 i RUDE TLO 8. Točka RUDE TLO 3 nalazi se na padini blizu naselja, dok je RUDE TLO 8 smještena u blizini ulaza u rudnik. U ostatku područja koncentracije Ba su smanjene, a na točkama RUDE TLO 6, RUDE TLO 7, RUDE TLO 9, RUDE TLO 10 i RUDE TLO 11 primjetno su izrazito niske. Područje oko rova također pokazuje smanjene vrijednosti, s najvećom koncentracijom Ba u blizini samog ulaza u rov, iako je i ta vrijednost niža u usporedbi s prosječnim vrijednostima u gornjoj kontinentalnoj kori.



Slika 6-7 GIS prikaz interpolacije za Ba

#### 6.2.4. Interpolacija koncentracija Pb

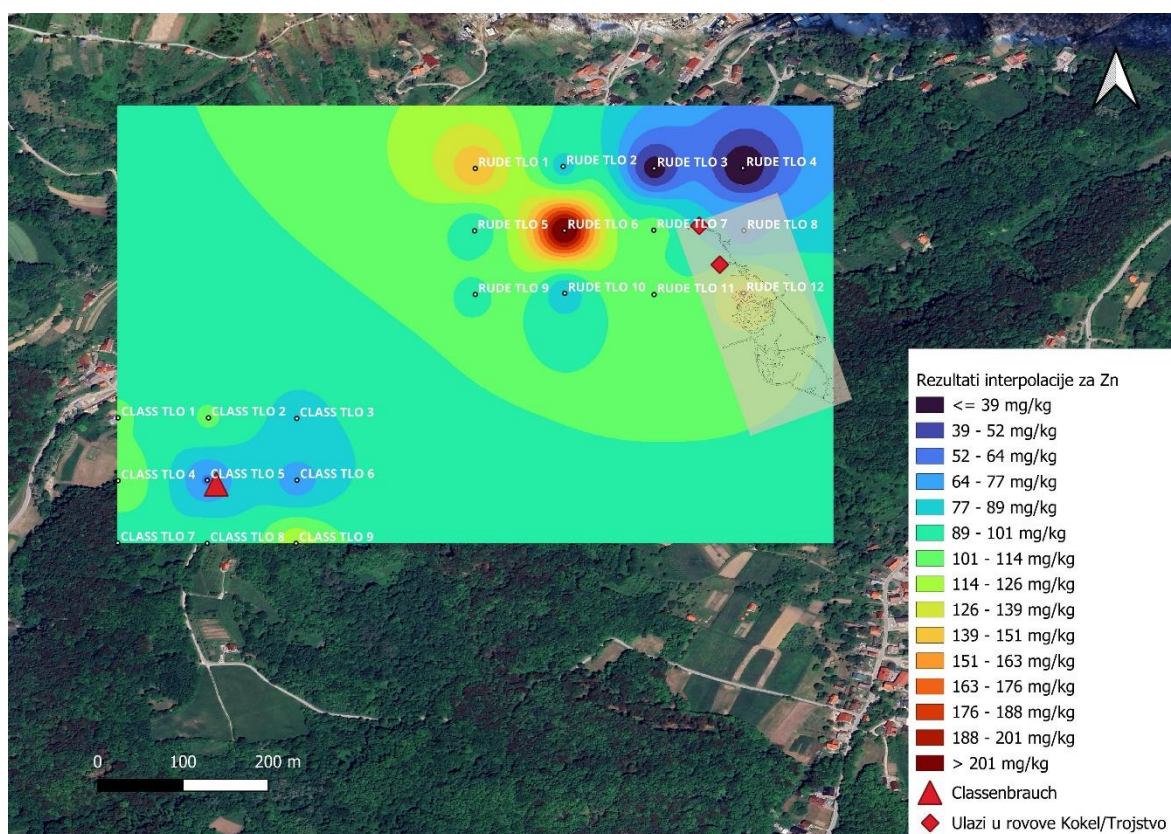
Rezultati interpolacije koncentracija olova (Pb) prikazani su na slici 6-8. Maksimalne vrijednosti Pb u području rudnika i naselja Rude zabilježene su na točkama RUDE TLO 1 i RUDE TLO 3. Točka RUDE TLO 1 smještena je unutar naselja, dok se točka RUDE TLO 3 nalazi na padini u blizini naselja. U području rova Classenbruch povišene vrijednosti olova zabilježene su na točkama CLASS TLO 1 i CLASS TLO 3. Snižene vrijednosti izmjerene su u šumskim područjima oko rudnika i rova Classenbruch, ali su i dalje više u usporedbi s prosječnim vrijednostima u gornjoj kontinentalnoj kori.



Slika 6-8 GIS prikaz interpolacije za Pb

### 6.2.5. Interpolacija koncentracija Zn

Na slici 6-9 prikazana je raspodjela koncentracija cinka (Zn). Povišene vrijednosti Zn prisutne su u izduženom području koje se proteže od sjeverozapada prema jugoistoku, sve do rudnika. Maksimalne koncentracije zabilježene su u naselju, kod točke RUDE TLO 1, te u šumi, kod točke RUDE TLO 6. Snižene vrijednosti Zn nalaze se sjeverno od ulaza u rudnik, kod točaka RUDE TLO 3 i RUDE TLO 4. Područje oko rova Classenbruch pokazuje blago povišene koncentracije, osim točaka neposredno uz rov, koje imaju blago smanjene vrijednosti u usporedbi s ostalim točkama (CLASS TLO 4 i CLASS TLO 5). U usporedbi s prosječnim koncentracijama u gornjoj kontinentalnoj kori interpolacija pokazuje da su ove vrijednosti zapravo povišene.



Slika 6-9 GIS prikaz interpolacije za Zn

## 7. DISKUSIJA

### 7.1. pH analiza tla

Promjene u pH vrijednostima između uzoraka iz područja rudnika Rude i rova Classenbruch ukazuju na različite kemijske uvjete u tim područjima. Analizom srednjih vrijednosti pH se uočava da je pH u području Ruda oko 7, što ukazuje na neutralno okruženje, dok se u području rova Classenbruch pH kreće oko 5,55, što ukazuje na kiselo okruženje. Ove razlike u pH mogu se objasniti različitim kemijskim procesima koji se odvijaju u tim područjima. Karbonatni minerali poput siderita utječu tako da neutraliziraju kiselost tla (Blume et al., 2015). Ovaj obrazac ponašanja gdje karbonati neutraliziraju kiselosti tla je vidljiv i na korelaciji između CaO/pH.

