

Preliminarna istraživanja utjecaja povijesnog rudarenja i metalurgije na okoliš Trgovske gore

Skitarelić, Adelita

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:169:607571>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

Geologija okoliša

**PRELIMINARNA ISTRAŽIVANJA UTJECAJA POVIJESNOG
RUDARENJA I METALURGIJE NA OKOLIŠ TRGOVSKE GORE**

Diplomski rad

Adelita Skitarelić

GI 382

Zagreb, 2021

Zahvaljujem...

...svojoj mentorici prof. dr. sc. Marti Mileusnić na predloženoj temi, koja je zadovoljila sve moje interese i želje, na potpori, smirivanju i razumijevanju kroz izradu ovog rada, a najviše joj hvala što je tijekom cijelog studija vjerovala u mene i motivirala me svojom energijom i idejama...

...Martini Mladenović, Irini Žeger Pleše, Gordani Zwicker Kompar, Valentini Šerbec, Zlatku Butini i šumarima, koji su nam puno pomogli i pravili društvo na terenu...

...dr. sc. Michaeli Hruškovej Hasan na prenesenom znanju, pomoći u mjerenjima, gnjavaži ☺ te nepresušnom izvoru pozitivne energije...

...Vinku i posebno gospođi Branki, kao i mom dragom kolegi Josipu Šušnjaru, koji su kaotične dane u laboratoriju učinili lijepom uspomenom i super iskustvom...

...stručnoj komisiji, naročito izv. prof. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić, koja mi je pomogla u razumijevanju geologije područja i mikroskopiranju te kvalitetu rada podigla na viši nivo...

...stručnom suradniku Nevenu Tadeju na ukazanom povjerenju kao demosu, pomoći kod rendgena, pozitivi, kornjačama, gušterima i kokošama...

...Tomislavu Brenku, koji je unatoč svim svojim obavezama uskočio kada je trebalo...

...svojoj obitelji, najviše roditeljima, koji su i omogućili da postanem njihova kamenologinja. ☺ Tata, da nije bilo tvog češkanja bilo bi ovo gotovo puno ranije he he...hvala i Viti, mom najdražem dlakavom čudu...i svim mojim pernatim stvorenjima koja mi nisu dala raditi u miru.

...svom avanturističkom dvojcu – Antoniju i Brunu – za sve razgovore, kave, druženja i putovanja...

...još jednom Brunu – najboljem prijatelju i najvećoj podršci, kao i njegovoj obitelji (posebno Vesni) koja je uvijek bila tu za mene...

...dragoj Pupici, mami Marici i tati Zvonku...Danijeli, Marti, Anamarii, Silviji i Emmi...

PRELIMINARNA ISTRAŽIVANJA UTJECAJA POVIJESNOG RUDARENJA I
METALURGIJE NA OKOLIŠ TRGOVSKE GORE

ADELITA SKITARELIĆ

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

Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada jest područje Trgovske gore, njeno rudno bogatstvo te povijest rudarenja i metalurgije. U eksperimentalnom dijelu rada to su voda, vodotočni sedimenti, tlo te stijene i rudna mineralizacija (kao rudarski otpad) s triju specifičnih lokacija. Cilj njihova ispitivanja bio je utvrditi njihove mineraloške i geokemijske značajke te sadržaj potencijalno toksičnih elemenata koji su ispušteni u okoliš povijesnim rudarenjem i metalurgijom te sukladno tome procijeniti rizik za okoliš. Uzorkovanje je obavljeno na lokacijama Gradskog potoka, potoka Čatrnje te u Bešlincu u ožujku 2020. g. Uzorci stijena i ruda su mikroskopirani. Laboratorijske analize uzoraka vode su uključivale određivanje pH, električne vodljivosti te kationa i aniona ionskom kromatografijom. Pored mjerenja pH vrijednosti, električne vodljivosti i određivanja sadržaja vlage, uzorci vodotočnih sedimenata i tla povrgnuti su granulometrijskoj i mineraloškoj analizi, ekstrakciji zlatotopkom i sekvencijskoj ekstrakcijskoj analizi. Analiza potencijalno toksičnih metala (Cu, Zn, Pb, Fe, Ag) obavljena je primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije. U vodotočnim sedimentima Gradskog potoka i tlu kraj visoke peći u Bešlincu zabilježene su povišene koncentracije bakra, dok su u koncentratu suspendiranog materijala Gradskog potoka izmjerene visoke koncentracije željeza. Bez obzira na to, rizik za okoliš se pokazao nizak. Istraživanja u ovom radu su preliminarne i napravljena kao smjernica budućim, detaljnijim istraživanjima.

Ključne riječi: Trgovska gora, povijest rudarenja i metalurgije, rudarski otpad, tlo, vodotočni sedimenti, voda

Diplomski rad sadrži: 124 stranice, 63 slike, 15 tablica, 5 priloga i 170 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Prof. dr. sc. Marta Mileusnić
Pomoć pri izradi: Dr. sc. Michaela Hruškova Hasan

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Marta Mileusnić
Izv. prof. dr. sc. Sibila Borojević Šošćarić
Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružićić

Datum obrane: 12. veljače 2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

PRELIMINARY RESEARCH OF THE IMPACT OF HISTORICAL MINING AND
METALLURGY ON THE ENVIRONMENT OF TRGOVSKA GORA

ADELITA SKITARELIĆ

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of thesis is the area of Trgovska gora, its mineral wealth and the history of mining and metallurgy. In the experimental part of the paper, these are water, stream sediments, soil, rocks and ore mineralization (as mine waste) from three specific locations. The aim of studying these sample media was to determine the mineralogical and geochemical characteristics and content of potentially toxic elements released into the environment by historical mining and metallurgy, and accordingly to evaluate the environmental risk. Sampling was performed at Gradski potok, Čatrnja stream and in Bešlinec in March 2020. Rock and ore samples were examined microscopically. Laboratory analyses of water samples included determination of pH, electrical conductivity, and determination of cations and anions by ion chromatography. In addition to measuring pH, electrical conductivity, and moisture content, stream sediment and soil samples were subjected to grain size and mineralogical analysis, aqua-regia extraction, and sequential extraction analysis. Analysis of potentially toxic metals (Cu, Zn, Pb, Fe, Ag) was performed using atomic absorption spectrometry. Elevated concentrations of copper were recorded in the stream sediments of Gradski potok and the soil near the blast furnace in Bešlinec, while high concentrations of iron were measured in the concentrate of suspended material from Gradski potok. Nevertheless, the risk to the environment has proven to be low. This research is preliminary and made as a guideline for a future, more detailed research.

Keywords: Trgovska gora, history of mining and metallurgy, mine waste, soil, stream sediments, water

Thesis contains: 124 pages, 63 figures, 15 tables, 5 enclosures and 170 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Marta Mileusnić, Full Professor

Technical support and assistance: PhD Michaela Hruškova Hasan, Expert Assoc.

Reviewers: Full Prof. Marta Mileusnić, PhD
Assoc. Prof. Sibila Borojević-Šoštarić, PhD
Assoc. Prof. Stanko Ružičić, PhD

Date of defense: February 12, 2021

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	GEOGRAFSKE ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....	2
2.1	Geografski smještaj.....	2
2.2	Geomorfološke, reljefne i klimatske značajke.....	2
2.3	Tlo.....	3
2.4	Hidrologija	4
2.5	Flora i fauna	5
2.6	Stanovništvo i gospodarstvo	6
3	GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	7
3.1	Litostratigrafske jedinice područja Trgovske gore	10
3.1.1	Paleozoik	10
3.1.2	Mezozoik	11
3.1.3	Kenozoik.....	12
3.2	Hidrogeološke značajke	12
4	MINERALNE SIROVINE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	13
4.1	Metalne mineralne sirovine.....	13
5	POVIJEST RUDARENJA I METALURGIJE	16
6	UTJECAJ RUDARSTVA I METALURGIJE NA OKOLIŠ.....	23
6.1	Rudarski otpad	23
6.1.1	Klasifikacija rudarskog otpada	25
7	POTENCIJALNO TOKSIČNI ELEMENTI U OKOLIŠU	29
7.1	Bakar	32
7.2	Olovo	33
7.3	Srebro.....	35
7.4	Željezo	37

7.5	Cink.....	39
8	UZORKOVANJE I MEDIJI UZORKOVANJA U GEOKEMIJSKIM ISTRAŽIVANJIMA.....	42
9	EKSPERIMENTALNI RAD	44
9.1	Terensko istraživanje i priprema uzoraka	44
9.2	Metode analize	52
9.2.1	Petrografska analiza stijena	52
9.2.2	Laboratorijske analize vodotočnih sedimenata i tla	52
9.2.3	Određivanje električne vodljivosti	53
9.2.4	Granulometrija – mokro sijanje i pipetna metoda	54
9.2.5	Ekstrakcija elemenata zlatotopkom	56
9.2.6	Sekvencijska ekstrakcijska analiza	59
9.2.7	Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS).....	61
9.2.8	Rendgenska difrakcijska analiza (X-ray Diffraction Analysis) (XRD).....	64
9.3	Laboratorijske analize vode	65
9.3.1	Određivanje pH vrijednosti i električne vodljivosti	66
9.3.2	Ionska kromatografija.....	66
9.3.3	Određivanje hidrogenkarbonata	68
9.3.4	Provjera ionske ravnoteže.....	69
9.3.5	Određivanje hidrokemijskih facijesa	69
9.4	Rezultati	71
9.4.1	Rezultati petrografske analize stijena	71
9.4.2	Stijene domaćini	71
9.4.3	Rudna mineralizacija	74
9.4.4	Rezultati laboratorijskih analiza vodotočnih sedimenata i tla	79
9.4.5	Rezultati laboratorijskih analiza vode	89
9.4.6	Rezultati provjere ionske ravnoteže	93

9.4.7	Rezultati određivanja hidrokemijskih facijesa	96
10	DISKUSIJA.....	97
10.1	Gradski potok.....	97
10.2	Čatrnja.....	102
10.3	Bešlinec.....	104
11	ZAKLJUČAK.....	108
12	LITERATURA	111

POPIS SLIKA

Slika 2.1.	<i>Pedološka karta šireg područja Trgovske gore (izvor podataka: digitalna pedološka karta Hrvatske, preuzeto 6.5.2020.)</i>	3
Slika 2.2.	<i>Zrinska Gora i Dolina Une - područja ekološke mreže NATURA 2000 (modificirano prema ENVI - atlas okoliša (preuzeto 12.5.2020.)</i>	6
Slika 3.1.	<i>Geološka karta istraživanog područja - isječak OGK 1:100 000 lista Bosanski Novi (prema Šikić i Šimunić, 2014); Oznake na karti: D₁ – uškriljeni šejlovi i pješčenjaci s proslojcima i ulošcima vapnenaca; C – uškriljeni šejlovi i pješčenjaci, ulošci konglomerata, vapnenaca, dolomitičnih vapnenaca i dolomita; P,T – obojeni pješčenjaci i siltiti, kvarcni konglomerati, šejlovi, šupljikavi i brečasti vapnenci, gips; T₁ – obojeni pješčenjaci i siltiti, šejlovi i lapori, vapnenci, šupljikavi i brečasti vapnenci, gips; T₁² – izmjena uslojenih i bankovitih dolomita i vapnenaca; T₂² – vapnenci, uškriljeni šejlovi i lapori, rožnjaci, tufovi, rjeđe pješčenjaci, pojave Mn; T₃^{2,3} – dolomiti, podređeno dolomitični vapnenci i vapnenci s megalodonidima; Pl,Q – šljunci, pijesci, gline, limonitizirani sedimenti; dpr – deluvij-proluvij</i>	7
Slika 3.2.	<i>Pregled glavnih tektonskih jedinica alpsko-balkansko-karpatsko-dinaridskog orogena, s pozicijom Trgovske gore i sličnih ležišta te granica Centralnih Dinarida (ZZ i GDI) (modificirano prema Borojević Šoštarić i sur., 2009; Pamić, 1993; Pamić i sur., 1998; Schmid i sur., 1998; Willingshofer, 2000 i Tomljenović, 2002)</i>	8
Slika 4.1.	<i>Isječak trenutno važeće karte mineralnih sirovina za područje Sisačko-moslavačke županije (modificirano prema Dedić i Kruk, 2016)</i>	13
Slika 4.2.	<i>Shematska geološka karta Trgovske gore s lokacijama kvarcno-sideritne-polisulfidne i baritne žilne mineralizacije (modificirano prema Borojević Šoštarić i sur., 2009; Devidé-Nedela 1953 i Jurković, 1988).....</i>	14

Slika 5.1. Simbolična karta rudnika Trgovske gore i lokacija visokih peći (Hruškova Hasan i sur., 2020, modificirano prema Šebečić, 2000).....	16
Slika 5.2. Talir Nikole III. Zrinskog iskovan 1533. godine (lijevo – lice, desno – naličje) (Mirnik, 2006).....	17
Slika 5.3. Talionica u Bešlincu 1935. godine (gore) (Kolar-Dimitrijević, 1991) i njeni ostaci danas (foto: Adelita Skitarelić)	21
Slika 5.4. Ostaci visoke peći u Bešlincu (foto: Adelita Skitarelić)	21
Slika 6.1. Pojednostavljeni prikaz procesa oplemenjivanja (obrade) čiji su produkti koncentrat rudnog minerala i jalovinski ili otpadni mulj (modificirano prema Repley i sur., 1996, preuzeto iz Lottermoser, 2007)	24
Slika 6.2. Pojednostavljeni prikaz a) pirometalurškog i b) hidrometalurškog procesa, koji proizvode metal i otpad (modificirano prema Lottermoser, 2007)	24
Slika 6.3. „Yellow boy“ nastao u starom rudniku sulfida u Ekvadoru (protectequador.org, preuzeto 15.3.2020.)	28
Slika 7.1. Antropogeni izvori i ponašanje potencijalno toksičnih elemenata u okolišu (modificirano prema Sofilić, 2014)	29
Slika 7.2. Eh-pH dijagram za sustav Cu–C–S–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Cu = 10^{-6}$, $S = 10^{-3}$, $C = 10^{-1,3}$ (Brookins, 1988).	33
Slika 7.3. Eh-pH dijagram za sustav Pb–S–C–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Pb = 10^{-6, -8}$, $S = 10^{-3}$, $C = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).	35
Slika 7.4. Eh-pH dijagram za sustav Ag–Cl–S–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Ag = 10^{-8}$, $S = 10^{-3}$, $Cl = 10^{-3,5}$ (Brookins, 1988).	37
Slika 7.5. Eh-pH dijagram za sustav Fe–C–Si–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Fe = 10^{-6}$, $Si = 10^{-3}$, $C = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).	38
Slika 7.6. Eh-pH dijagram za sustav Zn–O–H–S–C pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Zn = 10^{-6, -4}$, $C = 10^{-3}$, $S = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).	40
Slika 9.1. Odabrane lokacije uzorkovanja (Gradski potok, Čatrnja i Bešlinec) prikazane u okviru Trgovske gore	45
Slika 9.2. Krajobraz okolice Gradskog potoka (gore) i stijenski otpad u potoku (dolje) ...	46

Slika 9.3. „Obojani“ ogranak Gradskog potoka i rupe za koje se pretpostavlja da su ostaci nekadašnjeg rudarskog okna (foto: Adelita Skitarelić, Irina Žeger Pleše)	47
Slika 9.4. Uzorkovanje vodotočnog sedimenta potoka Čatrnja (foto: Adelita Skitarelić)	48
Slika 9.5. Uzorkovanje vode potoka Žirovac (foto: Adelita Skitarelić)	48
Slika 9.6. Peć u Bešlincu nedaleko koje je uzorkovano tlo (foto: Adelita Skitarelić)	48
Slika 9.7. Karta lokacija uzorkovanja na području Čatrnje i Gradskog potoka	49
Slika 9.8. Karta lokacija uzorkovanja na području Bešlinca	49
Slika 9.9. Mjerenje pH vrijednosti (lijevo) i električne vodljivosti (desno) vodotočnog sedimenta (foto: Adelita Skitarelić)	54
Slika 9.10. Granulometrijske frakcije čestica uzorka vodotočnog sedimenta potoka Žirovac (BEŠ-VS; na fotografiji lab. br. 7772) nakon isparavanja viška vode na vodenoj kupelji (foto: Adelita Skitarelić)	55
Slika 9.11. Uzorci zlatotopke nakon grijanja na vodenoj kupelji (foto: Adelita Skitarelić)	57
Slika 9.12. Filtriranje ekstrakta u tikvicu od 50 ml (foto: Adelita Skitarelić)	58
Slika 9.13. Analiza uzoraka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (foto: Adelita Skitarelić)	62
Slika 9.14. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS Detector, preuzeto 5.7.2020.)	63
Slika 9.15. Grafički prikaz Braggovog zakona (Bragg's law, preuzeto 5.7.2020.)	64
Slika 9.16. Uzorci vode (foto: Adelita Skitarelić)	65
Slika 9.17. Mjerenje pH i EC uzoraka vode (foto: Adelita Skitarelić)	66
Slika 9.18. Injektiranje uzoraka vode u uređaj (foto: Adelita Skitarelić)	67
Slika 9.19. Određivanje hidrogenkarbonata: a) titracija HCl-om; b) usporedba netitrirane vodene otopine s dodanim metiloranžom (lijevo) i titrirane (desno); c) titrirane vodene otopine (foto: Adelita Skitarelić)	69
Slika 9.20. Modificirani Piperov trojni dijagram za određivanje hidrokemijskog vodnog facijesa (Piper, 1944)	70
Slika 9.21. Makrofotografija uzorka stijene domačina GP-S1 (foto: Adelita Skitarelić) ...	71
Slika 9.22. Mikrofotografije uzorka stijene domačina GP-S1 (foto: Adelita Skitarelić)	72
Slika 9.23. Makrofotografija uzorka stijene domačina GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić) ...	72
Slika 9.24. Mikrofotografije uzorka stijene domačina GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić)	73
Slika 9.25. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R1 (foto: Adelita Skitarelić)	74

Slika 9.26. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-R1 (foto: Adelita Skitarelić)	75
Slika 9.27. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R2 (foto: Adelita Skitarelić)	75
Slika 9.28. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić)	76
Slika 9.29. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R3 (foto: Adelita Skitarelić)	77
Slika 9.30. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-R3 (foto: Adelita Skitarelić)	78
Slika 9.31. pH uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	81
Slika 9.32. Električna vodljivost uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	81
Slika 9.33. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-VS-pored)	82
Slika 9.34. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS)	83
Slika 9.35. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta potoka Žirovac u Bešlincu	83
Slika 9.36. Granulometrijska krivulja za uzorak tla (BEŠ-T)	84
Slika 9.37. Raspodjela Cu po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	87
Slika 9.38. Raspodjela Zn po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	87
Slika 9.39. Raspodjela Fe po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	88
Slika 9.40. pH vrijednost uzoraka vode	89
Slika 9.41. Električna vodljivost uzoraka vode	89
Slika 9.42. Kromatogrami aniona i kationa analiziranih uzoraka vode „obojanog“ (GP-V-rupa) i bistrog (GP-V-pored) ogranka Gradskog potoka	91
Slika 9.43. Kromatogrami aniona i kationa analiziranih uzoraka vode potoka Čatrnje (ČAT-V) i potoka Žirovac (BEŠ-V)	92
Slika 9.44. Piperov dijagram analiziranih uzoraka vode	96

POPIS TABLICA

Tablica 6.1. Pojednostavljeni prikaz rudarskih djelatnosti i otpada kojeg proizvodi svaka od njih (modificirano prema Lottermoser, 2007)	25
Tablica 9.1. Popis uzoraka s koordinatama uzorkovanja i provedenim analizama (EC – električna vodljivost; IC – ionska kromatografija; XRD – rendgenska difrakcijska analiza; BCR – European Community Bureau of Reference; AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija)	51
Tablica 9.2. Kategorije aktualne pH-reakcije tla (modificirano prema	53
Tablica 9.3. Shema BCR sekvencijske analize	60
Tablica 9.4. Kategorije otopina s obzirom na mjerenu pH-vrijednost	66
Tablica 9.5. Kvalitativni mineralni sastav analiziranih uzoraka (+ označava mali udio minerala u uzorku (do 10 %), ++ znatan udio (10-20 %), a +++ dominantan udio (> 20 %); - označava da mineral nije prisutan u uzorku, a ? da prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, dok „i/ili“ označava da je u uzorku prisutan ili jedan ili drugi od navedenih minerala)	80
Tablica 9.6. Rezultati ekstrakcije zlatotopkom uzoraka vodotočnih sedimenata i tla	84
Tablica 9.7. Statistički parametri izmjerenih koncentracija za analizirane uzorke vodotočnih sedimenata na području Trgovske gore	85
Tablica 9.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize.....	86
Tablica 9.9. Zastupljenost elemenata po frakcijama	86
Tablica 9.10. Podaci korišteni u izračunu masenog udjela hidrogenkarbonata	93
Tablica 9.11. Provjera ionske ravnoteže za uzorak vode iz obojenog ogranka Gradskog potoka	94
Tablica 9.12. Provjera ionske ravnoteže za uzorak vode bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-V-pored).....	94
Tablica 9.13. Provjera ionske ravnoteže uzorka vode potoka Čatrnja (ČAT-V)	95
Tablica 9.14. Provjera ionske ravnoteže uzorka vode potoka Žirovac (BEŠ-V).....	95

POPIS JEDNADŽBI

Jednadžba 9.1 <i>Stokesov zakon</i>	55
Jednadžba 9.2 <i>Stupanj onečišćenja</i>	58
Jednadžba 9.3 <i>Lambert-Beerov zakon</i>	63
Jednadžba 9.4 <i>Kemijska reakcija hidrogenkarbonata i klorovodične kiseline</i>	68
Jednadžba 9.5 <i>Provjera ionske ravnoteže</i>	69

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Geografski smještaj Trgovske gore s pojednostavljenom hidrografskom mrežom i naseljima

Prilog 2. Topografska karta Trgovske gore

Prilog 3. Tablični prikaz ležišta bakra, olova, srebra i željeza

Prilog 4. Tablični prikaz rezultata mikroskopiranja uzoraka stijena domaćina i sideritno-kvarcne žilne mineralizacije

Prilog 5. Rendgenogrami analiziranih uzoraka vodotočnih sedimenata, suspendiranog materijala i tla

1 UVOD

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada jest područje Trgovske gore (rudarski aktivno od antike pa sve do 60-ih godina prošlog stoljeća), njeno rudno bogatstvo te bogata povijest rudarenja i metalurgije. U eksperimentalnom dijelu rada to su voda, vodotočni sedimenti i tlo te stijene domaćini i kvarcno-sideritna-polisulfidna mineralizacija (kao rudarski otpad) odabranih, specifičnih lokacija Trgovske gore.

Cilj istraživanja bio je upoznati se s geologijom i rudnom mineralizacijom Trgovske gore, kao i njezinom povijesti rudarenja i metalurgije te ispitujući različite medije uzorkovanja utvrditi njihove mineraloške i geokemijske značajke te sadržaj potencijalno toksičnih metala. Svrha navedenog bila je spoznati značaj Trgovske gore obzirom na povijesni okvir rudarenja i metalurgije na ovim prostorima, procijeniti je li duga povijest navedenih aktivnosti ostavila traga na okoliš na pojedinim lokacijama Trgovske gore (u vidu kakvog onečišćenja/zagađenja) te sukladno tomu procijeniti rizik za okoliš.

Terenski rad je obavljen u ožujku 2020. g., uz financijsku podršku „*MineHeritage – Historical Mining – tracing and learning from ancient materials and mining technology*“ projekta. Prema prvotnom planu, ovo je trebao biti tek preliminarni terenski rad na kojem će se proučiti područje istraživanja, provjeriti prohodnost i temeljem uzetih uzoraka detaljno isplanirati gdje točno i na koji način provesti drugo terensko istraživanje, koje će poslužiti kao temelj ovom diplomskom radu. Međutim, zbog pandemije bolesti COVID-19, drugo terensko istraživanje nije obavljeno te je odlučeno da će ovaj diplomski rad obuhvaćati isključivo preliminarna istraživanja, koja će budućim istraživačima poslužiti kao koristan orijentir ukoliko svoj interes budu htjeli usmjeriti prema nekoj od specifičnih lokacija na području Trgovske gore.

Uzorci stijena domaćina i rudne mineralizacije su makro- i mikropetrografski analizirani, radi povezivanja s mineralogijom i kemizmom vodotočnih sedimenata. Prikupljenim uzorcima tla, vodotočnih sedimenata i vode izmjereni su pH vrijednost i električna vodljivost. Uzorci vodotočnih sedimenata i tla podvrgnuti su mineraloškoj i granulometrijskoj analizi, ekstrakciji zlatotopkom, sekvencijskoj ekstrakcijskoj analizi te atomskoj apsorpcijskoj spektrometriji. U uzorcima vode određeni su glavni anioni i kationi metodom ionske kromatografije, s ciljem određivanja hidrokiemijskog facijesa.

2 GEOGRAFSKE ZNAČAJKE PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

2.1 Geografski smještaj

Trgovska (ili Bužimska) gora je smještena na jugu središnje Hrvatske (prilog 1). Nalazi se u Općini Dvor, u Sisačko-moslavačkoj županiji, čiji je administrativni centar grad Sisak. Također, dio je povijesne regije Banovine, koja leži na rubu Panonske nizine (Posavina), između Save i donjih tokova Une, Kupe i njenog pritoka Gline (Magaš, 2013).

Predstavlja pobrđe mnogo većeg i šireg bregovitog područja Zrinske gore (Bučar, 2010). Pruža se pravcem SZ – JI. Na jugu, jugozapadu, istoku i jugoistoku graniči s Bosnom i Hercegovinom (BiH). Istočnom i jugoistočnom granicom protječe rijeka Una. Sjeverozapadna i sjeverna granica određena je državnom cestom D6, od koje se kod Komore odvaja lokalna cesta koja prolazi kroz Gornji Žirovac i omeđuje Trgovsku goru s njene zapadne strane.

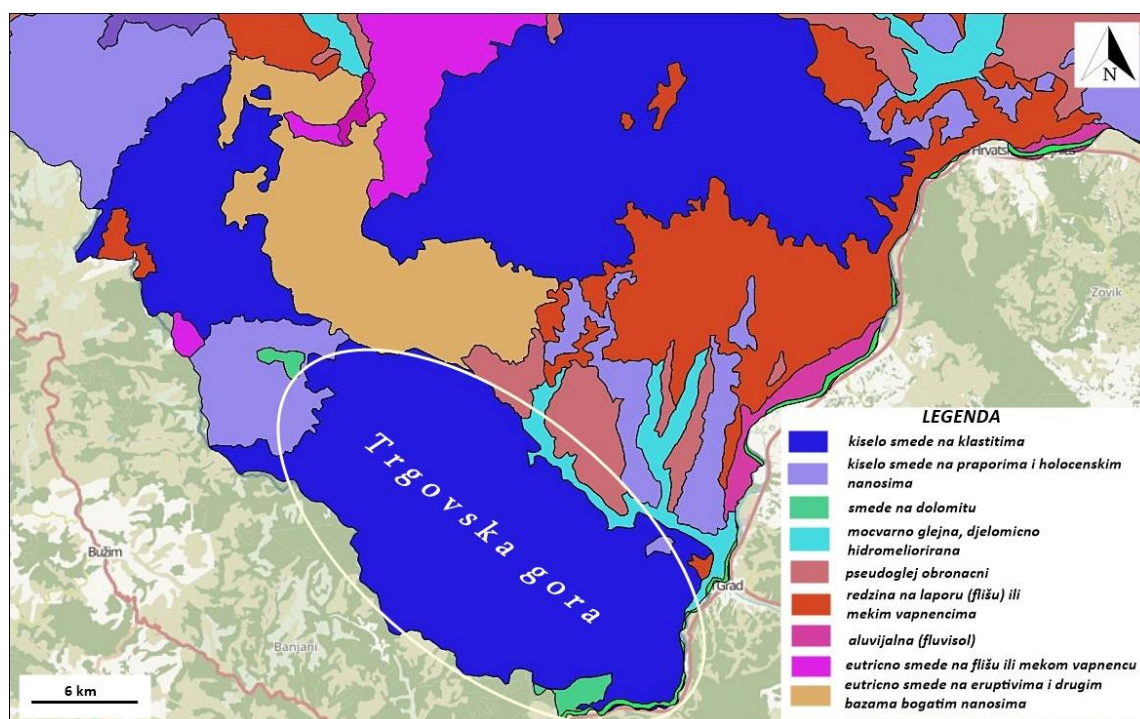
2.2 Geomorfološke, reljefne i klimatske značajke

Trgovska gora pripada skupini remobiliziranih rasjedno-boranih gorskih masiva u zoni unutrašnjih Dinarida. Riječ je o morfostrukturnom bloku izdignutom rasjednom tektonikom tijekom neogena i kvartara. Kao izraz višestrukog izdizanja i smirivanja tektonskih aktivnosti, obilježenih prevladavanjem fluvio-denudacijskih procesa, oblikovan je splet širokih bila, grebena i kosa, često bez jasno izraženog smjera pružanja (Bognar, 1992, preuzeto iz Bučar, 2010). Reljef Trgovske gore je pretežno brežuljkast, ponegdje brdovit (prilog 2), s nadmorskim visinama od 200 do 500 m n.m. Najviši vrh Trgovske gore je Radoč (630 m) u susjednoj BiH, dok je najviši vrh u hrvatskom dijelu Kokirna (535 m). Gorska struktura ispresijecana je brojnim potočnim dolinama (SI – JZ).

Klima šireg područja Trgovske gore je umjereno topla vlažna s toplim ljetom (Cfb – klasifikacija prema Köppenu). Na mikroklimu pak utječe čitav niz klimatskih modifikatora. Na području i u neposrednoj blizini Trgovske gore nema meteoroloških postaja, pa je temeljem pojednostavljenih geografskih karata (Magaš, 2013) ustanovljeno kako je srednja godišnja temperatura zraka 10-12 °C, pri čemu u siječnju (kao najhladnijem mjesecu) iznosi -2-0 °C, a u srpnju (kao najtoplijem mjesecu) 20-22 °C. Srednja godišnja količina padalina uz rijeku Unu iznosi 800-1000 mm, dok su u ostatku područja te vrijednosti idu i do 1500 mm.

2.3 Tlo

Na slici 2.1 je prikazana pedološka karta šireg područja Trgovske gore, napravljena temeljem podataka s digitalne pedološke karta Hrvatske (preuzeto 6.5.2020.). Prevladavaju automorfna tla koja nastaju i razvijaju se u uvjetima slobodne perkolacije oborinske vode kroz profil tla, bez duljeg zastoja i bez utjecaja dopunskog vlaženja unutar dubine od 1 m, npr. poplavnom vodom i/ili vodom temeljnicom. Među njima su najzastupljenija kambična tla (A-(B)-C profila), kojima pogoduju uvjeti veće vlažnosti i dobre prirodne drenaže, a karakterizira ih proces braunizacije (Pernar, 2017).



Slika 2.1. Pedološka karta šireg područja Trgovske gore (izvor podataka: digitalna pedološka karta Hrvatske, preuzeto 6.5.2020.)

Gotovo čitav prostor Trgovske gore pokriven je kiselim (distričnim) smeđim tлом (distrični kambisol) na klastitima, što potvrđuju i podaci Namjenske pedološke karte Republike Hrvatske u mjerilu 1:300.000 (Bogunović i sur., 1996), koja se temelji na pedološkim podacima Osnovne pedološke karte Republike Hrvatske u mjerilu 1:50.000, izrađene u svrhu procjene pogodnosti tla za obradu. Riječ je o tipičnom šumskom tlu, pH-vrijednosti manje od 5,5 i stupnja zasićenosti bazama ispod 50 %. Razvija se iz kvarcno-silikatnih supstrata kao što su pješčenjaci te iz glinaca, škriljavaca i kiselih magmatskih stijena. Razvoju ovog tipa tla pogoduje humidna i perhumidna klima. Najčešće je to tlo brdskih i gorskih područja. Tekstura mu ovisi o matičnom supstratu, no najčešće je pjeskovito-ilovasta, s različitim

stupnjem skeletnosti. Dobro je vodopropusno i aerirano, a kapacitet za vodu je 30-40 % (na glinastim supstratima i do 50 %) (Pernar, 2017). Prema Kovačeviću (1995) se ova kategorija tla, obzirom na njegovu ekološku dubinu od 50-80 cm prema bonitetnoj ljestvici vrednovanja ubraja u 3. razvojni stupanj te pripada srednje vrijednim tlima. U odnosu na kategorije tla koje su determinirane u širem okružju, ovo tlo je obilježeno najmanjom ekološkom dubinom, pa se smatra i najmanje vrijednim.

Na jugu Trgovske gore javlja se malo smeđeg tla na dolomitima (kalkokambisol). Ovaj tip tla je inače najzastupljeniji u šumskim ekosustavima Hrvatske. Dubina mu koja rijetko kad prelazi 60 cm, na Trgovskoj gori mjestimice doseže i dubinu do 120 cm. Pretežno je teže ilovaste teksture. Dobre je vodopropusnosti. Vodozračni odnosi su povoljni, kapacitet za vodu je 30-40 %, no zbog nepovoljne unutarnje poroznosti agregata sporo upija vodu (Ćirić, 1984).

Uz rijeku Unu i potok Žirovac javlja se močvarno-glejno (euglej), djelomično hidromeliorirano tlo, pretežno obraslo šumom. To je hidromorfno tlo koje se dugotrajno ili neprekidno vlaži od strane podzemne i/ili površinske vode, što uzrokuje anaerobne uvjete i redukcijske procese. Razvija se na najnižim riječnim terasama i u udubljenim formama reljefa s plitkim vodnim licem, nerijetko i s dugotrajnom poplavnom vodom. Temeljni pedogenetski procesi kod tog tla su oglejavanje i anaerobna transformacija organske tvari (Pernar, 2017).

2.4 Hidrologija

Na temelju članka 34. i 36. Zakona o vodama (NN 66/19) svi vodotoci na području Općine Dvor, pripadaju vodnom području rijeke Dunav, podsliv rijeke Save. Najznačajniji vodotok je rijeka Una. Na području Sisačko-moslavačke županije najveći lijevi pritok Une je potok Žirovac (ili Žirovnica) s nizom lepezasto raspoređenih pritoka (Majdanski potok, Velebitski potok, Ljubina, Javnica). Una i Žirovac su poplavni vodotoci koji primaju bujične vode te poplavljuju okolno nizinsko područje. Čitavo područje Trgovske gore ispresijecano je brojnim povremenim potocima. Samo neki od njih su Jokin potok, Čatrnja, Gradski potok, Turski potok, itd. Bogata hidrografska mreža može se vidjeti u prilogima 1 i 2.

Prema kategorizaciji stanja površinskih voda definiranoj u stavku 5 članka 52. Zakona o vodama (NN 66/19) i Planu upravljanja vodnim područjima 2016.-2021., rijeka Una spada u II. kategoriju (dobro stanje). Ostali potoci na području Općine Dvor spadaju u I. kategoriju

(vrlo dobro stanje). Biološko stanje vodnog tijela Žirovca ocijenjeno je kao dobro, dok za ostale vodotoke ne postoje podaci. Ekološko stanje većine vodotoka ocijenjeno je kao dobro do vrlo dobro. Hidromorfološko stanje je dobro do vrlo dobro, a kemijsko stanje dobro. Prema režimu kisika (BPK5), onečišćenju dušikom (ukupni N), fosforom (ukupni P) i drugim specifičnim onečišćujućim tvarima stanje vodnih tijela određeno je kao vrlo dobro do dobro.

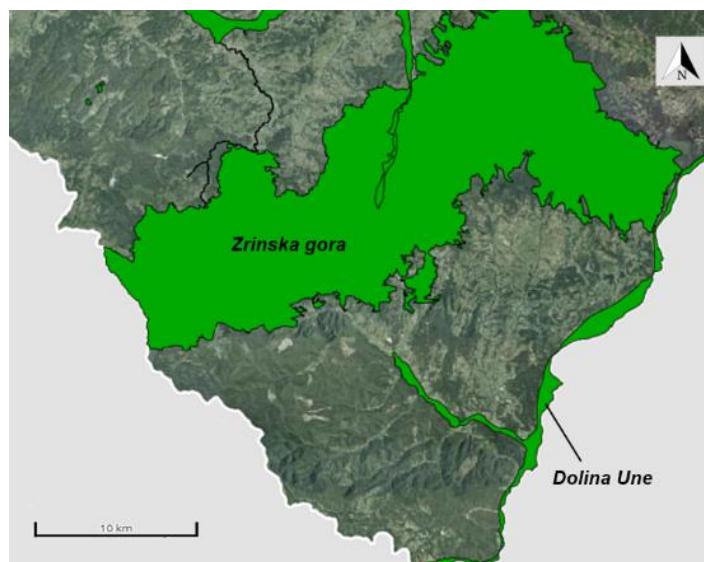
2.5 Flora i fauna

Oko 55 % površine Općine Dvor prekriveno je šumskom vegetacijom (UNDP, 2011). Uglavnom se radi o bjelogoričnim šumama, pri čemu dominiraju tri tipa: bukove šume, šume hrasta kitnjaka i graba te šume hrasta kitnjaka i kestena. Preostalu površinu uglavnom prekrivaju travnjaci, livade i pašnjaci.

Bučar (2010) navodi kako se šire područje Trgovske gore odlikuje raznolikošću biljnog pokrova. Značajna je flora porječja rijeke Une gdje je zabilježeno 397 biljnih vrsta te 23 vrste lišajeva, među kojima velik broj ugroženih i zaštićenih.

Fauna područja Općine Dvor je tipična srednjoeuropska. Istraživanjima Državnog zavoda za zaštitu prirode (Dumbović i sur., 2009) na području Une i njenog priobalja utvrđeno je 325 životinjskih vrsta. Zaštićene su 173 svojte, od kojih je gotovo 50 % ugroženo u Hrvatskoj temeljem kategorizacije Međunarodne udruge za očuvanje prirode i prirodnih bogatstava (IUCN), tj. navedene su u Crvenim popisima i/ili knjigama vaskularne flore i faune Hrvatske. Od 23 zabilježena stanišna tipa, 12 ih je ugroženo i zaštićeno tada aktualnim Pravilnikom o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ugroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova (NN 7/06).

Na prostoru Općine Dvor nalaze se prostori koji su dio međunarodne ekološke mreže NATURA 2000 (slika 2.2) te time imaju veliko međunarodno značenje za očuvanje biološke raznolikosti. Prema Uredbi o ekološkoj mreži i nadležnostima javnih ustanova za upravljanje područjima ekološke mreže (NN 80/19), područja ekološke mreže NATURA 2000 su „Zrinska gora“ i „Dolina Une“, koja se dijelom nalazi i na području Trgovske gore te je važna zbog očuvanje nekoliko vrsta riba, riđeg šišmiša i vretenca istočne vodendjevojčice.