S druge strane, sniženi pH u području rova Classenbruch može biti rezultat nekoliko čimbenika povezanih s rudarskom aktivnošću. Oksidacija siderita i sulfidnih minerala može dovesti do sniženja kiselosti tla. Uzroci kiselosti tla mogu biti različiti, no najčešće su rezultat kiselih kiša ili ljudskih aktivnosti poput rudarenja i primjene gnojiva (Sparks, 2003). Ako su tla bogata željeznim sulfidom i siromašna karbonatima, uz uvjete dobre drenaže i prozračivanja, mogu postati vrlo kisela zbog oksidacije sulfida (Blume et al., 2015).

Alkalna tla najčešće se nalaze u aridnim klimatskim područjima, često u kombinaciji s visokom salinitetom. Visoke pH vrijednosti uzrokovane su nakupljanjem  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zajedno s visokom zasićenošću  $\text{Na}^+$  (Blume et al., 2015). Iz navedenog se može zaključiti da karbonati ne uzrokuju sniženje kiselosti tla, već suprotno, djeluju kao sredstva za njegovo neutraliziranje. Stoga, minerali poput hematita i siderita ne bi trebali značajno utjecati na kiselost tla.

## 7.2. Elementna analiza

Koncentracije željeza (Fe) na području Ruda pokazuju značajnu promjenjivost, krećući se od 3,8 vol % do 9,83 vol %. Minimalna koncentracija je pronađena u točki CLASS TLO 10 i iznosi 3,61 vol %, a maksimalna koncentracija u točki CLASS TLO 8 i iznosi 9,83 vol %. Ove promjene mogu se pripisati različitim lokacijama uzorkovanja, blizini rudarskih aktivnosti i antropogenim utjecajem. Uzorci sa visokim koncentracijama Fe su RUDE TLO 3 i RUDE TLO 8, te uzorci CLASS TLO 4 i CLASS TLO 6 koji se nalaze na području rova. Reakcije željeza (Fe) u procesima trošenja uglavnom ovise o Eh-pH sustavu okoliša i o stupnju oksidacije spojeva željeza koji su prisutni. Općenito pravilo je da oksidirajući i alkalni uvjeti pogoduju taloženju željeza, dok kiseli i reducirajući uvjeti olakšavaju otapanje željeznih spojeva (Kabata-Pendias, 2010). Pod aerobnim uvjetima i pri pH vrijednostima između 5 i 8,  $Fe^{2+}$  koji se oslobađa iz primarnih minerala tla lako se oksidira. U anoksičnim uvjetima se  $Fe^{3+}$  lako reducira, bilo kroz anorganske kemijske reakcije ili putem djelovanja mikroorganizama (Colombo et al., 2014).

Visoke koncentracije Fe mogu biti objašnjene postojanjem minerala kao što su siderit ili hematit, ali isto tako može biti i povezano sa željeznim sulfidima tipa pirit i halkopirit koji oksidacijom mogu smanjiti pH tla. Kiselost ovih uzoraka je također promjenjiva pa tako primjerice uzorak CLASS TLO 4 ima kiselosti od 4,38, dok kiselost uzorka CLASS TLO 8 iznosi 7,17. Neutralno i blago lužnata kiselost tla u blizini ulaza u rudnik je objašnjiva postojanjem siderita kao glavnog rudnog minerala (Šinkovec, 1971). Siderit je karbonatni mineral, a u tlima koja sadrže karbonate, dominantni puferški sustav temelji se na otapanju tih karbonata uz potrošnju protona (Blume et al., 2015).

Koncentracije bakra su relativno ujednačene ako se zanemari koncentracija izmjerena u točki RUDE TLO 1. Ova točka ima izrazito visoku koncentraciju bakra (Cu) od čak 2000 mg/kg. Ako se promatraju i koncentracije olova (Pb) i cinka (Zn) u istoj točki, koje su također povišene, moguće je da se ovdje nekada nalazilo staro jalovište. To bi moglo objasniti visoke koncentracije tih metala, budući da jalovišta često sadržavaju povišene koncentracije teških metala kao rezultat prethodnih rudarskih aktivnosti (Rodríguez et al., 2009). S obzirom na to da se točka nalazi u naselju blizu privatnog objekta, jedna od mogućnosti su da je visoka koncentracija bakra (Cu) posljedica antropogenih izvora. Zagađenje tla bakrom (Cu) rezultat je korištenja materijala koji sadrže bakar (Cu), poput gnojiva, prskanja, poljoprivrednih ili komunalnih otpada, kao i iz industrijskih emisija

(Kabata-Pendias, 2010). Element bakar tvori nekoliko minerala, a najčešći primarni minerali su jednostavni i složeni sulfidi. Ovi minerali se relativno lako otapaju u procesima trošenja i oslobađaju Cu ione, osobito u kiselim uvjetima (Kabata-Pendias, 2010). Minimalna koncentracija bakra (Cu) iznosi 15 mg/kg u točki CLASS TLO 5, a maksimalna koncentracija 2060 mg/kg u točki RUDE TLO 1. Prosječna vrijednost bakra (Cu) na cijelom području uzorkovanja iznosi 173mg/kg, što je povišeno u odnosu na srednju vrijednost Cu u gornjoj kontinentalnoj kori. Povišene vrijednosti su opet pronađene u točki koja se nalazi u blizini rudnika. Ovo je očekivano jer, prema Šinkovcu (1971), osim siderita se u rudniku nalazi i sulfidna ruda koja je smještena neposredno ispod rudnog tijela u obliku leća i žilica, a sastoji se pretežno od pirita i rijetko halkopirita.

Koncentracije barija (Ba) u usporedbi sa koncentracijama u gornjoj kontinentalnoj kori su povišene samo na dva mjesta. Maksimalna koncentracija Ba iznosi 1288 mg/kg na lokaciji RUDE TLO 8, dok minimalna koncentracija iznosi 83 mg/kg na lokaciji CLASS TLO 6. Srednja vrijednost koncentracije barija (Ba) na uzorkovanom području iznosi 270 mg/kg, što je sniženo u usporedbi sa srednjim vrijednostima u gornjoj kontinentalnoj kori. Ako se analiziraju interpolacijske karte za elemente Fe i Ba, može se primijetiti da se raspodjele koncentracija za oba elementa kreću u sličnim trendovima. Ovo se također primjećuje i na korelacijskoj matrici gdje ova dva elementa imaju snažnu korelaciju od 0,88. Ovakve karakteristike ponašanja ukazuju da ova dva minerala precipitiraju u sličnim geokemijskim okruženjima, odnosno pojavljuje se karakteristična sideritno-baritna parageneza (Palinkaš et al., 2010). Barit se najčešće nalazi u hidrotermalnim žilama i dobro korelira s Pb, koji se često može naći unutar istoimenog minerala. ( Bermanec, 1999).