Slika 2.2. Zrinska Gora i Dolina Une - područja ekološke mreže NATURA 2000 (modificirano prema ENVI - atlas okoliša (preuzeto 12.5.2020.))

2.6 Stanovništvo i gospodarstvo

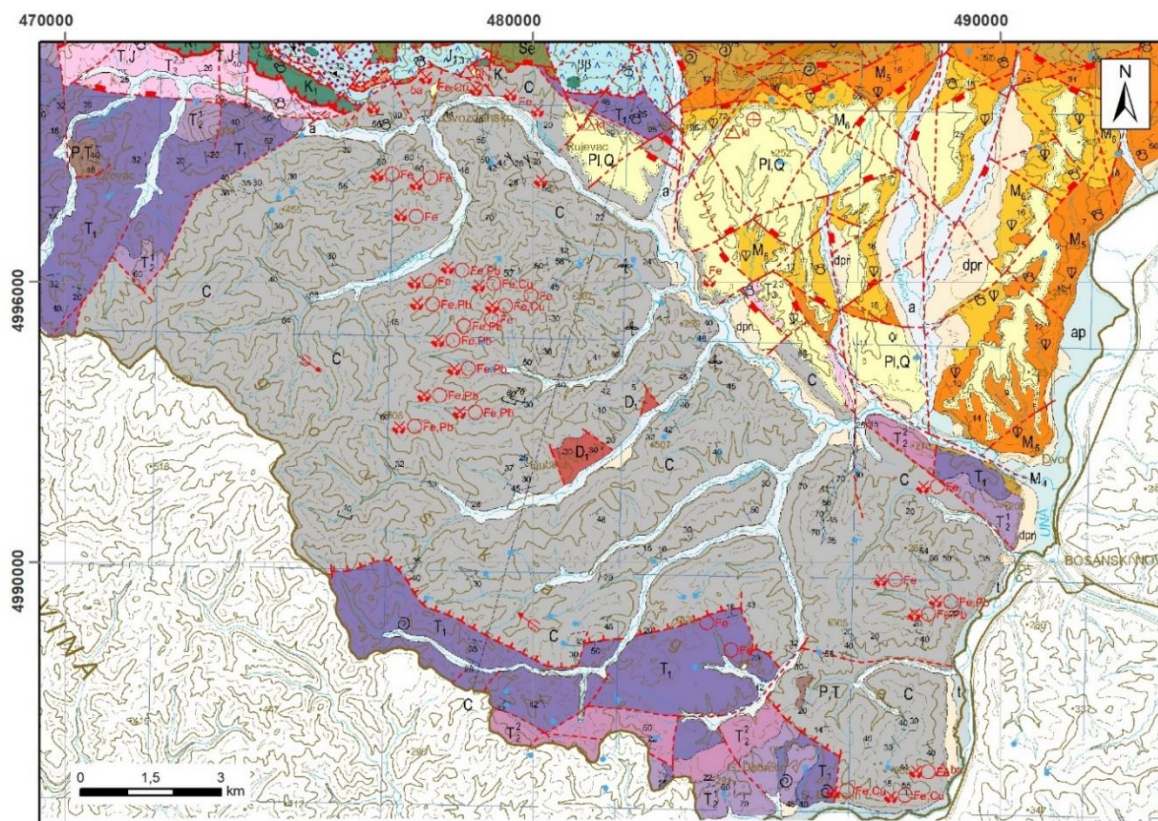
Prema posljednjem popisu stanovništva iz 2011. godine (DZS, 2011), Općina broji ukupno 5.830 stanovnika u 64 naselja, od kojih velika većina na području Trgovske gore ima manje od 50 stanovnika. Najviše je stanovnika u dobi od 55 do 80 godina (DZS, 2013).

Na samom području Trgovske gore i u njejoj neposrednoj blizini, naselja s većim brojem stanovnika jesu Matijevići (707 stanovnika), Rujevac (261 stanovnika), Bešlinec (390 stanovnika), Grmušani (121 stanovnika), Javornik (114 stanovnika) Trgovi (102 stanovnika) i Ljubina (100 stanovnika). Gvozdansko broji 44 stanovnika, G. Žirovac 22, Zakopa 83, Majdan 11, D. Dobretin 19, dok G. Dobretin tek njih 9 (DZS, 2011). Smještaj navedenih naselja može se pronaći na geografskoj i topografskoj karti u prilogima 1 i 2.

Stanovnici se bave pretežno šumarskom i drvoprerađivačkom djelatnošću, dok je nekada bogata rudarska djelatnost danas zamrla. U djelatnosti rudarstva i vađenja registrirano par tvrtki, koje vode kamenolome. Trgovskoj gori su najbliži kamenolomi tehničko-građevnog kamena „Bojna“ i „Slatina“ u gradu Glini te kamenolom ciglarske gline „Donja Čemernica“ u Topuskom (Bučar, 2010; gospodarstvo.gov.hr, preuzeto 19.1.2021.).

3 GEOLOGIJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

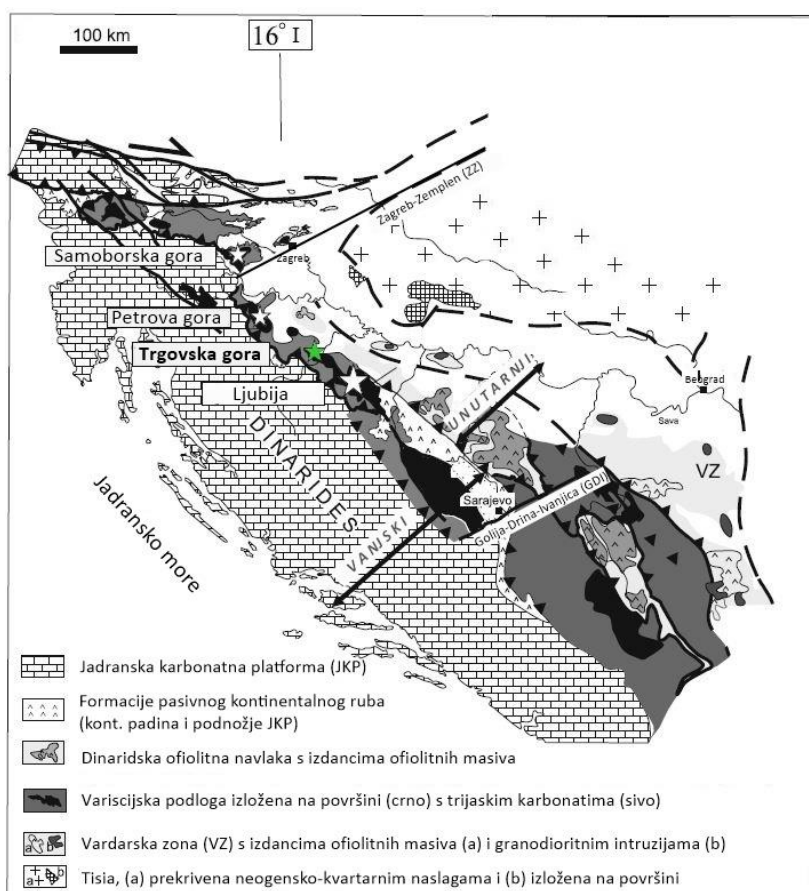
Recentna slika geološke građe terena juga središnje Hrvatske, koji u geotektonskom pogledu pripada širem prostoru Dinarida, rezultat je tektonsko-sedimentacijske evolucije koja se može pratiti približno od devona do kvartara (slika 3.1) (Šikić, 2014).



Slika 3.1. Geološka karta istraživanog područja - isječak OGK 1:100 000 lista Bosanski Novi (prema Šikić i Šimunić, 2014); Oznake na karti: D₁ – uškrljeni šejlovi i pješčenjaci s proslojcima i ulošcima vapnenaca; C – uškrljeni šejlovi i pješčenjaci, ulošci konglomerata, vapnenaca, dolomitičnih vapnenaca i dolomita; P,T – obojeni pješčenjaci i siltiti, kvarcni konglomerati, šejlovi, šupljikavi i brečasti vapnenci, gips; T₁ – obojeni pješčenjaci i siltiti, šejlovi i lapori, vapnenci, šupljikavi i brečasti vapnenci, gips; T₁² – izmjena uslojenih i bankovitih dolomita i vapnenaca; T₂² – vapnenci, uškrljeni šejlovi i lapori, rožnjaci, tufovi, rjeđe pješčenjaci, pojave Mn; T₃^{2,3} – dolomiti, podređeno dolomitični vapnenci i vapnenci s megalodonidima; Pl,Q – šljunci, pijesci, gline, limonitizirani sedimenti; dpr – deluvij-proluvij

Dinaridi su dio alpsko-himalajskog orogenskog pojasa, nastalog tijekom alpske orogeneze (kasni mezozoik-danas), kao posljedica konvergencije Euroazijske i Afričke ploče. Čine složeni rasjedni i borani pojas koji je razvijen uz sjeveroistočni rub Jadranske mikroploče (Ricou i sur., 1986.; Dercourt i sur., 1993., preuzeto iz Pamić i sur., 1998). U većem dijelu Dinarida, naročito njihovom središnjem dijelu, geotektonske strukture su pružanja SZ – JI s vergencijom prema JZ. U nekim područjima postoje odstupanja od navedenog pružanja.

Centralni Dinaridi predstavljaju zatvoreni sustav između Zagreb-Zemljen linije na sjeverozapadu i alohtonih Golija (Rampnoux, 1970) i Drina-Ivanjica jedinica (Dimitrijević, 1982) na jugoistoku (slika 3.2).



Slika 3.2. Pregled glavnih tektonskih jedinica alpsko-balkansko-karpatско-dinaridskog orogena, s pozicijom Trgovske gore i sličnih ležišta te granica Centralnih Dinarida (ZZ i GDI) (modificirano prema Borojević Šoštarić i sur., 2009; Pamić, 1993; Pamić i sur., 1998; Schmid i sur., 1998; Willingshofer, 2000 i Tomljenović, 2002)

Taj prostor se, idući od JZ prema SI, odnosno od Jadranske mikroploče prema Panonskom bazenu, dijeli na pet glavnih jedinica. One su podrijetlom iz različitih dijelova Tethysa, a detaljno su ih opisali Pamić i sur. (1998) uz pomoć drugih autora (Pamić i sur., 1996; Herak, 1997; Pamić i Jurković, 1997). To su:

1) **Jadranska karbonatna platforma (JKP)** sastavljena od: gornjopaleozojskog kompleksa, koji uključuje post-variscijske vapnence i pješčenjake; gornjopermskih do noričkih klastita i platformskih karbonata, mjestimice proslojenima rožnjacima, šejlovima, piroklastičnim i vulkanskim stijenama, povezanim s procesima riftanja; platformskih karbonata taloženih u razdoblju od gornjeg trijasa do eocena, uz mjestimične prekide zbog potapanja ili emerzije

platforme; te prijelaznih naslaga koje uključuju eocenski fliš, nakon kojeg se tijekom oligocena i neogena talože karbonatni klastiti, molasne promina naslage i post-eocenske jelar breče.

2) **Karbonatno-klastične formacije pasivnog kontinentalnog ruba** sastavljene od jurskih do kasnokrednih klastičnih i karbonatnih naslaga, koje su se taložile na kontinentalnoj padini i u podnožju JKP-e. Ova jedinica u Centralnim Dinaridima odgovara „bosanskom flišu“ i „pred-kršu“.

3) **Dinaridska ofiolitna zona** izgrađena od ofiolitnog kompleksa povezanog s genetski srodnim sedimentnim sekvencijama, ofiolitnim melanžom te gornjojurskim do donjokrednim i gornjokrednim naslagama konglomerata i breča.

4) **Formacije aktivnog kontinentalnog ruba** taložene u jarku i ispred pretpostavljenog magmatskog luka, gdje su se odvijali tipični subdukcijski procesi. Riječ je o suturacijskoj zoni smještenoj uz S rub dinaridskog dijela Tethysa. Ovo područje, većinom prekriveno neogenskom ispunom južnog dijela Panonskog bazena, sastoji se od slijeda kasnokrednog do paleogenskog fliša s vulkanitima, tektonskog ofiolitnog melanža, alpskih metamorfita srednjeg stupnja metamorfizma i alpskih sinkinematiskih granitoida.

5) **Alohtona paleozojsko-trijaska navlačna zona**, koja je najvažnija za razmatrano područje istraživanja. Naime, dijelovi ove alohtone jedinice nalaze se između Unutarnjih i Vanjskih Dinarida te su navučeni na SI rub JKP-e. Predstavljaju II produžetak Savske navlačne zone iz Slovenije i sjeverne Hrvatske (Mioč, 1984, preuzeto iz Pamić i sur., 1998; Pamić, 1993) i odgovaraju Durmitorskoj navlačnoj zoni iz jugoistočnog dijela Dinarida (Nopcsa, 1928, preuzeto iz Pamić i sur., 1998). Sastoji se od:

a) *Paleozojske metamorfne sekvencije* (Živanović i Sofilj, 1977; Jurić i sur., 1979; Šikić i sur., 1990, preuzeto iz Pamić i sur., 1998) – pojavljuju se u četiri izolirana područja u sjeverozapadnom, srednjem, istočnom i jugoistočnom djelu Centralnih Dinarida. Stijene donjo- i gornjokarbonske starosti unutar ove jedinice zastupljene su slejtovima, filitima, škriljavim metapješčenjacima te u manjoj mjeri kristaliziranim vapnencima, dolomitima i konglomeratima, rijetko interstratificiranim s nekoliko metara tankih metabazalta i tufova. U nekim područjima na devonsko-karbonske sekvencije naliježu gornjopermski vapnenci, gips-anhidriti, slejtovi, kvarcni pješčenjaci, breče, crvenkasti konglomerati, pješčenjaci i slejtovi koji prelaze i u donji trijas. Te gornjopermske formacije označavaju početak alpskog ciklusa (Pamić, 1984). U njima nema dokaza hercinskog metamorfizma. Samo u onim

paleozojskim područjima koja sadrže veće mase magmatskih stijena pronađene su metamorfne stijene facijesa zelenog škriljavca.

b) *Trijaske formacije* (Pepoš, 1985, preuzeto iz Pamić i sur., 1998) – naliježu na permske sedimente. Najstarije skitske sedimente predstavljaju crvenkasti pješčenjaci i šejlovi (sajske naslage) koji su prekriveni šejlovima, kalcitnim šejlovima i vapnencima (kampilske naslage). Srednje i gornjotrijaska serija sadrži različite facijese. U svakoj fazi nalaze se platformni vapnenci i dolomiti. Trijas je obilježio i magmatizam neutralnog karaktera te su se od efuzivnih stijena stvarali bazalti, andeziti i daciti, uglavnom transformirani u spilite, a od intruzivnih gabro, diorit, granosijenit i granit. Zbog neutralnih stijena kalk-alkalnog sastava Pamić i sur. (1998) zaključuju da je magmatska aktivnost nastala zbog intrakontinentalnog riftovanja te je došlo do kontaminacije magme stijenama oceanske kore. Na pojedinim mjestima, stijene alohtone paleozojsko- trijaske formacije bile su zahvaćene donjokrednim metamorfizom

3.1 Litostratigrafske jedinice područja Trgovske gore

Trgovska gora ima značajke horsta pružanja SZ – JI, izgrađenog poglavito iz paleozojskih naslaga koje su u rasjednom odnosu sa okolnim mlađim mezozojskim i neogenskim naslagama. U nastavku su, temeljem Tumača za list Bosanski Novi (Šikić, 2014), opisane litostratigrafske jedinice danas prisutne na površini Trgovske gore, od onih najstarijih – devonskih, pa do najmlađih – holocenskih.

3.1.1 Paleozoik

Najstarije naslage pripadaju **donjem devonu (D₁)** i malog su rasprostranjenja. Javljaju se na dva lokaliteta u dolini potoka Ljubine. Sastoje se od izmjene šejlova, siltova i pješčenjaka s proslojcima fosilifernih vapnenaca. Uslijed tektonski ograničenih pojava odnos s mlađim karbonskim sedimentima nije poznat.

Naslage **karbona (C)** prisutne su na velikoj površini Trgovske gore. Rasprostiru se od doline rijeke Une na istoku, preko doline Ljubina do Bućina i Naokova brda na zapadu. Prema sjeveru, granica je nešto sjevernije od doline Žirovnice gdje su u tektonskom kontaktu s trijaskim stijenama i jurskim ofiolitnim kompleksom. Na zapadu i jugozapadu su također u tektonskom kontaktu s trijaskim naslagama. Pretpostavlja se da debljina karbonskih naslaga varira od 600 do 1000 m. Nosioци su pojava i ležišta ruda bogatih željezom, bakrom, olovom, srebrom, cinkom i baritom.

Zastupljene su marinskim klastičnim naslagama terigenog porijekla i sasvim podređeno vapnenačkim i vapnenačko-dolomitnim sedimentima. Klastiti su zastupljeni šejlovima, silitima, pješčenjacima i vrlo rijetko brečokonglomeratima. Većim dijelom pripadaju sedimentima fliško-turbiditnih obilježja, dok sedimenti bogati raznovrsnim fosilima posebno vapnenački s koraljima i algama, ukazuju na povremene faze mirnije i relativno plitkovodne sedimentacije. Na Trgovskoj gori vapnenci se pojavljuju kao tanki proslojci, ulošci i leće (20 cm do 3 m) unutar klastita i česta su pojava. Obilježeni su dolomitizacijom, ankeritizacijom i naknadnom limonitizacijom.

Permotrijaski sedimenti (P,T) su malog površinskog rasprostranjenja. Izdvojeni su kod Gornjeg Žirovca i Dobretina, gdje transgresivno leže na karbonskim sedimentima. Predstavljani su uglavnom klastitima, koji se pretežno sastoje od pješčenjaka te podređeno silita, kvarcnih konglomerata i šejlova. Na permotrijasu konkordantno slijede sedimenti donjeg trijasa. Uz granicu s donjotrijaskim naslagama pojavljuju se šupljikavi vapnenci i gips.

3.1.2 Mezozoik

Naslage **donjeg trijasa (T₁)** javljaju se u području gornjih tokova Čemernice i Javnice. Sjevernije, donji trijas zauzima širi prostor G. Žirovca, a prisutan je i na području Rujevca. Dijelom sačuvane u kontinuitetu s klastitima permotrijasa kao i sa mlađim karbonatima anizika, dok su dobrim dijelom u tektonskim kontaktima sa stijenama karbona, srednjeg ili gornjeg trijasa i jure. Samo južno od Stražbenice su transgresivni na klastite karbona. Pretežno su zastupljene klastitima terigenog porijekla sa zapaženim povećanjem karbonatne komponente u mlađem dijelu. Od sedimenata su zastupljeni pješčenjaci, siliti, šejlovi, lapori, vapnenci, rjeđe dolomitizirani vapnenci i dolomiti. Naslage su manje ili više uškriljene.

Naslage **srednjeg trijasa (T₂)** čine pretežno karbonati, piroklastiti i rožnjaci. Anizičke (T₂¹) naslage su izdvojene na Šakića brdu južno od Dvora, kod zaseoka Dobretin i kod Žirovca. Izuzevši brojne tektonske kontakte, konkordantno, često s postupnim prijelazima leže na donjotrijaskim naslagama, a također postupno prelaze u ladiničke sedimente. Ladiničke naslage (T₂²) se pojavljuju u području Kordić brijega sjeverno od Zakope te između naselja Dobretin i gornjeg toka Gračanice.

Naslage **gornjeg trijasa (T₃)** zastupljene su dolomitima, dolomitnim brečama i podređeno vapnencima. Noričko-retski (T₃^{2,3}) sedimenti se pojavljuju na istočnoj padini Grubišića brda

sjeverno od Cvetovića, zatim u lijevim pritocima potoka Žirovnica na potezu od Grmušana do Gaga. Zapadnije izgrađuju dolinu Žirovnica od naselja Komora do Ostojića.

3.1.3 Kenozoik

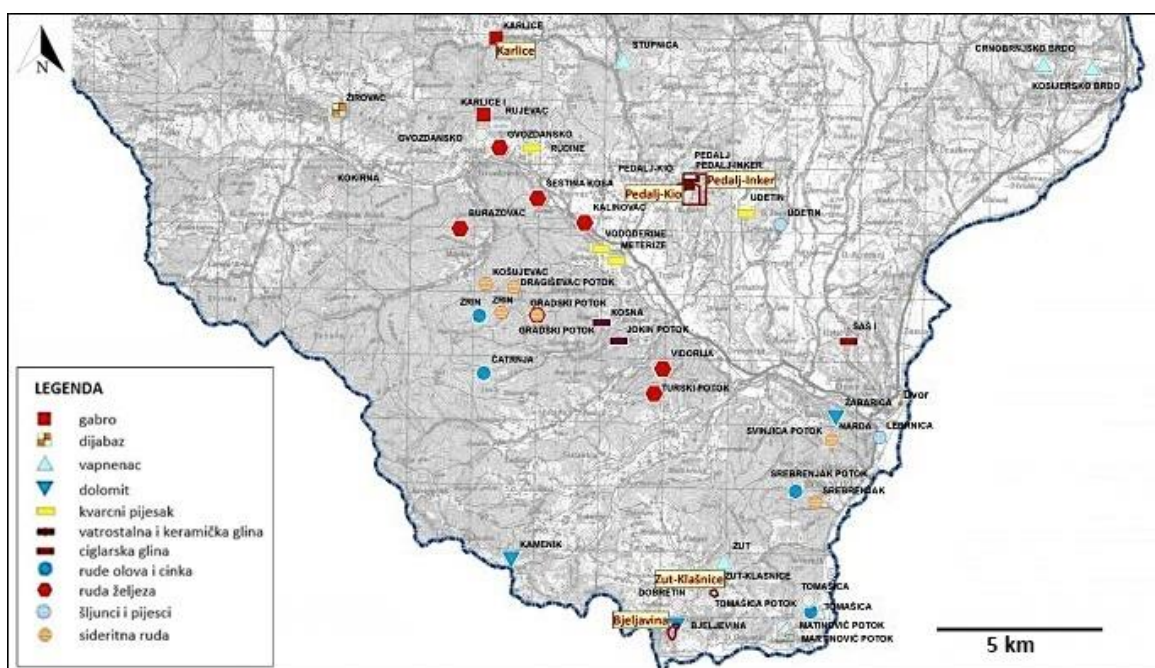
Sastav spiranog materijala deluvijalno-proluvijalnih naslaga najmlađe, holocenske starosti ovisan je o građi terena u neposrednom zaleđu, a sastoji se od drobine, šljunka, pijeska, silta i pjeskovite gline. Opisani sedimenti na većim su površinama izdvojeni duž doline Une te duž potočne dolina Žirovnice te na maloj površini uz Ljubinu.

3.2 Hidrogeološke značajke

Na području Općine Dvor razlikuju se tri hidrogeološke cjeline. Središnji dio Trgovske gore, kao i 80 % površine općine Dvor čini prvu hidrogeološku cjelinu, koju izgrađuju klastične naslage paleozoika, trijasa, jure i tercijara. U nju spada veliki broj izvora malih slivova. Drugu cjelinu, u koju spadaju krajnji zapadni i jugozapadni rub općine Dvor, Dobretina i zapadni dio Žirovca, čine karbonatne trijaske naslage. Karakterizira ju mogućnost postojanja kvalitetnih izvora podzemne vode uz već postojeće jače izvore izdašnosti do 8 l/s. U treću cjelinu svrstavaju se holocenske aluvijalne naslage u dolinama Une i Žirovca. Šljunkoviti nanosi veoma su vodopropusni te omogućuju primanje podzemne vode za vodoopskrbu. Pokrovne naslage sedimenata poplavnih ravnic su slabo propusne, ali ne omogućuju zaštitu vodonosnih šljunaka od onečišćenja. U svim dolinama dolazi do plavljenja i voda se duže zadržava na površini tla (Nacionalni program provedbe Strategije zbrinjavanja RAO, II i ING, 2018).

4 MINERALNE SIROVINE ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Mineralne sirovine su prirodne nakupine minerala ili spojeva koji se mogu koristiti u gospodarske svrhe. Na slici 4.1 je prikazan isječak važeće karte metalnih i nemetalnih mineralnih sirovina za područje Sisačko-moslavačke županije (Dedić i Kruk, 2016). U nastavku teksta slijedi pregled metalnih mineralnih sirovina istraživanog područja temeljem prikupljene literature, obzirom na to da one mogu imati utjecaj na okoliš. Većina opisanih ležišta je iscrpljena. Neke metalne rude (npr. cinkove rude) u povijesti nisu imale veliki značaj, ali se njihove pojave na ovih prostorima i danas bilježe (slika 4.1).

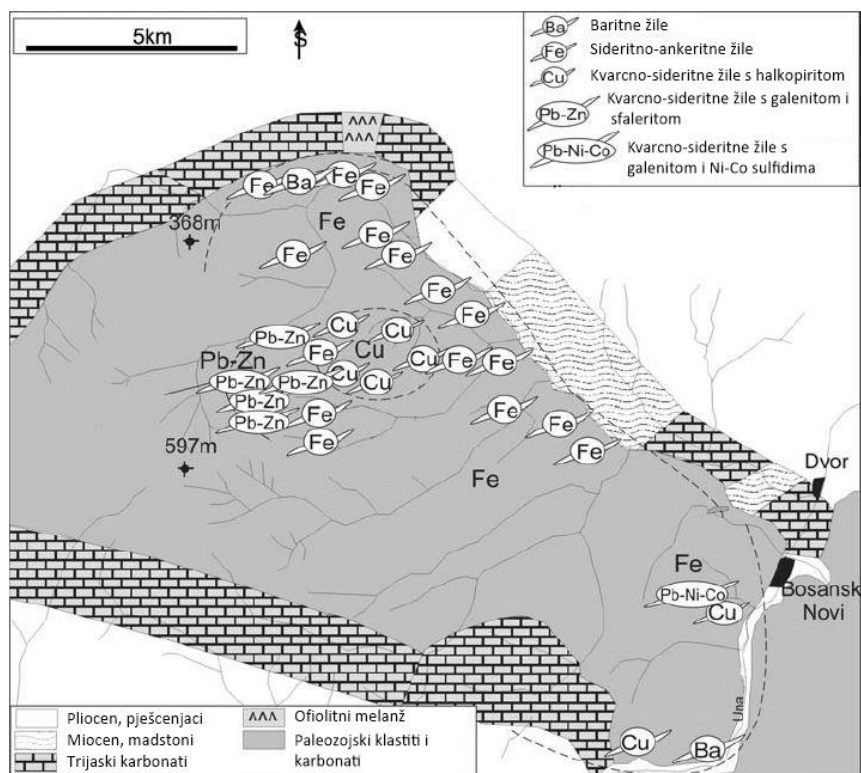


Slika 4.1. Isječak trenutno važeće karte mineralnih sirovina za područje Sisačko-moslavačke županije (modificirano prema Dedić i Kruk, 2016)

4.1 Metalne mineralne sirovine

Na području Trgovske gore se, unutar rudonosnog područja pružanja SZ – JI (duljine 16 m i širine 7 km), može razlikovati nekoliko zona mineralizacije (slika 4.2):

1. željezom bogata zona sa kvarcno-sideritnim žilama i metasomatskim ankeritom;
2. bakrom bogata zona sa kvarcno-sideritno-halkopiritnim žilama;
3. olovom bogata zona s kvarcno-sideritnim žilama s galenitom i sfaleritom;
4. sideritna zona sa sulfidima i sulfosolima bakra, olova, kobalta i nikla;
5. zona barita.



Slika 4.2. Shematska geološka karta Trgovske gore s lokacijama kvarcno-sideritne-polisulfidne i baritne žilne mineralizacije (modificirano prema Borojević Šoštarić i sur., 2009; Devidé-Nedela 1953 i Jurković, 1988)

Premda se orudnjenja željeza mogu pronaći u mlađim pliocenskim i trijaskim sedimentima (singenetska hidrotermalno-metasomatska i sekundarna ležišta), najveći nosioci rudnih pojava i ležišta, ne samo željeza, već i bakra, olova, srebra te cinka i barita jesu karbonske naslage Trgovske gore.

Naime, rudna ležišta ovog područja su najvećim dijelom epigenetska, hidrotermalna (epi- do mezotermalna). Javljaju se u obliku žila ili nepravilnih leća konkordantno uloženi unutar debele sekvencije gornjopaleozojskih naslaga nalik flišu (engl. *flysch-like sequence*), koje se sastoje od gornjokarbonskih glinovitih škriljavaca proslojenih raznim tipovima pješčenjaka.

Istraživanje ležišta sideritno-kvarcno-polisulfidnih i baritnih žila Borojević Šoštarić i sur. (2009) pokazalo je da su hidrotermalna ležišta bakra, olova i srebra te dijelom željeza, precipitirala iz:

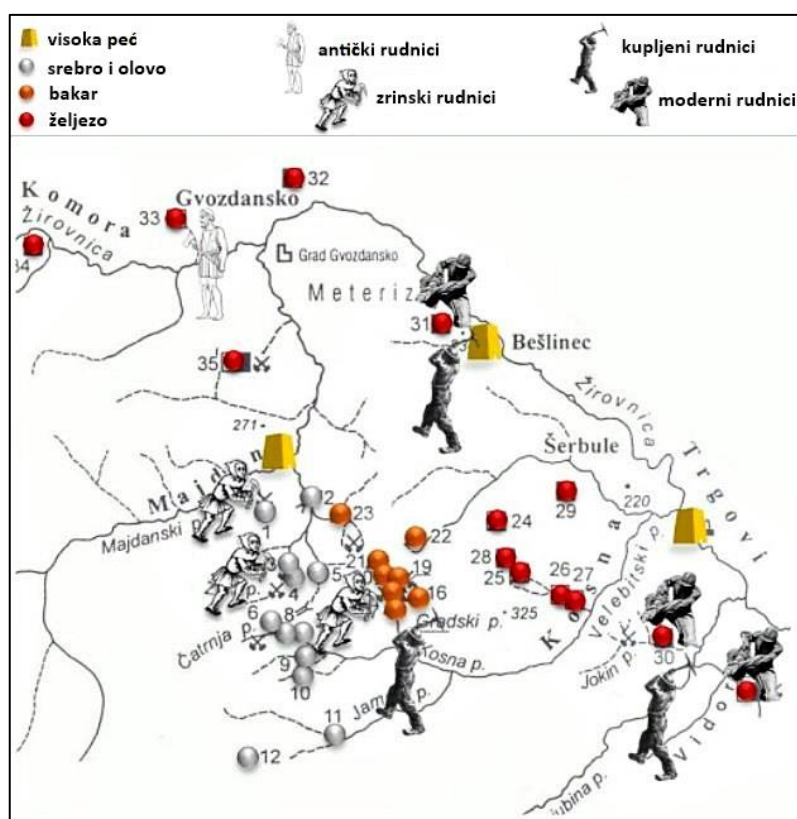
- fluida bogatih natrijem, promjenjivog saliniteta, predstavljajući uznapredovalu isparavajuću visoko koncentriranu otopinu (salina ili brina) koja je djelomično izmijenjena kationskom izmjenom sa stijenama domaćinima, i
- visoko uznapredovalih fluida obogaćenih natrijem i kalcijem uslijed interakcija voda – stijena.

Temeljem rezultata apsolutnog datiranja $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ metodom utvrđena je variscijska starost stijena domaćina, koje su obilježene kasnopermskim tektono-termalnim događajem, koji se odvio u periodu prije 266-274 Ma, što je uzeto kao vrijeme hidrotermalne mineralizacije povezane s ranim intrakontinentalnim riftanjem dinaridskog Tethysa.

Jurković i Durn (1988), Jurković (1960; 1962; 1993) i Marković (2002) istraživali su rudna ležišta i pojave ruda na području Trgovske gore. Temeljem njihova opisa napravljen je tablični pregled glavnih karakteristika ležišta metala (bakra, olova i srebra te željeza), prikazan u prilogu 3.

5 POVIJEST RUDARENJA I METALURGIJE

Republika Hrvatska je siromašna rudnim blagom. Unatoč tomu, rudarska djelatnost na prostorima današnje Republike Hrvatske ima dugu tradiciju. Glavna središta rudarske aktivnosti nekada su se nalazila u središnjoj Hrvatskoj, na području Zrinske, Trgovske, Petrove i Zagrebačke gore te u Rudama kod Samobora. Rudnici Trgovske gore značajni su za „osvjetljavanje“ razvoja proizvodnje željeza na području Habsburške monarhije, odnosno kasnije Austro-Ugarske monarhije te nekadašnje Jugoslavije (Kolar-Dimitrijević, 1991). Osim željeza, eksploatirane su rude bakra te olova i srebra. Karta na slici 5.1 simbolički sumira lokacije pojava spomenutih metala, metalurških visokih peći i rudnika. Detaljan prikaz povijesti rudarenja i metalurgije biti će opisan u nastavku.



Slika 5.1. Simbolična karta rudnika Trgovske gore i lokacija visokih peći (Hruškova Hasan i sur., 2020, modificirano prema Šebečić, 2000)

Rudarska aktivnost na području Trgovske gore potječe još iz doba Ilira i Rimskog Carstva, kada se prvenstveno eksploatirala željezna ruda limonit i srebronosni galenit. Njihova eksploatacija nastavljena je u X. i XI. st. dolaskom Sasa (Jurković i Durn, 1988; Kolar-Dimitrijević, 1991).

Tijekom srednjeg vijeka eksploatirale su se olovno-srebrene rude u dolini Majdana, Tomašice i Srebrenjaka. Pretpostavlja se da je eksploatirano 2-3000 t Pb i 800-1400 kg srebra. Također, rudarilo se željezne rude, prvenstveno tvrde limonite u svrhu pridobivanja željeza (Jurković i Durn, 1988). U srednjem i novom vijeku rudarske koncesije dobivali su hrvatski plemići, a potom strani plemići ili strani i domaći građani te strane ili domaće rudarske udruge.

Razvoju rudarstva, ali i metalurgije značajno su doprinijeli knezovi Zrinski, nakon što su 1463. g od kralja Matije Korvina dobili dozvolu za vađenje zlata, srebra, bakra i drugih metala. Zrinski su brzo nakon toga otvorili više kopova. Prvi rudnici nalazili su se u Majdanu i Ljeskovcu, a izdašnim se pokazalo i područje naselja Gvozdansko (Kolar-Dimitrijević, 1991).

U XV. i XVI st. najintenzivnije su se rudarili srebronosni galeniti (Jurković, 1988). Zbog obilja srebra, Nikola III. Zrinski je otvorio kovnicu novca u Gvozdanskom. Ne zna se kad je točno otvorena, no prvi pisani trag potječe iz 1525. g. Uz kovnicu također se nalazila talionica i lijevaonica (povijest.hr, preuzeto 15.2.2020.). Od 1529. g. Zrinski su u Gvozdanskom kovali srebrene talire, groše, hrvatske denare i ugarske pfeninge (slika 5.2) (Šebečić, 2000). Prekrasni primjerci srebrenih novčića svjedoče ne samo o kvaliteti izrade, već i o izuzetnoj vještini graviranja (uglavnom grbova, likova i inicijala – od onih vlasnika rudnika, pa sve do inicijala rezača kalupa) (povijest.hr, preuzeto 15.2.2020.).



Slika 5.2. Talir Nikole III. Zrinskog iskovan 1533. godine (lijevo – lice, desno – naličje) (Mirnik, 2006)

U to doba, u dolini potoka Majdana postojao je veći broj manjih rudnika i 17 talionica za olovo i srebro (Bučar, 2010). Rudnici su se pokazali izdašnima. Tokom 1529. g. izvađeno je 600 t olovne rude sa 7 % srebra, od čega je proizvedeno 50 t olova i 19,6 kg srebra (Kolar-Dimitrijević, 1991). Smrću Nikole III. Zrinskog 1534. g. kovnica novca je prestala raditi, ali Marković (2002) navodi kako ima pokazatelja da je ponovno aktivirana 1546. g. Zrinski su

u međuvremenu nastavili sa eksploatacijom. 1535. g. dobiveno je 560 kg, a 1549. g. 252 kg čistog srebra (Šebečić, 1998).

Rad trgovskih rudnika otežavali su napadi Osmanlija (1561., 1574., 1576.), koji su u konačnici 1578. g. zauzeli utvrdu Gvozdansko. To je prekinulo svaku rudarsku aktivnost te gotovo dva stoljeća ne postoje podaci o eksploataciji rude na tom, ratom opustošenom području (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Imanje Zrinskih je polovinom 17. st. postalo kraljevsko državno imanje te je habsburški kralj Josip I. rudnike davao u zakup. Eksploatacija je do 1726. g. imala povoljan trend, no nakon iste godine dugo vremena nije bilo spomena o gvozdanskim rudnicima.

Dvorska kancelarija je polovinom 18. st. počela posvećivati veću pažnju gvozdanskim rudama te je tri godine kasnije prvi puta napravljena i posebna karta rudišta i istraživačkih mjesta (Kolar-Dimitrijević, 1991). Na inicijativu carice Marije Terezije radili su se istražni radovi u području Majdanskog potoka, Gradskog potoka, Srebrenjaka i Tomašice (Wojtanek, 1772; B. Hacquet, 1789, preuzeto iz Jurković i Durn, 1988). Nalazišta bakrove rude otkrivena su 1771. g. na zemljištu „Sredorak“ (Šebečić, 2000), a od 1788. do 1832. intenzivirano je istraživanje ruda željeza u širem području Gvozdanskog, Resanovića i Kosne (Jurković, 1993). Početno se eksploatirala isključivo ruda željeza, a kasnije i ruda bakra te u minimalnim količinama i ruda olova.

„Tršćanska rudarska udruga“ („*Trieser Compagnie*“) je preuzela rudarenje 1795. g. Otvoreni su rudnici u Kosni, oko Gvozdanskog i Trgova. Visoka peć u Kosni je izgrađena 1804. g., a dvije godine kasnije podignuta je i visoka peć u Trgovima, koja je bila visoka oko 11 m i podignuta na temeljima visokim desetak metara. 1807. g. peć je stradala od poplave, no rad je obnovljen nekoliko mjeseci kasnije (Kolar-Dimitrijević, 1991; Marković, 2002). U razdoblju od 1832. do 1838. g. u Trgovima je uz visoku peć radila i manja pržna peć kojom se oplemenjivala rovna bakrova ruda s 6-8 % Cu na 33 % Cu (Jurković, 1993).

Od studenog 1809. do rujna 1813. područje je bilo pod francuskom okupacijom te je rudarska aktivnost gotovo zamrla (Šebečić, 2000). Rudnici i peći radili su slabim intenzitetom te se proizvodilo svega 15-75 t željeza godišnje (Bučar, 2010). Čak i nekoliko godina nakon okupacije, kada su u rudnicima Kosna i Gvozdansko otvorene nove rudarske jame za vađenje limonitne i sideritne rude, proizvodnja je bila u padu radi popuštanja rudarske discipline (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Godine 1832. rudnici su prodani Plenkeru i Jägeru, koji su osnovali rudarsku udrugu „Plenker i Jäger“ te su učestalo mijenjali upravitelje rudokopa. Rudnici su tada slabo radili. Plenker je svoj dio uskoro prodao Josipu Steinaueru, koji je nedugo zatim postao i isključivi vlasnik. Investirao je u rudarstvo tako što je otvorio nove rudokope, dao sagraditi talionicu bakra u Bešlincu 1842. g. te je u Trgovima stavio u funkciju tri parna stroja, čime je rad kladiiva znatnim dijelom učinjen neovisnim o vodostaju potoka Žirovac, koji je predstavljao veliki ograničavajući faktor rada peći (Kolar-Dimitrijević, 1991). Bilo je to povoljno razdoblje rada trgovskih rudnika.