Koncentracije olova (Pb) na uzorkovanom području su povišene u usporedbi sa srednjim vrijednostima gornje kontinentalne kore. Maksimalne koncentracije olova (Pb) su pronađene na lokaciji RUDE TLO 1 i iznose 154 mg/kg, dok minimalna koncentracija na lokaciji CLASS TLO 6 iznosi 21 mg/kg. Srednja vrijednost olova (Pb) je 55 mg/kg. Kada se promatraju interpolacije karte za Pb uviđa se da se najveće koncentracije olova nalaze u naseljenim dijelovima kod točaka RUDE TLO 1 i 3 te kod točaka CLASS TLO 1 i 3. Olovo (Pb) ima afinitet da se veže na sumpor (S), pa je njegov primarni oblik u prirodnom stanju često galenit ili PbS (Kabata-Pendias, 2010). Tijekom procesa trošenja, olovni (Pb) sulfidi sporo oksidiraju i imaju sposobnost formiranja karbonata, a također se mogu uključiti u minerale gline i u željezovite okside (Kabata-Pendias, 2010).

Ovakva raspodjela koncentracija olova uz naseljena područja može ukazivati na antropogeni izvor kontaminacije, no vjerojatnije je da je to rezultat mineralizacije što je vidljivo i iz korelacije gdje olova korelira sa ostalim elementima tipa Ba, Cu, Hg i As, često pronađenim u mineralizaciji (Šinkovec, 1971). Pb se nalazi u galenitnoj mineralizaciji uz koju često dolazi i sfalerit, odnosno postoje povišene koncentracije Zn (Bermanec, 1999).

Uzorkovanjem je utvrđeno da je prosječna koncentracija cinka (Zn) povišena u odnosu na srednju vrijednost u gornjoj kontinentalnoj kori i iznosi oko 97 mg/kg. Najniža izmjerena koncentracija Zn zabilježena je na lokaciji RUDE TLO 4 i iznosi 27 mg/kg, dok je najviša koncentracija zabilježena na lokaciji RUDE TLO 6 s vrijednošću od 223 mg/kg. Rezultati interpolacije pokazuju povećane vrijednosti cinka (Zn) u sjeverozapadnom dijelu područja, protežući se prema jugoistoku, sve do rudnika. Maksimalna koncentracija na lokaciji RUDE TLO 6 značajno doprinosi ovakvoj distribuciji koncentracija. Promatrajući jednostavne korelacije između željeza (Fe) i cinka (Zn), uočava se da ova dva elementa negativno koreliraju, što znači da povećanjem koncentracije željeza dolazi do pada koncentracije cinka (Zn). Ova pojava može se objasniti različitim geokemijskim svojstvima elemenata, poput njihove mobilnosti, gdje željezo (Fe) može precipitirati lakše nego cink (Zn) pri određenim pH vrijednostima (Kabata-Pendias, 2010). Element Zn se može povezati uz pojave sfalerita i ostalih sulfidnih minerala koji se pojavljuju uz sfalerit (Bermanec, 1999).

Područje uzorkovanja pokazuje značajno povećane koncentracije elemenata u tragovima poput Hg, Pb i As. Ovi elementi često se nalaze u pesticidima i herbicidima i predstavljaju indikatore zagađenja tla uzrokovane ljudskom djelatnošću (Bradl, 2005). Isto tako ovi elementi mogu biti pronađeni i u sulfidnoj mineralizaciji pa nije jednostavno procijeniti od kuda potječu ovi elementi (Bermanec, 1999).

### 7.3. Korelacije i korelacijska matrica

Jednostavne korelacije provedene u ovom radu otkrile su sljedeće rezultate:

- korelacija između pH i CaO pokazuje pozitivan trend, što sugerira da s povećanjem koncentracije CaO raste i pH vrijednost tla,
- korelacija između FeO i Cu pokazuje blagi pozitivan trend, što ukazuje na to da viša koncentracija FeO može biti povezana s višim koncentracijama Cu,
- korelacija između Fe i Zn pokazuje negativan trend, što sugerira da s povećanjem koncentracije Fe dolazi do smanjenja koncentracije Zn.

U uzorkovanom području zabilježene su visoke koncentracije teških metala, uključujući živu (Hg) i arsen (As) koji snažno koreliraju. Ovi metali se često nalaze u sulfidnim mineralima, kao što su pirit i markazit, gdje se mogu pojaviti kao primjese (Bermanec, 1999). Živa (Hg) i arsen (As) su česti u pesticidima, ali mogu biti prisutni u obliku primjesa u sulfidnim mineralima (Bradl, 2005). Živa može ući u strukturu minerala kao dvovalentni kation, dok As često koegzistira s Sb u mineralu tetraedritu (Bermanec, 1999). Ova povezanost može pomoći objasniti visoke koncentracije žive u području koje smo analizirali. Također, primijećeno je da arsen i antimon snažno koreliraju. Korelacija se objašnjava prisutnošću ovih elemenata u mineralima kao što su pirit i markazit gdje mogu zamijeniti željezo (Bermanec, 1999).

Korelacija između Fe i Ba objašnjena je postojanjem sideritno-baritne parageneze koja se nalazi u istraživanom području (Palinkaš et al., 2010). Snažna korelacija između željeza (Fe) i nikla (Ni) je moguća jer u mineralima, kao što je pirit, dolazi do izmjene Fe i Ni (Bermanec, 1999). Titanij u mineralu rutil često se zamjenjuje vanadijem (V), dok cirkonij (Zr) ima slične kemijske karakteristike i također može zamijeniti titanij. (Bermanec, 1999). Ova zamjena može objasniti umjerene korelacije između  $\text{TiO}_2$  i Zr te  $\text{TiO}_2$  i V. Povezanost između kalija (K) i rubidija (Rb) objašnjava se pojavom kalija u mineralima feldspata, koji često sadrže i primjese rubidija.



## 8. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu provedena je, izrađena i prikazana prostorna distribucija elementa u tlu na području Ruda koristeći GIS program.

Rezultati pH analiza pokazuju značajne varijacije, od neutralnih do kiselih vrijednosti. Iako je moguće pretpostaviti da je kiselost tla povezana s oksidacijom sulfida i rudarskim aktivnostima, to se ne može sa sigurnošću potvrditi zbog specifičnih lokacija uzorkovanja, koje su često smještene blizu naseljenih mjesta ili poljoprivrednih zemljišta. Mogući dodatni faktori koji mogu doprinijeti kiselosti tla uključuju kisele kiše i poljoprivredne prakse koje također mogu utjecati na zakiseljavanje tla.