1855. g. državne kopove i rudišta kupio je bečki trgovac Desire Gilain koji je u Bešlincu osnovao dioničko društvo „Trgovski rudnici i talionica“. Godine 1856. gasi se i ruši stara peć u Trgovima, da bi već 1857. u pogon bila puštena nova 12 m visoka peć. Oko 1870. u Trgovskoj gori je aktivno sedam rudnika, u kojima se otkopava ruda sa srednjim sadržajem bakra od 6,5 %. Od 1857. do 1874. proizvedeno je 1.845 t bakrove rude (Marković, 2002).

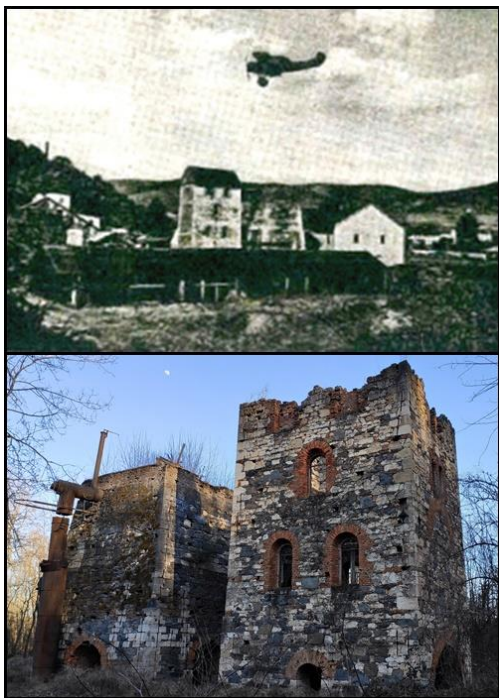
Nakon pada cijene bakra na svjetskom tržištu, novi vlasnik tvrtke Frohm i njegov nasljednik Mullay prestali su proizvoditi bakrovu rudu i preuredili su bešlinačku talionicu bakrovih ruda u visoku peć za proizvodnju sirovog željeza (Jurković, 1989), tako da se rudu željeza talilo i u Trgovima i u Bešlincu. Proizvodnja željeza u Trgovima je 1874. g. iznosila 545,4 t na godinu, a u Bešlincu je još nije bilo. Već iduće 1875. proizvodnja u Trgovima je 291,9 t, a u Bešlincu 1.247,7 t. Do 1881. godišnja proizvodnja je varirala jer su iz različitih razloga talionice bile često izvan pogona. Osim rude željeza, u Trgovskoj gori se u drugoj polovici 19. st. neko vrijeme rudarilo i rude bakra i olova. Kasnije je prerada rude željeza s tog područja koncentrirana u Bešlincu (Bučar, 2010).

U razdoblju od 1879. do 1900. g. nije se rudarilo. 1901. peći i rudarska prava otkupilo je belgijsko udruženje „Societe anonyme des hauts fourneaus mine er forets en Croetie-Trgove-Bešlines“, koje je u idućih 12 godina nastavilo s otkopavanjem željeza, investiralo u izgradnju nove visoke peći u Bešlincu te je obnovilo eksploataciju bakra (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Geolog Karl Reuter je početkom 20. st. procijenio da rezerve željezne rude u Trgovskoj gori iznose oko 2.200.000 t. Unatoč tomu, veliku prepreku izvozu ruda predstavljala je slaba prometna povezanost, što je riješeno skorom izgradnjom željeznice koja je išla iz Bešlinca do Bosanskog Novog, s odvojkom željezničke pruge u Kosni za Ljubinu i Gradski potok (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Bučar (2010) vrlo slikovito opisuje tadašnji rad u rudnicima Trgovske i Zrinske gore. Navodi kako su rudnici u Bešlincu, Gvozdanskom, Trgovima, Pedlju i dr. bili jako loše opremljeni. Rudari su svrdlima pravili bušotine koje su zatim minirali. Izvađenu rudu su prali i zaprežnim kolima odvozili do talionice. Po rudu se išlo dosta duboko u zemlju, kopana je krampovima, a zatim u prvo vrijeme iznošena na leđima. Rudokopi su poslije bili opremljeni prugom, a rudarski hodnici bili su duboki i do 600 m (Džanić, 1972, preuzeto iz Bučar, 2010). Talionice u Trgovima i Bešlincu snabdijevale su se rudom željeza iz rudnika Meterize, Jokin potok kod mjesta Kosna i Jankovac kod mjesta Gvozdanskog.

Kod same talionice u Bešlincu grupa radnika obavljala je ručnu pripremu rude za zasipanje u peć. Radno vrijeme radnika talionice i rudnika bilo je 12-16 sati. Visoka peć u Bešlincu bila je sazidana od kamena, a s unutarnje strane obzidana vatrostalnim opekama. Peć se sastojala od dva objekta, a njezini ostaci vidljivi su i danas, kao spomenik talioničkoj djelatnosti tog doba (slike 5.3 i 5.4). Ruda i drveni ugljen dopremani su u prvi objekt s prozorima. Dizani su do vrha objekta, tzv. lifta, a zatim vagonetima na tračnicama otpremani i zasipani u drugi objekt, tj. samu peć. U donjem dijelu peći vidi se otvor kroz koji se ispuštalo željezo i troska, koja je odmah potom odlagana pokraj peći. Na slici 5.4 u nekadašnjoj okolini peći mogu se primijetiti i kuće. Danas u široj okolini ostataka peći u Bešlincu ne živi nitko, a okoliš je zapušten i obrastao šumom.



Slika 5.3. Talionica u Bešlincu 1935. godine (gore) (Kolar-Dimitrijević, 1991) i njeni ostaci danas (foto: Adelita Skitarelić)



Slika 5.4. Ostaci visoke peći u Bešlincu (foto: Adelita Skitarelić)

Nakon I. svjetskog rata interes poduzetnika za trgovske rudnike bio je slab, a banijske rudnike željeza i bakra zasjenili su oni u Boru i Ljubiji. Dr. Fran Tućan objavio je knjigu „Naše rudno blago“ u kojoj je iznio detalje o najpoznatijim ležištima, misleći kako će njegove upute biti od praktične koristi. Formirano je društvo „Udruženi rudnici i talionice d.d.“ koje je imalo namjeru obnoviti talionicu bakra, no radovi su brzo obustavljeni te je nastavljeno samo s uobičajenim vađenjem malih količina željezne rude (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Nakon određenog prekida, eksploataciju je nastavilo „Narodno industrijsko poduzeće d.d.“ (NIPAD) iz Zagreba, koje je vadilo željeznu rudu te ju nakon prerade upotrebljavalo za izradu pribora za jelo. Prema statistici Kraljevine Jugoslavije, NIPAD je 1935. g. izvadio 2.508 t željezne rude i 2.425 t sirovog željeza. Metalurg M. Tomac je osposobio za rad staru kamenu peć za taljenje 1939. g., što je omogućilo da se povoljan trend eksploatacije željezne rude nastavi i kroz iduće dvije godine (Kolar-Dimitrijević, 1991). Početna proizvodnja talionice iznosila je oko 40 t dnevno. Bio je to jedan od prvih metalurških pogona na teritoriju današnje države Hrvatske u industrijskom smislu riječi.

Tvrtka „Bata“ iz Borova kupila je Bešlinec 1941. g. te je proizvodila čavle, potkovice i zakovice za cipele, dijelove za bicikle, itd. (Mamuzić, 1994, preuzeto iz Bučar, 2010). Krajem 1941. zbog ratnih djelovanja proizvodnja u rudnicima i talionici je prestala. Iz

dvadesetak aktivnih rudnika iskopano je od 1936. do 1941. oko 60.000 t rude. Bata je 1945. g. imala još nekoliko rudnih polja (Jankovac, Meterize) te dnevno proizvodio 15 t željeza (Bučar, 2010).

Za vrijeme II. svjetskog rata potražnja željeza bila je velika radi ratnih potreba, a u Bešlincu je također popravljano oružje i oruđe. Talionica je u ratu stradala, što je označilo veliki gubitak za Bešlinec (Kolar-Dimitrijević, 1991).

Rad u Bešlincu obnovljen je 1948. g. Željezara u Sisku započela je sistematska istraživanja 1952. g. Godine 1957. eksploatirao se limonit s 35-50 % željeza na lokalitetima Meterize i Jokin potok. Izvađeno je preko 11.000 t rude limonita (Kolar-Dimitrijević, 1991). Unatoč tome, rudarenje se nije uspjelo dugo održati te je u konačnici zaustavljeno 1966., kada su rudnici Materize i Jokin potok zatvoreni zbog slabe rentabilnosti (Jurković, 1960, 1962; Šinkovec, 1961/62, 1968, preuzeto iz Jurković, 1993).

Iz svega navedenog, vidljivo je da je u povijesti rudnika Trgovske gore bilo uspona i padova, prekida i obnavljanja rada, mijenjali su se vlasnici i upravitelji raznih nacionalnosti, no sve to čini važan dio povijesti rudarstva i metalo-prerađivačke proizvodnje na prostorima današnje Hrvatske.

Upoznavanjem šire javnosti s ovim važnim dijelom hrvatske povijesti bave se i dva projekta. Projekt „*MineHeritage*“ (2019.-2021.), za cilj ima educirati javnosti o mineralnim sirovinama i rudarstvu na području Europe, održivosti okoliša u navedenim sektorima te podići svijest o vlastitoj kulturnoj baštini i povijesti regije, i to na više načina (baza podataka, knjižice i videozapisi, mobilna aplikacija, društvene mreže, itd.) (mineheritage-project.eu, preuzeto 12.1.2021.). Projekt „Baština Zrinskih – Budućnost Banovine“ (2017.-2019.), čiji je nositelj sama Sisačko-moslavačka županija, za cilj je imao osmisлити plan revitalizacije četiri lokaliteta kulturne baštine na području županije, među kojima su i kompleks zgrada s visokom peći u Bešlincu te utvrda Gvozdansko. U budućnosti se oni namjeravaju staviti u funkciju suvremenim sadržajima namijenjenim prvenstveno posjetiteljima i turistima koji bi na taj način mogli doživjeti bogatu povijest ove, danas poprilično zanemarene regije (smz.hr, preuzeto 12.1.2021.).

6 UTJECAJ RUDARSTVA I METALURGIJE NA OKOLIŠ

Rudno ležište predstavlja mjesto višestruko povišene koncentracije određenog elementa ili više njih u odnosu na njihov prosječan sadržaj u Zemljinoj kori, koje je po kvaliteti, količini i načinu zalijeganja te suvremenim tehničko-tehnološkim postupcima ekonomski isplativo eksploatirati. Trošenjem rudnog tijela dolazi do rasijavanja elemenata koje sadrže (Rose i sur., 1979), a otvaranjem i eksploatacijom rudnog tijela može doći do onečišćenja okoliša. Eksploatacija, ekstrakcija i prerada mineralnih sirovina predstavljaju jedno od najozbiljnijih izvora onečišćenja pedosfere, hidrosfere i biosfere (Selinus, 2013).

Vađenje i obrada metala odigrali su veliku ulogu u razvoju ljudske civilizacije. Mnoga područja minule rudarske aktivnosti svjedoče o nekadašnjim intenzivnom rudarenju, najčešće putem napuštenih rudarskih radova i okolnih jalovišta. Suvremena tehnologija rudarenja općenito je daleko učinkovitija od nekadašnjih praksi, a u mnogim su zemljama takvi procesi strogo regulirani u svrhu ograničavanja stupnja onečišćenja okoliša. Međutim, povijesna eksploatacija uključivala je manje učinkovite tehnologije, a u to vrijeme gotovo i nisu postojali ekološki propisi. Davno napuštene rudarske aktivnosti još i danas su uzroci ozbiljnog zagađenja okoliša u mnogim dijelovima svijeta (Selinus, 2013).

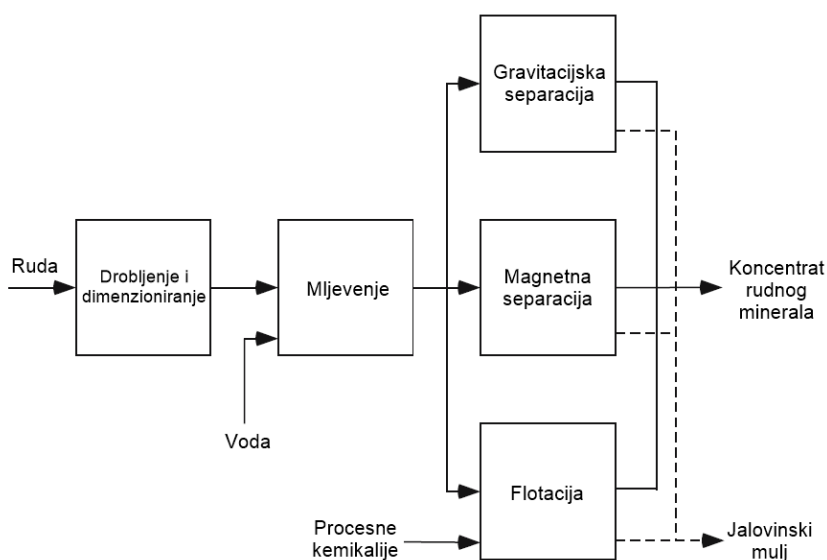
Premda se iz Zemlje izvlači veliki broj različitih materijala, Selinus (2013) tvrdi kako najveći razlog za brigu predstavljaju metalne rude. Glavni rudni minerali obično su popraćeni elementima u tragovima (npr. kadmij), pri čemu i jedni i drugi mogu prouzročiti štetan utjecaj po okoliš.

6.1 Rudarski otpad

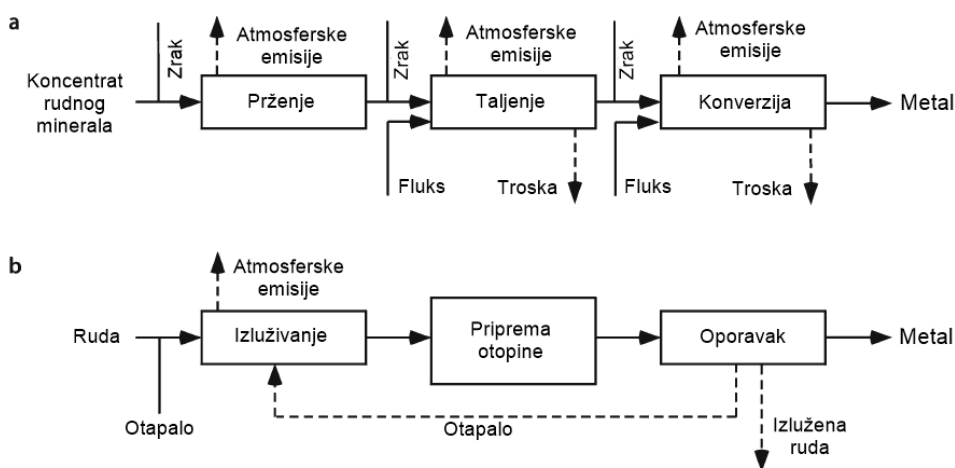
Lottermoser (2007) je detaljno obradio problematiku rudarskog otpada koji nastaje kao posljedica rudarske industrije, koja se temelji na tri glavne djelatnosti. To su: rudarenje, oplemenjivanje (obrada) mineralnih sirovina i metalurška ekstrakcija.

Rudarenje se definira kao ekonomski isplativo vađenje korisnih materijala iz njihovih ležišta u Zemljinoj kori i predstavlja prvu djelatnost komercijalne eksploatacije mineralnih ili energetskih sirovina. Oplemenjivanje (obrada) mineralnih sirovina (engl. *mineral processing*) predstavlja obradu čvrstih mineralnih sirovina fizikalnim, fizikalno-kemijskim ili kemijskim postupcima radi dobivanja njihovih korisnih sastojaka. Glavni cilj je fizički odvojiti i koncentrirati rudne minerale, procesima kao što su drobljenje, mljevenje,

gravitacijsko, magnetsko ili elektrostatsko odvajanje te flotacija (slika 6.1). Metalurška ekstrakcija za cilj ima uništiti kristalografske veze u rudnom mineralu radi izdvajanja željenog elementa ili spoja. Temelji se na hidrometalurgiji (npr. Au, U, Al, Cu, Zn, Ni, P) i pirometalurgiji (npr. Cu, Zn, Ni, Pb, Sn, Fe) (slika 6.2), a u manjoj mjeri i na elektrometalurgiji (npr. Al, Zn) (Ripley i sur. 1996; Warhurst 2000; preuzeto iz Lottermoser, 2007).



Slika 6.1. Pojednostavljeni prikaz procesa oplemenjivanja (obrade) čiji su produkti koncentrat rudnog minerala i jalovinski ili otpadni mulj (modificirano prema Repley i sur., 1996, preuzeto iz Lottermoser, 2007)



Slika 6.2. Pojednostavljeni prikaz a) pirometalurškog i b) hidrometalurškog procesa, koji proizvode metal i otpad (modificirano prema Lottermoser, 2007)

Sve tri navedene djelatnosti rudarske industrije stvaraju otpad. Rudarski otpad čine svi kruti, tekući i plinoviti nusprodukti rudarenja, oplemenjivanja i metalurške ekstrakcije, koji su

nepoželjni i trenutno nemaju nikakvu ekonomsku vrijednost. Problematičan je zbog svog raznovrsnog sastava, koji prvenstveno ovisi o vrsti rude koja se na određenom području eksploatira, tehnologiji eksploatacije i oplemenjivanju iste. Rudarski otpad, naročito onaj vezan za industriju metala, sadrži povišene koncentracije metala i/ili metaloida (Lottermoser, 2007).

6.1.1 Klasifikacija rudarskog otpada

Prema Lottermoseru (2007), rudarski otpad se može podijeliti na primarni rudarski otpad (nastao u početnoj fazi rudarske aktivnosti), otpad procesa oplemenjivanja, metalurški otpad i rudničke vode. U tablici 6.1 dan je jednostavan pregled tipova otpada koji se stvara tijekom i zaostaje nakon glavnih rudarskih djelatnosti.

Tablica 6.1. Pojednostavljeni prikaz rudarskih djelatnosti i otpada kojeg proizvodi svaka od njih (modificirano prema Lottermoser, 2007)

Rudarska djelatnost	Vrste rudarskog otpada
Rudarenje	<u>Primarni rudarski otpad</u> (stijenski otpad, otkrivka, rudničke vode, atmosferske emisije)
Oplemenjivanje (obrada)	<u>Otpad procesa oplemenjivanja</u> (jalovinski mulj, procesna voda, atmosferske emisije)
Metalurška ekstrakcija	<u>Metalurški otpad</u> (troska, ostatci pečene rude, dimna prašina, pepeo, mlinska voda, atmosferske emisije)

Primarni rudarski otpad u najvećoj mjeri čine otkrivka i stijenski otpad. Radi se o materijalima koji ili ne sadrže tražene mineralne sirovine ili su njihove količine pak ekonomski neisplative. Ovakva vrsta otpada predstavlja heterogenu mješavinu geoloških materijala (sedimentnih, magmatskih i/ili metamorfnih stijena, tala i rastresitih sedimenata). Posljedično, veličina čestica otpada varira u rasponu od vrlo sitnih čestica veličine gline pa do velikih stijenskih fragmenata i blokova. Fizičke i kemijske karakteristike rudarskog otpada različitih rudnih područja se mogu znatno razlikovati zbog različitih geoloških, mineraloških i geokemijskih karakteristika, veličine čestica vađenog materijala, sadržaja vlage te različite opreme koja se primjenjuje u samom procesu rudarenja. Nakon vađenja ruda ide na obradu, odnosno oplemenjivanje, a rudarski otpad proizveden u prvoj fazi se najčešće odlaže na velike hrpe blizu rudnika (Lottermoser, 2007).

Otpad procesa oplemenjivanja obuhvaća dijelove usitnjenog, mljevenog, ispranog ili obrađenog resursa koji se smatraju nedovoljno dobrima da bi se dalje tretirali. Čine ga jalovina, odnosno jalovinski mulj i otpadne vode korištene u procesu obrade minerala, ispiranja ugljena i preradi mineralnih goriva. Po izlasku iz proizvodnog procesa, jalovina se nalazi u obliku vrlo žitkog, tekućeg mulja zbog velike količine vode koja se koristi u rudarskom procesu (npr. ispiranje rudače i sl.). Zbog kemikalija koje se nalaze u vodi pri izlasku iz procesa, jalovina je vrlo često opasna po okoliš. Može sadržavati potencijalno toksične metale i druge otrovne i radioaktivne elemente, kao i kiseline i lužine (Lottermoser, 2007).

Fizičke i kemijske karakteristike otpadnih tvari iz procesa oplemenjivanja razlikuju se ovisno o mineralogiji i geokemiji obrađenog resursa, vrsti tehnologije obrade, veličini čestica drobljenog materijala i vrsti korištenih procesnih kemikalija. Veličina čestica ove vrste otpada može biti u rasponu od koloidnih do veličine čestica šljunka.

Otpad nastao u procesu oplemenjivanja također se odlaže u blizini rudnika, najčešće u obliku nasipa jalovinskog mulja (Lottermoser, 2007). Jalovinski materijal obično je fin i lako podložan ablaciji vjetra i transportu površinskim otjecanjem (Selinus, 2013).

U novije vrijeme jalovinski mulj se ispušta u „jezero“ ograđeno umjetnim nasipima. Međutim, dospjeće metalnih iona u površinske i podzemne vode, od kojih neke mogu biti izvor pitke vode, može dovesti do njihova ozbiljna onečišćenja. Također, veliki problem predstavlja i urušavanje nasipa, što može dovesti do ispuštanja velikih količina visoko onečišćenih sedimenata i voda u lokalni okoliš. Nakon zatvaranja rudnika, jezera se isušuju, a u slučaju da se ne napravi adekvatna sanacija, sitni materijal se može proširiti na susjedna područja (Selinus, 2013).

Metalurški otpad čine ostatci izluženog ili rastaljenog resursa koji nije prikladan za daljnje tretiranje. Ruda ili mineralni koncentrat rude se tale u cilju stvaranja čistog tržišnog proizvoda, no zaostaju troska, pepeo, dimna prašina itd. Ostatci troske često se mogu pronaći na povijesnim lokalitetima rudnika metala, u blizini peći i njihovih pomoćnih građevina (Lottermoser, 2007).

Rudarstvo, prerada minerala i metalurško vađenje ne uključuju samo uklanjanje i obradu stijena te proizvodnju i odlaganje čvrstog otpada, već i proizvodnju, uporabu i odlaganje rudničke vode. Termin „**rudnička voda**“ odnosi se na sve površinske i podzemne vode koje

se pojavljuju u području rudarskih radova te podliježu promjenama sastava zbog reakcija koje se odvijaju između vode i minerala rudnika (Lottermoser, 2007).

Voda je u rudniku potrebna za suzbijanje prašine, obradu minerala, ispiranje ugljena i hidrometaluršku ekstrakciju. Mlinska voda koristi se za drobljenje i usitnjavanje rude, a procesna voda se koristi za obradu rude tehnikama hidrometalurške ekstrakcije. Voda obično u sebi sadrži procesne kemikalije. U određenoj fazi rudarske, odnosno metalurške djelatnosti, voda postaje nepoželjna te se tretira kao otpad. Takva voda zahtjeva adekvatnu sanaciju jer njezino nekontrolirano ispuštanje u okoliš dovodi i opasne suspendirane i otopljene tvari, kiseline, lužine, procesne kemikalije, metale, metaloide, radioaktivne tvari i soli, što može negativno utjecati na pojedine sastavnice okoliša te toksično djelovati na floru i faunu (Lottermoser, 2007).

Kisele rudničke vode (engl. *AMD – acid mine drainage*) nastaju oksidacijom sulfidnih minerala, najčešće pirita (FeS_2). pH takvih voda je obično ispod 3. Ponekad je AMD prirodna, tj. uzrokuje je trošenje i oksidacija prirodnih izdanaka sulfidnih ruda i stijena, pri čemu nastaje sumporna kiselina i dolazi do zakiseljavanja potoka i rijeka koje protječu navedenim ležištima (Furniss i sur. 1999; Posey i sur. 2000; Munk i sur. 2002, preuzeto iz Lottermoser, 2007), ili pak kiselina iz rudnika putem oborina ili površinske odvodnje dolazi u obližnje potoke, rijeke, jezera ili podzemne vode (safewater.org, preuzeto 15.3.2020.). Takvi tokovi često sadrže visoku razinu metala i metaloida koji se u kiselim uvjetima otapaju u vodi i premašuju standarde kakvoće vode te rezultiraju toksičnim učincima na život vodenih organizama. Oksidacija sulfida je autokatalitička reakcija koju je teško zaustaviti. Naime, kada voda dosegne određeni stupanj kiselosti, prirodno prisutne bakterije *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans* (Aggarwal, 2017) mogu djelovati kao katalizator reakcije, ubrzavajući oksidacijske i acidifikacijske procese i izlužujući još više metala u tragovima. Kiselina će se izluživati iz stijena sve dok su one izložene zraku i vodi te dok se svi sulfidi ne izluže, a to može trajati stotinama, pa i tisućama godina (safewater.org, preuzeto 15.3.2020.).

Premda se AMD događa prirodno i ne mora imati vezu s rudarskim aktivnostima, takve su prirodne situacije rijetke u usporedbi s onima u kojima je rudarstvo izravno odgovorno za zakiseljavanje voda. Iskopavanje metalnih rudnih ležišta (npr. Cu, Pb, Zn, Au, Ni, U, Fe), fosfatnih ruda, ugljevitih škriljavaca i mineralnih pijesaka može potencijalno izložiti

sulfidne minerali oksidaciji. Također, skladišta rude, jalovine i otpada također predstavljaju potencijalne izvore za stvaranje kiselina (Lottermoser, 2007).

Kada pH kod AMD uzrokovane oksidacijom sulfida, poraste iznad 3 (zbog miješanja s čistom vodom ili neutralizirajućih minerala), prethodno topivi Fe^{3+} precipitira kao Fe(III)OH – žuto narančasta krutina ili tzv. „yellow boy“ (slika 6.3). Moguće su i druge vrste željezovih precipitata, uključujući željezne okside i oksihidrokside te sulfate (npr. jarosit), koji također mijenjaju boju vode i ometaju biljni i životinjski svijet u vodi (Lottermoser, 2007).

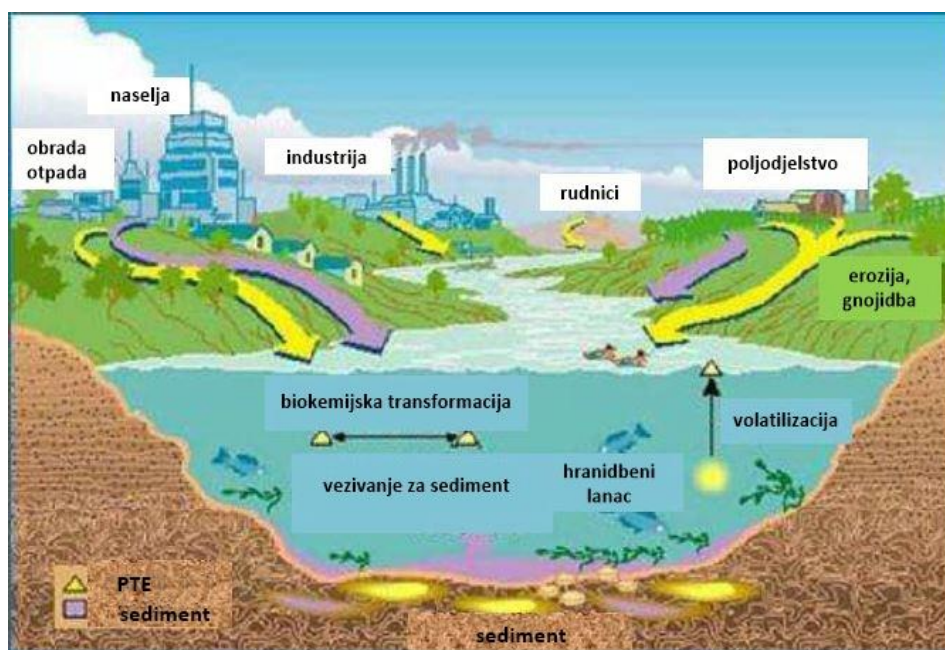


Slika 6.3. „Yellow boy“ nastao u starom rudniku sulfida u Ekvadoru (protectequador.org, preuzeto 15.3.2020.)

7 POTENCIJALNO TOKSIČNI ELEMENTI U OKOLIŠU

Potencijalno toksični elementi (skraćeno: PTE) su elementi koji s obzirom na svoja fizičko-kemijska svojstva mogu imati negativan utjecaj na ekosustav i ljudsko zdravlje, odnosno najčešće se povezuju sa zagađenjem okoliša te potencijalnom ekotoksičnošću i toksičnošću. Značaj PTE ogleda se u mogućnosti njihova akumuliranja u biološkim sustavima, potencijalno visokoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima, te ulasku u biogeokemijske cikluse u okolišu.

Uneseni u okoliš prirodnim ili antropogenim putem, PTE putuju vodom i zrakom ili se transportiraju i akumuliraju u tlo i sedimente (slika 7.1). Tlo i sedimenti ujedno predstavljaju potencijalnu opasnost od reaktivacije nagomilane povišene koncentracije ovih elemenata, uslijed promjene okolišnih uvjeta, i njihovog ponovnog kruženja okolišem (Pejman i sur., 2015, preuzeto iz Zhang i sur., 2019).



Slika 7.1. Antropogeni izvori i ponašanje potencijalno toksičnih elemenata u okolišu (modificirano prema Sofilić, 2014)

Učinak PTE na organizme, a naročito metala koji su predmet ovog rada, ovisi o koncentraciji, specijaciji i biodostupnosti. Neki metali poput Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn i Ni esencijalni su za biljke i životinje, no negativne efekte mogu polučiti ukoliko dođe do njihovog suficita ili deficita. Neki metali pak, poput kadmija, olova i aluminija su toksični i organizmima uopće nisu potrebni (Smith, 2007).

Metali koji se u okolišu nalaze u zraku, vodi, tlu ili hrani, dospijevaju na različite načine, a najčešće putem hranidbenog lanca u sve žive organizme, pa tako i u čovjeka. Djelovanje metala u živim organizmima je vrlo raznovrsno i zdravstveni učinci na te organizme ovise o mnogim čimbenicima, a posebno je važno naglasiti da ponekad na ukupni zdravstveni učinak djeluju i međusobne reakcije različitih metala kada se nađu u istom organizmu (Selenius i sur., 2013). Zbog toga je izrazito bitno da se detektira njihova prisutnost u sastavnicama okoliša, iz kojih mogu dospjeti u hranidbeni lanac.

PTE dolaze u tlo trošenjem matične stijene iz koje su nastali te kao posljedica antropogenog djelovanja (Alloway, 2013). Pritom mogu imati značajan utjecaj ne samo na tlo nego i na vegetaciju te podzemne vode, a ponekad i na zdravlje lokalnog stanovništva, što je česta pojava u zemljama u kojima ne postoji adekvatna kontrola emisija tvari i kontinuirani monitoring okoliša (Li i sur., 2018). To je naročito bio slučaj u prošlosti (Selenius i sur., 2013). Općenito, vrsta onečišćujuće tvari u tlu ovisi o pojedinom industrijskom procesu, korištenim sirovinama i proizvodima, kao i o poduzetim mjerama kojima se sprječava emisija tih tvari u okoliš.

Kako bi se utvrdilo onečišćenje ili zagađenje okoliša, bitno je razlikovati podrijetlo PTE. Ono može biti geogeno i/ili antropogeno. Geogeno podrijetlo metala odraz je prirodnih uvjeta određenog područja i ne može se smatrati onečišćenjem.

Oslobađanje PTE iz čvrstih faza povezano je s geodostupnošću. Geodostupnost se definira kao ukupan udio kemijskih elemenata ili spojeva u geološkom materijalu (npr. stijena, tlo) koji se može osloboditi u okoliš mehaničkim, kemijskim ili biološkim procesima (Smith i Huyck, 1999; Smith, 1999). Biodostupnost predstavlja mjeru raspoloživosti tih elemenata za unos na ili u živi organizam (Newman i Jagoe, 1994).

PTE se akumuliraju u tlima i sedimentima, a njihov ukupni udio osnovni je pokazatelj stupnja onečišćenja navedenih medija. Međutim, korištenje ukupne koncentracije kao kriterija za procjenu potencijalnog onečišćenja podrazumijeva da svi oblici određenog metala imaju jednak utjecaj na okoliš, što može dovesti do pogrešnih pretpostavki vezanih za njihovo ponašanje u okolišu (Tessier i sur., 1979).

Ponašanje PTE u velikoj je mjeri određeno njihovim fizičkim i kemijskim svojstvima. Kako bi se razumjelo ponašanje metala u okolišu, važno je spomenuta svojstva povezati s geokemijskim okruženjem u kojem se metal nalazi.

Oksidacijsko stanje elementa može imati utjecaj na njegovu mobilnost i interakciju te toksičnost (npr. Cr^{3+} je nutrijent i nije toksičan, dok je Cr^{6+} toksičan i kancerogen). Ionski polumjer obrnuto je proporcionalan valenciji elementa, a o njemu ovisi mogućnost sudjelovanja u određenim kemijskim i biokemijskim reakcijama. Također, elementi sa sličnim ionskim radijusima i oksidacijskim stanjima, mogu se ponekad zamijeniti (npr. Cd^{2+} može zamijeniti Ca^{2+} u mnogim geokemijskim i biološkim sustavima). Elementi niskog ionskog potencijala općenito su prisutni u vodenom okolišu kao jednostavni kationi, dok se oni s visokim ionskim potencijalom kreću u formi oksianiona. Potonji također teže stvaranju kovalentnih veza. Čvrstoća veze također može biti jedan od važnih faktora ponašanja, odnosno kretanja elemenata u okolišu. Elementi sa srednjim ionskim potencijalom imaju tendenciju snažne sorpcije ili hidrolize te imaju nisku topljivost što reducira i njihovu mobilnost (Smith, 2007).

Bitno je naglasiti da ponašanje PTE u okolišu (mobilnost, način transporta, biodostupnost) ovisi o fizikalno-kemijskoj formi u kojoj se pojavljuju (Bernhard i sur., 1986). Raspodjela metala između krute faze i otopine ovisi o reakcijama koje se odvijaju u tlu i sedimentu, prisutnim komponentama te fizikalno-kemijskim parametrima, kao što su pH, Eh i ionska jakost otopine. Retenciju metala kontroliraju i sorpcijski procesi te formiranja stabilnih mineralnih faza, netopivih u širokom rasponu pH i Eh. Minerali glina, humus te oksidi i hidroksidi željeza i mangana imaju veliku specifičnu površinu na koju mogu vezati metale i tako ih imobilizirati (Rieuwerts i sur., 1998).

Tip supstrata u geološkom materijalu, odnosno jačina veze kojom je neki element vezan, može odrediti njegovu mogućnost da bude mobiliziran u specifičnim uvjetima koji se mogu javiti u okolišu. Primjerice, metali vezani za karbonatne minerale se mogu osloboditi snižavanjem pH vrijednosti, dok se metali sorbirani na okside željeza mogu lako mobilizirati snižavanjem redoks potencijala (Manojlović, 2004, preuzeto iz Barać, 2017).

Dakle, ukupan sadržaj elementa u većini slučajeva pruža ograničene informacije o njihovoj mobilnosti i biodostupnosti, no može poslužiti u procjeni stupnja zagađenja medija koji je predmet istraživanja. Pored toga, geokemijska istraživanja se u većini slučajeva ne mogu sprovesti bez analize ukupnog sadržaja kemijskih elemenata (Taraškevičius i sur., 2013, preuzeto iz Barać, 2017). U cilju procjene mobilnosti i biodostupnosti određenih kemijskih elemenata, potrebno je da se pored ukupnog sadržaja, odredi i njihov sadržaj u različitim fazama tla.

7.1 Bakar

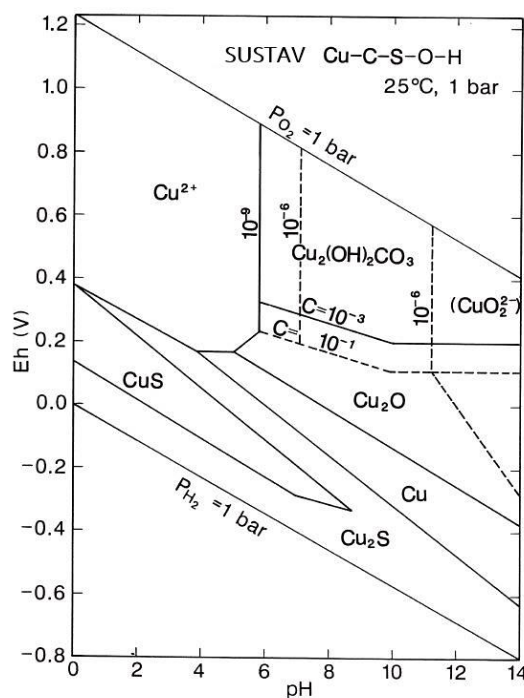
Bakar (Cu) je halkofilan element i pretežno se javlja u obliku sulfidnih ruda. Iz halkopirita (CuFeS_2), halkozina (Cu_2S) i kovelina (CuS) dobiva se više od 80 % bakra. Također se javlja u obliku oksidnih ruda, kuprita (Cu_2O), malahita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) i azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) (Filipović i Lipanović, 1995). Kao Cu^{2+} formira komplekse s anorganskim ligandima (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^-). Ima veliku tendenciju spajanja s organskim ligandima koji sadrže sumpor i dušik kao donor atome (Hawkes i Webb, 1962).

Geokemijska bazna vrijednost bakra u tlu i sedimentu rezultat je trošenja matične stijene koja sadrži bakar te varira u skladu s lokalnim geološkim i klimatskim značajkama (Flemming i Trevors, 1989). Prosječne koncentracije bakra u nezagađenom tlu kreću se u rasponu 2-250 mg/kg, s prosječnom vrijednošću od 30 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Prema Hawkesu i Webbu (1962) srednja vrijednost bakra u tlima je nešto niža (20 mg/kg). Količina Cu u tlu znatno ovisi o klimatskim značajkama – najveće koncentracije zabilježene su u tropskim područjima (lateritska tla), a najmanje u umjerenim i hladnim klimatskim zonama. Tla s koncentracijom bakra <5 mg/kg smatraju se osiromašena bakrom (Halamić i Miko, 2009). U tlima dolazi vezan za minerale glina, Fe/Mn-okside i organsku tvar (Hawkes i Webb, 1962)

Geokemijske bazne vrijednosti bakra u nekontaminiranim slatkovodnim sedimentima kreću se u rasponu od 0,8 do 50 $\mu\text{g/l}$ (Forstner i Wittmann, 1979, preuzeto iz Fleming i Trevors, 1989). U slatkoj vodi ta vrijednost obično je manja od 5 $\mu\text{g/l}$ (Hodson i sur., 1979, preuzeto iz Fleming i Trevors, 1989).

Antropogeni izvori bakra uključuju taljenje, rudarstvo, industrijske emisije, primjenu gnojiva i kemikalija, kanalizacijski mulj, otpad itd. U sekundarnom okolišu mobilnost mu je visoka u oksidativnim i kiselim uvjetima, a niska u alkalnim i neutralnim te reduktivnim uvjetima (Hawkes i Webb, 1962). Mobilnost mu je visoka kod pH 5,5, a slaba u alkalnoj i neutralnoj sredini (slika 7.2). Osim o pH sredine mobilnost ovisi i o koprecipitaciji s limonitom, sorpciji na organsku tvar ili minerale glina (Hawkes i Webb, 1962). Oksidi silicija, aluminijska, željeza i mangana također mogu adsorbirati bakar (Baker 1990; Dowdy i Volk, 1983; McLaren i Crawford, 1973, preuzeto iz Lebow, 1996), no ta mogućnost sorpcije varira s pH okoliša (Lebow, 1996). Prema Flemmingu i Trevorsu (1989) tri su glavna procesa koja kontroliraju razine Cu u otopini, njegovu pretvorbu u različite oblike, njegovu

mobilnost i dostupnost bioti: 1) kompleksacija; 2) precipitacija; i 3) adsorpcija. Navedene procese i rezultirajuću specijaciju, razdijeljivanje (engl. *partitioning*) i biodostupnost bakra određuju kemijske značajke Cu^{2+} i prirodno okruženje (Flemming i Trevors, 1989).



Slika 7.2. Eh-pH dijagram za sustav Cu–C–S–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $\text{Cu} = 10^{-6}$, $\text{S} = 10^{-6}$, $\text{C} = 10^{-1.3}$ (Brookins, 1988).

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnje te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/17) maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) za bakar u vodi za piće u Hrvatskoj se propisuje na 2 mg/l. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), maksimalna dopuštena koncentracija bakra u tlu iznosi 60 mg/kg za $\text{pH} < 5$, 90 mg/kg za $\text{pH} = 5-6$ te 120 mg/kg za $\text{pH} > 6$. Ovdje se podrazumijeva da je pH mjeren u 1 M otopini KCl-a.

7.2 Olovo

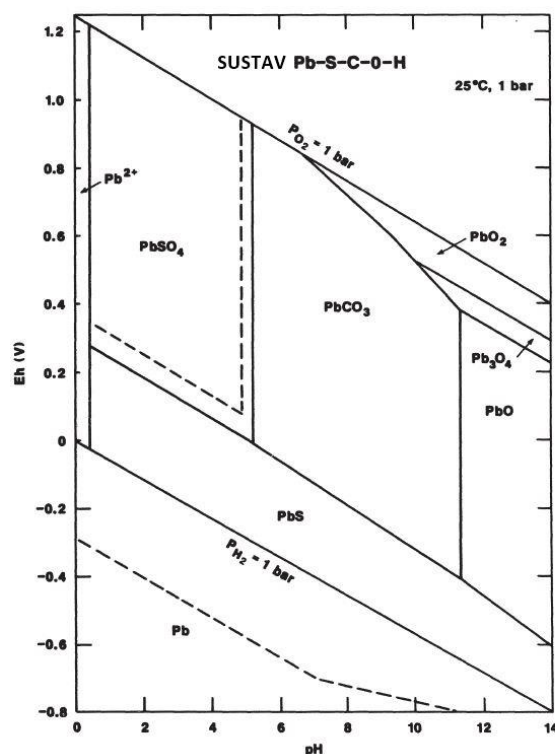
Olovo (Pb) je halkofilan i oksifilan element. Najčešće se pojavljuje u obliku sulfida galenita (PbS), karbonata cerusita (PbCO_3) i sulfata anglezita (PbSO_4) (Lovering, 1976).

Koncentracija olova u tlima kreće se od 2,6 do 83 mg/kg sa srednjom vrijednošću od oko 14 mg/kg. Organska tla sadrže oko tri puta veću količinu od prosječne srednje vrijednosti. Koncentracije > 100 mg/kg smatraju se anomalnima i upućuju na moguće onečišćenje

(Halamić i Miko, 2009). U većini prirodnih vodenih sustava, koji sadrže otopljeni CO₂ i pH blizu 7, koncentracija olova je vrlo niska – obično manja od 10 µg/l (Hem, 1976). Prema Hawkesu i Webbu (1962) srednji sadržaj olova u površinskoj vodi iznosi 0,003 mg/kg (Hawkes i Webb, 1962).

Premda se olovo prirodno pojavljuje u okolišu, čak 98 % olova u okolišu je antropogenog podrijetla (Tiwari i sur., 2013). Glavni izvori olova u okolišu su ljudske aktivnosti poput izgaranja fosilnih goriva u industrijskim procesima, proizvodnji i distribuciji električne toplinske energije, proizvodnja čelika, željeza, obojenih metala i cementa, itd. (Pacyna i sur., 2007). Prije 70-ih godina 20. st. olovo se intenzivno koristilo kao dodatak bojama, što je u konačnici zabranjeno. Olovo se dodavalo i u benzin, pa je tako veći dio dvadesetog stoljeća najvažniji izvor antropogenog olova u okolišu bilo izgaranje benzina (Casas i Sordo, 2006). Precipitacijom, olovo iz atmosfere ulazi u tlo i vodeni okoliš gdje se akumulira u sediment.

Mobilnost olova je uglavnom niska. U vodi se olovo lako kombinira s prisutnim karbonatima, sulfatima, kloridima i hidroksidima te tvori spojeve male topljivosti (Hem, 1976). pH otopine glavni je faktor koji kontrolira mobilnost olova u sustavu. U oksidativnim uvjetima i uvjetima niskog pH, stabilan je anglezit (PbSO₄). Pri skoro neutralnom do umjereno alkalnom pH, stabilan je cerusit (PbCO₃), a pri još višem pH su stabilan postaje hidrocerusit (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂). U sulfidnom okolišu, galenit je stabilan u širokom rasponu pH. Pb(IV) faza, plattnerit (PbO₂) stabilna je pri umjereno alkalnom do alkalnom pH i izrazito visokom Eh (slika 7.3). Očekuje se da će olovo biti mobilno u oksidativnim uvjetima koje obilježava niska pH vrijednost (pH < 2), premda su čak i tad neki Pb-sulfati vrlo stabilni (Ford i sur., 2007).



Slika 7.3. Eh-pH dijagram za sustav Pb–S–C–O–H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Pb = 10^{-6}$, $S = 10^{-3}$, $C = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).

U tlu i vodama, olovni kompleksi također podliježu vezanju na Fe/Mn oksihidrokside, organsku tvar i minerale glina. Topljivost spojeva olova u vodi osim o pH, ovisi i o aciditetu, tvrdoći, salinitetu i prisutnosti humusnih materijala (US ATSDR, 2007).

Izloženost ljudske populacije olovu u okolišu bila je relativno mala prije industrijske revolucije, no jako se povećala s industrijalizacijom i ekstenzivnim razvojem rudarstva. Predindustrijska ili prirodna razina olova u krvi za ljude procjenjuje se da je oko 0,016 mg/dl, 50-200 puta niža od najniže prijavljene razine ljudi danas u udaljenim područjima južne i sjeverne hemisfere (0,78 mg/dl i 3,20 mg/dl) (Tong i sur., 2000).

Prema Pravilniku NN (125/17) MDK za bakar u vodi za piće iznosi 10 µg/l. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), MDK olova u tlu je 50 mg/kg za pH<5, 100 mg/kg za pH=5-6 te 150 mg/kg za pH>6.

7.3 Srebro

Srebro (Ag) je u prirodi pretežno koncentrirano u magmatskim stijenama. Uglavnom je pratitelj olovnih i bakrovih ruda. Ponegdje se može naći i samorodno ili u obliku argentita, Ag₂S. Otprilike 4/5 godišnje proizvodnje srebra dobiva se preradbom olovnih i bakrenih

ruda, a svega jedna petina preradbom metalnog srebra, argentita ili ostalih ruda ovog metala (Filipović i Lipanović, 1995).

Antropogeni izvori povezani s povišenom koncentracijom srebra uključuju rudarenje i taljenje metala, odlagališta opasnog otpada, „prskanje oblaka“ srebrovim jodidom, kanalizaciju te otpad fotografske industrije (Eisler, 1996).

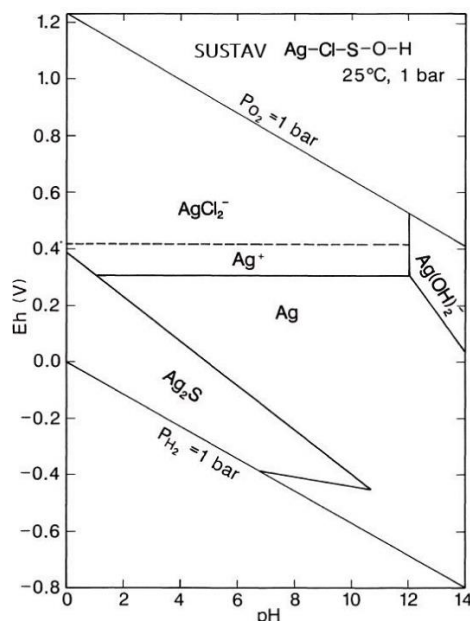
Globalno biogeokemijsko kretanje srebra karakterizira ispuštanje u atmosferu, vodu i tlo prirodnim i antropogenim izvorima, dugotrajni transport sitnih čestica u atmosferi, vlažno i suho taloženje iz zraka i sorpcija na čestice tla i sedimenata (ATSDR, 1990).

Razine srebra u tlu su obično niske. Prema Hawkesu i Webbu (1962) prosječna koncentracija u tlima je 0,1 mg/kg. U područjima bogatim mineralima koji ga sadrže koncentracije mogu biti oko 44 mg/kg (leentech.com, preuzeto 22.3.2020.). Srebro je u tlima uvelike imobilizirano taloženjem na netopive soli i kompleksiranjem ili adsorpcijom organskim tvarima, glinama, manganom i željeznim oksidima (Smith i Carson, 1977, preuzeto iz Howe i Dobson, 2002).

U površinskoj slatkoj vodi srebro se može naći kao monovalentni ion; u kombinaciji sa sulfidom, bikarbonatom ili sulfatom; kao dio složenijih iona s kloridima i sulfatima; i adsorbirano na čestice (ATSDR, 1990). Prema Hawkesu i Webbu (1962) prosječna koncentracija srebra u površinskim vodama iznosi 0,3 µg/l. Howe i Dobson (2002) navode kako je koncentracija srebra u rijekama, jezerima i estuarijima u netaknutim, nezagađenim područjima obično manja od 0,01 µg/l, dok se u urbanim, industrijaliziranim područjima ona doseže vrijednost i do 0,1 µg/l, no moguće su i puno veće, ovisno o obližnjim aktivnostima. Naime, jedna od najvećih koncentracija srebra izmjerena u slatkoj vodi, 38 µg/l, zabilježena je u rijeci Kolorado u SAD-u, nizvodno od napuštenog rudnika zlata, bakra i srebra, postrojenja za vađenje uljnih škriljavaca, rafinerije benzina i koksa te postrojenja za obradu uranija (US EPA, 1980).

Sorpcija je dominantan proces koji kontrolira distribuciju srebra u vodi i njegovo kretanje u tlima i sedimentima (US EPA, 1980; ATSDR, 1990). Srebro može dospjeti iz tla u podzemnu vodu, pri čemu se stopa ispiranja povećava s padom pH i povećanjem dreniranja (ATSDR, 1990). Srebro se adsorbira na Fe/Mn okside i minerale gline. Sorpcija smanjuje koncentraciju otopljenog srebra (US EPA, 1980). U reduktivnim uvjetima, srebro sorbira na sedimente može se osloboditi i remobilizirati, ili se može kombinirati sa reduciranim

sumporom čime nastaje netopljivi srebrov sulfid (US EPA, 1980). Eh/pH polje stabilnosti pojedinih oblika pojavljivanja srebra prikazano je na slici 7.4.



Slika 7.4. Eh-pH dijagram za sustav Ag-Cl-S-O-H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $Ag = 10^{-8}$, $S = 10^{-3}$, $Cl = 10^{-3.5}$ (Brookins, 1988).

Treba napomenuti da je samo mali dio ukupnog srebra u svakom od dijelova okoliša biodostupan, a i sposobnost akumuliranja otopljenog srebra uvelike varira između vrsta (Howe i Dobson, 2002).

Prema Pravilniku NN (125/17) maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) za srebro u vodi za piće u Hrvatskoj se propisuje na 10 µg/l. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), ne propisuje maksimalno dopuštenu koncentraciju srebra u tlu.

7.4 Željezo

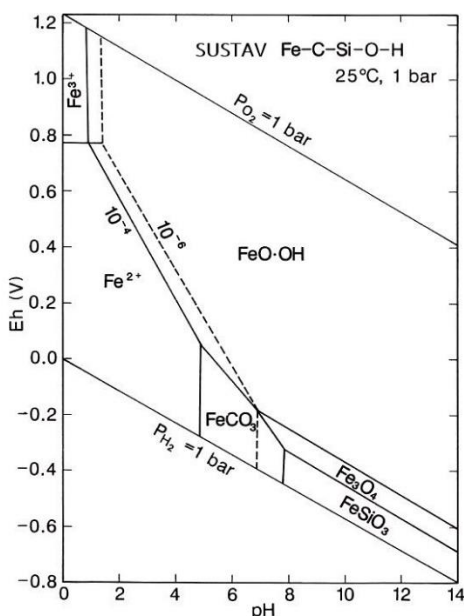
Željezo (Fe) je litofilan element. U Zemljinoj kori maseni udio mu je oko 5 % (Filipović i Lipanović, 1995). Nakuplja se u likvidno-magmatskim, hidrotermalnim do sedimentnim ležištima. Pojavljuje se uglavnom u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Međutim, za dobivanje željeza danas se isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza su magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) i limonit, a karbonatna siderit ($FeCO_3$) (Filipović i Lipanović, 1995).

Sadržaj željeza prisutan u tlima, sedimentima i vodi je pretežno naslijeđen iz ishodišnih stijena, ali je i rezultat procesa koji se u njima odvijaju. Željezo se u tlu pojavljuje u

primarnim mineralima, glinama, oksidima i hidroksidima. Prema Hawkesu i Webbu (1962) raspon željeza u tlima iznosi 1,4-4 %. Raspon koncentracija željeza u tlima Središnje Hrvatske je od 0,6 do 6,94 % s medijanom od 2,96 % (Halamić i Miko, 2009). Livingstone (1963), kao mjerenu koncentraciju željeza u riječnoj vodi, navodi 0,67 mg/l.

Do antropogenog onečišćenja okoliša željezom može doći putem željeznog otpada, hrđe, pigmenata i prašine u tehnološkom procesu taljenja te prašine koja nastaje prilikom sagorijevanja ugljena. Geokemija željeza u okolišu vrlo je složena, a glavni razlog tomu je njegova laka promjena valentnog stanja kao odgovor na različite fizikalno-kemijske uvjete okoliša (Wedepohl, 1978).

Dostupnost željeza u sekundarnom okolišu ovisi o pH/Eh odnosu (slika 7.5). Mobilnost željeza raste u reduktivnim uvjetima i pri niskoj pH vrijednosti (Jordana i Batista, 2004). Željezo je umjereno mobilno kao Fe^{2+} , a nije mobilno kao Fe^{3+} . U kiselim reducirajućim uvjetima Fe^{2+} je jako topljivo, dok u oksidirajućem okolišu dolazi do njegove oksidacije u Fe^{3+} i precipitacije kao hidroksida u vidu koloidne suspenzije (iznad pH 2-3). Koloidni Fe^{3+} hidroksid je uobičajen u površinskoj vodi. U kiselim i reducirajućim uvjetima Fe^{2+} ion je jako topljiv. Tako su potoci, koji dreniraju kisele ili močvarne terene, obogaćeni otopljenim željezom. S porastom pH vrijednosti i redoks potencijalom, vrijednosti koncentracije željeza rastu i precipitacija je relativno brza (Halamić i Peh, 2009).



Slika 7.5. Eh-pH dijagram za sustav Fe-C-Si-O-H pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: $\text{Fe} = 10^{-6}$, $\text{Si} = 10^{-3}$, $\text{C} = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).

Mobilnost željeza u tlu ograničena je taloženjem limonita i tendencijom vezivanja na organsku tvar. U uvjetima koloidne suspenzije mogu biti stabilni nedisocirani hidroksidi željeza ili organski kompleksi sa željezom (Hem, 1960).

S okolišnog aspekta, željezovi oksidi i hidroksidi imaju veliku važnost zbog velikog adsorpcijskog kapaciteta za druge potencijalno toksične metale. No, istovremeno predstavljaju potencijalni izvor njihova otpuštanja u okoliš, promjene iz aerobnih u anaerobne uvjete okoliša (Diaz i sur., 2012).

Prema Pravilniku NN (125/17) maksimalna dopuštena koncentracija (MDK) za željezo u vodi za piće u Hrvatskoj se propisuje na 200 µg/l. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), ne propisuje maksimalno dopuštenu koncentraciju željeza u tlu.

7.5 Cink

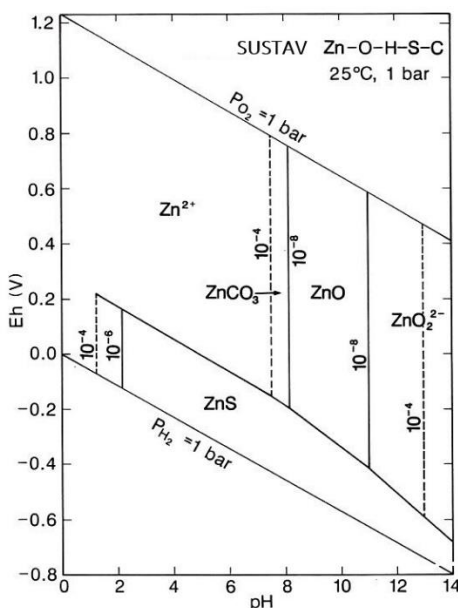
Cink (Zn) je litofilan i halkofilan element, koji se često pojavljuje u asocijaciji s Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As i Se. Adriano (1986) i Malle (1992, preuzeto iz Peganova i Eder, 2004) navode kako su prosječne vrijednosti cinka veće u bazaltima (100 mg/kg) i glinama (95 mg/kg) nego u granitima (50 mg/kg) i pijescima (10-30 mg/kg). Glavni rudni minerali cinka su sfalerit (ZnS) i smitsonit (ZnCO₃) (Filipović i Lipanović, 1995).

Koncentracije cinka u nezagađenom tlu kreću se od 10 do 300 mg/kg i usporedive su s onima u njihovoj stijenskoj podlozi (Peganova i Eder, 2004). Prema Adriano (1986), srednja koncentracija cinka u tlima i ostalim površinskim materijalima iznosi 36 mg/kg, dok Hawkes i Webb (1962) kao fonsku vrijednost cinka u tlima navode 50 mg/kg. U najvećoj mjeri koncentracija cinka ovisi o kemizmu matičnih stijena, količini organske tvari i pH vrijednosti. Koncentracija cinka može biti mnogo veća u blizini rudnih ležišta i talionica (Burkitt i sur., 1972). Udio cinka u otopini tla raste s smanjenjem pH. U tlima visokog pH (> 6,5), cink lako stupa u interakcije s organskim ligandima (Peganova i Eder, 2004). U tlu se nalazi u obliku oksida, sulfida i silikatnih minerala. Može biti adsorbiran na čestice minerala glina, limonit, karbonate kalcija i magnezija, ali i na koloide u otopinama u tlu. Drugi važan izvor cinka u tlu su organski koloidi (Severson i Shackelette, 1988). McNeal i sur. (1985) spominju da relativni redoslijed važnosti pojedinih faktora za vezanje zamjenskog Zn u tlu izgleda ovako: najvažnija je organska tvar, zatim slijede podjednako Fe/Mn oksidi i čestice glina.

Koncentracija cinka u vodi ovisi o mnoštvu čimbenika kao što su priroda i starost geoloških formacija kroz koje voda teče te o biološkim i fizikalno-kemijskim uvjetima i sezonskim varijacijama (Peganova i Eder, 2004). Cink u površinskoj i podzemnoj vodi obično ne prelazi 0,01, odnosno 0,05 mg/l, a koncentracije u vodi iz slavine mogu biti puno veće kao rezultat otapanja cinka iz vodovodnih cijevi (Selinus i sur., 2013). U površinskim vodama cink se uglavnom vezuje za suspendirane tvari (npr. glinu) ili se taloži sa željeznim ili manganovim oksidima (Peganova i Eder, 2004). Europske aluvijalne nizinske rijeke sadrže cink u koncentracijama 5-40 mg/l. Vode obogaćene cinkom koje teku kroz područja mineralizacije imaju koncentracije cinka veće od 200 mg/l (Van Assche i sur., 1996).

Cink je u atmosferi prvenstveno u oksidiranom obliku u aerosolima (Nriagu i Davidson 1980, preuzeto iz Peganova i Eder, 2004). Prirodne razine atmosferskog cinka gotovo su uvijek manje od 1000 ng/m³. Za pozadinske koncentracije dane su razine od 10 do 300 ng/m³, a za urbana industrijska područja do 1000 ng/m³ (Henkin, 1979, preuzeto iz Peganova i Eder, 2004). U tlo i vodu čestice cinka dopijevaju mokrim i suhim taloženjem, pri čemu mokro taloženje prevladava s 60-90 % (Galloway i sur., 1982; Pattenden i sur., 1982).

Cink je mobilan pri oksidativnim i niskim pH uvjetima (slika 7.6). Topljivost cinka značajno se smanjuje pri višem pH zbog sorpcije na okside i alumosilikate, te kompleksacije s humusom. U jako alkalnim tlima, zbog amfoternosti cinka, mogu se formirati Zn hidroksilni anioni koji povećavaju njegovu mobilnost (McBride, 1994.; Romić, 2002, preuzeto iz Petljak, 2019).



Slika 7.6. Eh-pH dijagram za sustav Zn–O–H–S–C pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara. Pretpostavljeni aktiviteti otopljenih vrsta jesu: Zn = 10⁻⁶, C = 10⁻³, S = 10⁻³ (Brookins, 1988).

Kisela tla ($\text{pH} < 5$) i ona prekomjerno opterećena cinkom, povećavaju rizik od toksičnosti za biljke. Osjetljive biljke pokazuju znakove toksičnosti pri koncentraciji od oko 300 mg/kg, dok su druge puno otpornije. Toksični efekti očituju se u otežanom razvoju biljke, epinastiji i klorozi lišća, poremećaju fizioloških procesa poput transpiracije, disanja i fotosinteze (Selinus i sur., 2013).

Prema Pravilniku (NN 125/17) MDK za cink u vodi za piće iznosi 3000 $\mu\text{g/l}$. Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19), MDK cinka u tlu je 60 mg/kg za $\text{pH} < 5$, 150 mg/kg za $\text{pH} = 5-6$ te 200 mg/kg za $\text{pH} > 6$. Ovdje se podrazumijeva da je pH mjeren u 1 M otopini KCl-a.

8 UZORKOVANJE I MEDIJI UZORKOVANJA U GEOKEMIJSKIM ISTRAŽIVANJIMA

Terensko uzorkovanje materijala je preduvjet njihove geokemijske analize. Često se prije konkretnog terenskog uzorkovanja rade orijentacijska istraživanja kojima je svrha prikupljanje informacija koje će poslužiti za planiranje kasnijeg optimalnog istraživanja. Ukoliko su na području interesa već ranije obavljena geokemijska istraživanja i postoji dovoljno informacija koje bi mogle poslužiti za adekvatno planiranje uzorkovanja, preliminarna istraživanja nije potrebno raditi. Podaci orijentacijskih istraživanja, kao i znanje o ponašanju kemijskih elemenata u različitim okolišima, koriste se pri odabiru odgovarajuće tehnike uzorkovanja te za određivanje čimbenika i kriterija koji mogu utjecati na interpretaciju geokemijskih podataka. Prilikom konačnog formiranja strategije istraživanja, prvenstveno uzorkovanja, potrebno je u obzir uzeti troškove rada, potrebno vrijeme i dostupnost osoblja (Rose i sur., 1979).

Postoji više obrazaca uzorkovanja, no generalno se može razlikovati nasumično i sistematsko uzorkovanje, koje se vrši po određenoj shemi. Za potrebe pokušaja identificiranja vrste onečišćenja ili prisutnosti/odsutnosti onečišćenja često se primjenjuje istraživačko uzorkovanje (engl. *grab/search/exploratory sampling*), prilikom čega se iz određenog medija nasumično uzima jedan do dva uzorka (Artiola i Warrick, 2014).

Pravilno uzorkovanje je vrlo važan dio geokemijskog istraživanja. Zahtijeva obuku, iskustvo, koncentraciju i oprez. Potrebno je voditi računa o tome da ne dođe do slučajnog onečišćenja uzoraka uslijed nepažnje prikupljača, zbog čega se uvijek preporuča skinuti sav nakit i nositi rukavice.

Najčešće korišteni mediji uzorkovanja u geokemijskim istraživanjima jesu:

- tlo
- sedimenti
 - vodotočni sedimenti (engl. *stream sediments*)
 - sedimenti poplavne ravnice (engl. *floodplain sediments*)
 - terasni sedimenti (engl. *overbank sediments*)
 - jezerski sedimenti (engl. *lake sediments*)
- humus
- stijene

- voda (površinska, podzemna)
- vegetacija (npr. izbojci drveća, mahovine)
- tavanska prašina, i dr.

Za potrebe zaštite okoliša najčešće se uzorkuju tlo, sedimenti, humus i voda, rjeđe stijene i vegetacija (Salminen i sur. 1998). Nakon prikupljanja, uzorke je poželjno što prije dostaviti u laboratorij, pazeći pritom na njihov transport. Ondje se vrši odgovarajuća priprema uzoraka, nakon čega slijede analize. Priprema uzoraka vode najčešće zahtijeva samo filtriranje ukoliko ono prethodno nije obavljeno na terenu, a za neke analize čak ni ono nije nužno. Glavni procesi u pripremi uzorka tala, sedimenata i stijena za kemijske analize jesu: sušenje, drobljenje, prosijavanje, četvrtanje i mljevenje (Rose i sur., 1979).

9 EKSPERIMENTALNI RAD

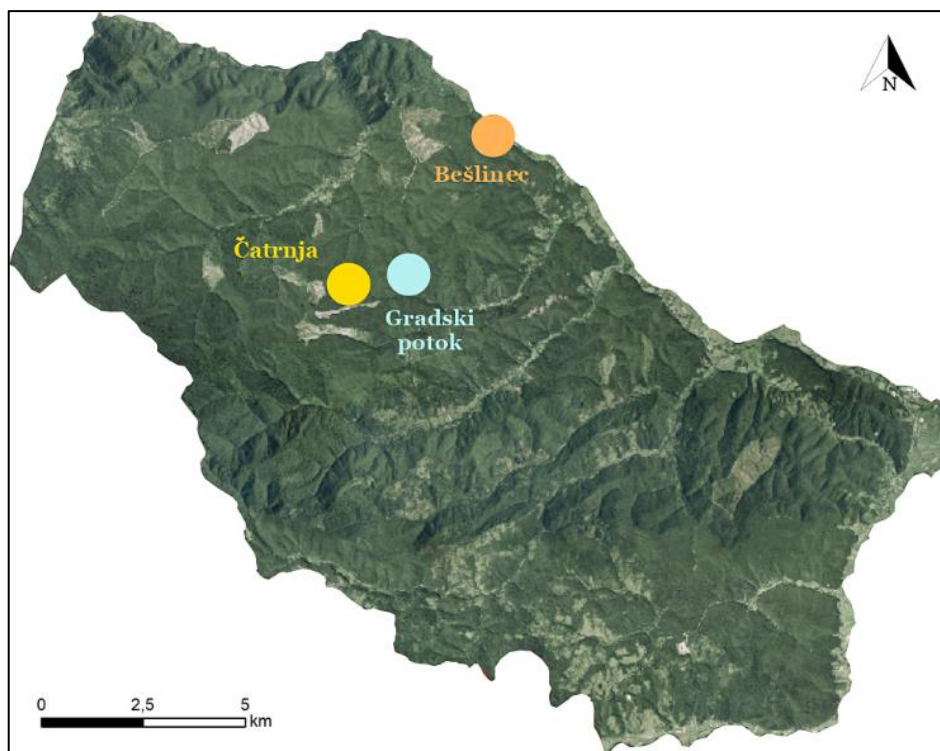
9.1 Terensko istraživanje i priprema uzoraka

Terenski rad za potrebe orijentacijskog istraživanja opisanog u ovom radu proveden je na području Trgovske gore 5. ožujka 2020. godine.

Terensko istraživanje obavljeno je uz pomoć mentorice prof. dr. sc. Marte Mileusnić, voditeljice laboratorija dr. sc. Michaele Hrušková – Hasan, inženjera šumarstva Zlatka Butine, nekolicine šumara i ravnateljice Interpretacijskog centra baštine Banovine – Martine Mladenović. U pratnji su također bile kolegice Irine Žeger Pleše i Gordane Zwicker Kompar iz Ministarstva zaštite okoliša i energetike (MZOE) te savjetnice za prostorno uređenje i planiranje Sisačko-moslavačke županije – Valentine Šerbec, koje su pojedine lokalitete Trgovske gore razmatrale za buduću zaštitu, odnosno za kontinentalni turizam i rekreaciju.

Uvjeti su bili povoljni za uzorkovanje svih planiranih medija uzorkovanja – vode, tla i vodotočnih sedimenata, izuzev biljaka. Također, prikupljeni su i uzorci stijena na području Gradskog potoka.

Temeljem proučene literature, razgovora s mještanima i situacije na terenu odabrane su tri lokacije uzorkovanja – Gradski potok, Čatrnja i Bešlinec (slika 9.1). Sa svakog lokaliteta uzorkovanja (izuzev Gradskog potoka) prikupljen je po jedan uzorak odgovarajućeg medija.



Slika 9.1. Odabrane lokacije uzorkovanja (Gradski potok, Čatrnja i Bešlinec) prikazane u okviru Trgovske gore

Jalovišta predstavljaju značajan rudarski element u krajobrazu Trgovske gore (slika 9.2). Prepoznaju se kao uzvišenja iznad površine okolnog terena nastala odlaganjem jalovine u prošlosti. Često se nazivaju i „halde“ (njem. *halde* = humak, hrpa, gomila), označavajući tako zapravo hrpe rudarskog otpada. Na lokaciji Gradskog potoka prikupljena su dva uzorka stijena domaćina (GP-S1 i GP-S2) te tri uzorka rudne hidrotermalne mineralizacije (GP-R1, GP-R2 i GP-R3) upravo s takvih hrpa stijenskog otpada, koje još i danas svjedoče o dugotrajnoj i intenzivnoj rudarskoj aktivnosti koja se nekada ovdje odvijala. Kao što je vidljivo na slici 9.2, mnogo stijenskog otpada može se naći i u samom potoku.



Slika 9.2. *Krajobraz okolice Gradskog potoka (gore) i stijenski otpad u potoku (dolje)*

Nekoliko stotina metara dalje uočene su dvije rupe, jedna pokraj druge. Vjeruje se da je riječ o ostacima nekadašnjeg rudarskog okna (slika 9.3). Voda potoka, koja izlazi iz jedne od njih je intenzivne žuto-narančaste boje, zbog čega će se ovaj ogranak Gradskog potoka ubuduće nazivati „obojani ogranak“. Potok je bio gotovo stajaći te pun suspendiranih čestica. Na tom mjestu prikupljen je po jedan uzorak vodotočnog sedimenta (GP-VS-R), suspendiranog materijala (GP-SM) te vode (GP-V-R).



Slika 9.3. „Obojani“ ogranak Gradskog potoka i rupe za koje se pretpostavlja da su ostaci nekadašnjeg rudarskog okna (foto: Adelita Skitarelić, Irina Žeger Pleše)

Odmah pored, ogranak istog potoka bio je bistar i nezamućen. Jedan uzorak vodotočnog sedimenta prikupljen je i s te lokacije (GP-VS-pored), kao i iz potoka Čatrnja (ČAT-VS) i Žirovac (BEŠ-VS), odmah u blizini peći u Bešlincu. S istih lokacija prikupljeni su i uzorci vode (GP-V-rupa, GP-V-pored, ČAT-V i BEŠ-V).

Voda se uzorkovala u polietilenske boce od pola litre, uz prethodno ispiranje boce (slika 9.4). Čvrsti uzorci prikupljeni su plastičnom lopaticom i spremljeni u plastične vrećice (slika 9.5). Količina uzetih uzoraka je varirala, ovisno o mogućnosti prikupljanja. Suspendirani materijal u Gradskom potoku (GP-SM) bilo je izuzetno teško prikupiti zbog izuzetne disperzivnosti sitnih čestica u vodi, što je otežavalo dekantiranje, te je njega prikupljeno najmanje. Vrsta i količina kasnije provedenih analiza prilagođena je obzirom na količinu prikupljenih uzoraka.



Slika 9.4. Uzorkovanje vodotočnog sedimenta potoka Čatrnja (foto: Adelita Skitarelić)



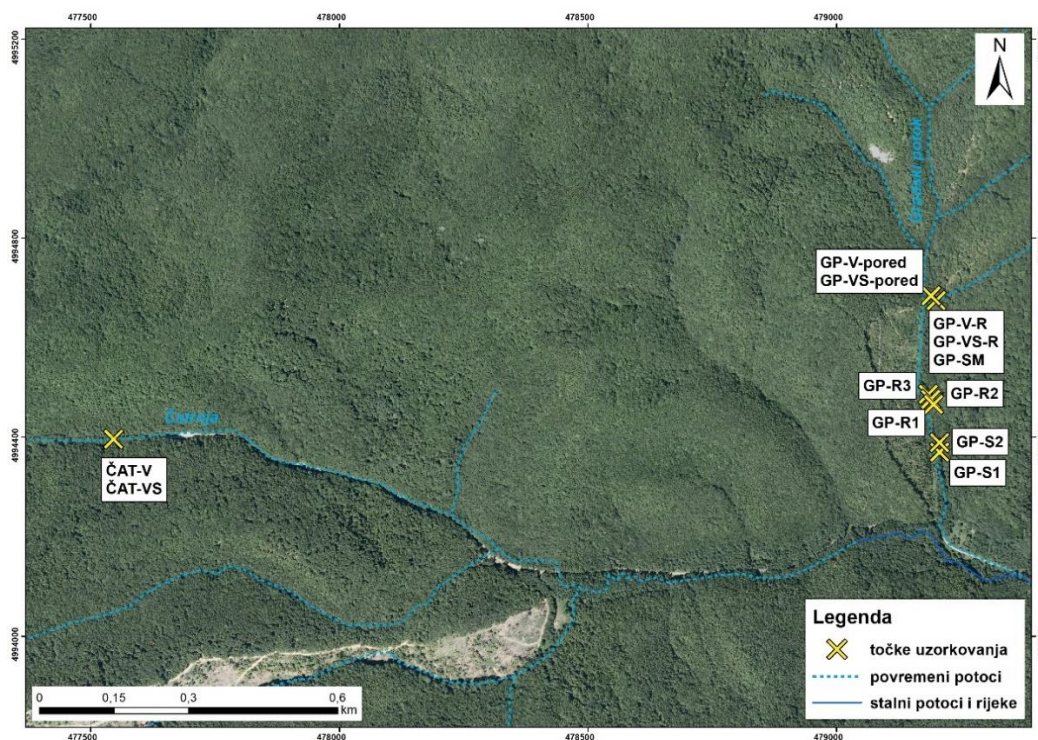
Slika 9.5. Uzorkovanje vode potoka Žirovac (foto: Adelita Skitarelić)

U okolini peći u Bešlincu pronađeni su komadi troske (zgure, šljake) te različiti otpadci, za koje se pretpostavlja da su ondje došli kao posljedica obrade rude te su se pomiješali i onečistili okolno tlo. Uzorak tla (BEŠ-T) uzet je na udaljenosti oko 10 m od peći u Bešlincu (slika 9.6). Uzorkovano je prvih 25 cm profila tla.

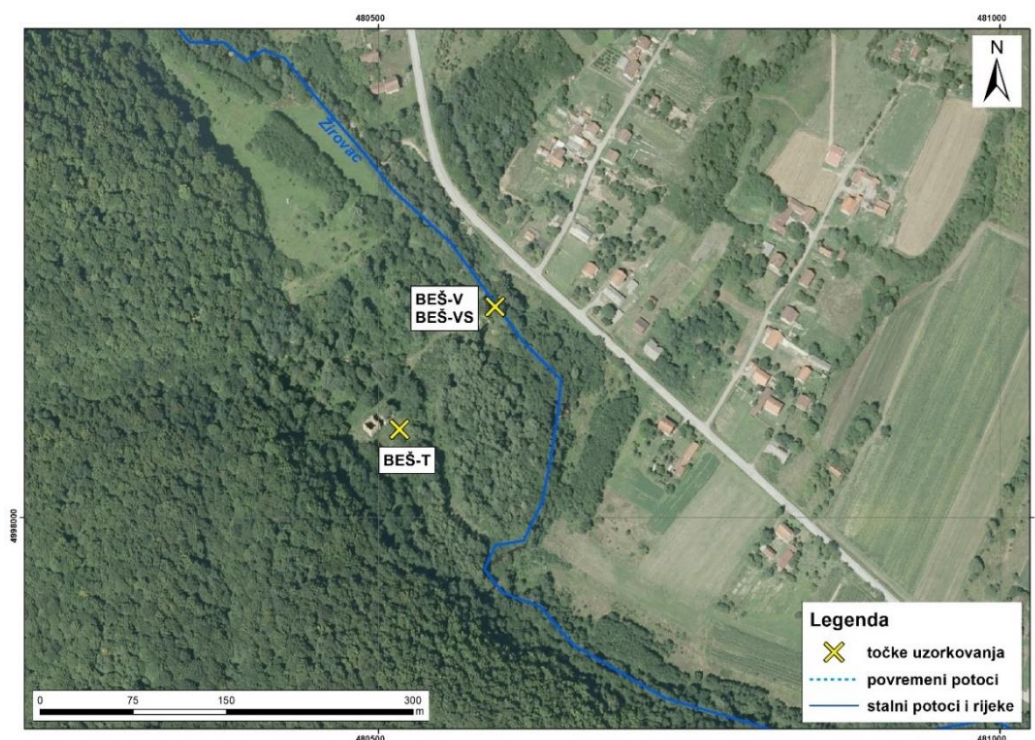


Slika 9.6. Peć u Bešlincu nedaleko koje je uzorkovano tlo (foto: Adelita Skitarelić)

Na slikama 9.7 i 9.8 prikazane su karte točnih lokacija uzorkovanja svih medija.