Analizom koncentracija elemenata na području Ruda, primijećene su značajne varijacije u koncentracijama željeza (Fe), bakra (Cu), olova (Pb), cinka (Zn) i barija (Ba), koje se mogu povezati s geološkim i ljudskim aktivnostima. Povećane koncentracije Fe nalazimo u uzorcima bližim rovu gdje očekujemo minerale poput siderita i hematita i željeznih sulfida poput pirita i halkopirita. Izrazito povišene koncentracije Cu u točki RUDE TLO 1 ukazuju na antropogene izvore zagađenja, vjerojatno povezane s korištenjem gnojiva. Visoke koncentracije Pb i Zn, posebno u blizini rudarskih područja, sugeriraju da su posljedica prethodnih rudarskih aktivnosti i prisutnosti sulfidnih minerala. Zanimljivo je da Fe i Zn imaju negativnu korelaciju, što može značiti da različiti geokemijski procesi utječu na njihovu raspodjelu, dok Pb i Zn pokazuju pozitivnu korelaciju, što može upućivati na zajedničke izvore. Nadalje, povišene koncentracije Ba u područjima RUDE TLO 8 i CLASS TLO 6 upućuju na prisutnost sideritno-baritne parageneze, što se vidi iz pozitivne korelacije između barija (Ba) i željeza (Fe). Korelacije između elemenata poput Hg, As i Pb pokazuju složene odnose i moguće antropogene izvore zagađenja, budući da su ovi elementi česti u pesticidima.

## 9. SOC CHAPTER

EIT RawMaterials is a European initiative aimed at addressing the decline in raw material production in Europe. Its goals include fostering innovation, advancing mining and exploration technologies, and enhancing education to develop experts in the field. By supporting these areas, EIT RawMaterials seeks to drive economic growth and ensure a sustainable supply of raw materials for the future.

TIMREX is an EIT RawMaterials labelled Master's program that specializes in mineral exploration. It covers key aspects such as geophysics, modeling, and sustainable mining practices. The program aims to develop expertise in exploration while emphasizing sustainability and social responsibility in mining.

Mineral deposits mainly of galenit, zinc, siderite, hematite are located in Rude mine. The mine was worked since roman era all up until last century. It is estimated that a total of between 2,200 and 2,800 tons of copper was produced in Rude mine. The last research works on ore reserves were conducted in 1952 by Prof. Dr. Boris Šinkovec who found that exploitation was no longer profitable, so all mines were closed in 1956. The idea for renovating the mine and starting the project came up in early 2002 when Prof. Dr. Boris Šinkovec, a geologist who worked on mining exploration in Rude in the 1950s, visited Rude with a suggestion to open a mining museum at the Kokel and Sv. Trojstvo sites. The members of cultural and artistic association Oštrc saw the potential in this idea and decided to make it happen.

Social and civic issues can arise when activities like mining impact nearby residents and the surrounding environment. At the Saint Barbara Mine in Rude, these concerns are worth considering because the mine could potentially lead to health issues from pollution and affect aspects of local culture. If we don't pay attention to these problems, the negative effects could last a long time, making life harder for the people who live there and damaging the environment. That's why it's so important to find ways to manage these issues, so the mine can operate in a way that's better for both the community and the environment. In context of this chapter some interesting questions regarding SOC are:

- Economic impact on local communities.  
*How does the mine impact communities? Is there a growth of local businesses? Are there more job positions ?*
- Cultural and heritage preservation

*How does the mining affect local traditions? Are there any museums and is the heritage preserved?*

- Environmental and health considerations
  - *Were there any health risks for local populations? Geochemical map will be able to tell if the soil is/was polluted.*

The transformation of the Saint Barbara mine in Rude Samobor into a tourist attraction has had a positive impact on the local community, especially when it comes to the economy and income to local residents. Reopening the mine as a tourist spot created new jobs for local people. A lot of work went into getting the mine ready for visitors, and now that it's open, jobs like giving tours, taking care of the site, and running the business provide work for the community. One major effect is the rise in demand for places to stay. Tourists coming to visit the mine often book nearby apartments or rentals in Samobor or Zagreb, which could bring extra income to local residents. In addition to visiting the mine, tourists also take part in other activities like hiking in the nearby hills, which gives the local economy another boost. The natural beauty around Rude Samobor makes it a great spot for outdoor activities, so many tourists end up staying longer to enjoy hiking and exploring the area. For example, near the mine, there's a mining-botanical trail that lets visitors explore both the mining history and the local nature.

Mining in Rude Samobor has a big role in preserving local traditions. KUD Oštrc, a local cultural group, takes part in events to spread the area's mining history. This helps keep the mining culture alive in the community. There is a small museum near the Saint Barbara mine where people can see mining artifacts and learn about the history. The Samobor City Museum also preserves some of the region's mining heritage. One famous tradition is the rudarska greblica, a dish miners used to eat that's still popular today. Rude also hosts a festival dedicated to this traditional pastry (days of rudarska greblica) and a folklore festival, both aimed at showcasing the area's rich mining heritage.

Mining has left a strong cultural impact, and efforts are made to keep this heritage alive. Health risks were not directly influencing local populations. Mining areas usually have contaminated soils and underground waters. For example, some studies show that the waste areas at the mine have acidic soils with higher levels of nickel (Ni), copper (Cu), and zinc (Zn) (Buntak, 2016). While this indicates environmental contamination, there's no clear evidence that it has harmed the health of people living nearby.

## 10. DRUŠTVENO KORISNO STRAŽIRANJE

EIT RawMaterials je europska inicijativa usmjerena na rješavanje problema opadanja proizvodnje sirovina u Europi. Ciljevi uključuju poticanje inovacija, unapređenje tehnologija za rudarstvo i istraživanje te poboljšanje obrazovanja kako bi se razvili stručnjaci u ovom području. Podupiranjem tih područja, EIT RawMaterials nastoji potaknuti ekonomski rast i osigurati održivu opskrbu sirovinama za budućnost.

TIMREX je program s oznakom EIT RawMaterials koji se specijalizira za istraživanje mineralnih sirovina. Obuhvaća ključne aspekte poput geofizike, modeliranja i održivih rudarskih praksi. Cilj programa je razviti stručnost u istraživanju, uz naglasak na održivost i društvenu odgovornost u rudarstvu.