Slika 9.7. Karta lokacija uzorkovanja na području Čatrnje i Gradskog potoka



Slika 9.8. Karta lokacija uzorkovanja na području Bešlinca

Priprema uzoraka, kao i kemijske i mineraloška analiza obavljene su u Laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, na RGN fakultetu. Popis uzoraka s dodijeljenim laboratorijskim brojevima, koordinatama uzorkovanja i izvršenim analizama nalazi se u tablici 9.1.

Po povratku s terena uzorci vode su stavljani u hladnjak, dok su čvrsti uzorci osušeni na zraku, iščetvrtani te ovisno o potrebama pojedine analize prosijani na frakciju manju od 2 mm i usitnjeni u ahatnom tarioniku.

Tablica 9.1. Popis uzoraka s koordinatama uzorkovanja i provedenim analizama (EC – električna vodljivost; IC – ionska kromatografija; XRD – rendgenska difrakcijska analiza; BCR – European Community Bureau of Reference; AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija)

terenska oznaka uzorka	vrsta uzorka	koordinate (x,y)		pH	EC	IC	XRD (orig. uzorak)	ekstrakcija zlatotopkom	BCR sekvencijska ekstrakcijska analiza	AAS	granulometrija (mokro sijanje + pipetna)	makro- i mikropetrografska analiza
GP-S1	stijena	479207	4994370									x
GP-S2		479207	4994389									x
GP-R1	ruda	479184	4994486									x
GP-R2		479189	4994476									x
GP-R3		479195	4994466									x
BEŠ-T	tlo	480516	4998070	x	x		x	x	x	x	x	
GP-VS-R	vodotočni sediment	479200	4994675	x	x		x	x	x	x		
GP-VS-pored		479190	4994684	x	x		x	x	x	x	x	
ČAT-VS		477546	4994396	x	x		x	x	x	x	x	
BEŠ-VS		480593	4998169	x	x		x	x	x	x	x	
GP-SM	suspendirani materijal	479200	4994675									
GP-V-R	voda	479200	4994675	x	x	x						
GP-V-pored		479190	4994684	x	x	x						
ČAT-V		477546	4994396	x	x	x						
BEŠ-V		480593	4998169	x	x	x						

9.2 Metode analize

9.2.1 Petrografska analiza stijena

Petrografska analiza sastojala se od makroskopskog i mikroskopskog proučavanja uzoraka stijena domaćina i rudnih mineralizacija prikupljenih na području Gradskog potoka, u blizini prikupljanja uzoraka vodotočnih sedimenata.

9.2.2 Laboratorijske analize vodotočnih sedimenata i tla

9.2.2.1 Gubitak mase sušenjem

Gubitak mase sušenjem određuje se vaganjem uzoraka vodotočnih sedimenata, odnosno tla prije i nakon sušenja kako bi se odredio udio vlage u uzorcima koji su u ravnoteži s atmosferskim uvjetima u laboratoriju. Uzorci se suše u sušioniku 24 h pri temperaturi od 105 °C, s ciljem uklanjanja fizički vezane vode (dehidratacija).

9.2.2.2 Određivanje pH vrijednosti

pH-vrijednost otopine tla (i u ovom slučaju vodotočnog sedimenta) pokazatelj je njihove reakcije, koja može biti kisela, neutralna ili lužnata (alkalna). Važna je za procese koji se odvijaju u tlu, posebno za iskoristivost nutrijenata. Budući da vodikovi ioni mogu u tlu biti vezani na više načina, kao i različitom čvrstoćom na mineralni i organski dio tla, razlikuje se aktualna, izmjenjiva i hidrolitička pH-reakcija (Vukadinović i Vukadinović, 2011). U ovom radu mjerene su aktualna i izmjenjiva.

Aktualna pH-reakcija je posljedica prisutnosti slobodnih iona u vodenoj fazi tla, najviše vodikovih H^+ , ali i aluminijevih (Al^{3+}) te hidroksilnih (OH^-). Određuje se elektrokemijski, pH-metrom u vodenoj suspenziji tla, a gradacija kiselosti, odnosno alkalnosti prikazana je u tablici 9.2.

Tablica 9.2. Kategorije aktualne pH-reakcije tla (modificirano prema Vukadinović i Vukadinović, 2011)

Kategorija reakcije tla	pH vrijednost
ekstremno kiselo	3,50 – 4,50
vrlo jako kiselo	4,51 – 5,00
jako kiselo	5,01 – 5,50
umjereno kiselo	5,51 – 6,00
slabo kiselo	6,01 – 6,50
neutralno	6,51 – 7,30
slabo alkalno	7,31 – 7,80
jako alkalno	7,81 – 8,50
ekstremno alkalno	8,51 – 9,00

Izmjenjiva pH-reakcija ili supstitucijska kiselost tla određena je prisutnošću vodikovih (H^+) iona i dijelom iona aluminija i željeza koji se djelovanjem neutralnih soli (standardno u otopini 1 M KCl) zamjenjuju s adsorpcijskog kompleksa i prelaze u vodenu fazu tla. Ona pruža neposredan uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa tla što ukazuje indirektno i na druge uvjete koji određuju hranidbena svojstva tla, pa je njezino određivanje uvijek sastavni dio kemijske analize tla.

Kako bi se odredila pH vrijednost tla bilo je potrebno pripremiti 1:5 (vol.) suspenzije uzorka u vodi te u 1 M otopini kalijevog klorida (KCl). U kivetu za centrifugu do oznake od 5 ml stavljen je suhi uzorak sedimenta, odnosno tla te je dodano 25 ml odgovarajućeg otapala. Kivete su promućkane te stavljene 1 h na tresilicu, nakon čega je u njih uronjena kombinirana elektroda te se dobivena pH vrijednost očitala na pH-metru (slika 9.9).

9.2.2.3 Određivanje električne vodljivosti

Mjerenjem električne vodljivosti procjenjuje se ukupna mineralizacija uzoraka, kao posljedica prisutnih slobodnih iona, tj. topljivih soli. Vrijednost električne vodljivosti proporcionalna je sadržaju lako topljivih soli i izmjenjivih kationa prisutni u uzorku. Električna vodljivost uzoraka vodotočnih sedimenata i tla izmjerena je u suspenziji s destiliranom vodom koja je slab električni vodič, pri čemu je volumeni omjer uzorka i vode iznosio 1:5. Mjerenje je provedeno na jednak način kao i u slučaju uzoraka vode, uranjanjem konduktometrijske ćelije spojene na konduktometar iste marke (slika 9.9) te je očitana u jedinici $\mu S/cm$.



Slika 9.9. Mjerenje pH vrijednosti (lijevo) i električne vodljivosti (desno) vodotočnog sedimenta (foto: Adelita Skitarelić)

9.2.2.4 Granulometrija – mokro sijanje i pipetna metoda

Za određivanje granulometrijskih frakcija uzoraka vodotočnih sedimenata i tla korištena je metoda mokrog sijanja. Premda je suho sijanje jednostavnije i brže, mokro sijanje se preferira zbog veće preciznosti, manjeg gubitka uzorka uslijed raspršivanja čestica i njihova zaostajanja na situ. Nedostatak ove metode je što se njome mogu odrediti samo udijeli frakcija veličine zrna do 32 μm .

Granulometrijska analiza napravljena je za uzorke vodotočnih sedimenata bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-VS-pored), Čatrnje (ČAT-VS) i Žirovca (BEŠ-VS) te za uzorak tla nedaleko peći u Bešlincu (BEŠ-T). Za uzorke vodotočnih sedimenata izdvojena je masa od 100 g originalnog uzorka, dok je za uzorak tla, zbog premale količine, analiza rađena na 36,5 g originalnog uzorka. Uzorak se stavio u laboratorijsku čašu od 1 l, u koju se zatim ulila destilirana voda do oznake od otprilike 500 ml. Neposredno prije početka sijanja čaša s uzorkom stavljena je 10-ak min na ultrazvučnu kupelj kako bi se čestice dispergirale

Uzorak se prosijavao kroz sita s otvorima različitih dimenzija koja su složena u toranj prema redoslijedu: 2 mm > 1 mm > 500 μm > 250 μm > 125 μm > 63 μm > 32 μm . Ispod tornja sita skupljao se prosijev, odnosno čestice < 32 μm . Sijanje se obavljalo ispiranjem uzorka destiliranom vodom te se ručno, kružnim pokretima osiguravalo da čestice manjih dimenzija prođu kroz otvore sita.

The image shows a sediment sample labeled '7772' being fractionated into different size classes. The fractions are shown in petri dishes: coarsest (top left), followed by medium and fine sand, silt, and clay (bottom left), and the finest (bottom right). A white paper bag is visible on the right.

Prosičev, koji je prošao kroz sito s otvorima najmanjih dimenzija, nekoliko se dana ukuhavao na volumen manji od litre te se potom primijenila pipetna metoda koja je poslužila za određivanje frakcije veličine čestica silta i gline, odnosno $< 16 \mu\text{m}$ i $< 2 \mu\text{m}$.

$$d_p = 2 \cdot r_p = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot h}{(\rho_p - \rho_l) \cdot a \cdot t}}, \quad 9.1$$

t – vrijeme d početka sedimentacije (s)

Prema tom zakonu, veće čestice koje uglavnom imaju i veću gustoću tonu brže od manjih. Kada dođe do uravnoteženja gravitacijske snage, snage trenja i uzgona, dolazi do taloženja čestice stalnom brzinom. Nakon nekog vremena ona padne na određenu dubinu, a iznad nje se nalaze sve čestice manjih dimenzija. Uzorkovanjem određenog volumena suspenzije dobiva se podatak o masi uzorka čije čestice imaju maksimalno onoliku veličinu zrna koja odgovara dubini i vremenu taloženja prema Stokesovom zakonu.

Prvo je bilo potrebno izvagati prazne porculaske lončiće u koju će se uzorkovati suspenzija. Uzorke se potom razljepilo na ultrazvučnoj kupelji te ih se prenijelo u menzure od 1000 ml. Kako bi se čestice dodatno dispergiralo, dodano je 25 ml Na-pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Menzura je nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Suspenziju je zatim bilo potrebno zamutiti štapom, a netom nakon započeto je štopanje vremena sedimentacije. Prema Stokesovom zakonu izračunato je da čestice veličine $16\text{ }\mu\text{m}$ nakon 7 min i 40 sec padnu na dubinu od 10 cm. Nakon proteklog vremena, uzorkovano je 10 ml suspenzije. Nakon 4 h i 5 min od početka sedimentacije ponovno je uzorkovano 10 ml suspenzije, no ovaj put s dubine od 5 cm na koju su pale čestice veličine $2\text{ }\mu\text{m}$. Lončići sa suspenzijama potom su stavljeni u sušionik te je vaganjem dobivena masa frakcije veličine čestica $< 16\text{ }\mu\text{m}$ i $< 2\text{ }\mu\text{m}$.

9.2.2.5 Ekstrakcija elemenata zlatotopkom

Ekstrakcija zlatotopkom (engl. *aqua regia*) se prema Levinsonu (1974) svrstava u skupinu vrućih ekstrakcija, pri čemu se uzorak tretira smjesom dušične (HNO_3) i klorovodične (HCl) kiseline u omjeru 3 : 1 te više sati zagrijava na temperaturi oko $100\text{ }^\circ\text{C}$. Riječ je o jakom oksidacijskom otapalu, koje se u geokemiji okoliša koristi prilikom otapanja potencijalno toksičnih elemenata, najčešće iz uzoraka tla (Lima i sur., 2016), odnosno za određivanje „pseudo-ukupne“ koncentracije metala. Naime, budući da se efikasnost ekstrakcije razlikuje ovisno o elementu, elementi ekstrahirani u zlatotopci ne mogu biti opisani kao „ukupna koncentracija“. No, Sastre i sur. (2002) u svojoj su studiji naglasili kako se odstupanje između ukupnog i pseudo-ukupnog sadržaja metala ekstrahiranog zlatotopkom ne može smatrati općim pravilom, s obzirom da osim o analiziranom elementu, ovisi i o kemijskom sastavu matriksa, naročito udjelu organske tvari te vrsti otapala koja se koristi za ukupnu ekstrakciju.

Međunarodna organizacija za standardizaciju (ISO) propisala je korištenje ove metode prilikom klasifikacije i opisivanja tla na razini Europe (Lima i sur., 2016).

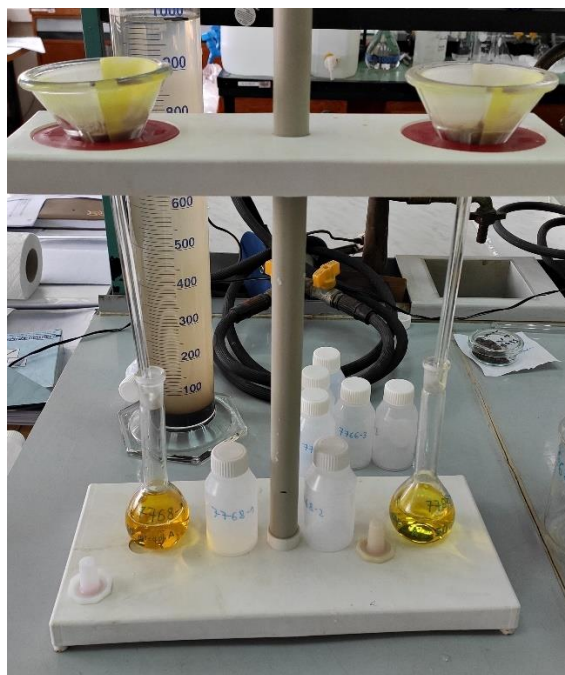
Ekstrakcija elemenata zlatotopkom (engl. *aqua regia*) rađena je na uzorcima vodotočnih sedimenata (GP-VS-R, GP-VS-pored, ČAT-VS i BEŠ-VS) te na uzorku koncentrata (GP-SM) i tla (BEŠ-T) prema modificiranoj ISO proceduri, s ciljem određivanja pseudo-ukupne koncentracije metala te razrade daljnje strategije analize uzoraka. Za svaki od uzoraka rađene su tri paralele te su pripremljene i ukupno tri slijepe probe.

Otopina zlatotopke pripremljena je na način da se pomiješalo 62,5 ml 65 %-tne dušične kiseline (HNO_3) i 187,5 ml 37 %-tne klorovodične kiseline (HCl). 1 g uzorka suhe frakcije < 2 mm prelijevan je s 20 ml netom pripravljenе otopine. Obično se navedeno radi u epruветama (kada je bitno analizirati određene elemente, poput žive), no ovaj put se postupak provodio u čašama od 250 ml, koje su odmah potom poklopljene satnim stakalcem. Uzorci su ostavljeni da reagiraju 16 h na sobnoj temperaturi, nakon čega su stavljeni grijati na vodenu kupelj 6 h pri 100 °C. Poprimili su žutu do intenzivno narančasto-crvenu boju (slika 9.11).



Slika 9.11. Uzorci zlatotopke nakon grijanja na vodenoj kupelji (foto: Adelita Skitarelić)

U konačnici je ekstrakt filtriran u tikvicu od 50 ml (slika 9.12), nadopunjen destiliranom vodom do oznake te prenesen u polietilensku bočicu i stavljen u hladnjak. Tako pripremljen uzorak spreman je za analizu atomskom apsorpcijskom spektrometrijom.



Slika 9.12. Filtriranje ekstrakta u tikvicu od 50 ml (foto: Adelita Skitarelić)

Temeljem rezultata dobivenog za sadržaj potencijalno onečišćujućih elemenata u tlu, izračunat je stupanj onečišćenja prema jednadžbi:

$$\text{Stupanj onečišćenja (\%)} = \frac{\text{ukupni sadržaj PTE}}{\text{MDK}} \quad 9.2$$

te je tlo svrstano u jednu od sljedećih kategorija:

- | | |
|------------------------------------|-----------|
| ○ čisto, neopterećeno zemljište | < 25 % |
| ○ zemljište povećane onečišćenosti | 25-50 % |
| ○ zemljište velike onečišćenosti | 50-100 % |
| ○ onečišćeno zemljište | 100-200 % |
| ○ zagađeno zemljište | > 200 % |

od graničnih vrijednosti

Za izračun stupnja onečišćenja i kategorizaciju korišten je stari Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) iz razloga što novim navedeno nije propisano, dok je vrijednost MDK uzeta iz novog Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19).

9.2.2.6 Sekvencijska ekstrakcijska analiza

Ukupna koncentracija potencijalno toksičnih metala, odnosno elemenata u tragovima *nije* pokazatelj stupnja onečišćenja odgovarajućeg medija. Razlog tomu je što takav kriterij procjene onečišćenja podrazumijeva da svi oblici nekog elementa imaju jednak utjecaj na okoliš zbog čega može doći do pogrešnih pretpostavki vezanih za njihovo ponašanje u okolišu (Tessier i sur., 1979). Rizik po okoliš ovisan je o fizičko-kemijskom obliku u kojem je element prisutan te o jačini veze koju element ostvaraju s odgovarajućim frakcijama čvrste faze tla ili sedimenta. Zbog toga je prilikom procjene opasnosti po okoliš i egzistirajuće ekosustave nužno primijeniti metodu koja određuje udio metala u različitim mineraloškim frakcijama uzorka (Rose i Suhr, 1971; Chao i Theobald, 1976; Gatehouse i sur, 1977; Hoffman i Fletcher, 1979). U tu svrhu, *European Community Bureau of Reference* (BCR) (sada *Standards, Measurements and Testing Program*) pokrenuo je krajem kasnih 80-ih program istraživanja, čiji je krajnji rezultat bila standardizirana sekvencijska ekstrakcijska procedura u tri koraka. U ovom radu korištena je modificirana BCR sekvencijska ekstrakcijska analiza sa zlatotopkom, kao opcionalnim, četvrtim korakom.

Modificirana BCR sekvencijska ekstrakcijska analiza se temelji na postupnom otapanju pojedinih faza, pri čemu se oslobađaju elementi vezani za njih te je moguće mjeriti njihovu koncentraciju. Osnovna pretpostavka navedene analize je da reagensi koji se upotrebljavaju u određenom koraku otapaju samo jednu fazu bez otapanja druge. Kemijski reagensi primjenjuju se u seriji, što omogućuje selektivno otapanje pojedinog mineraloškog sastojka, koji je potencijalni nositelj elemenata u tragovima. U svakom sljedećem koraku primjenjuje se agresivniji reagens, obzirom da su i veze elemenata s odgovarajućom fazom sve jače. U prvom koraku otapa se najnestabilnija, karbonatna frakcija, a u drugom frakcija željeznih i manganskih oksida i hidroksida. U trećem koraku selektivno se otapa organska frakcija, a u posljednjem, četvrtom koraku cilj je preostali uzorak razoriti zlatotopkom kako bi se oslobodili elementi vezani za rezidualnu frakciju. Jedan od osnovnih problema ove metode je nedovoljno vjerna simulacija prirodnih procesa.

Sekvencijska ekstrakcija napravljena je za uzorke vodotočnih sedimenata i uzorak tla, sukladno shemi prikazanoj u tablici 9.3. Opcionalan četvrti korak nije rađen, već je za dobivanje podataka o vezanju metala na rezidualnu frakciju poslužila analiza opisana u prethodnom potpoglavlju.

Tablica 9.3. Shema BCR sekvencijske analize

KORAK	FRAKCIJA	OZNAKA	REAGENS	UVJETI
1.	karbonati	CC	octena kiselina, (0,11 M)	potresanje 16 h
2.	Fe/Mn oksidi i hidroksidi	FEMN	hidroksilamonijev klorid (0,1 M; pH = 2)	potresanje 16 h
3.	organsko-sulfidna	ORG/SUL	vodikov peroksid (8,8 M) amonijev acetat (1 M, pH = 2)	mirovanje 1 h, zagrijavanje na 85 °C uz povremeno miješanje te potresanje 24 h
4. (opcionalan)	rezidualna	RES	zlatotopka 3HCl : 1HNO ₃	zagrijavanje 2 h

Prvi korak BCR sekvencijske analize temelji se na određivanju sadržaja potencijalno toksičnih elemenata vezanih za karbonatnu frakciju. 1 g suhog uzorka frakcije < 2 mm stavi se u kivetu za centrifugu i prelije s 40 ml 0,11 M octene kiseline (CH₃COOH). Idućih 16 h uzorci se tresu na tresilici pri sobnoj temperaturi, što ubrzava reakciju. Karbonati reagiraju s octenom kiselinom stvarajući slobodne katione, ugljični dioksid i vodu. Nakon toga se uzorci centrifugiraju 20 min na 3000 rpm. Bistra otopina se dekantira u tikvicu od 50 ml, nadopuni destiliranom vodom do oznake, prenese u polietilensku bočicu i spremi u hladnjak. Ostatak se ispire s 20 ml destilirane vode, protresa 15 min te centrifugira 20 min. Bistru otopinu je potom potrebno pažljivo oddekantirati, nakon čega je uzorak spreman za idući korak analize.

U drugom koraku cilj je selektivno otopiti frakciju Fe/Mn oksida i hidroksida. Kao reagens koristi se jako redukcijsko sredstvo, 0,1 M hidroksilamonijev klorid (podešen s HNO₃ na pH 2). Kruti ostatak iz prvog koraka prelije se s 40 ml navedenog reagensa te je ostatak postupka identičan onomu iz prvog koraka.

Cilj trećeg koraka BCR sekvencijske analize je odrediti sadržaj potencijalno toksičnih elemenata vezanih za organsko-sulfidnu frakciju, što se postiže nakon njenog selektivnog otapanja pomoću oksidacijskog sredstva – 30 %-tnog 8,8 M vodikova peroksida. Naime, u oksidacijskim uvjetima se organska tvar raspada stvarajući pritom plinovite okside i vodu, a potencijalno toksični elementi se mobiliziraju. Krutom ostatku iz prethodnog koraka doda se 10 ml reagensa. Vodikov peroksid potrebno je dodavati oprezno, kap po kap zbog moguće

burne reakcije. Kiveta se prekrije i ostavi na sobnoj temperaturi uz povremeno protresanje. Idućih sat vremena stavlja se na vodenu kupelj na 85 °C. Prvih pola sata kiveta mora biti poklopljena te se povremeno ručno promućkati, a zatim se drži nepokrivena sve dok se volumen ne smanji na manje od 3 ml. Prilikom ovog prvog dolijevanja reagensa, uzorci vodotočnih sedimenata Gradskog potoka (GP-VS-R i GP-VS-pored) i uzorak tla kod peći u Bešlincu (BEŠ-T) pokazali su najburniju reakciju popraćenu naglim stvaranjem mjehurića, dok je ona kod uzoraka vodotočnih sedimenata potoka Čatrnje (ČAT-VS) i potoka Žirovac (BEŠ-VS) bila najslabija.

Zatim se doda drugih 10 ml H₂O₂. Prethodni postupak se ponavlja, no ovaj put je potrebno čekati dok se volumen ne smanji na oko 1 ml. Uzorci vodotočnih sedimenata Gradskog potoka i uzorak tla su i ovaj put imali najburniju reakciju. Kivetu s vlažnim talogom potom je potrebno ostaviti da se ohladi, nakon čega se dodaje 50 ml 1 M amonij-acentata (podešenog s HNO₃ na pH 2). Nakon toga se uzorak stavlja na tresilicu 16 h i centrifugira. Kao i u prethodnim koracima bistra otopina se dekantira i sprema u polietilensku bočicu, a ostatak se ispire s destiliranom vodom.

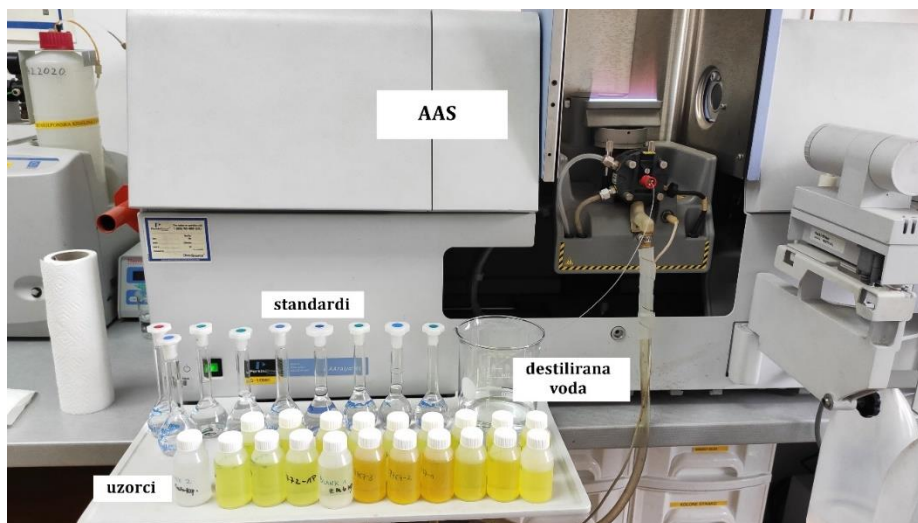
Kao što je prethodno rečeno, četvrti korak nije rađen, već je odlučeno je da će se koncentracija metala vezana za rezidualnu frakciju izračunati kao razlika ukupne koncentracije metala dobivena ekstrakcijom zlatotopkom i zbroja koncentracija metala u prva tri koraka sekvencijske ekstrakcijske analize.

9.2.2.7 Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je instrumentalna analitička tehnika koja služi za kvantitativno određivanje sadržaja elemenata u tragovima. Angino i Billings (1972) navode kako je metoda vrlo jednostavna i pouzdana, ima visoku razinu osjetljivosti te se njome može odrediti koncentracija brojnih elemenata, a smatraju je osobito pogodnom za određivanje koncentracije metala. Metoda je također brza i selektivna, a instrument cjenovno prihvatljiv.

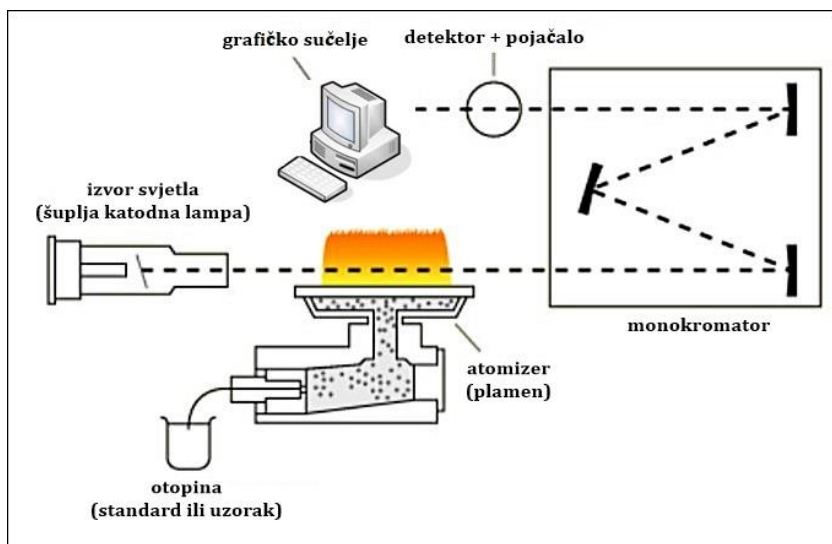
Temelji se na sposobnosti atoma da u plinovitom stanju apsorbiraju svjetlost određene valne duljine iz vanjskog izvora. Tekući uzorak je stoga potrebno atomizirati, za što se ovisno o mjerenom elementu i potrebnoj osjetljivosti koristi plamena, grafitna ili hidridna tehnika. U ovom radu su pomoću *AAAnalyst 700 Perkin Elmer* atomskog apsorpcijskog spektrometra izmjerene koncentracije Cu, Zn, Pb, Fe i Ag (pokušaj) u uzorcima vodotočnih sedimenata i

tla ekstrahiranih zlatotopkom i sekvencijskom ekstrakcijom, a za atomizaciju je korištena plamena tehnika (slika 9.13).



Slika 9.13. Analiza uzoraka atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (foto: Adelita Skitarelić)

Atomski apsorpcijski spektrometar se sastoji od izvora zračenja (šuplje katodne cijevi), ćelije u kojoj se atomizira uzorak, monokromatora, detektora i pojačala te računalne jedinice. Šuplja katodna cijev služi kao izvor referentnog monokromatskog zračenja, odnosno zračenja točno određene valne duljine. Sastoji se od katode (izrađene od elementa kojeg analiziramo) i anode (izrađene od volframa) koje su zapečaćene unutar staklene cijevi, koja s jedne strane sadrži kvarni prozor kroz kojeg prolazi zračenje, dok na drugoj strani ima priključak za struju. Unutrašnja lampica ispunjena je inertnim plinom (argonom ili neonom). Njegovom ionizacijom i udaranjem u materijal katode nastaje monokromatska svjetlost, odnosno zračenje točno određene valne duljine koje prolazi kroz uzorak atomiziran u plamenu. Uzorak je prethodno atomiziran na način da je usisan, raspršen te pomiješan sa smjesom zraka i acetilena, što je dovelo do gorenja. On apsorbira dolazeće zračenje iz lampe, pri čemu se intenzitet zračenja smanjuje. Određena valna duljina monokromatskog referentnog zračenja odgovara rezonantnoj liniji određenog elementa u uzorku kojeg želimo analizirati te dolazi do apsorpcije zračenja, pri čemu se intenzitet zračenja smanjuje. Rezonantna linija se izdvaja pomoću monokromatora te dolazi do fotodetekcijskog sustava, koji svjetlosnu energiju pretvara u električni signal te ga pojačava, nakon čega dolazi do uređaja za registraciju i na grafičkom sučelju, odnosno računalu se ispisuje rezultat (slika 9.14).



Slika 9.14. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra (AAS Detector, preuzeto 5.7.2020.)

Određivanje sadržaja analita pomoću spektroskopskih metoda temelji se na *Lambert-Beerovom* zakonu:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad 9.3$$

pri čemu je:

A – apsorbancija

ε – ekstinkicijski koeficijent

c – koncentracija analita

l – debljina apsorbirajuće sredine

Smanjenje intenziteta upadnog monokromatskog zračenja proporcionalno je koncentraciji ispitivanog analita, stoga nam u određivanju koncentracije pomaže linearna kalibracijska krivulja. Ona se konstruira prije početka mjerenja pomoću standardnih otopina poznatih koncentracija, pri čemu se na apsisci nalaze poznate standardne koncentracije, a na ordinati vrijednosti apsorbancije dobivene njihovom analizom. Sva mjerenja u lineranom području uzimaju se kao optimalna, a u slučaju nelinaernog odnosa potrebno je napraviti rekalkulaciju i ponoviti mjerenje.

Atomskom apsorpcijskom spektrometrijom analizirani su bakar, cink, olovo i željezo te je isto probano za srebro.

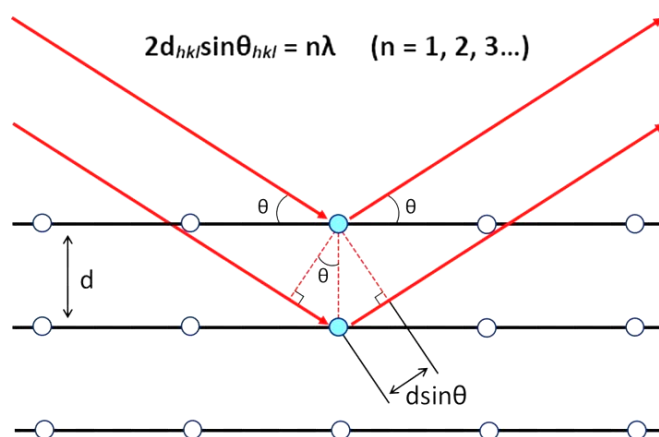
9.2.2.8 Rendgenska difrakcijska analiza (X-ray Diffraction Analysis) (XRD)

Mineralni sastav uzoraka vodotočnih sedimenata i tla određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu, prema Slovincu (2011) najtočnijom metodom identifikacije kristalnih tvari. Korišten je *Philipsov difraktometar* sa CuK α zračenjem ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Uvjeti snimanja bili su: 40 kV, 35 mA, područje snimanja $2-70^\circ 2\theta$. Snimljeni su originalni ili globalni uzorci, bez detaljne analize minerala glina.

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m . Za njihovo dobivanje upotrebljavaju se rendgenske cijevi, unutar koje elektroni, ubrzani velikom razlikom potencijala, izlaze iz užarene katode te se naglo usporavaju i gube energiju prilikom udaranja u metalnu anodu.

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka, što je jedan od osnovnih uvjeta koji omogućuje pojavu difrakcije u nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala. Difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta mogu se detektirati, a njihov raspored po smjerovima u prostoru, registriran na filmu ili pomoću brojača, zove se difrakcijska slika (Slovenec, 2011).

W. L. Bragg pojavu difrakcije rendgenskih zraka u trodimenzijskoj rešetki kristala tumači „refleksijom“ zraka na skupovima mrežnih ravnina te tvrdi da do refleksa na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih mrežnih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina (slika 9.15) (Bragg i Bragg, 1913).



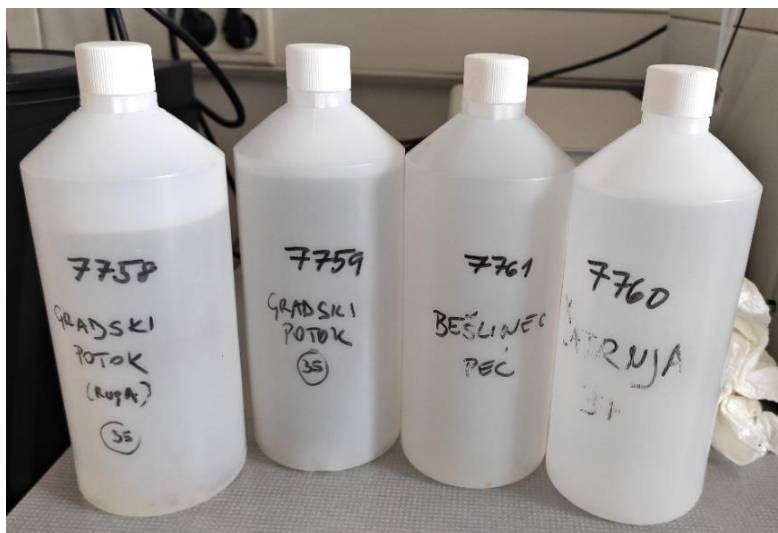
Slika 9.15. Grafički prikaz Braggovog zakona (Bragg's law, preuzeto 5.7.2020.)

Originalni ili globalni uzorak je neorijentiran te nam služi za odredbu mineralnog sastava polimineralnog uzorka, međutim, nije pogodan za odredbu minerala glina. Priprema se na način da se uzorak uzet na terenu osuši u laboratoriju te ga se smrvi u ahatnom tarioniku i oblikuje u tanku pločicu površine $\approx 2 \text{ cm}^2$. Pretpostavka je da su u takvom uzorku prisutne sve moguće orijentacije kristalita. Ovisno o kutu upadnih zraka refleksi će se pojačavati te očitavati brojačem i moći će se u neorijentiranom uzorku očitati sve moguće prisutne refleksije svih orijentacija minerala koji se ponašaju po *Braggovom zakonu*.

Difrakcijska slika polimineralnog uzorka sastoji se od difrakcijskih linija minerala u uzorku. Relativni intenziteti difrakcijskih linija pojedinog minerala na takvoj slici razmjerni su njegovom udjelu u smjesi. Kod identifikacije, difrakcijska slika ispitivanog uzorka uspoređuje se s difrakcijskim slikama pojedinačnih standardnih uzoraka ili se izmjerene vrijednosti d i I uspoređuju s difrakcijskim podacima za prah pojedinačnih kristalnih tvari u *Powder Diffraction File* (PDF).

9.2.3 Laboratorijske analize vode

Svi prikupljeni uzorci vode (slika 9.16) podvrgnuti su određivanju pH vrijednosti i električne vodljivosti te glavnih aniona i kationa, što je poslužilo za određivanje njihovog hidrokemijskog facijesa.



Slika 9.16. Uzorci vode (foto: Adelita Skitarelić)

9.2.3.1 Određivanje pH vrijednosti i električne vodljivosti

Odmah po povratku s terena određena je pH vrijednost i električna vodljivost uzoraka vode (slika 9.17) jednostavnim uranjanjem prethodno oprane i osušene elektrode pH-metra u uzorak. Nakon što se mjerenje stabiliziralo očitana je pH vrijednost te su obzirom na to uzorci svrstani u određenu kategoriju (tablica 9.4).

Tablica 9.4. Kategorije otopina s obzirom na mjerenu pH-vrijednost

Otopina	pH
kisela	< 7
jako kisela	0 – 3
slabo kisela	3 – 7
neutralna	7
lužnata	> 7
slabo lužnata	7 – 11
jako lužnata	11 – 14



Slika 9.17. Mjerenje pH i EC uzoraka vode (foto: Adelita Skitarelić)

Električna vodljivost (EC) vode izmjerena je nedugo nakon prikupljanja uzoraka vode uranjanjem konduktometrijske ćelije u uzorak (slika 9.17) te očitanjem izmjerene vrijednosti na zaslonu konduktometra WTW Cond 3110.

9.2.3.2 Ionska kromatografija

Termin „kromatografija“ (grč. *chroma* - boja i *graphein* - pisati) odnosi se na grupu različitih fizikalno-kemijskih separacijskih tehnika, kojima je zajedničko razdjeljivanje sastojaka smjese između dviju faza – mobilne i stacionarne (Weiss, 2004). Osim razdjeljivanja,

kromatografija omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju sastojaka u složenim smjesama. Nakon injektiranja ispitivane smjese (slika 9.18) u kromatograf, ona se otapa u mobilnoj fazi te se kreće kroz stacionarnu, koja stoji nepomično unutar sustava, a pri tome se dijelovi smjese zbog različitog afiniteta prema navedenim fazama razdvajaju i izoliraju te ih je moguće analizirati i kvantitativno odrediti (Hage, 2018). Stacionarna faza može biti čvrsta ili tekuća, dok mobilna faza može biti tekuća ili plinovita, temeljem čega se mogu razlikovati tekućinska (engl. *liquid chromatography*), odnosno plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*) (Ettre, 1993).

Prilikom analize uzoraka vode za potrebe ovog rada korišten je kromatografski sustav *Dionex ICS-90 Ion Chromatography System*.

1. FAZA – INJEKTIRANJE UZORKA. Uzorak vode injektira se u petlju za uzorkovanje (slika 9.10) te se miješa s eluensom, a visokotlačna pumpa tjera eluens i uzorak kroz sustav.



Slika 9.18. Injektiranje uzoraka vode u uređaj (foto: Adelita Skitarelić)

2. FAZA – SEPARACIJA UZORKA. Uzorak ulazi u pretkolonu koja zadržava nečistoće, a zatim u kolonu u kojoj se odvija proces razdvajanja temeljem ionske izmjene i prolaska različitih iona kroz kolonu različitim brzinama.

3. FAZA – DETEKCIJA. Nakon prolaska kroz kolonu, eluens i ioni uzorka prolaze kroz elektrokemijski supresor prigušuje vodljivost mobilne faze. Nakon izlaska iz supresora, detektor vodljivosti identificira ione i mjeri njihovu električnu vodljivost te stvara signal, temeljem njihovih fizičkih ili kemijskih svojstava, koji se potom šalje u računalnu jedinicu.

4. FAZA – ANALIZA PODATAKA POMOĆU RAČUNALA. Kada signal stigne do programske kromatografske platforme (u ovom slučaju *Chromeleon*) analiziraju se podatci mjerenja usporedbom pikova kromatograma dobivenih mjerenjima na ispitivanom uzorku i na standardnim uzorcima poznate koncentracije koji su prethodno poslužili za kalibraciju.

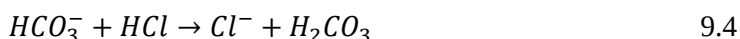
Kvalitativno određivanje iona radi se na temelju vremena zadržavanja ili retencijskog vremena. Naime, svaki ion definiran je svojim retencijskim vremenom, odnosno vremenom za koje određeni ion prođe kroz sustav u određenim uvjetima. Kvantitativno određivanje iona omogućuje prethodna kalibracija, pa se količina iona procjenjuje po visini pika ili površini ispod pika.

Primjenom ionske kromatografije u uzorcima vode potoka Trgovske gore analizirano je sedam aniona (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) i šest kationa (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}). Obzirom da hidrogenkarbonatni ion nije bilo moguće odrediti ovom metodom, on je odmah nakon određen metodom titracije s klorovodičnom kiselinom.

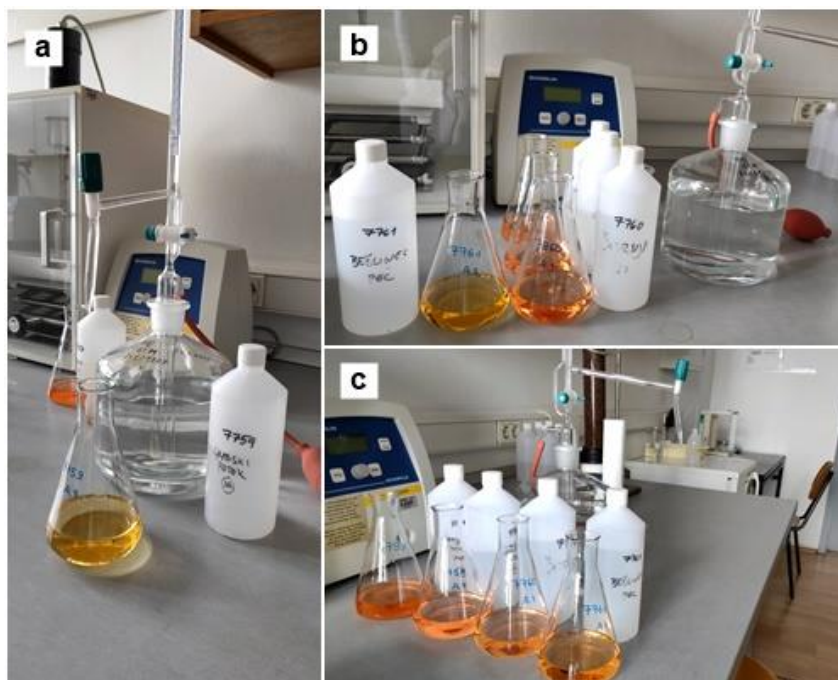
9.2.3.3 Određivanje hidrogenkarbonata

Postupak titracije vodene otopine klorovodičnom kiselinom (HCl) proveden je s ciljem kvantitativnog određivanja hidrogenkarbonatnog iona u uzorcima vode (slika 9.19). Titracija je volumetrijski postupak pomoću kojeg se određuje količina otopljene tvari mjerenjem volumena dodanog reagensa, koji reagira s otopljenom tvari sve do završetka reakcije, koji se prepoznaje po nagloj promjeni boje titrirane otopine (zbog prethodno dodanog indikatora). Promjena boje otopine odgovara točki ekvivalencije ili stehiometrijskoj točki, koja označava da je količina dodanog reagensa ekvivalentna količini analizirane tvari.

Postupak određivanja hidrogenkarbonata provodi se na način da se 100 ml uzorka vode otpipetira u Erlenmayerovu tikvicu. Potom se doda 5 kapi metiloranža. Sadržaj tikvice se dobro promiješa i zatim titrira 0,1 M klorovodične kiseline, prilikom čega ona reagira s hidrogenkarbonatom u vodenoj otopini prema reakciji:



Kraj titracije označava promjena boje indikatora iz žute u narančastu. Po završetku titracije zabilježi se utrošak klorovodične kiseline te se uzimajući u obzir titracijski faktor (u ovom slučaju $f = 1,02297$) stehiometrijskim izračunom dobije koncentracija hidrogenkarbonatnog iona u uzorku vode.



Slika 9.19. *Određivanje hidrogenkarbonata: a) titracija HCl-om; b) usporedba netitrirane vodene otopine s dodanim metiloranžom (lijevo) i titrirane (desno); c) titrirane vodene otopine (foto: Adelita Skitarelić)*

9.2.3.4 Provjera ionske ravnoteže

Točnost kemijskih analiza provjerava se postupkom provjere ionske ravnoteže iz dobivenih, odnosno izračunatih koncentracija glavnih iona. Koncentracije iona potrebno je preračunati meq/l, što se provodi dijeljenjem koncentracije iona u mg/l s ekvivalentom ravnoteže, odnosno kvocijentom molekulske mase i valencije iona. Iz sume miliekvivalenata kationa i aniona određuje se postotak razlike između ukupnih koncentracija aniona i kationa prema sljedećoj jednadžbi:

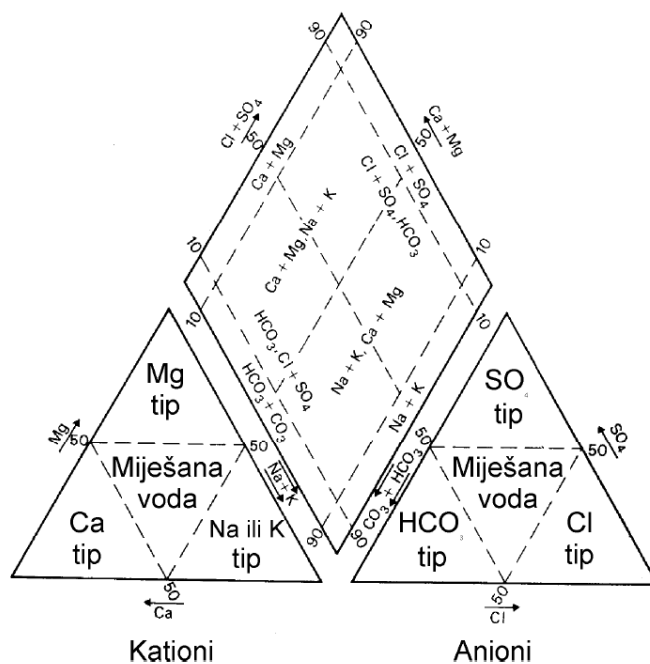
$$(\%) \text{razlike} = 100 \frac{\sum kationa - \sum aniona}{\sum kationa + \sum aniona} \quad 9.5$$

Prihvatljiva razlika koncentracija aniona i kationa je ispod, odnosno iznad $\pm 10\%$. U suprotnom bi trebalo ponoviti mjerenje, ukoliko je to moguće.

9.2.3.5 Određivanje hidrokemijskih facijesa

Za prikazivanje kemijskog sastava vode temeljem koncentracija glavnih iona, odnosno određivanje hidrokemijskog facijesa ili tipa vode najčešće se koristi Piperov trojni dijagram (slika 9.20). Prema kationima vode mogu biti: kalijske (K), magnezijske (Mg) i natrijske (Na), a prema anionima: hidrogenkarbonatne (HCO_3), kloridne (Cl) i sulfatne (SO_4). Najviše

rijeka je tipa CaHCO_3 , dok tipovi CaSO_4 i NaCl imaju više ukupnih otopljenih krutih tvari u odnosu na najčešći CaHCO_3 tip (Levinson, 1974).



Slika 9.20. Modificirani Piperov trojni dijagram za određivanje hidrokemijskog vodnog facijesa (Piper, 1944)

Za određivanje hidrokemijskog facijesa korišten je računalni program *GW Chart*. Izrada dijagrama pomoću navedenog programa je vrlo brza i jednostavna. Potrebno je samo unijeti koncentracije glavnih iona u odabranim jedinicama te njihovu sumu, odnosno ukupnu otopljenu tvar (engl. *total dissolved solids – TDS*).

9.3 Rezultati

9.3.1 Rezultati petrografske analize stijena

U nastavku su, temeljem makroskopskog pregleda prikupljenih uzoraka i mikroskopiranja napravljenih izbrusaka, dani kratki opisi stijena domaćina i rudne mineralizacije, odnosno stijenskog i rudnog otpada uzorkovanog na lokaciji Gradskog potoka. Opisi su popraćeni makro- i mikrofotografijama (slike 9.21-9.30). U prilogu 4 se nalazi tablični prikaz rezultata s detaljnim pojedinostima za svaki pojedini sastojak identificiran u uzorcima (dimenzija zrna, habitus, zastupljenost, zaobljenost, alteracije, specifičnosti, itd.).

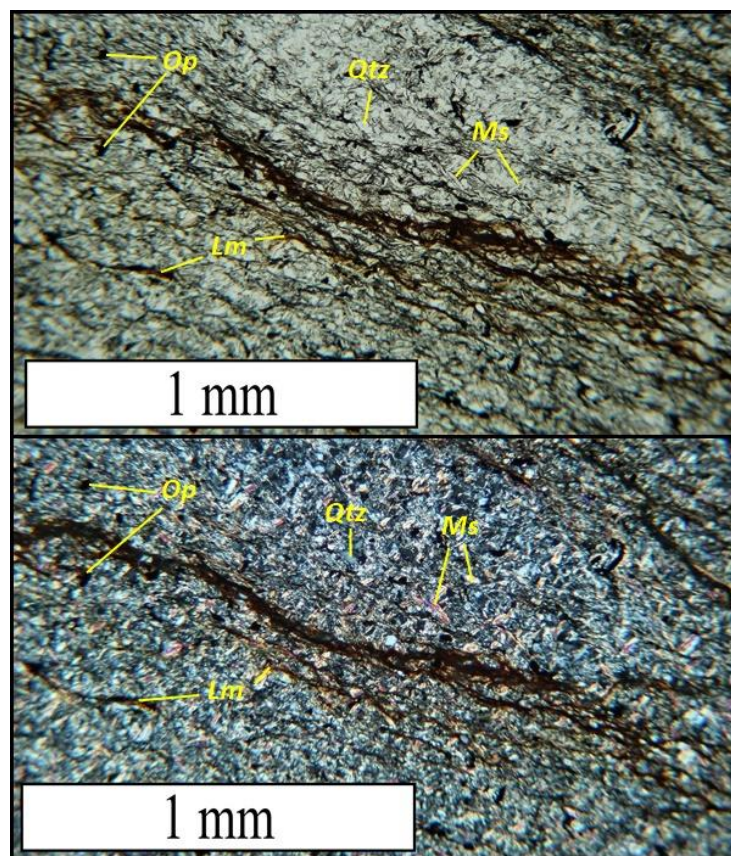
9.3.1.1 Stijene domaćini

Makroskopski gledano, uzorak stijene **GP-S1** (slika 9.21) je srednje- do sitnozrnate strukture te folijativne teksture. Uzorak je cjepljiv i primjećuje se razdvajanje u tanke ploče. Oslabljene zone folijacije, odnosno cjepljivosti uzrok su lakoj lomljivosti. Stijena je tamno zeleno-sive boje, mjestimice smeđe do žute na dijelovima zahvaćenim limonitizacijom. Mineralna zrna su jako sitna, no pod lupom se naziru sitna zrna kvarca i tinjaca.



Slika 9.21. Makrofotografija uzorka stijene domaćina GP-S1 (foto: Adelita Skitarelić)

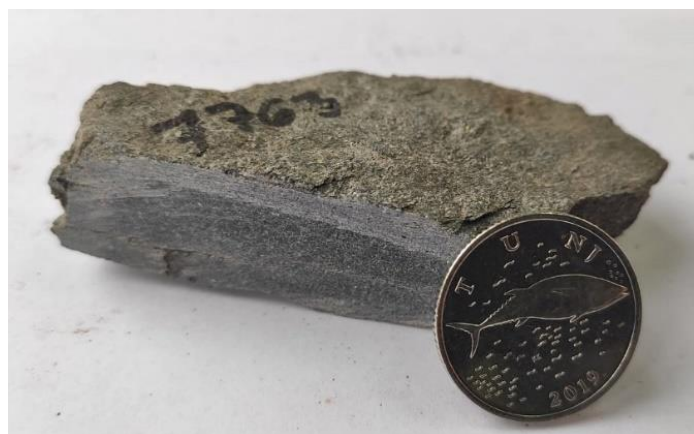
Pod mikroskopom je uzorak stijene GP-S1 (slika 9.22) gusto pakiran i dobro sortiran. Jako sitna mineralna zrna uklopljena su u detritični matriks. Od primarnih minerala utvrđeni su muskovit i kvarc, a od sekundarnih limonit. Dosta je opakih minerala te organske tvari, koja definira laminiranost. Redoslijed zastupljenosti minerala u preparatu je sljedeći: muskovit ($\approx 40\%$) > kvarc ($\approx 20\%$), organska tvar ($\approx 20\%$) > opaki minerali ($\approx 5\%$) > limonit ($< 1\%$). Kontakti među zrnima često su točkasti do konkavno konveksni.



Slika 9.22. Mikrofotografije uzorka stijene domaćina GP-S1 (foto: Adelita Skitarelić)

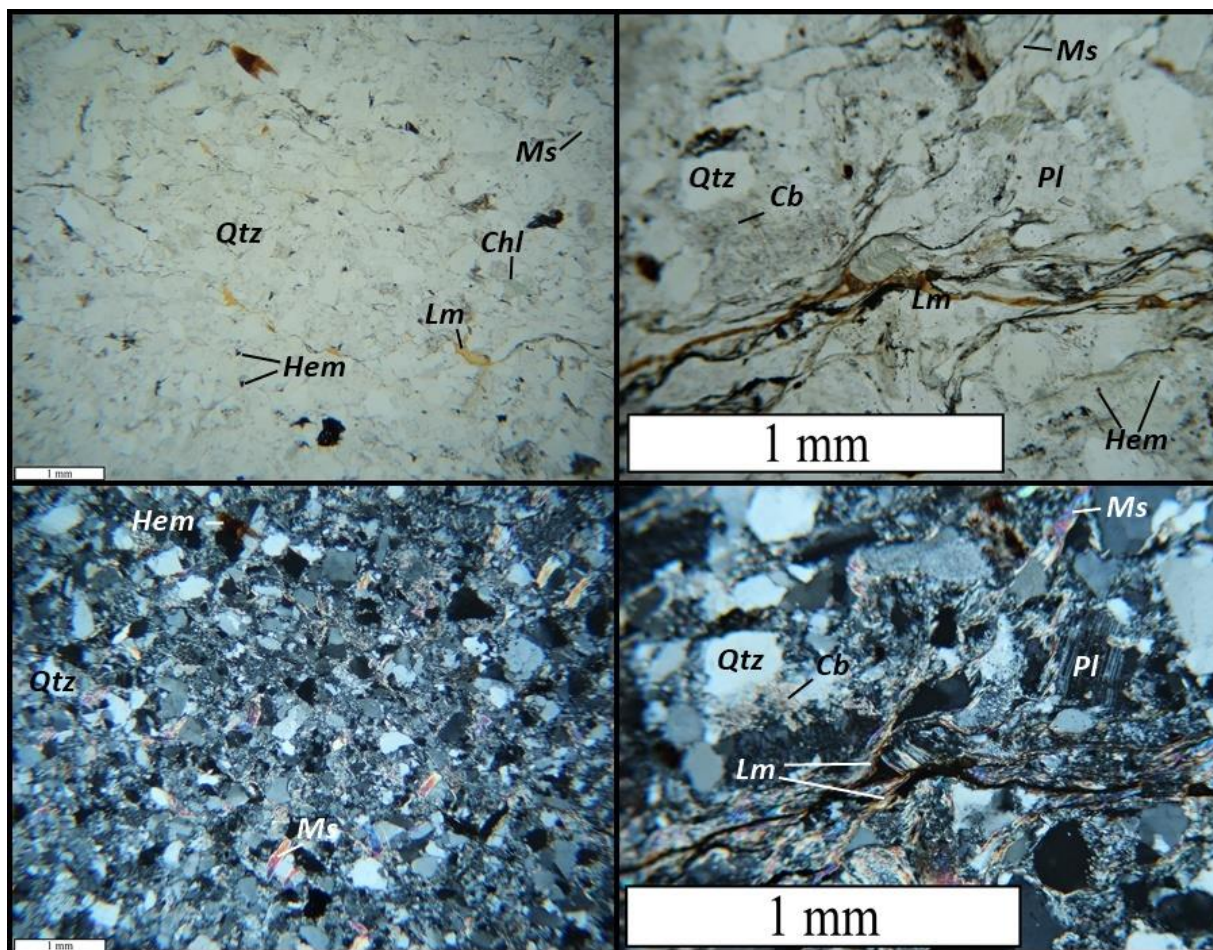
Obzirom na zastupljenost veličine zrna, mikroskopski se ova stijena može determinirati kao pjeskoviti siltiti, međutim, zbog makroskopski izražene cjepljivosti može se klasificirati i kao šejl.

Makroskopski gledano, uzorak stijene **GP-S2** (slika 9.23) je srednjezrnate strukture te homogene, u presjeku paralelno-prugaste teksture. Stijena je svijetlosive boje zelenkastog tona. Golim okom mogu se raspoznati listićavi bijeli tinjci (muskovit) te kvarc.



Slika 9.23. Makrofotografija uzorka stijene domaćina GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić)

Pod mikroskopom je uzorak stijene GP-S2 (slika 9.24) također gusto pakiran. Mineralna zrna su znatno veća u odnosu na prethodni uzorak, no sortiranost je slabija te se uzorak može okarakterizirati kao umjereno sortiran. Uglavnom prevladava zrnaska potpora, samo ponegdje matriksna, no kako je matriks detritični te sadrži litične fragmenate ta granica na mnogim mjestima nije sasvim jasna. Od primarnih minerala utvrđeni su kvarc, muskovit, plagioklas, ortoklas i klorit. Uz njih su prisutni sekundarni karbonati, hematit, limonit, sulfidi (pirit) te nakupine alteracija po feromagnezijskim mineralima. Prisutno je dosta litičnih fragmenata te organska tvar. Redoslijed zastupljenosti minerala u preparatu je sljedeći: kvarc ($\approx 40\%$) > muskovit ($\approx 10\%$) > karbonati ($\approx 7,5\%$) > hematit ($\approx 2-5\%$) > plagioklas, ortoklas, limonit ($\approx 2\%$) > sulfidi ($< 1\%$). Litičnih fragmenata je otprilike isto koliko i karbonata, a alteracija po feromagnezijskim mineralima ima i do 10% . Kontakti među zrnima su točkasti i konveksno-konkavni.

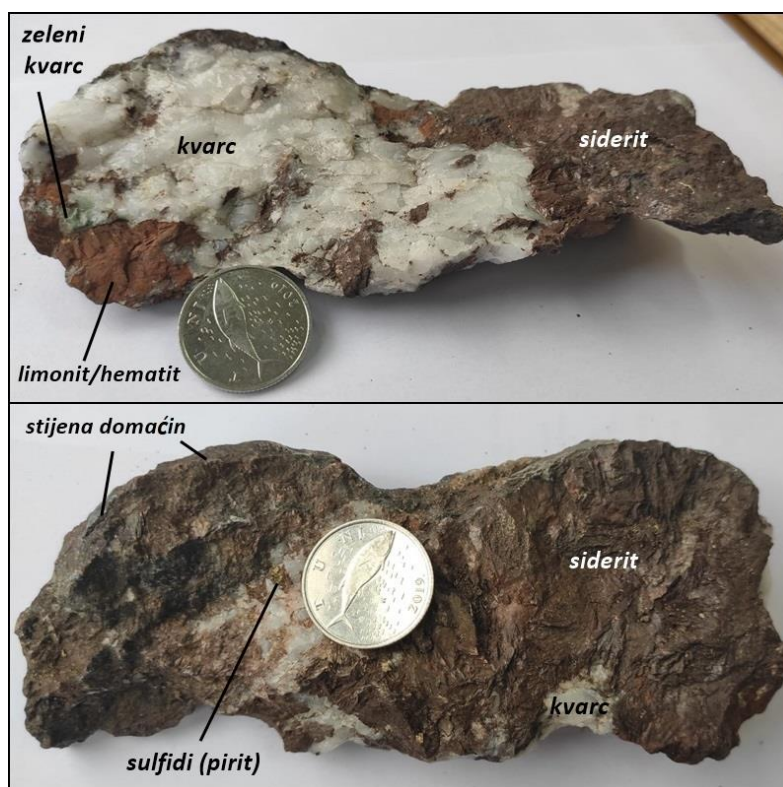


Slika 9.24. Mikrofotografije uzorka stijene domaćina GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić)

Obzirom da je matriksa $< 15\%$ te odnos udjela kvarca, feldspata i litičnih fragmenata, stijena je determinirana kao litoarenit.

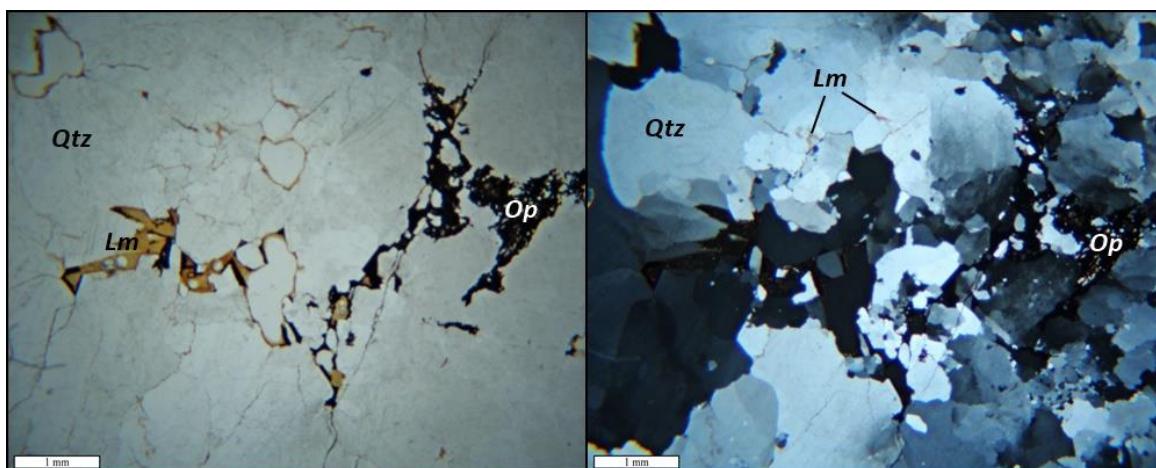
9.3.1.2 Rudna mineralizacija

Na uzorku rude **GP-R1** (slika 9.25) makoskopski dominiraju kvarc te tamno smeđe-crveni sideriti koji su limonitizirani/hematitizirani. Pojedini dijelovi uzorka u potpunosti su izmijenjeni u limonit. Unutar siderita uočavaju se sulfidni minerali (pirit $\pm$ halkopirit). Pored karakterističnog bijelog kvarca, uočen je i zeleni kvarc. Na dijelovima uzorka vidljiva je stijena domaćin zeleno-sive boje, cementirana sideritom.



Slika 9.25. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R1 (foto: Adelita Skitarelić)

Mikroskopski se raspoznaju kvarc, siderit, limonit, hematit te opaki minerali (slika 9.26). Habitus svih minerala je alotriomorfan. Redoslijed zastupljenosti minerala u preparatu je sljedeći: kvarc ($> 90\%$) $>$ opaki minerali ($\approx 2-5\%$) $>$ siderit, limonit, hematit ($< 1\%$). Među ogromnim vrlo uglatim zrnima kvarca unduloznog potamnjenja, siderit je vidljiv tek u reliktima i uglavnom je hematitiziran. Hematitizacija žarko crvene boje javlja se i u obliku žilica koje presijecaju zrna kvarca. Limonitizacija je vidljiva po rubovima zrna i u sustavu pukotina, dok su opaki minerali sitni, alotriomorfni i nasumično razbacani po preparatu.



Slika 9.26. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-R1 (foto: Adelita Skitarelić)

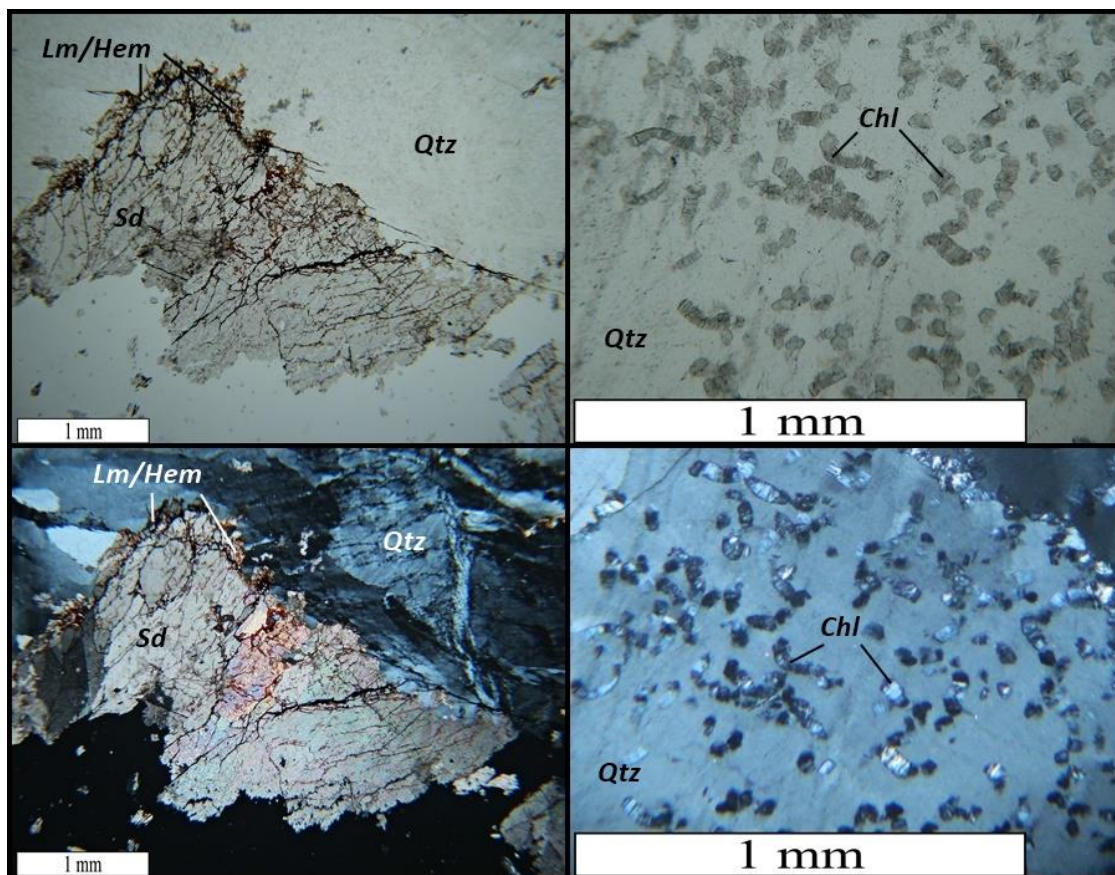
Makroskopski gledano, uzorak **GP-R2** (slika 9.27) mineralnim sastavom i teksturom odgovara prethodnom. Limonitizacija zahvaća značajan dio uzorka, a zeleni kvarc je ovdje još zastupljeniji.



Slika 9.27. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R2 (foto: Adelita Skitarelić)

Mikroskopskom analizom utvrđeni su kvarc, siderit, limonit, hematit i klorit (slika 9.28). U preparatu su zastupljeni sljedećim redoslijedom: kvarc ($\approx 70-80\%$) > siderit ($\approx 20\%$) > limonit/hematit ($\approx 2\%$) > klorit ($< 1\%$). Veličina alotriomorfni zrna kvarca se kreće od vrlo malih sferičnih zrna, pa do ogromnih izduženih. Vrlo su uglata te mjestimice ispresijecana tankim pukotinama. Nisu sasvim svježa i pokazuju undulozno potamnjenje, što ukazuje na sekundarni metamorfizam. Na rubu preparata zrna kvarca u sebe uklapaju sitna izdužena alotriomorfna i lepezasto trakasta zrna sitnih dimenzija, za koje se pretpostavlja da su kloriti, koji fino dispergirani kvarcu daju makroskopski vidljivu zelenu boju. Siderit alotriomorfno habitusa i vrlo uglatih zrna velikim je dijelom alteriran u limonit/hematit.

Limonitizacija napreduje po rubovima zrna i sustavima romboedrijske kalavosti siderita te im daje smeđu boju. Prema procjeni, zahvaća oko 20 % siderita.



Slika 9.28. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-S2 (foto: Adelita Skitarelić)

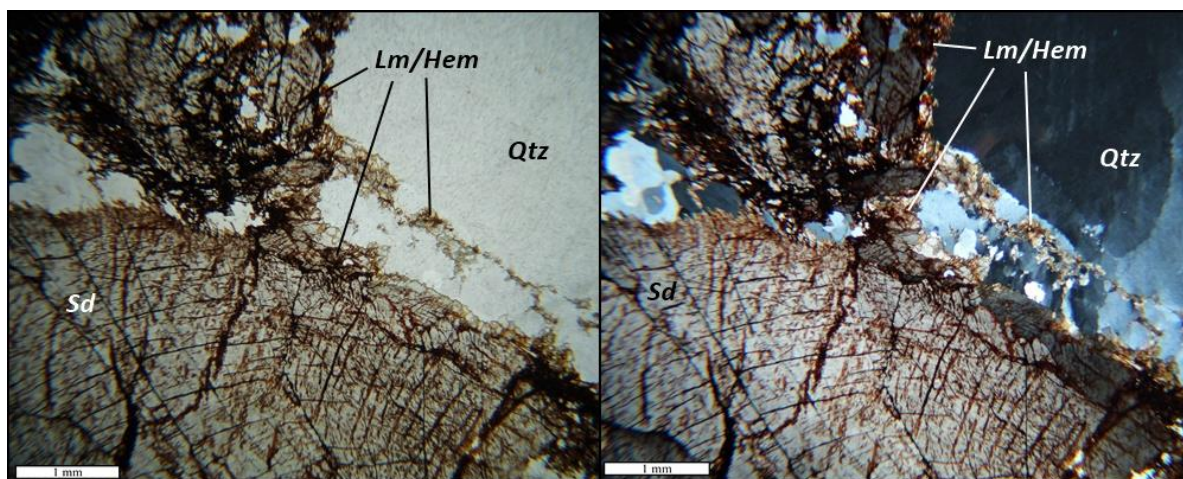
U uzorku **GP-R3** makroskopski se raspoznaju kvarc, alterirani limonitizirani/hematitizirani siderit (slika 9.29) te dosta sulfidnih minerala na svježem presjeku. Zeleni kvarc se ovdje ne uočava golim okom.



Slika 9.29. Makrofotografija uzorka rudne mineralizacije GP-R3 (foto: Adelita Skitarelić)

Mikroskopskom analizom utvrđeni su isti minerali kao i u prethodnom uzorku, međutim, njihovu udjeli u preparatu se razlikuju (slika 9.30). Redoslijed zastupljenosti minerala u ovom slučaju glasi: siderit ($\approx 60\%$) > kvarc ($\approx 30\text{--}40\%$) > limonit/hematit ($\approx 3\%$) > klorit ($< 1\%$).

Zrna siderita su ogromna, alotriomorfna i vrlo uglata. Oko 30% siderita je limonitizirano, odnosno hematitizirano. Limonitizacija/hematitizacija karakteristične žuto-narančaste do intenzivne crveno-smeđe boje, napreduje po rubovima zrna i sustavima romboedrijske kalavosti siderita. Zrna kvarca također su alotriomorfna i vrlo uglata. Svježija su, pokazuje undulozno potamnjene te kao i u prethodnom mjestimice uklapaju nakupine sitnih minerala za koje se pretpostavlja da su kloriti. Kloriti su neravnomjerno raspoređeni u preparatu, tj. koncentrirani samo u jednom njegovom dijelu. Veličina i habitus zrna klorita ista je kao i kod prethodnog uzorka.



Slika 9.30. Mikrofotografije uzorka rudne mineralizacije GP-R3 (foto: Adelita Skitarelić)

Iz makro- i mikropetrografske analize prikupljenih uzoraka ruda jasno je da je riječ o ostatku kvarcno-sideritne polisulfidne hidrotermalne mineralizacije bogate željezom i bakrom, koji su se ovdje eksploatirali.

9.3.2 Rezultati laboratorijskih analiza vodotočnih sedimenata i tla

9.3.2.1 Mineralni sastav

Kvalitativni mineralni sastav analiziranih uzoraka vodotočnih sedimenata i tla prikazan je u tablici 9.5, dok se u prilogu 5 nalaze rendgenogrami originalnih uzoraka.

U uzorku vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R) dominiraju kvarc i tinjčasti minerali, pri čemu je vjerojatno riječ o muskovitu. Prisutni su plagioklasi i moguće K- feldspat. 14 Å-ska faza vrlo vjerojatno predstavlja klorit. Moguće je da ima i kaolinita. Za sasvim pouzdanu odredbu bilo bi potrebno provesti dodatne tretmane. Također, prisutan je i goethit, na što ukazuje i smeđa boja uzorka. Također, moguće je da ima i amorfne komponente (organska tvar ili loše kristalizirani Fe-hidroksidi) i/ili nepravilno interstratificiranih miješanoslojnih minerala glina.

Uzorak koncentrata iz istog ogranka Gradskog potoka (GP-SM) je gotovo cijeli amorfan. Nazire se nešto kvarca te moguće tinjčastih minerala. Postoje indicije za prisutnost kaolinita i/ili klorita. Također, moguće je da ima plagioklasa.

Uzorak vodotočnog sedimenta bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-VS-pored) ima približno jednak mineralni sastav kao i uzorak GP-VS-R. Dominantni minerali također su kvarc i tinjčasti minerali (vjerojatno muskovit). Prisutan je vjerojatno klorit, dok je prisutnost kaolinita upitna. Ima plagioklasa, moguće K-feldspata te postoje indicije za goethit.

U uzorku vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS) prevladavaju kvarc, tinjčasti minerali (vjerojatno muskovit) i plagioklasi. Vjerojatno ima i klorita, dok je prisutnost kaolinita upitnija. Dosta je plagioklasa te je moguće da ima K-feldspata, dok goethita u ovom uzorku nema.

U uzorku vodotočnog sedimenta potoka Žirovac (BEŠ-VS) kvarc dominira više nego u ostalim uzorcima. Tinjčastih minerala (muskovita i/ili illitičnog mtaerijala) također ima dosta, ali manje u odnosu na prethodno opisane uzorke. Također, prisutan je klorit i/ili kaolinit. Plagioklasa je nešto više nego u ostalim uzorcima. Goethita ima manje nego u uzorku GP-VS-R, ali više nego u uzorku GP-VS-pored.

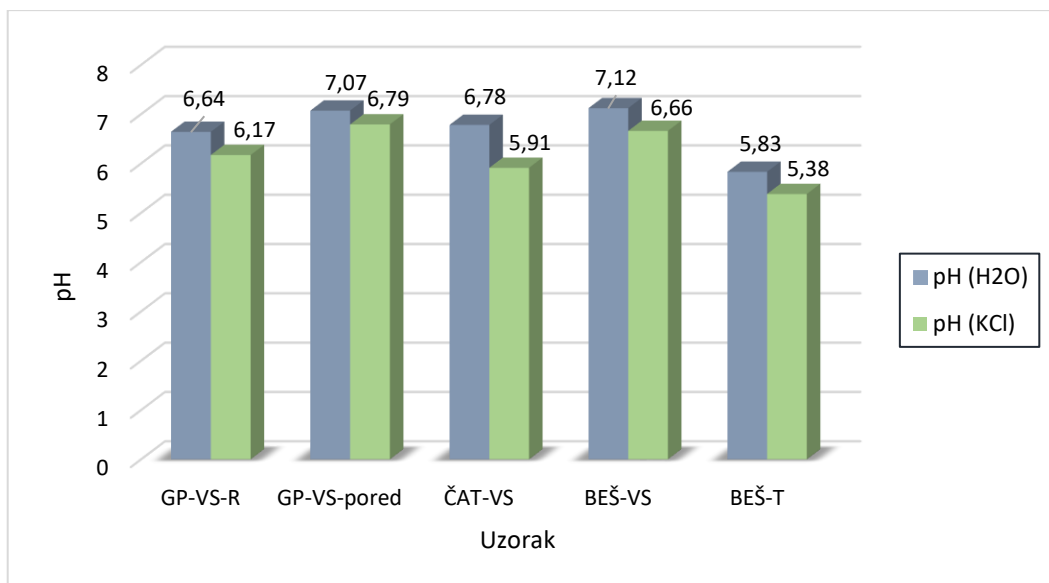
U uzorku tla kraj peći u Bešlincu (BEŠ-T) dominiraju kvarc i tinjčasti minerali. Prisutan je klorit, dok je kaolinit upitan, kao i K-feldspat. Sa sigurnošću se može reći da ima plagioklasa te nema goethita.

Tablica 9.5. Kvalitativni mineralni sastav analiziranih uzoraka (+ označava mali udio minerala u uzorku (do 10 %), ++ znatan udio (10-20 %), a +++ dominantan udio (> 20 %); - označava da mineral nije prisutan u uzorku, a ? da prisutnost minerala u uzorku nije sa sigurnošću utvrđena, dok „i/ili“ označava da je u uzorku prisutan ili jedan ili drugi od navedenih minerala)

Oznaka uzorka	kvarc	plagioklas	K-feldspat	goethit	tinjčasti minerali	klorit	kaolinit	AT
GP-VS-R	+++	+/++	?	+	+++	+/++	?	?
GP-SM	+	?	-	-	?	?		+++
						i/ili		
GP-VS-pored	++/++ ++	++	?	?	+++	+/++	?	?
ČAT-VS	+++	++/+++	?	-	++/+++	+	?	?
BEŠ-VS	+++	++/+++	-	+	+/++	+	?	?
BEŠ-T	+++	++/+++	?	-	+++	+/++	?	?