Mineralna ležišta, pretežno galenita, cinka, siderita i hematita, nalaze se u Rudama. Rudnik se eksploatirao još od rimskih vremena pa sve do prošlog stoljeća. Procjenjuje se da je u Rudama ukupno proizvedeno između 2.200 i 2.800 tona bakrene rude. Posljednja istraživanja rezervi rude provedena su 1952. godine od strane prof. dr. sc. Borisa Šinkovca, koji je ustanovio da eksploatacija više nije bila isplativa, te su je rudnik zatvoren 1956. godine. Ideja za obnovu rudnika i provedbu projekta pojavila se početkom 2002. godine kada je prof. dr. sc. Boris Šinkovec, geolog odgovoran za istraživačke radove u Rudama 1950-ih godina, došao u Rude s prijedlogom za otvaranje rudarskog muzeja na lokacijama Kokel i Sv. Trojstvo. Članovi kulturno umjetničkog društva (KUD) Oštrc prepoznali su vrijednost ove ideje i započeli njezinu realizaciju te su i sami sudjelovali realizaciji projekta. Socijalni i društveni problemi nastaju kada aktivnosti poput rudarstva štete ljudima koji žive u blizini i u okolišu oko njih. U rudniku Sv. Barbare u Rudama, ovi problemi su važni za razmatranje jer rudarstvo može uzrokovati zdravstvene probleme zbog zagađenja, prisiliti ljude na preseljenje i čak uzrokovati gubitak dijelova lokalne kulture. Ako se ne obrati pažnja na ove probleme, negativni učinci mogu potrajati i učiniti život težim za ljude koji tu žive, kao i oštetiti okoliš. U kontekstu ovog poglavlja, neka zanimljiva pitanja vezana uz SOC (socijalni i društveni aspekti) su:

- Ekonomski utjecaj na lokalne zajednice

*Kako rudnik utječe na zajednice u Rudama? Je li došlo do rasta u lokalnim poslovanjima? Ima li više radnih mjesta?*

- Očuvanje kulture i baštine

*Kako rudarstvo utječe na lokalne tradicije? Postoje li muzeji i je li baština očuvana?*

- Ekološka i zdravstvena razmatranja

*Postoje li zdravstveni rizici za lokalno stanovništvo? Geokemijska karta može pokazati je li tlo zagađeno.*

Transformacija rudnika Sv. Barbare u Rudama kod Samobora u turističku atrakciju imala je pozitivan utjecaj na lokalnu zajednicu, posebno kada je riječ o ekonomiji. Ponovno otvaranje rudnika kao turističkog odredišta također je stvorilo nova radna mjesta. Bilo je potrebno puno posla da se rudnik pripremi za posjetitelje, a sada, kada je postao turistička atrakcija, poslovi poput vođenja obilazaka, održavanja lokacije i upravljanja poslom pomažu u zapošljavanju lokalnih ljudi. S obzirom na to da rudnik sada privlači posjetitelje, turizam je postao važan dio područja što stvara nove prilike za zapošljavanje. Jedan od glavnih učinaka je porast potražnje za smještajem. Turisti koji dolaze posjetiti rudnik često rezerviraju apartmane ili najmove u Samoboru ili Zagrebu, što može donijeti dodatni prihod lokalnim stanovnicima. Osim što posjećuju rudnik, turisti također sudjeluju u drugim aktivnostima poput pješaćenja u obližnjim brdima, što dodatno doprinosi lokalnoj ekonomiji. Na primjer, blizu rudnika nalazi se rudarsko-botanička staza koja posjetiteljima omogućuje da istraže i rudarsku povijest i lokalnu prirodu. Rudarstvo u Rudama ima veliku ulogu u očuvanju lokalnih tradicija. KUD Oštrc, lokalna kulturna udruga, sudjeluje u događanjima kako bi širila povijest rudarstva u tom području. Ovo pomaže u očuvanju rudarstva u zajednici. Postoji mali muzej blizu rudnika Sv. Barbare gdje posjetitelji mogu vidjeti rudarske artefakte i saznati više o povijesti. Gradski muzej Samobor također čuva dio rudarske baštine ovog područja. Jedna poznata tradicija je rudarska greblica, jelo koje su rudari koristili, a koje je i danas popularno. Rude također organiziraju festival posvećen ovom tradicionalnom kolaču (Dani rudarske greblice) i folklorni festival, koji su usmjereni na prikazivanje bogate rudarske baštine ovog kraja. Nije moguće sa sigurnošću utvrditi ima li rudnik utjecaj na zdravlje ljudi. Rudarska područja obično imaju kontaminirana tla i podzemne vode. Na primjer, u jednom radu se navodi da su jalovišta u blizini rudnika kisela tla s visokim koncentracijama nikla (Ni), bakra (Cu) i cinka (Zn) (Buntak, 2016). Ovo ukazuju na zagađenje tla koje može nositi rizike za zdravlje populacije.

## 11. EXTENDED SUMMARY

The purpose of this thesis was to create a geochemical model of the soils surrounding the Rude mining region. The settlement of Rude is located in the western part of the Zagreb County, approximately 4 km from Samobor, nestled within a mining valley between the foothills of the Samoborsko Gorje. The area is bordered to the north by the Oštrc mountain range and to the south by the Plešivica range. A stream named Gradna runs the length of the settlement. The mine entrance is situated at an elevation of around 320 meters, with the study area reaching elevations between 280 and 420 meters (Slika 1-1). The exact start of mining activities in Rude remains uncertain, but evidence suggests that mining began in the Middle Ages, with a possibility of earlier Roman activity. Historical records indicate that mining was underway by the 15th century. The most reliable data from the 16th century notes that Leonard Gruber owned the mine during this period. The settlement was referred to as "Rovi" (Latin: Fodina) in the late 15th century, indicating ongoing mining operations.

The geological formations of the Samobor Hills range from the Paleozoic to the Quaternary. The oldest rocks are Upper Carboniferous dark-gray schists, shales, and sandstones. These are overlain by Permian sandstones, conglomerates, dolomites, and evaporites. The region features a variety of Paleozoic rocks, including Upper Carboniferous shales and sandstones. Permian deposits are characterized by fine to coarse sandstones, transitioning into quartz and breccia conglomerates, and evaporites associated with algal limestones (Slika 2-1). The evaporites, primarily gypsum and anhydrite, are linked to tectonic contacts and vary in color from white to red.

Lower Triassic sediments are widespread around Rude and include sandstones, siltstones, limestones, and dolomites. The older part of these deposits is dominated by clastic sediments, while the younger part features more carbonates. Upper Triassic dolomites, up to 800 meters thick, dominate the Samobor Hills, with stromatolitic dolomites indicating a shallow marine environment. The Triassic sequence also includes reddish to gray schists alternating with arenites, and sandy oolites capped by dolomitic limestones.