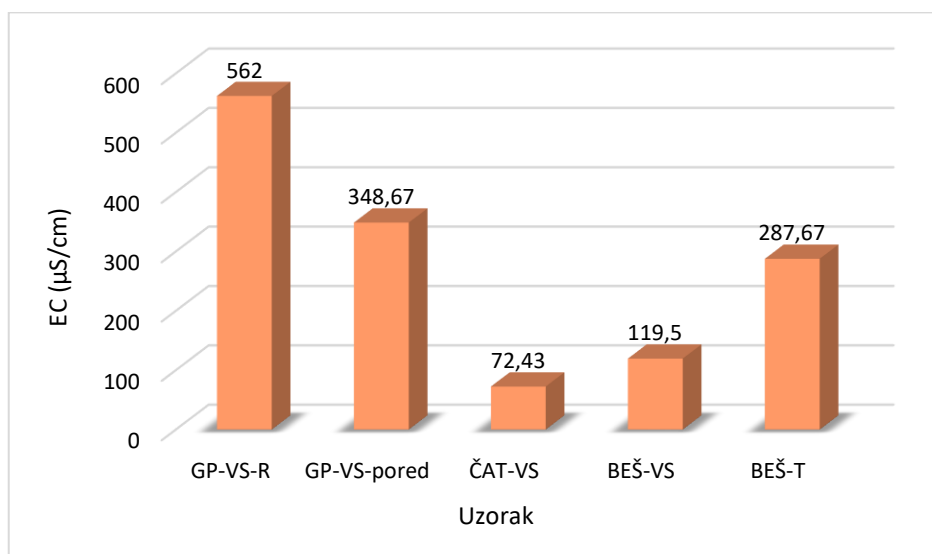
9.3.2.2 Rezultati određivanja pH vrijednosti i električne vodljivosti

Rezultati mjerenja pH vrijednosti uzoraka vodotočnih sedimenata i tla prikazani su na slici 9.31. pH vrijednost, mjerena u suspenziji s vodom, neutralna je za sve uzorke vodotočnih sedimenata, pri čemu uzorak vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R) pokazuje najnižu vrijednost (6,64), a uzorak vodotočnog sedimenta potoka Žirovac (BEŠ-VS) najvišu (7,12). U suspenziji s KCl-om zabilježene su nešto niže vrijednosti pH, pri čemu uzorak vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS) pokazuje najnižu vrijednost od 5,91. Reakcija tla je blago do umjereno kisela. pH vrijednost u suspenziji s KCl-om kreće se oko 5 te je niža u usporedbi s onima zabilježenim kod uzoraka vodotočnih sedimenata. Naime, reakcija tla određena u otopini KCl-a je uvijek skoro do deset puta kiseliya jer se mućkanjem tla s navedenom otopinom određuju, ne samo slobodni H^+ ioni, nego i H^+ ioni vezani u adsorpcijski kompleks u tlu koji se istiskuju K^+ ionima.



Slika 9.31. pH uzoraka vodotočnih sedimenata i tla

Električna vodljivost pokazuje značajniju varijabilnost (slika 9.32). Uzorak iz „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R) pokazuje najvišu električnu vodljivost u iznosu od 562 $\mu\text{S/cm}$. Uzorak vodotočnog sedimenta GP-VS-pored, koji je uzet iz istog potoka, samo drugog bliskog i bistrog ogranka, pokazuje dosta nižu električnu vodljivost od 348,67 $\mu\text{S/cm}$. Vodotočni sediment potoka Žirovac (BEŠ-VS) pokazuje još trostruko nižu (119,5 $\mu\text{S/cm}$), dok sediment potoka Čatrnja (ČAT-VS) najnižu (72,43 $\mu\text{S/cm}$) – kao što je to slučaj i s uzorkom vode istog potoka. U uzorku tla (BEŠ-T) izmjerena je električna vodljivost od 287,67 $\mu\text{S/cm}$.

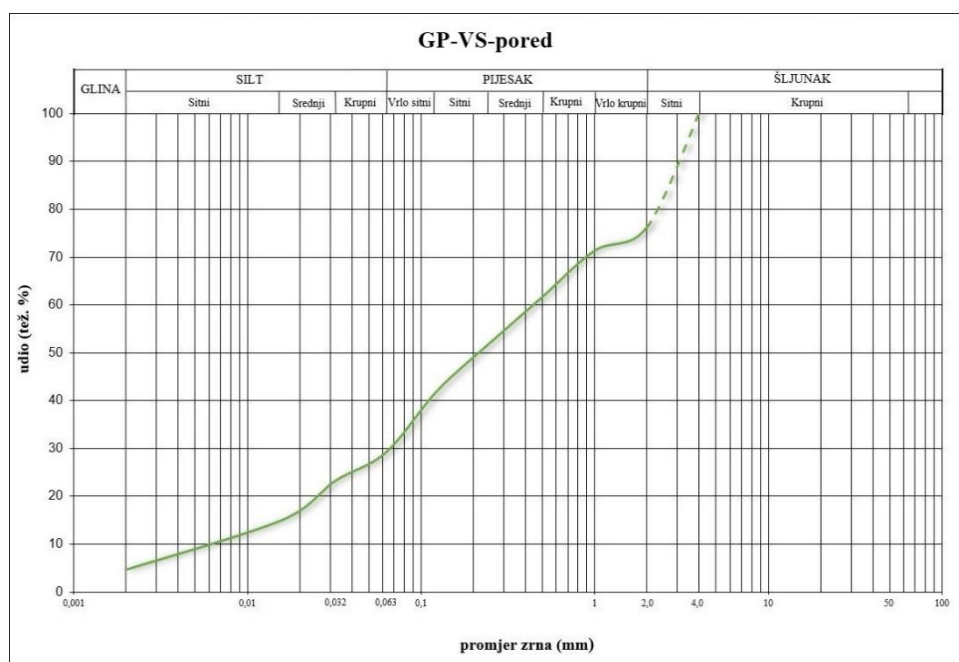


Slika 9.32. Električna vodljivost uzoraka vodotočnih sedimenata i tla

9.3.2.3 Rezultati granulometrijske analize

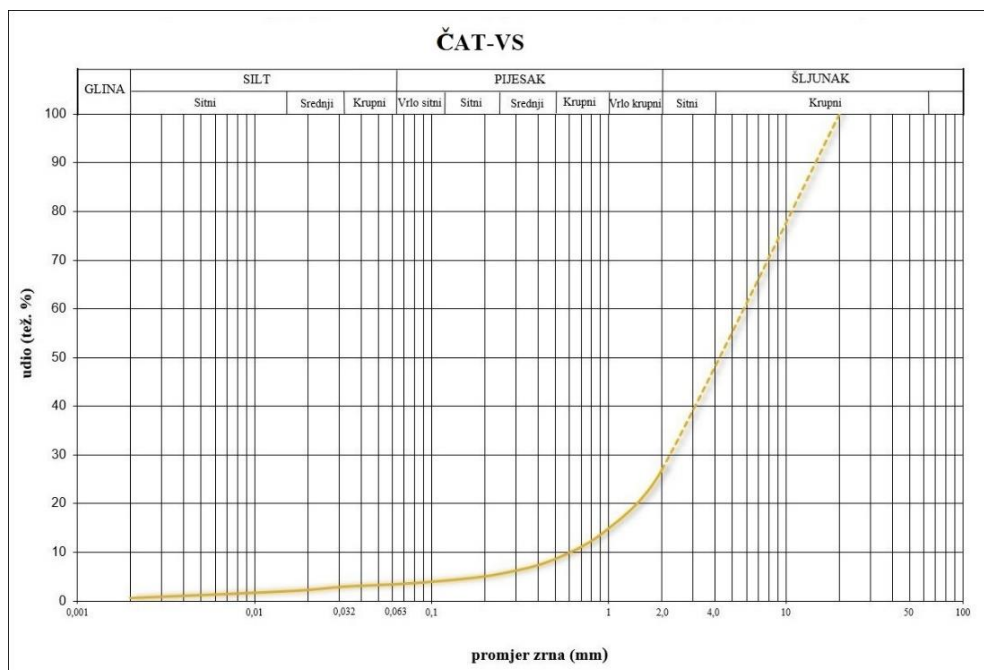
Temeljem granulometrijske analize uzoraka mokrim sijanjem i pipetnom metodom napravljene su granulometrijske krivulje (slike 9.33-9.36), kako i se vidjela zastupljenost granulometrijskih frakcija u svakom pojedinom uzorku. Obzirom da nije napravljeno mokro sijanje za frakcije veće od 2 mm, veličina zrna i njihov udio je aproksimativan. Zbog slobodne procjene i manjka pouzdanosti uslijed iste, taj je dio granulometrijske krivulje prikazan iscrtkanom linijom.

U uzorku vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-pored) dominira krupna šljunkovita frakcija > 2 mm (23,8 %), nakon koje slijedi vrlo sitni pijesak (13 %). Glinovite frakcije čestica < 2 μm je najmanje (4,6 %), premda je tek neznatno više krupnog pijeska (5 %) i srednjeg praha (5,9 %). Sve ostale pjeskovite do prahovite frakcije zastupljene su podjednako, u masenim udjelima od oko 8 do 10 %.



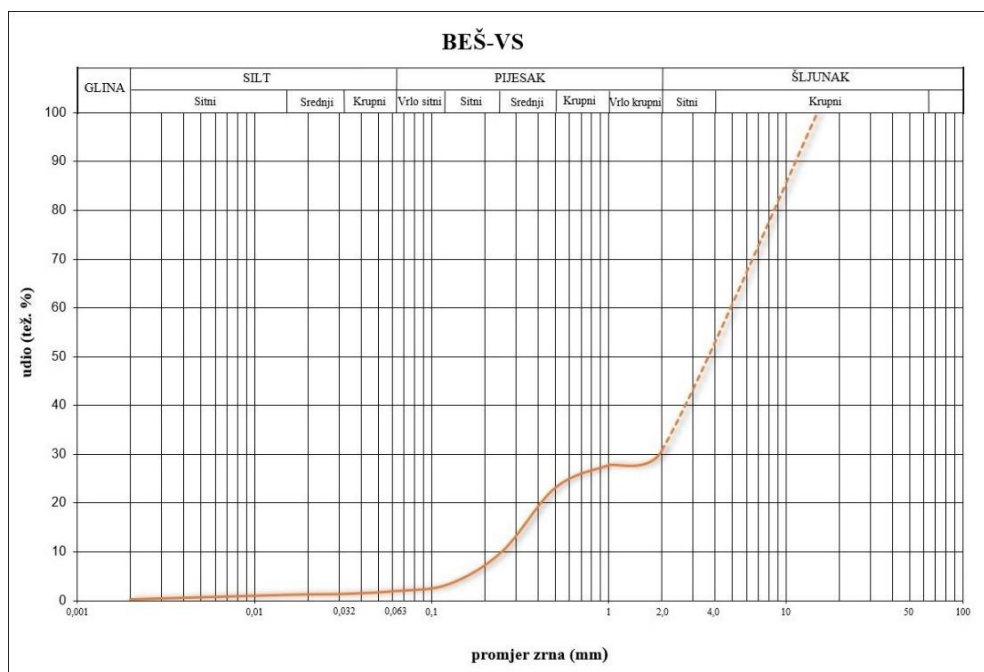
Slika 9.33. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-VS-pored)

U uzorku vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS) s porastom veličine zrna raste i udio granulometrijske frakcije. 73 % uzorka predstavlja krupna frakciju > 2 mm. Vrlo krupnog srednjeg i sitnog pijeska je ukupno oko 21 %, a sve ostale frakcije svojim masenim udjelom ne prelaze 1,5 %. Kao i u prethodnom uzorku, glinovita frakcija sa svojim masenim udjelom od 0,6 % i ovdje je najmanje zastupljena.



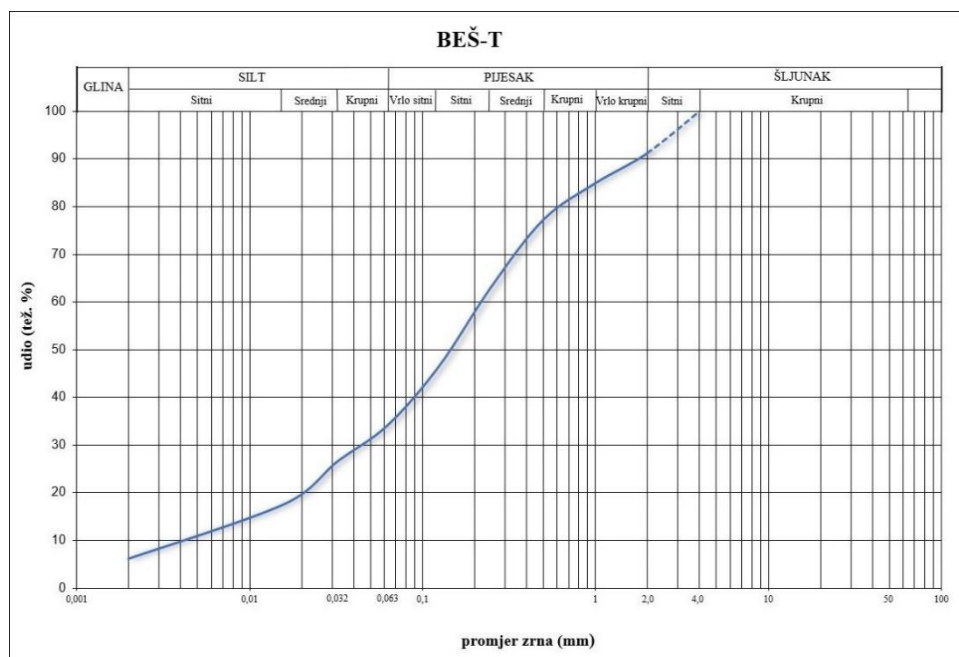
Slika 9.34. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS)

Sličnu raspodjelu zastupljenosti granulometrijskih frakcija pokazuje i uzorak vodotočnog sedimenta potoka Žirovac (BEŠ-VS). Naime, i ovdje frakcija čestica > 2 mm uvjerljivo dominira. Ostatak uzorka uglavnom čini pijesak. Prahovite frakcije, kao i glinena, neznatno su zastupljene.



Slika 9.35. Granulometrijska krivulja za uzorak vodotočnog sedimenta potoka Žirovac u Bešlincu (BEŠ-VS)

Uzorak tla (BEŠ-T) ističe se po svojoj, gotovo pa piramidalnoj raspodjeli zastupljenosti granulometrijskih frakcija. Težinski udjeli svih frakcija kreću se od oko 6 do oko 17 %. U čitavom uzorku najviše je srednjeg do vrlo sitnog pijeska (oko 42 %). Krupnije, kao i sitnije frakcije su podjednako zastupljene. Najmanje je gline (6,1 %), međutim, treba istaknuti kako je ima više nego u bilo kojem drugom uzorku.



Slika 9.36. Granulometrijska krivulja za uzorak tla (BEŠ-T)

9.3.2.4 Ukupni sadržaj metala u vodotočnim sedimentima i tlu

Rezultati mjerenja elemenata u tragovima ekstrahiranih zlatotopkom prikazani su u tablici 9.6. Zbog efekta matriksa, mjerenje srebra bilo je jako nepouzđano i stoga, nije uzeto u obzir.

Tablica 9.6. Rezultati ekstrakcije zlatotopkom uzoraka vodotočnih sedimenata i tla (IGD – ispod granice detekcije)

Terenska oznaka uzorka	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Fe (mg/kg)
GP-VS-R	383	66	IGD	84
GP-SM	101	28	IGD	247
GP-VS-pored	356	72	IGD	67
ČAT-VS	23	105	IGD	31
BEŠ-VS	20	51	IGD	25
BEŠ-T	398	69	IGD	58

Bakra je daleko najviše detektirano u tlu kraj peći u Bešlincu (BEŠ-T). Dobivena koncentracija premašuje maksimalno dopuštenu koncentraciju (MDK) reguliranu Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) (90 mg/kg). Temeljem izračunatog stupnja onečišćenja od 442 %, ovo tlo je svrstano u kategoriju zagađenog zemljišta. Slične visoke koncentracije su zabilježene u vodotočnim sedimentima Gradskog potoka (GP-VS-R i GP-VS-pored), dok su najniže zapažene u vodotočnom sedimentu potoka Žirovac (BEŠ-VS). Cinka je pak najviše u vodotočnom sedimentu potoka Čatrnje (ČAT-VS), a najmanje u koncentratu suspendiranog materijala Gradskog potoka (GP-SM). U uzorku tla ukupna koncentracija cinka ne premašuje MDK (150 mg/kg). Kao što je i očekivano, željeza je najviše u koncentratu Gradskog potoka (GP-SM), dok ga je najmanje u vodotočnog sedimentu potoka Žirovac u Bešlincu (BEŠ-VS).

U tablici 9.7 prikazana je statistička obrada rezultata za uzorke vodotočnih sedimenata, no isto nije napravljeno i za tlo, obzirom da je analiziran uzorak samo s jedne lokacije.

Tablica 9.7. Statistički parametri izmjerenih koncentracija za analizirane uzorke vodotočnih sedimenata na području Trgovske gore

mg/kg	Cu	Zn	Pb	Fe
Minimum	20	28	IGD	25
Maksimum	383	105	IGD	247
Medijan	101	66	IGD	67
Srednja vrijednost	177	64	IGD	91
Standardna devijacija	179	28	IGD	91

9.3.2.5 Specijacija metala u vodotočnim sedimentima i tlu

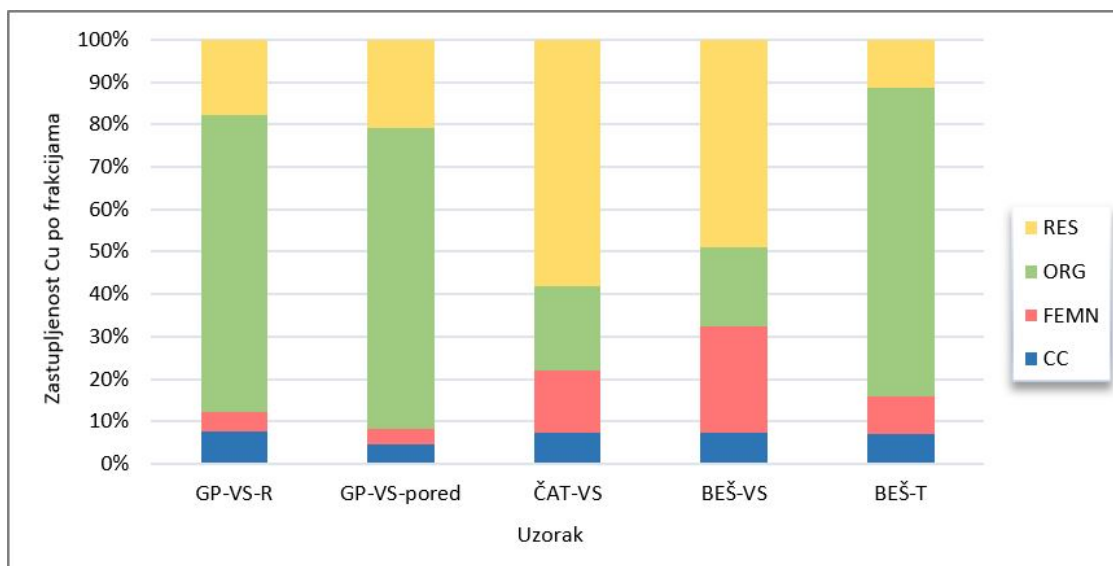
U nastavku su dani tablični (tablice 9.8 i 9.9) i grafički prikazi (slike 9.30-9.32) raspodjele koncentracija elemenata u uzorcima dobivenih metodom sekvencijske ekstrakcijske analize, popraćeni kratkim objašnjenjem.

Tablica 9.8. Rezultati sekvencijske ekstrakcijske analize

Uzorak	Element	Mjerna jedinica	CC	FEMN	ORG/SUL	RES	Σ
GP-VS-R	Cu	mg/kg	29,3	17,1	268,4	67,8	382,6
	Zn	mg/kg	9,6	9,5	5,6	41,5	66,2
	Fe	mg/kg	17,6	29,1	5,3	31,9	83,9
GP-VS-pored	Cu	mg/kg	16,3	13,1	252,6	73,6	355,6
	Zn	mg/kg	9,9	14,2	8,3	39,4	71,8
	Fe	mg/kg	0,3	25,5	5,9	35,6	67,3
ČAT-VS	Cu	mg/kg	1,7	3,4	4,6	13,5	23,2
	Zn	mg/kg	5,2	7,4	9,4	82,4	104,4
	Fe	mg/kg	0,1	62,9	4,2	0	67,2
BEŠ-VS	Cu	mg/kg	1,4	4,9	3,6	9,5	19,4
	Zn	mg/kg	36,1	7,4	0,9	37,7	82,1
	Fe	mg/kg	0,2	69,1	3,5	0	72,8
BEŠ-T	Cu	mg/kg	27,7	35,3	290,5	44,7	398,2
	Zn	mg/kg	9,4	11,6	5,8	42,1	68,9
	Fe	mg/kg	16,8	18,5	3,1	19,2	57,6

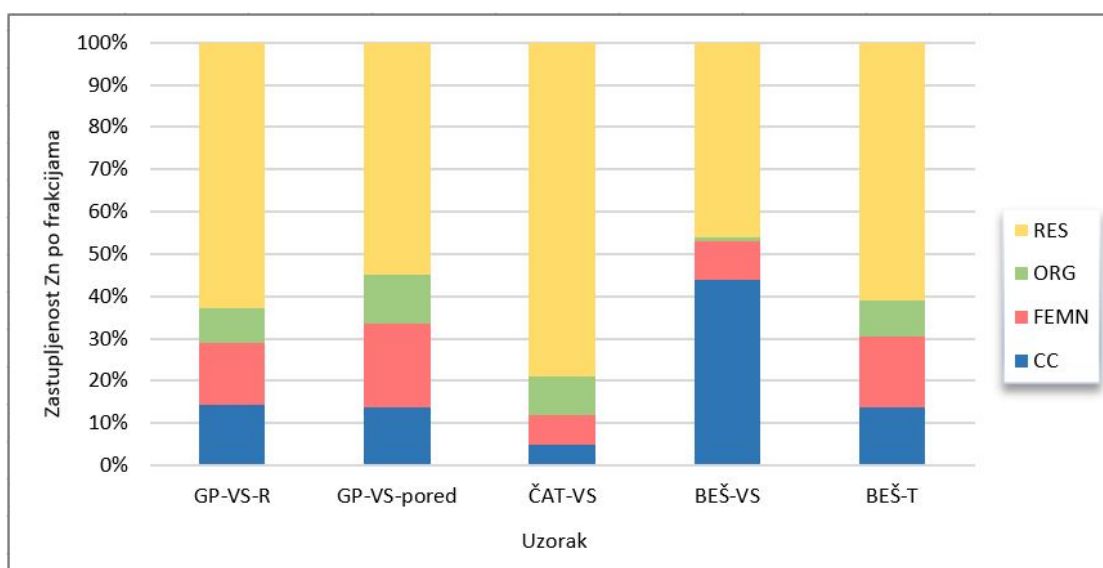
Tablica 9.9. Zastupljenost elemenata po frakcijama

Uzorak	Element		
	Cu	Zn	Fe
GP-VS-R	ORG/SUL > RES > CC > FEMN	RES > CC > FEMN > ORG/SUL	RES > FEMN > CC > ORG/SUL
GP-VS-pored	ORG/SUL > RES > CC > FEMN	RES > FEMN > CC > ORG/SUL	RES > FEMN > ORG/SUL > CC
ČAT-VS	RES > ORG/SUL > FEMN > CC	RES > ORG/SUL > FEMN > CC	FEMN > ORG/SUL > CC
BEŠ-VS	RES > FEMN > ORG/SUL > CC	RES > CC > FEMN > ORG/SUL	FEMN > ORG/SUL > CC
BEŠ-T	ORG/SUL > RES > FEMN > CC	RES > FEMN > CC > ORG/SUL	RES > FEMN > CC > ORG/SUL



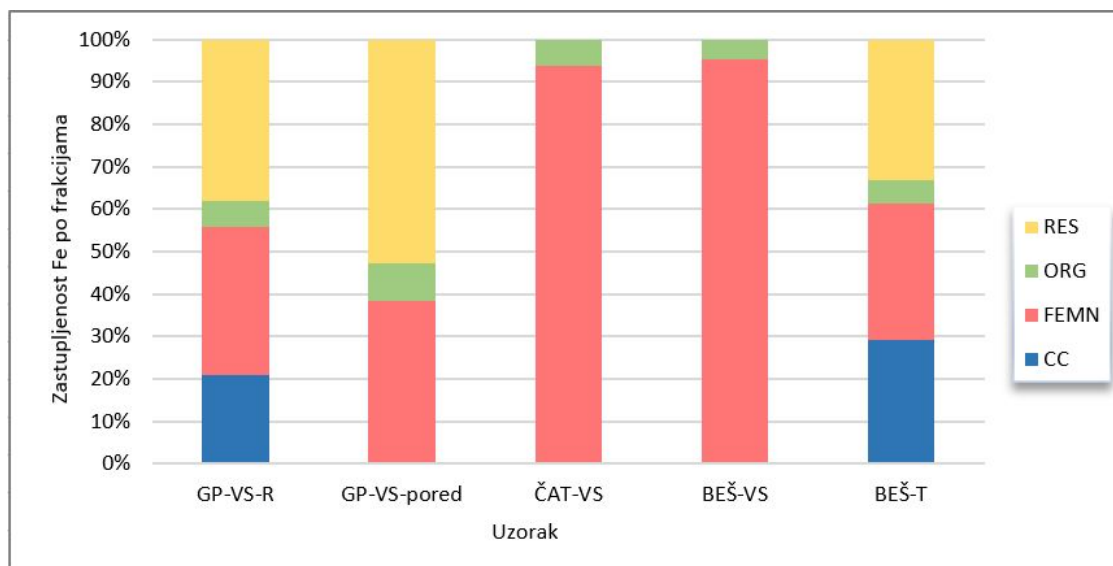
Slika 9.37. Raspodjela Cu po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla

Bakar je kod svih uzoraka najviše zastupljen u organsko-sulfinoj ili rezidualnoj frakciji (slika 9.37). Najmanje je vezan za karbonatnu frakciju i frakciju Fe/Mn oksida i hidroksida. Jedino u vodotočnom sedimentu potoka Žirovac (BEŠ-VS) bakar se nalazi više u frakciji Fe/Mn oksida i hidroksida nego u organsko-sulfidnoj frakciji.



Slika 9.38. Raspodjela Zn po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla

Cink je kod svih analiziranih uzoraka dominantno vezan za rezidualnu frakciju, a zatim za karbonatnu frakciju ili frakciju Fe/Mn oksida i hidroksida, dok ga je najmanje u organsko-sulfidnoj frakciji (slika 9.38). Vodotočni sediment potoka Čatrnje (ČAT-VS) jedini pokazuje odstupanje. Naime, iako je cinka i tu najviše u rezidualnoj frakciji, slijede organsko-sulfidna frakcija i frakcija Fe/Mn oksida i hidroksida, a najmanje cinka vezano je za karbonatnu frakciju.



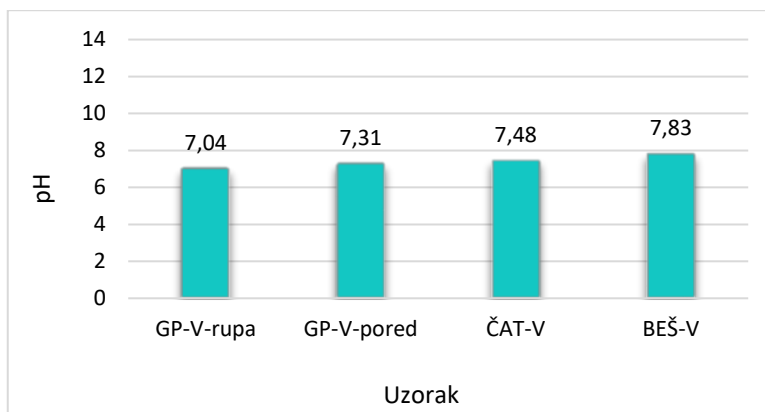
Slika 9.39. Raspodjela Fe po frakcijama uzoraka vodotočnih sedimenata i tla

Uzorci vodotočnih sedimenata Gradskog potoka (GP-VS-R i GP-VS-pored) i uzorak tla (BEŠ-T) imaju jednaku raspodjelu željeza po frakcijama (slika 9.39). Najviše ga je zabilježeno u rezidualnoj frakciji, potom u frakciji Fe/Mn oksida i hidroksida te karbonatnoj, dok ga je najmanje u organsko-sulfidnoj. Uzorci vodotočnih sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS) i potoka Žirovac (BEŠ-VS) također pokazuje isti trend zastupljenosti željeza po frakcijama. U njihovom slučaju, željeza je najviše zabilježeno u frakciji Fe/Mn oksida i hidroksida, nakon čega slijedi organsko-sulfidna frakcija te karbonatna. U rezidualnoj frakciji željezo uopće nije detektirano.

9.3.3 Rezultati laboratorijskih analiza vode

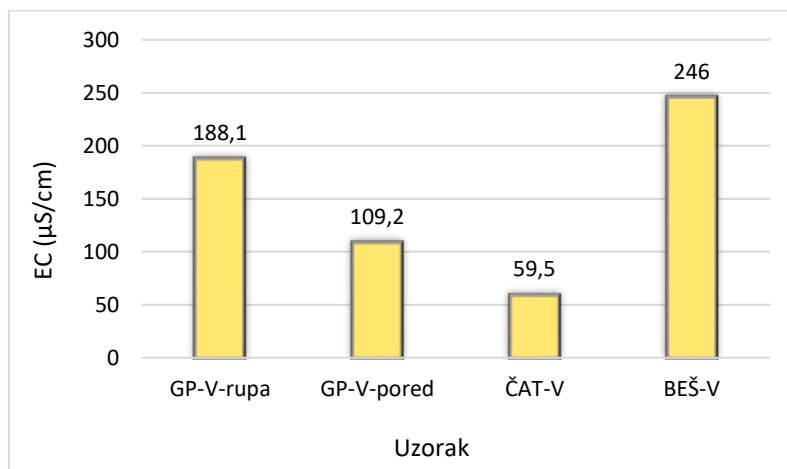
9.3.3.1 pH vrijednost i električna vodljivost

Rezultati određivanja pH vrijednosti uzoraka vode prikazani su grafički na slici 9.40. pH vrijednosti svih uzoraka kreću se u neutralnom do jako blago bazičnom području. Najmanju pH vrijednost (7,04) pokazuje uzorak vode uzet iz Gradskog potoka, u neposrednoj blizini nekadašnjeg rudarskog okna, dok najvišu (7,83) pokazuje uzorak vode uzet iz potoka Žirovac, u blizini peći u Bešlincu.



Slika 9.40. pH vrijednost uzoraka vode

Električna vodljivost pokazuje nešto veću varijabilnost. Rezultati mjerenja prikazani su grafički na slici 9.41. Do izražaja najviše dolazi izuzetno niska električna vodljivost (59,5 $\mu\text{S/cm}$) uzorka vode iz potoka Čatrnja. Vodljivost je najveća (246 $\mu\text{S/cm}$) kod uzorka vode u blizini peći, dok se vrijednosti električne vodljivosti dvaju ogranka Gradskog potoka kreću u rasponu 100-190 $\mu\text{S/cm}$, s tim da je nešto veća vodljivost u blizini bivšeg rudarskog okna.



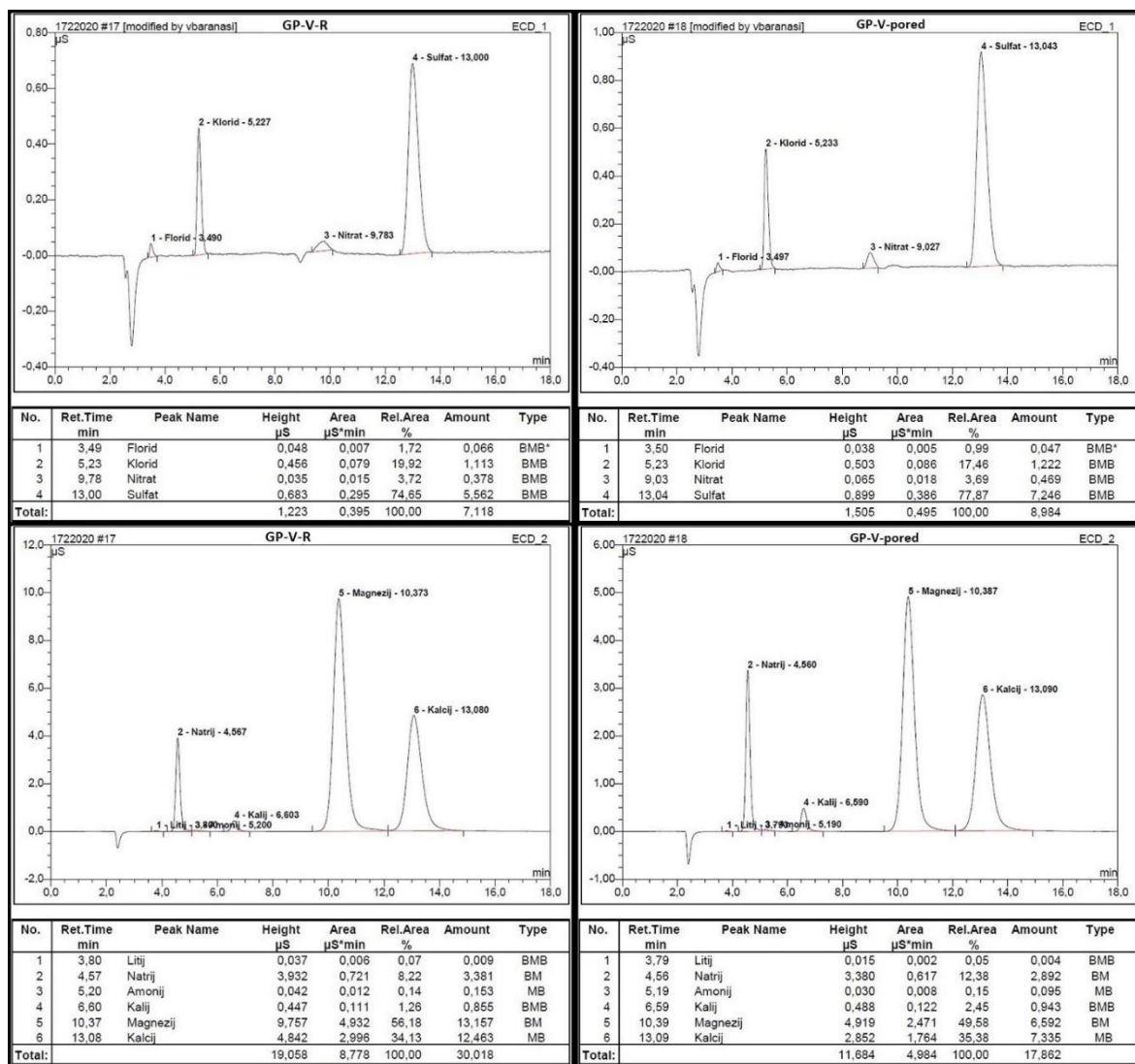
Slika 9.41. Električna vodljivost uzoraka vode

9.3.3.2 Rezultati određivanja glavnih aniona i kationa primjenom ionske kromatografije

Rezultati mjerenja glavnih aniona i kationa postupkom ionske kromatografije prikazuju se grafički u vidu kromatograma te pripadajućom tablicom, posebno za anione i katione (slike 9.42 i 9.43).

U uzorku vode uzetom iz „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-V-R) sulfati su zastupljeni s 5,56 mg/l, dok je klorida pet puta manje (1,11 mg/l). Nitrata je manje od 1 mg/l, dok su fluoridi zastupljeni sa tek 0,07 mg/l. Ostali anioni nisu detektirani. Što se kationa tiče, detektirani su svi mjereni, pri čemu najviše dominiraju magnezij i kalcij sa oko 12-13 mg/l. Natrija je oko deset puta manje. Koncentracije ostalih kationa su ispod 1 mg/l, s tim da je litija uvjerljivo najmanje (0,009 mg/l).

Uzorak vode uzeti iz bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-V-pored) pokazuje sličan trend kretanja koncentracija aniona kao i prethodni uzorak. Sulfati su ovdje zastupljeni u koncentraciji od oko 7,25 mg/l, kloridi i nitrati u znatno manjoj (1-0,5 mg/l), a fluoridi u najmanjoj (0,047 mg/l). Isto vrijedi i za katione. Magnezij i kalcij su i u ovom slučaju najzastupljeniji, premda ih je duplo manje nego kod uzorka GP-V-R. Amonijev i litijev ion su najmanje zastupljeni.