Recent studies reveal mineralization in Permian siliciclastic sediments covered by gypsum and anhydrite layers (Slika 3-2). The mineralization consists of:

Siderite-Polysulfide-Barite-Quartz Veins that are found beneath stratabound siderite-pyrite-barite-quartz bodies, cutting through Paleozoic sandstones. These veins typically range from cm to dm in thickness, with occasional thicknesses up to 3 meters.

Stratabound Siderite-Pyrite-Barite-Quartz Body extending over 1.5 km, featuring a central yellow-brown siderite body, up to 8 meters thick, primarily consisting of coarse siderite and quartz aggregates. Barite-Galena-Quartz Veins composed of galena, barite, sphalerite, and quartz, cutting through Paleozoic sandstones. These are the youngest mineralization types, with veins up to 30 cm thick. Stratiform Hematite-Barite-Quartz Body contains small, lens-shaped bodies of hematite, barite, and quartz, transitioning into iron-rich sandstones. Gypsum and Anhydrite Layer exhibits alternating red-green-gray-white bands, associated with dolomite and cherts.

The mineralization is interpreted as forming from sedimentary-exhalative (SEDEX) processes during the Paleozoic, with iron deposited as siderite under reducing conditions. Hydrothermal activity in three phases followed: initial siderite formation, followed by pyrite and sulfide mineral crystallization. The mineralization is linked to seawater evolved through evaporation and interaction with surrounding rocks, with varying salinities and temperatures.

Fieldwork was conducted over two weekends. On May 26, soil samples were collected from the Rude mining district (Slika 4-1). Twelve samples were taken from a grid with 100x100 meter spacing (Tablica 4-1). The following weekend, on May 1, samples were collected from around the Classenbruch open pit, with nine samples taken from a similar grid layout (Tablica 4-1). Soil samples were collected from a depth of approximately 25 cm, targeting the A horizon beneath the O horizon. Each sample weighed about 0.5 kg and was collected using a hand trowel and garden spade. The samples were stored in PVC bags and labeled with identification numbers. Before analysis, samples were air-dried for a week. Each sample was then crushed and sieved to >2mm. The sieved sample was divided into two portions: one for pH measurement and the other for X-ray fluorescence (XRF) analysis. For pH measurement, 5 ml of the sieved sample was mixed with 25 ml of water and shaken for one hour. pH values were measured using a Multi 340i device, with calibration performed using pH 7 and pH 4 buffers. For XRF analysis, the samples were heated to 105°C, ground into a fine powder, and analyzed using a Hitachi X-MET 8000 Expert Geo XRF instrument. The XRF method is non-destructive and provides precise element analysis by detecting characteristic X-ray radiation emitted from the sample. Soil color was assessed using the Munsell color atlas. The color was identified by comparing the sample spread on a white sheet of paper with color cards from the atlas. Colors were recorded in terms of hue, value, and chroma.

Statistical methods were used to interpret the data, including calculating mean, median, minimum, maximum, and standard deviation for element concentrations. Correlation analyses were conducted for various elements (e.g., pH vs. CaO, FeO vs. Cu) using Pearson's correlation coefficient to understand linear relationships. The analyzed element concentrations were normalized using the average concentrations of elements in the upper crust.

Geographic Information Systems (GIS) tools were used to visualize and analyze the spatial data. QGIS software was employed, using a WGS84 coordinate system. Basic maps, including satellite imagery and topographic maps, were overlaid with georeferenced geological maps. Soil data were imported as CSV files and visualized using point methods and inverse distance interpolation. The inverse distance method was applied to create geochemical maps, with a power parameter of 2 to adjust the influence of sampling points with distance. Historical data from previous studies were also archived for reference, contributing to a comprehensive analysis.

In our soil analysis (Tablica 5-1), pH values are ranged from 7.71 to 4.38 in Rude area and from 6.3 to 4.3 around Classenbruch. The median pH in Rude area is 7.06, indicating near-neutral soil, while Classenbruch has a median of 5.55, showing moderately acidic soil. Extreme acidity was observed in samples RUDE TLO 3 and RUDE TLO 4, and CLASS TLO 5, CLASS TLO 7, and CLASS TLO 8.

Soil acidity can result from factors like acid rain, mining, and fertilizer use. Mining areas often see lower pH due to iron sulfide oxidation. Conversely, alkaline soils, common in arid climates, have high pH due to sodium bicarbonate and carbonate accumulation. Carbonates generally neutralize acidity rather than cause it. Key elements affecting soil pH include hydrogen (H) and aluminum (Al). At low pH, elements like aluminum, iron, and manganese are more soluble, while they precipitate out as pH increases.

Our color chart analysis (Tablica 5-2) hues range from 2.5Y to 10YR, while lightness is less variable, ranging from 3 to 6, with 4 being the most common value. Color saturation also varies from 3 to 6, with 4 being the most frequent. An exception is sample CLASS TLO 1, which is notably darker than the others, with a color hue of GLEY1. This sample stands out and might be anomalous, possibly due to nearby housing, which could suggest soil contamination affecting its color.



The XRF analysis (Tablica 5-3) revealed that  $\text{TiO}_2$  levels are elevated, though the variation between the highest and lowest values is not significant. FeO is higher in specific samples near the mining area, particularly RUDE TLO 3 and RUDE TLO 8. MnO levels are generally high across most locations, with the highest concentrations in RUDE TLO 1, RUDE TLO 8, CLASS TLO 2, CLASS TLO 4, and CLASS TLO 6. CaO values vary widely, from 0.07 to 6.64 vol %, while  $\text{K}_2\text{O}$  values are relatively consistent, ranging from 3.58 to 6.71 vol %. For trace elements, Cu, Pb, Zn, and Ba are noteworthy. Cu levels are elevated at nearly all locations, with extreme values in RUDE TLO 2 and RUDE TLO 8, potentially due to measurement errors or contamination. Pb values are also high at all sites, with particularly high concentrations at the same locations, suggesting possible contamination. Zn levels are elevated and variable, while Ba is high only in RUDE TLO 3 and RUDE TLO 8. Statistical analysis of the data shows that elements such as Ti, Mn, K, Sc, Mo, Cu, Zn, Hg, Pb, and As are present in elevated concentrations compared to the average values in the upper continental crust. Conversely, concentrations of elements like Ca and Sr are reduced. There are significant differences between the minimum and maximum values for certain elements, with variations for Ba and Cu exceeding 1000 ppm. For elements with substantial variability among samples, the standard deviation provides a more useful measure as it mitigates the impact of these extremes. Elements with high standard deviations include Sr, Ba, Zr, Ni, Cu, Zn, Hg, and As.

This thesis work identifies several strong positive correlations (Tablica 5-6). The correlation between FeO and Ba is significant, indicating a siderite-barite paragenesis. In this paragenesis, Fe and Mn are compatible, and Sr can substitute Ba in barite. Ni can replace Fe in minerals such as pyrite and marcasite. Titanium in the mineral rutile is often substituted by V and this substitution is also possible with Zr which has similar chemical characteristics. Copper is commonly found in sulfide minerals such as pyrite and chalcopyrite, where Pb can be a minor element or fully replace Cu. Barium correlates with elements such as Hg and As due to the presence of barite, which can coexist with minerals containing Hg and As.

The spatial distribution of FeO reveals high concentrations at two key points: RUDE TLO 3 and RUDE TLO 8 (Slika 6-5). RUDE TLO 8 is near the mine entrance, while RUDE TLO 3 is close to the Rude settlement. In the central area of the region, around points RUDE TLO 9, RUDE TLO 10, and RUDE TLO 11, FeO concentrations decrease. The area around the Classenbruch trench shows slightly elevated FeO levels, ranging between 5% and 6%. Interpolated areas, where no samples were taken, generally show a slight decrease in FeO concentrations.

The copper concentrations exhibit a peak at RUDE TLO 1, located within the settlement, which may not be fully representative. Another elevated value is noted near the mine entrance at RUDE TLO 8 (Slika 6-6). The map indicates that other areas are colored dark blue, signifying lower concentrations. Although these values are under 151 ppm, they remain relatively high compared to the average continental crust values.

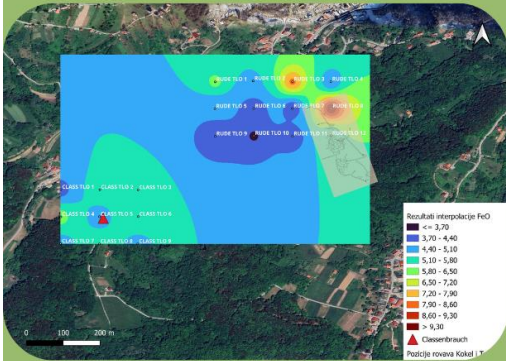
Barium concentrations display a pattern similar to FeO, with peak values at RUDE TLO 3 and RUDE TLO 8 (Slika 6-7). RUDE TLO 3 is on a slope near the settlement, and RUDE TLO 8 is near the mine entrance. Other areas show reduced Ba levels, with very low values at RUDE TLO 6, RUDE TLO 7, RUDE TLO 9, RUDE TLO 10, and RUDE TLO 11. The area around the trench also shows reduced Ba concentrations, with the highest value near the trench entrance, although it is still lower than average continental crust values.

Lead concentrations peak in the mining area and the Rude settlement at RUDE TLO 1 and RUDE TLO 3 (Slika 6-8). RUDE TLO 1 is within the settlement, while RUDE TLO 3 is on a slope nearby. Elevated Pb levels are also observed at CLASS TLO 1 and CLASS TLO 3 around the Classenbruch trench. Lower Pb levels are found in forested areas around the mine and trench but remain higher than average continental crust values.

Zinc concentrations are elevated in an elongated area stretching from the northwest to the southeast, reaching the mine. Maximum concentrations are observed at RUDE TLO 1 in the settlement and RUDE TLO 6 in the forest (Slika 6-9). Lower Zn levels are noted north of the mine entrance at RUDE TLO 3 and RUDE TLO 4. The area around the Classenbruch trench shows slightly elevated Zn levels, except for points near the trench, which have slightly lower values. Overall, Zn concentrations are higher compared to the average values in the continental crust.

In summary, the distribution maps of FeO, Cu, Ba, Pb, and Zn highlight significant variations in elemental concentrations across the study area, with notable peaks near mining and settlement locations and general patterns of elevated or reduced concentrations in specific regions.

# GIS GEOCHEMICAL MODELING OF THE RUDE MINE



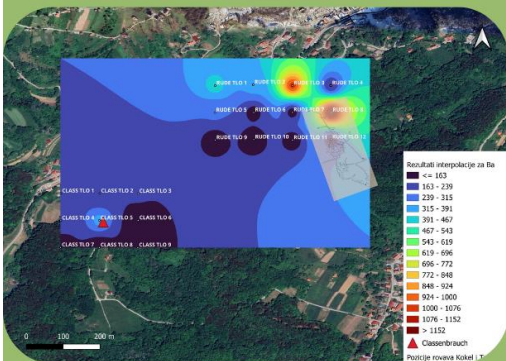
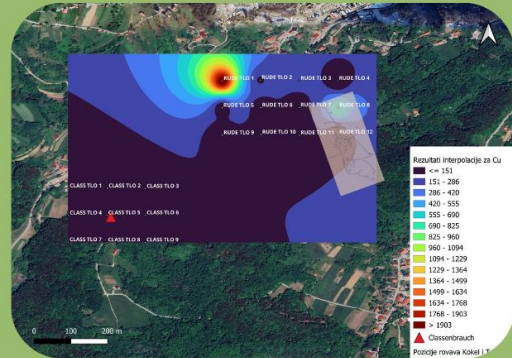
The spatial distribution of FeO reveals significant variations in the Rude area. The highest FeO concentrations are observed at RUDE TLO 3, near the Rude settlement, and at RUDE TLO 8, close to the mine entrance.

Fe concentrations range from 3.8% to 9.83%, with the lowest value at CLASS TLO 10 (3.61%) and the highest at CLASS TLO 8 (9.83%). Elevated Fe levels are likely due to minerals such as siderite or hematite, or possibly iron sulfides like pyrite and chalcopyrite, which can influence soil pH.

Cu concentrations range from a minimum of 15 ppm at CLASS TLO 5 to a maximum of 2060 ppm at RUDE TLO 1.

The average Cu concentration across the sampling area is 173 ppm, which is higher than the average Cu concentration in the upper continental crust.

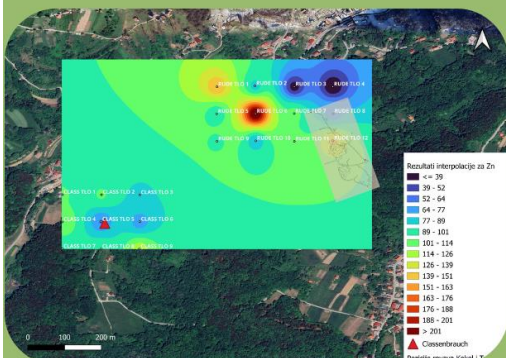
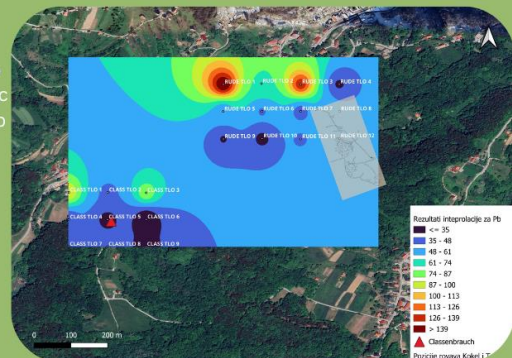
Elevated Cu levels are also found near the mine, which aligns with the presence of sulfide ores, such as pyrite and chalcopyrite,



The distribution of Fe and Ba concentrations shows similar trends, and the strong correlation of 0.88 between these elements suggests they may precipitate in similar geochemical environments.

This indicates a characteristic siderite-barite paragenesis, with barite commonly found in hydrothermal veins and correlating well with Pb, which can also be present in the mineral.

Lead (Pb) concentrations across the sampled area are higher compared to average values for the upper continental crust. Lead hints at anthropogenic contamination, as Pb correlates with other elements from such sources. Pb is also linked to galena mineralization, which often includes sphalerite, leading to higher Zn levels.



**Figure 1** General thesis results

## 12. POPIS LITERATURE

- Bilić, Š., i Garašić, V.** (2021). Petrological characteristics of clastic sedimentary rocks from the St. Barbara ore mine in ruda near Samobor. *Rudarsko Geolosko Naftni Zbornik*, 36(1). <https://doi.org/10.17794/rgn.2021.1.10>
- Blume, H. P., Brümmer, G. W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K., i Wilke, B. M.** (2015). Scheffer/schachtschabel soil science. In *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30942-7>
- Bognar, A.** (1980). *Tipovi reljefa kontinentskog dijela Hrvatske*.
- Šoštarić, S. B.** (2004). Geneza sideritno-baritno-polisulfidnih rudnih ležišta paleozoiku unutar njih dinarida / Palinkaš, Ladislav (mentor). Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2004
- Bradl, H. B.** (2005). Vol. 6: Heavy Metals in the Environment. In *Interface Science and Technology*.
- Budak, N.** (1994). Rudnik u Rudama kraj Samobora od XV. do kraja XVII. stoljeća. *Radovi : Radovi Zavoda Za Hrvatsku Povijest Filozofskoga Fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*, 27(1), 75–97.
- Buntak, K.** (2016). *Geokemijske i mineraloške karakteristike jalovišta na lokalitetu Rude kraj Samobora i njegov utjecaj na okoliš / Diplomski rad*.
- Buzjak, N.** (2002). *Speološke pojave u parku prirode "Žumberak i Samoborsko gorje."*
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J. Z., Pinton, R., i Cesco, S.** (2014). Review on iron availability in soil: Interaction of Fe minerals, plants, and microbes. In *Journal of Soils and Sediments* (Vol. 14, Issue 3). <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0814-z>
- Dujmović, I., i Bognar, A.** (1995). Temeljne strukturnogeomorfološke značajke sjeveroistočnog dijela masiva Žumberačke gore (Samoborsko gorje). *Geografski Glasnik*, 57.

**Herak, M.** (1956): Geologija Samoborskog gorja (Geologie des Samoborer Gebirges). *Acta geol.*, 1, (Prir. istraž. 27), Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 49-73.

**Kabata-Pendias, A.** (2010). Trace elements in soils and plants: Fourth edition. In *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1201/b10158>

**Kralj, I.** (2015). *Petrološke i geokemijske značajke izvorišta potoka Šiškinovca na Plješevici / diplomski rad*. <https://repositorij.rgn.unizg.hr/islandora/object/rgn:38>

**Kujundžić, T., Klanfar, M., i Veinović, Ž.** (2021). Podzemni istraživački poligon Rudnik sv. Barbara. *Godišnjak Akademije Tehničkih Znanosti Hrvatske*, 2021(1), 236–248. <https://hrcak.srce.hr/279242>

**Longley, P., Goodchild, M. F., Maguire, D. J., i Rhind, D.** (2015). *Geographic information systems science*. John Wiley i Sons.

**Palinkaš, L. A., Šoštarić, S. B., Palinkaš, S. S., Prochaska, W., Spangenberg, J., Cuna, S., i Šinkovec, B.** (2010). Permian-polysulphide-siderite-barite-haematite deposit Rude in Samoborska Gora Mts., Zagorje-Mid-Transdanubian zone of the Internal Dinarides. *Geologia Croatica*, 63(1). <https://doi.org/10.4154/gc.2010.06>

**Pamić, J., i Tomljenović, B.** (1998). Basic geologic data from the Croatian part of the Zagorje-Mid-Transdanubian Zone. *Acta Geologica Hungarica*, 41(4).

**Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., i Rincón, J.** (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.04.007>

**Rudnick, R. L., i Gao, S.** (2013). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>

- Rumora, K.** (2010). *Morfometrijska analiza Samoborskog gorja na temelju digitalnog modela visina*. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:337328>
- Šikić, K., Basch, O., Šimunić, A.** (1978): Osnovna geološka karta SFRJ, list Zagreb, 1:100 000., L 33-88, Savezni geološki zavod, Beograd
- Šikić, K., Basch, O., i Šimunić, A.** (1979). *Tumač osnovne geološke karte SFRJ 1:100 000, list Zagreb L 33-80.*
- Šinkovec, B.** (1953). Prethodni izvještaj o istražnim radovima na željeznu rudu u Rudama kod Samobora.
- Šinkovec, B.** (1954). *Godišnji izvještaj o istražnim radovima na željeznu rudu u Rudama kod Samobora.*
- Šinkovec, B.** (1956). *Istražni radovi na željeznu i bakrenu rudu u Rudama kod Samobora.*
- Šinkovec, B.** (1971). Geologija ležišta željezne i bakrene rude u Rudama kraj Samobora. Geol. vjesnik, 24, str 165-181, Zagreb.
- Šorša, A.** (2014). *Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice / doktorski rad (Disertacija)*. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet.
- Sparks, D. L.** (2003). Environmental Soil Chemistry: Second Edition. In *Environmental Soil Chemistry: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-656446-4.X5000-2>
- Tibljaš, D.** (2005). *Determinativne metode u mineralogiji i petrologiji. Osnove elementne i fazne analize.*
- Tomljenović, B.** (2002). Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja / Dragičević, Ivan ; Schmid Stefan (mentor). Zagreb, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 2002
- Vladimir Bermanec.** (1999). *Sistematksa mineralogija - mineralogija nesilikata*. TARGA.

**Žitković, P.** (2020). *Utjecaji rudarenja na okoliš na samoborskom području.*  
<https://repositorij.rgn.unizg.hr/islandora/object/rgn:1410>