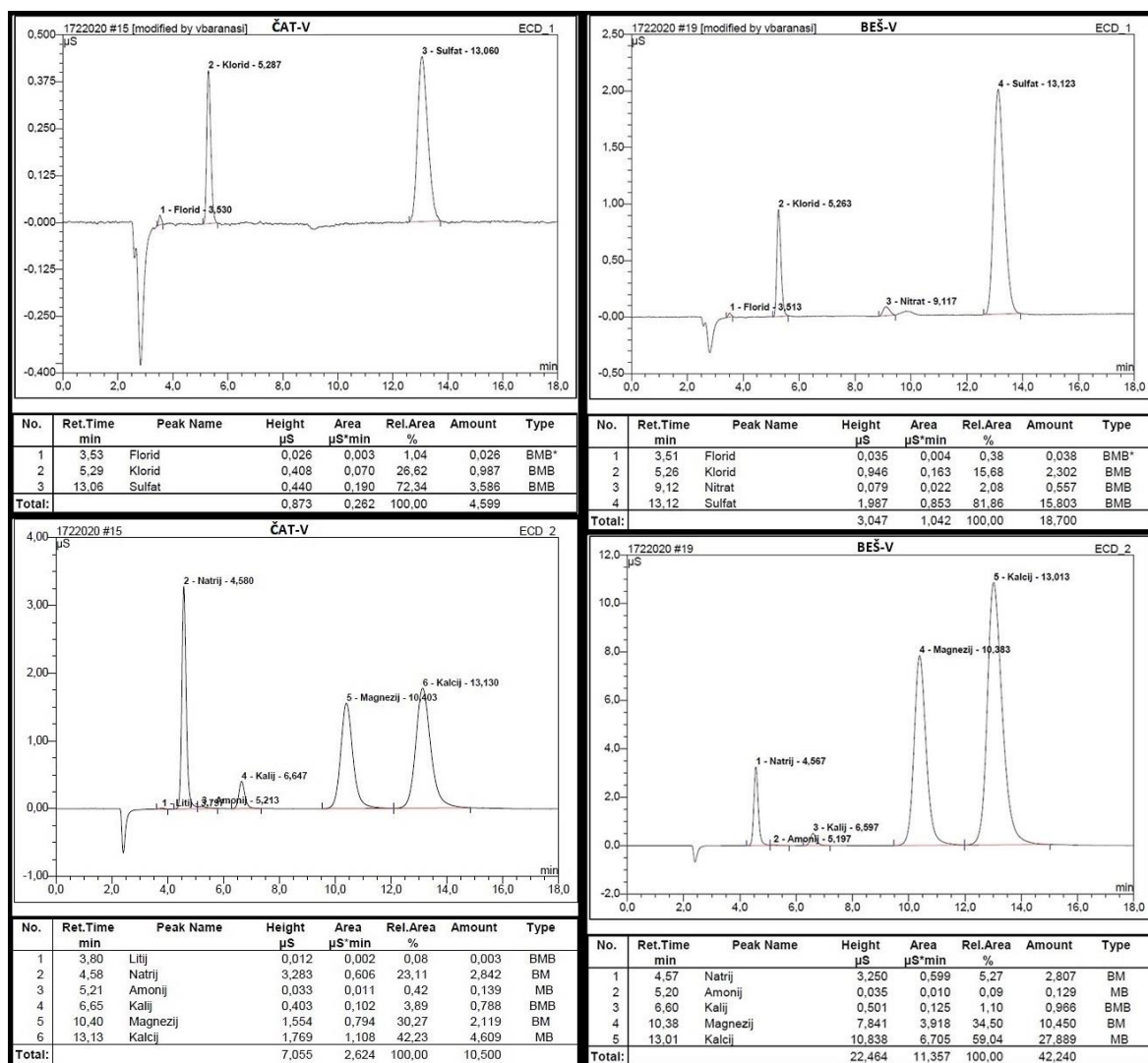


Slika 9.42. Kromatogrami aniona i kationa analiziranih uzoraka vode „obojanog“ (GP-V-rupa) i bistrog (GP-V-pored) ogranka Gradskog potoka

Od ukupno sedam mjerenih aniona, u uzorku vode iz potoka Čatrnja (ČAT-V) detektirana su tri. Sulfata je ovdje 3,59 mg/l, klorida je oko četiri puta manje (oko 1 mg/l), a najmanje je fluorida (0,03 mg/l). Detektirani su svi mjereni kationi, među kojima je najzastupljeniji kalcij (4,61 mg/l), potom slijedi natrij (2,84 mg/l) te magnezij (2,12 mg/l). Jedino u ovom uzorku nisu detektirani nitrati. Litijevog iona je najmanje (0,003 mg/l). Dakle, nema neke značajne promjene u odnosu na prethodno analizirane uzorke.

U uzorku vode uzetom nedaleko peći u Bešlincu, iz potoka Žirovac (BEŠ-V), sulfati su zastupljeni sa 15,8 mg/l. To je ujedno i najviša zabilježena koncentracija sulfata uopće. I ovdje se može uočiti isti generalni trend koji se pojavljuje i kod uzoraka iz Gradskog potoka. Dakle, po zastupljenosti slijede kloridi (2,3 mg/l) i nitrati (0,56 mg/l), dok su fluoridi najmanje zastupljeni (0,04 mg/l). Što se kationa tiče, kalcija je uvjerljivo više nego u ostalim

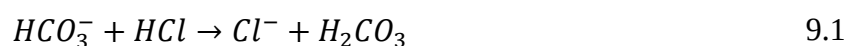
uzorcima (27,89 mg/l), slijedi magnezij (10,45 mg/l) te natrij kojeg je pet puta manje. Kalija je nešto manje od 1 mg/l, a najmanje je amonijevog iona (0,13 mg/l). Jedino u ovom uzorku nije detektiran litij.



Slika 9.43. Kromatogrami aniona i kationa analiziranih uzoraka vode potoka Čatrnje (ČAT-V) i potoka Žirovac (BEŠ-V)

9.3.3.3 Rezultati određivanja hidrogenkarbonata titracijom vodene otopine klorovodičnom kiselinom

Koncentracija hidrogenkarbonatnog iona (HCO_3^-) određuje se matematičkim izračunom, čiji je temelj stehiometrijska jednačdba 9.10.



Postupak izračuna sažet je u tablici 9.5. Kako bi se dobila realna koncentracija (c_{real}) klorovodične kiseline, njena koncentracija (c) pomnožena je s faktorom titracije ($f =$

1,01707). Množenjem c_{real} sa volumenom klorovodične kiseline utrošenim prilikom titracije ($V(\text{HCl})$), dobije se množina iste ($n(\text{HCl})$), što prema stehiometrijskoj jednadžbi 9.1 odgovara množini hidrogenkarbonatnog iona ($n(\text{HCO}_3^-)$). Množenjem iste sa molarnom masom hidrogenkarbonatnog iona (61,018 g/mol) dobije se njegova masa, a njezinim dijeljenjem sa volumenom uzorka u konačnici se dobije masena koncentracija ($\gamma(\text{HCO}_3^-)$).

Tablica 9.10. Podaci korišteni u izračunu masenog udjela hidrogenkarbonata

Uzorak	V (uzorak) [ml]	V (HCl) [ml]	c (HCl) [mol/l]	$c_{\text{real}}(\text{HCl})$ [mol/l]	n (HCl) [mol]	n (HCO_3^-) [mol]	m (HCO_3^-) [g]	γ (HCO_3^-) [mg/l]
GP-V-R	100	2,05	0,1	0,1017	0,00021	0,00021	0,013	127,222
GP-V-pored	100	1,05	0,1	0,1017	0,00011	0,00011	0,007	65,163
ČAT-V	100	0,6	0,1	0,1017	0,00006	0,00006	0,004	37,236
BEŠ-V	100	2,2	0,1	0,1017	0,00022	0,00022	0,014	136,531

9.3.3.4 Rezultati provjere ionske ravnoteže

U tablicama 9.11, 9.12, 9.13 i 9.14 su prikazani rezultati provjere ionske ravnoteže za svaki pojedini uzorak. Kod svih uzoraka, izuzev uzorka potoka Čatrnje (lab. br. 7760), razlika koncentracija aniona i kationa je prihvatljiva. Kod uzorka 7760 razlika je nešto viša od prihvatljivih -10 % (-12,44 %), što upućuje na blago nepouzdanost mjerenja, moguće zbog vremena koje je proteklo između prikupljanja uzorka i analize iona. U idealnom slučaju, mjerenje bi trebalo ponoviti, no obzirom na još duže stajanje uzorka, pretpostavljeno je da bi rezultati bili još nepouzdaniji te je prihvaćena dobivena razlika, koja nije toliko daleko od prihvatljivih -10 %.

Tablica 9.11. Provjera ionske ravnoteže za uzorak vode iz obojenog ogranka Gradskog potoka (GP-V-rupa)

Anioni i kationi	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
Florid (F ⁻)	0,066	18,998	1	18,998	0,003	0,15
Klorid (Cl ⁻)	1,113	35,453	1	35,453	0,031	1,40
Nitrat (NO ₃ ⁻)	0,378	62,004	1	62,004	0,006	0,27
Fosfat (PO ₄ ³⁻)	0	94,971	3	31,657	0,000	0,00
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	5,562	96,062	2	48,031	0,116	5,17
Hidrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	127,222	61,012	1	61,012	2,085	93,01
SUMA Σ					2,242	
Litij (Li ⁺)	0,009	6,941	1	6,941	0,001	0,07
Natrij (Na ⁺)	3,381	22,990	1	22,99	0,147	7,81
Amonij (NH ₄ ⁺)	0,153	18,039	1	18,039	0,008	0,45
Magnezij (Mg ²⁺)	13,157	24,305	2	12,1525	1,083	57,49
Kalij (K ⁺)	0,855	39,098	1	39,098	0,022	1,16
Kalcij (Ca ²⁺)	12,463	40,078	2	20,039	0,622	33,02
SUMA Σ					1,883	
Ionski balans = -8,74 %						

Tablica 9.12. Provjera ionske ravnoteže za uzorak vode bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-V-pored)

Anioni i kationi	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
Florid (F ⁻)	0,047	18,998	1	18,998	0,002	0,20
Klorid (Cl ⁻)	1,222	35,453	1	35,453	0,034	2,73
Nitrat (NO ₃ ⁻)	0,469	62,004	1	62,004	0,008	0,60
Fosfat (PO ₄ ³⁻)	0	94,971	3	31,657	0,000	0,00
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	7,246	96,062	2	48,031	0,151	11,94
Hidrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	65,163	61,012	1	61,012	1,068	84,54
SUMA Σ					1,263	
Litij (Li ⁺)	0,004	6,941	1	6,941	0,001	0,05
Natrij (Na ⁺)	2,892	22,99	1	22,99	0,126	11,83
Amonij (NH ₄ ⁺)	0,095	18,039	1	18,039	0,005	0,50
Magnezij (Mg ²⁺)	6,592	24,305	2	12,1525	0,542	51,00
Kalij (K ⁺)	0,943	39,098	1	39,098	0,024	2,27
Kalcij (Ca ²⁺)	7,335	40,078	2	20,039	0,366	34,41
SUMA Σ					1,064	
Ionski balans = -8,62 %						

Tablica 9.13. *Provjera ionske ravnoteže uzorka vode potoka Čatrnja (ČAT-V)*

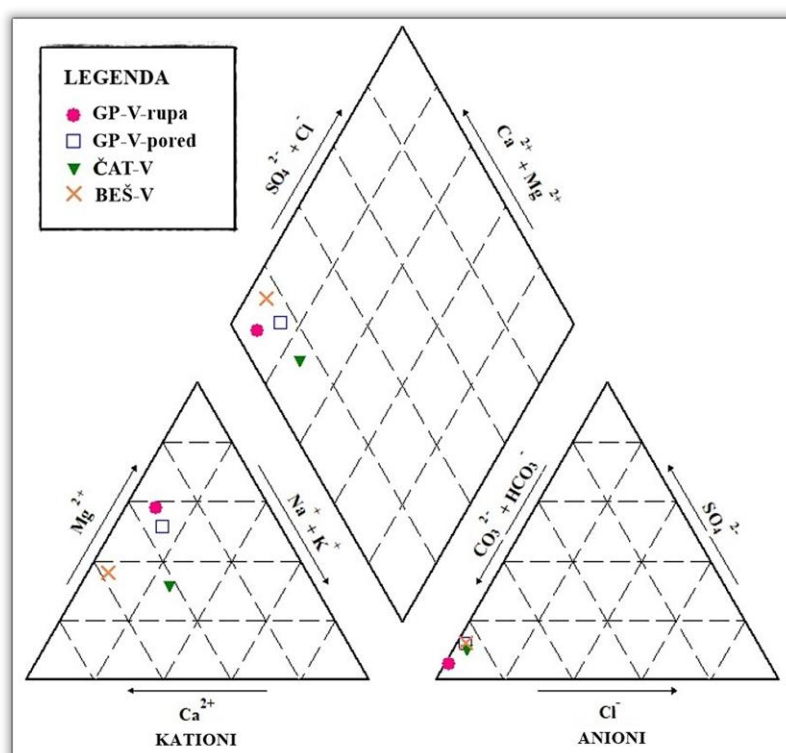
Anioni i kationi	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
Florid (F ⁻)	0,026	18,998	1	18,998	0,001	0,19
Klorid (Cl ⁻)	0,987	35,453	1	35,453	0,028	3,90
Nitrat (NO ₃ ⁻)	0	62,004	1	62,004	0,000	0,00
Fosfat (PO ₄ ³⁻)	0	94,971	3	31,657	0,000	0,00
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	3,586	96,062	2	48,031	0,075	10,45
Hidrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	37,236	61,012	1	61,012	0,610	85,46
SUMA Σ					0,714	
Litij (Li ⁺)	0,003	6,941	1	6,941	0,000	0,08
Natrij (Na ⁺)	2,842	22,99	1	22,990	0,124	22,24
Amonij (NH ₄ ⁺)	0,139	18,039	1	18,039	0,008	1,39
Magnezij (Mg ²⁺)	2,119	24,305	2	12,153	0,174	31,37
Kalij (K ⁺)	0,788	39,098	1	39,098	0,020	3,63
Kalcij (Ca ²⁺)	4,609	40,078	2	20,039	0,230	41,38
SUMA Σ					0,556	
Ionski balans = -12,44 %						

Tablica 9.14. *Provjera ionske ravnoteže uzorka vode potoka Žirovac (BEŠ-V)*

Anioni i kationi	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
Florid (F ⁻)	0,038	18,998	1	18,998	0,002	0,08
Klorid (Cl ⁻)	2,302	35,453	1	35,453	0,065	2,46
Nitrat (NO ₃ ⁻)	0,557	62,004	1	62,004	0,009	0,34
Fosfat (PO ₄ ³⁻)	0	94,971	3	31,657	0,000	0,00
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	15,803	96,062	2	48,031	0,329	12,45
Hidrogenkarbonat (HCO ₃ ⁻)	136,531	61,012	1	61,012	2,238	84,68
SUMA Σ					2,643	
Litij (Li ⁺)	2,807	6,941	1	22,99	0,122	5,08
Natrij (Na ⁺)	0,129	22,99	1	18,039	0,007	0,30
Amonij (NH ₄ ⁺)	10,45	18,039	1	12,1525	0,860	35,75
Magnezij (Mg ²⁺)	0,966	24,305	2	39,098	0,025	1,03
Kalij (K ⁺)	27,889	39,098	1	20,039	1,392	57,85
Kalcij (Ca ²⁺)	2,807	40,078	2	22,99	0,122	5,08
SUMA Σ					2,406	
Ionski balans = -4,69 %						

9.3.3.5 Rezultati određivanja hidrokemijskih facijesa

Temeljem koncentracija glavnih kationa i aniona unesenih u program *GW_Chart* dobiven je Piperov dijagram prikazan na slici 9.44 te je potom određen kemijski tip vode, odnosno hidrokemijski facijes za svaki pojedini uzorak. Obzirom na koncentraciju analiziranih kationa i aniona, uzorci vode iz Gradskog potoka (GP-V-rupa i GP-V-pored) pripadaju magnezijско-hidrogenkarbonatnom facijesu (MgHCO_3). Uzorak vode potoka Čatrnja (ČAT-V) pripada kalcijско-magneziјско-hidrogenkarbonatnom facijesu (CaMgHCO_3), dok uzorak vode potoka Žirovac (BEŠ-V) pripada čistom kalcijско-hidrogenkarbonatnom tipu vode (CaHCO_3).



Slika 9.44. Piperov dijagram analiziranih uzoraka vode

10 DISKUSIJA

Diskusija zasebno promatra tri značajne lokacije nekadašnje rudarske/metalurške aktivnosti (Gradski potok, Čatrnja i Bešlinec) s kojih su uzorkovani različiti mediji (stijenski otpad/tlo/vodotočni sediment i voda). Cilj je razložiti rezultate te ponuditi moguća objašnjenja istih, uz istovremenu usporedbu navedenih lokacija na području Trgovske gore. Navedeno će pomoći utvrditi je li povijesno rudarenje (uključujući i preradu rude), kao mogući antropogeni izvor metala, ostavilo traga na specifične lokacije okoliša Trgovske gore.

10.1 Gradski potok

Premda je na području Gradskog potoka prvotno eksploatirano željezo iz limonita, odnosno alteriranog siderita, Gradski potok predstavlja područje najznačajnijih ležišta bakrovih ruda na području Trgovske gore. U povijesti je Gradski potok bio centar eksploatacije bakra, a u 19. st. ondje se nalazio jedan od najznačajnijih rudnika bakra Austro-ugarske monarhije, poznat i kao „August“ (Jurković, 1989).

Orudnjenje je vezano za gornjokarbonske naslage glinovitih škriljavaca s proslojcima pješčenjaka, poznatije i kao *karbonski fliš*. Glavni rudni mineral bakra je halkopirit. Bakar se vjerojatno u značajno manjoj mjeri pridobivao i iz ostalih rudnih minerala bakra – bornita, tetraedrita, halkozina, kovelina, kuprita, malahita, azurita (Marković, 2002; Jurković, 1960).

Prilikom terenskog rada ustanovljeno je da se nekadašnja intenzivna rudarska aktivnost odrazila i na krajobraz područja Gradskog potoka. Brojna neprirodna uzvišenja iznad okolnog terena upućuju na stare halde (slika 9.2). Stijenski otpad, kao i ostaci kvarcno-sideritne polisulfidne mineralizacije mogu se pronaći posvuda, a mnogo ih je i u samom potoku (slika 9.2). Pronađene su i rupe za koje se pretpostavlja da su nekadašnja rudarska okna. Iz jedne takve rupe izlazi voda jednog od ogranka Gradskog potoka, koja je puna suspendiranog materijala intenzivne žuto-narančaste boje (slika 9.3).

Obzirom na povijesni značaj i stanje na terenu, navedena lokacija je uključena u istraživanje. Prikupljeni su, te makroskopski i mikroskopski analizirani uzorci stijena domaćina (GP-S1 i GP-S2) i rudne mineralizacije (GP-R1, GP-R2 i GP-R3) (kao rudarski otpad). Iz „obojanog“ ogranka potoka, neposredno uz pretpostavljeno nekadašnje rudarsko okno uzorkovan je vodotočni sediment (GP-VS-R) i suspendirani materijal (GP-SM). Vodotočni

sediment prikupljen je i iz drugog ogranka neposredno pored (GP-VS-pored), gdje je voda bila bistra. Također, iz istih ogranaka prikupljeni su i uzorci vode (GP-V-R i GP-V-pored).

Petrografskom analizom stijena domaćina utvrđeno je da u njima dominiraju kvarc i muskovit. Od primarnih minerala se u uzorku GP-S2 javljaju također plagioklasi i ortoklas. Od sekundarnih minerala su u oba uzorka prisutni Fe-oksihidroksidi u vidu limonitizacije. U uzorku GP-S2 nađeno je dosta sekundarnih karbonata te hematit, klorit i sulfidi (vjerojatno pirit). Uzorak GP-S1 determiniran je kao pjeskoviti siltit, no zbog makroskopski uočene cjepljivosti može se deklarirati i kao šejl. Uzorak GP-S2 klasificiran je kao litoarenit.

Prema Osnovnoj geološkoj karti (list Bosanski Novi) izrađenoj od strane Šikića i Šimunovića (2014), Gradski potok protječe direktno kroz karbonske naslage šejlova, pješčenjaka i podređeno karbonata. Mikroskopiranjem uzoraka stijena potvrđeno je da navedeni uzorci pripadaju seriji karbonskih naslaga nalik flišu, koje autori (Palinkaš i sur., 2008; Borojević Šoštarić i sur., 2009; Šikić, 2014) navode kao stijene domaćine epigenetskih hidrotermalnih žilnih ležišta metala.

Petrografskom analizom rudne mineralizacije, u kojoj dominiraju limonitizirani/hematitizirani siderit i kvarc s mjestimičnim sulfidima, ustanovljeno je da je riječ o dijelu sideritno-kvarcne polisulfidne mineralizacije, koja može povezati s epigenetskim hidrotermalnim ležištem Gradskog potoka.

Analizirane stijene domaćini su očito prilikom rudarenja i primitivnog oplemenjivanja u prošlosti, odlagane u okolini rudnika kao primarni rudarski otpad. Isto vrijedi i za nerentabilne ostatke sideritno-kvarcnih polisulfidnih rudnih žila, koji se mogu pronaći posvuda.

Mineralni sastav analiziranih stijena domaćina i rudne mineralizacije se može povezati s mineralogijom uzorkovanih vodotočnih sedimenata. Naime, u mineralnom sastavu uzorka vodotočnog sedimenta uzetog iz „obojanog“ ogranka kod pretpostavljenog rudarskog okna (GP-VS-R) dominiraju kvarc i tinjčasti minerali. Uz njih se javljaju i plagioklasi, K-feldspat, klorit/kaolinit i goethit, koji sedimentu daje žuto-narančastu boju. Gotovo isti mineralni sastav zabilježen je i u uzorku uzetom iz bistrog ogranka potoka nedaleko pretpostavljenog okna (GP-VS-pored). Jedina razlika bila je u goethitu, koji se ovdje nije toliko jasno raspoznavao, no postojale su indicije za njega.

Dakle, očito je da paleozojske naslage daju dominantan otisak na mineralni sastav vodotočnih sedimenata Gradskog potoka. Goethit, kao glavni sastojak limonita, pojavljuje se kao sekundarni mineral u stijenama, no on je prvenstveno karakterističan za mineralizaciju, gdje se javlja kao značajna alteracija siderita.

pH vrijednost vodotočnog sedimenta u oba uzorka (GP-VS-R i GP-VS-pored) se kretala oko 6-7, što prema tablici 9.3 spada u slabo kiselo do neutralno područje.

Električna vodljivost uzorka vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R) pokazala se višom (562 $\mu\text{S}/\text{cm}$) u odnosu na uzorak vodotočnog sedimenta iz bistrog ogranka istog potoka (GP-VS-pored) (348,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Zbog premale količine uzetog uzorka, granulometrija na uzorku GP-VS-R nije napravljena, dok je granulometrijska analiza uzorka GP-VS-pored pokazala kako u uzorku dominira šljunkovita frakcija te frakcija sitnog pijeska, dok je glinovite najmanje.

Ukupni sadržaj analiziranih elemenata je vrlo sličan. Detektirane su povišene vrijednosti za bakar. U uzorku GP-VS-pored izmjereno je 356 mg/kg bakra, dok je u uzorku GP-VS-R zabilježena još veća vrijednost od 383 mg/kg.

Kad bi se radilo o tlu, obje vrijednosti bi uvelike prelazile MDK za poljoprivredna tla (120 mg/kg). No, obzirom da ne postoje propisane MDK vrijednosti za vodotočne sedimente, dobivene vrijednosti uspoređene su s rezultatima geokemijskih analiza vodotočnih sedimenata Žumberka, koje su proveli Peh i Miko (2001). U njihovom je slučaju područje istraživanja također bilo dovoljno udaljeno od neposrednog utjecaja velikih industrijskih i drugih izvora antropogenog onečišćenja.

Unatoč razvijenoj poljoprivredi (naročito vinogradarstvu) na istraživanom području, u vodotočnim sedimentima Žumberka ustanovljena je prosječna koncentracija bakra od oko 22 mg/kg, što je daleko manje od koncentracija izmjerenih na području Gradskog potoka. Ipak, valja napomenuti da litologija područja Trgovske gore, odnosno šireg područja Gradskog potoka i Žumberka nije sasvim usporediva, pošto na Žumberku ipak dominantno prevladavaju karbonati, dok na Trgovskoj gori ima više klastičnih i pelitnih sedimenata.

Sulfidni minerali u svoju strukturu često uklapaju bakar. U ovom slučaju, vjerojatno je riječ o halkopiritu koji se ovdje nekada dominantno eksploatirao, no to mogu biti i drugi sulfidni minerali koje je Jurković (1989) ustanovio prilikom mikroskopskog istraživanja parageneza ležišta Gradskog potoka.

Povišene koncentracije bakra u vodotočnom sedimentu Gradskog potoka najvjerojatnije su posljedica erozije kojom je potok zahvatio rudno tijelo i/ili stijenski otpad. Tomu u prilog ide i prisustvo goethita u vodotočnom sedimentu. Stoga, povišene koncentracije bakra ovdje su dijelom geogenog podrijetla, ali i antropogenog, jer nekadašnja rudarska aktivnost, kao i stvoreni rudarski otpad sigurno idu tome u prilog.

Premda je bakar esencijalni makronutrijent, u prekomjernim koncentracijama može biti toksičan te dovesti do određenih zdravstvenih problema kod organizama (Flemming i Trevors, 1989; Stern, 2010). Prekomjerni unos bakra može dovesti do oštećenja jetre i bubrega kod ljudi i životinja. Izrazito je otrovan za vodenu biotu. Granice toksikološke tolerancije kod sisavaca obično su 10 do 100 puta veće od onih kod riba ili rakova (Forstner i Wittmann, 1979, preuzeto iz Flemming i Trevors, 1989), i 1000 puta veće od onih algi (Hodson i sur., 1979, preuzeto iz Flemming i Trevors, 1989). Biljke u suvišku bakra obično pokazuju smanjenu biomasu (smanjenje volumena korijena i izdanaka, veličine stabljike, veličine listova), klorotične simptome, nekrozu i usporen rast izbojaka i korijena (Stern, 2010).

U slučaju Gradskog potoka opasnost od prevelikog unosa bakra bi se mogla pojaviti za floru i faunu, obzirom da potok protječe kroz šumu, a posljedično možda i za ljude, primjerice lovce ukoliko bi ulovili i jeli divljač koja je prethodno u sebe unijela previše bakra. Međutim, kako bi ga organizmi mogli unijeti u sebe, bakar mora prvo postati biodostupan (Newman i Jagoe, 1994; Bernhard i sur., 1986).

Sekvencijska ekstrakcijska analiza pokazala je da je bakar najviše vezan za organsku tvar i/ili sulfide prisutne u vodotočnom sedimentu. Vodikov peroksid, kao jako oksidacijsko sredstvo, otapa i jedno i drugo, zbog čega se ne može pouzdano reći koje mjesto vezivanja je dominantnije. Obzirom da se bakar u najvećoj mjeri nalazi u organsko-sulfidnoj frakciji, može se reći da ne postoji značajan rizik za okoliš zbog slabije topivosti spomenute frakcije u prirodnim uvjetima. To dodatno potvrđuje činjenica da je mobilnost bakra slaba pri blago kiseloj do neutralnoj pH vrijednosti (slika 7.2), kakva je izmjerena u ispitivanim uzorcima.

Što se ostalih elemenata tiče, cinka je u uzorku vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R) izmjereno 66 mg/kg, a željeza 84 mg/kg. U uzorku vodotočnog sedimenta bistrog ogranka (GP-VS-pored) cinka je nešto više (72 mg/kg), a željeza manje (67 mg/kg). Kod oba uzorka, elementi su najviše vezani za rezidualnu frakciju.

Izmjerena koncentracija olova bila je ispod granice detekcije. Naime, u toku provedbe AAS analize, granica detekcije instrumenta se izrazito povisila te olovo nažalost nije bilo moguće detektirati.

Analiza uzoraka vode uzete iz „obojanog“ (GP-V-R) i bistrog (GP-V-pored) ogranka Gradskog potoka dala je slične rezultate. Naime, pokazalo se da je pH oba uzorka u neutralnom području.

Električna vodljivost vode je u rasponu 100-190 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pri čemu se donja granica odnosi na uzorak iz bistrog ogranka Gradskog potoka (GP-V-pored). Električna vodljivost slatkovodnih potoka i rijeka prvenstveno ovisi o geologiji područja i veličini sliva te se stoga uobičajeno kreće u širokom rasponu vrijednosti od 100 do 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Veće vrijednosti električne vodljivosti pokazatelj su onečišćenja ili slanih stanja (Hickin, 1995; Fink, 2005, preuzeto iz Fondriest Environmental, Inc., 2014). Dakle, voda Gradskog potoka ima uobičajenu električnu vodljivost, blisku donjoj granici, što upućuje na to da nije onečišćena.

Redoslijed zastupljenosti koncentracija aniona i kationa kod oba uzorka je u korelaciji. Od aniona su najviše zastupljeni hidrogenkarbonatni i sulfatni ioni, a od kationa magnezijски i kalcijски. Ionska ravnoteža postignuta je u oba slučaja, a kemijski facijes vode određen je kao magnezijско-hidrogenkarbonatni (MgHCO_3).

Kao izvor hidrogenkarbonatnog iona moguće je u obzir uzeti ponajprije otapanje karbonata prisutnih na slivnom području, čime bi se također mogao objasniti i dominirajući sadržaj magnezijevog i kalcijevog iona. Drugi mogući izvor jest razgradnja organske tvari. Clarke (1924) u svojoj studiji navodi kako potoci u regijama s obilnim kišama i plodnim tлом obično sadrže visoke koncentracije hidrogenkarbonatnog i karbonatnog iona, što je pripisao reakciji ugljične kiseline (nastale hidrolizom CO_2 nastalog raspadanjem organske tvari) sa stijenama i tlima, što rezultira dodavanjem iona bikarbonata i karbonata u otopinu.

Izvor sulfata generalno može biti trošenje sedimentnih stijena, gnojivo, otpad, rudarska aktivnost itd. U ovom slučaju glavni izvor sulfata je vjerojatno oksidacija sulfidnih minerala (pirit) podrijetlom iz rudnog tijela kojeg je potok zahvatio erozijom. Također, izvor mogu biti nekadašnji rudnici te još uvijek prisutan stijenski otpad.

Lottermoser (2007) objašnjava kako oksidacijom pirita nastaje sumporna kiselina (H_2SO_4), a željezo se kao Fe^{2+} mobilizira i otapa u vodi, koja postaje kisel zbog novostvorenih vodikovih iona. Kisela rudnička voda ovdje je nekada sigurno bila prisutna, no njenom

neutralizacijom došlo je do stvaranja željezovih oksihidroksida u vidu suspendiranog materijala (GP-SM). Naime, XRD analiza materijala suspendiranog u vodi Gradskog potoka pokazala je da je on gotovo u potpunosti amorfan, dok je AAS-om u njemu izmjerena visoka koncentracija željeza (247 mg/kg). Evidentno je da se radi o sekundarnim oksihidroksidima željeza u nastajanju, što potvrđuje i prisustvo goethita u uzorku vodotočnog sedimenta GP-VS-R. Opisana pojava je upravo tzv. „yellow boy“ (potpoglavlje 6.1.1, slika 7.4). Ipak, mogući izvor goethita u vodotočnom sedimentu je i podzemna voda za koju se pretpostavlja da je bogata Fe^{2+} , koji u povoljnim Eh/pH uvjetima (izvorišta kao geokemijske barijere) precipitira i obogaćuje sediment željezom.

Premda u vodi nije mjerena koncentracija metala, onečišćenje vode metalima je teško za očekivati zbog njezine relativno visoke pH vrijednosti. Izuzetak bi mogao biti polumetal arsen koji je često asociran s bakrom u sulfidnim rudnim tijelima, a mobilan je i u neutralnom okolišu.

10.2 Čatrnja

Područje potoka Čatrnje je uz potoke Zrin, Srebrenjak i Tomašicu, najznačajnije po eksploataciji srebronosnih galenita (prilog 3). Od rudnih minerala olova ovdje je ustanovljen još i sekundarni anglezit (Jurković i Durn, 1988). Srebronosni galenit počeo se eksploatirati još za vrijeme Ilira i starih Rimljana u doba antike. Eksploatacija se značajno intenzivirala u srednjem vijeku. Knezovi Zrinski su polovinom 16. st. u Gvozdanskom otvorili kovnicu novca te su kovali srebrene talire, groše, hrvatske denare i ugarske pfeninge (slika 5.3) (Šebečić, 2000). Kasnije je eksploatacija olova i srebra opala jer se više orijentiralo na eksploataciju i produkciju bakra.

Ležište Čatrnja je istog tipa kao i Gradski potok – epigenetsko hidrotermalno s kvarcno-sideritnim žilama uloženim u karbonske naslage nalik flišu.

Prema Šikiću i Šimunoviću (2014) potok Čatrnja protječe kroz iste karbonske naslage kao i Gradski potok. Orudnjenje u ovom području također je jednakog tipa i starosti kao i u slučaju Gradskog potoka (permska epigenetska hidrotermalna žilna mineralizacija), samo bogatije srebronosnim galenitom, koji je uglavnom iscrpljen. Stijene domaćini su i ovdje karbonske naslage nalik flišu. Obzirom na sve navedeno, stijenski otpad, kojeg je ovdje bilo značajno manje, nije niti uzorkovan.

XRD analiza je pokazala da je mineralni sastav vodotočnog sedimenta potoka Čatrnje (ČAT-VS) vrlo sličan onome vodotočnog sedimenta Gradskog potoka (GP-VS-R i GP-VS-pored). Također dominiraju kvarc i tinjčasti minerali, uz nešto više plagioklasa. Najveća razlika je u tome što vodotočni sediment Čatrnje ne sadrži goethit, što je također dala naslutiti i boja samog sedimenta te odsustvo suspendiranog materijala, odnosno željezovih oksihidridoksida u nastajanju, koji su primijećeni u uzorku „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R).

Vodotočni sediment granulometrijski je dominantno izgrađen od krupne frakcije, dok je glinovita najmanje zastupljena. pH mu je, kao i kod Gradskog potoka, u blago kiselom do neutralnom području. U usporedbi s ostalim uzorcima, u uzorku sedimenta Čatrnje izmjerena je najmanja električna vodljivost (72,43 $\mu\text{S/cm}$).

Rezultati ekstrakcije zlatotopkom pokazali su relativno nizak sadržaj bakra (23 mg/kg) i željeza (31 mg/kg), ali je zato cinka zabilježeno više nego u drugim uzorcima (104 mg/kg), što je bilo i za očekivati obzirom da se hidrotermalna mineralizacija ovdje sastoji od kvarcno-sideritnih žila s galenitom i sfaleritom. Olovo ni ovdje nije detektirano zbog izrazito povišene granice detekcije instrumenta, no pretpostavka je da ga ima sigurno više nego na lokaciji Gradskog potoka. Bakar i naročito cink su najviše koncentrirani u rezidualnoj frakciji, dok je gotovo svo željezo vezano za frakciju Fe/Mn oksida i hidroksida.

Voda potoka Čatrnje je neutralna do blago alkalna. Električna vodljivost joj je dosta niska (59,5 $\mu\text{S/cm}$), čemu u prilog idu i manje koncentracije zabilježenih iona. U usporedbi s ostalim uzorcima, voda ovog potoka je najsiromašnija hidrogenkarbonatnim ionom, no on je i dalje najzastupljeniji od analiziranih aniona. Sulfata je manje nego u Gradskom potoku, a od kationa dominiraju kalcij i magnezij. Voda potoka Čatrnja pripada kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom tipu (CaMgHCO_3).

Izračun ionske ravnoteže dao je disbalans od 12 %. To nije idealno obzirom da on ne bi trebao prelaziti 10 %. Uzrok tomu je vjerojatno što je uzorak prije analize odstajao par dana. Ponavljanje mjerenja dugo vremena nakon uzorkovanja svakako bi dalo veći disbalans, zbog čega je ovaj, zbog ne tako velikog odstupanja, ipak uzet kao prihvatljiv.

Niska električna vodljivost vode i mala količina otopljenih iona u svezi je s nižom električnom vodljivošću vodotočnog sedimenta, no također može ukazivati na manju sposobnost vode da otapa stijene korita. Potrebo je napomenuti da je potok Čatrnja u vrijeme uzorkovanja imao veću brzinu od Gradskog potoka, što znači da je voda bila u kraćem

kontakta sa stijenama te je manja mogućnost otapanja (Elango i Kannan, 2007). U Gradskom potoku voda je bila gotovo stajaća.

10.3 Bešlinec

U ranim fazama eksploatacije i prerade rude, tehnologije rudarenja te naročito oplemenjivanja i metalurške ekstrakcije nisu bile sofisticirane kao što je to objašnjeno u potpoglavlju 6.1 i shematski prikazano na slikama 6.1 i 6.2. Ernst (1998) navodi kako je industrijska revolucija sa sobom donijela veliki tehnološki napredak, koji je između ostalog uključivao masovnu izgradnju talionica metala, koje su vrlo brzo postale jedan od primarnih izvora onečišćenja okoliša.

Prvu talionicu bakra u Bešlincu je dao izgraditi Josip Steinauer 1832. g., no nakon pada cijene bakra na svjetskom tržištu, ona je preuređena u visoku peć za proizvodnju sirovog željeza (Jurković, 1989). Bešlinec je tada imao veliki industrijski značaj. Bio je, uz Trgove, glavno mjesto metalurške aktivnosti na području Trgovske gore.

U 20. st. Bešlinec je bio centar proizvodnje metalnih dijelova za obuću, bicikle te pribora za jelo, a za vrijeme II. Svjetskog rata ondje je popravljano oružje i oruđe. Talionica je u ratu spaljena, no nakon rata rad je ponovno obnovljen. Danas su od nje ostali ostaci, no vidno je da se moralo raditi o građevini koja je donosila velik prosperitet kraju. Okolica peći je zarasla i zapuštena. Prema Bučaru (2010) troska (šljaka) se odlagala odmah pokraj peći a to je potvrđeno i na terenu gdje se naišlo na različiti metalurški otpad pomiješan sa tlom.

Na ovoj lokaciji uzorkovano je prvih 25 cm tla nedaleko peći te vodotočni sediment i voda potoka Žirovac, koji protječe odmah u blizini.

Prema Šikiću i Šimunoviću (2014), na području Bešlinca prevladavaju iste litostratigrafske jedinice kao i na lokacijama Gradskog potoka i potoka Čatrnje. XRD analizom utvrđeno je da mineralni sastav tla čine dominantno kvarc i tinjčasti minerali, zatim plagioklasi i klorit, dok su K-feldspat i kaolinit upitni. Isti mineralni sastav uočen je i kod uzoraka vodotočnih sedimenata Gradskog potoka i potoka Čatrnje te generalno odgovara mineralnom sastavu mikroskopiranih uzoraka stijena domaćina. U tlu jedino nisu identificirani goethit i karbonati, koji su u stijenama identificirani kao sekundarni minerali. Tlo se očito razvilo iz kvarcno-silikatnih supstrata nalik stijenama domaćinima.

Granulometrijski gledano, u uzorku tla najviše je srednjeg do vrlo sitnog pijeska (oko 42 %), a najmanje gline (6,1 %). Pjeskovito-ilovasta tekstura tla odgovara distričnom kabisolu koji se prema Bogunoviću i sur. (1996) očekuje na ovoj lokaciji.

pH reakcija analiziranog uzorka tla određena je kao jako do umjereno kisela, što je bilo i za očekivati obzirom da je riječ o šumskom tlu, čijoj kiselosti doprinosi ponajprije dezintegracija organske tvari. Dahnke (1988) je dao kategorizaciju saliniteta tla povezujući teksturu tla s izmjerenom električnom vodljivosti. Stoga, uzimajući u obzir granulometriju u kojoj prevladava sitni pijesak te izmjerenu električnu vodljivost, tlo nedaleko peći u Bešlincu pripada kategoriji neslanih tala.

Tlo u okolici peći se očito, obzirom na mineralni sastav, teksturu i pH, s jedne strane može smatrati prirodnom tvorevinom, no s druge strane ono je velikim dijelom i antropogena (tehnogena) tvorevina zbog izmiješanosti sa metalurškim otpadom (prvenstveno šljakom) te naočigled narušene strukture.

U uzorku tla je izmjerena najveća koncentracija bakra, gotovo 400 mg/kg, što je skoro pet puta više u usporedbi s vrijednosti MDK. Prema starom Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) analizirano tlo spada u kategoriju zagađenog zemljišta. Ono potencijalno može predstavljati ugrozu za organizme, ponajprije floru i faunu, a manje ljude, pošto je kraj jako slabo do gotovo nenaseljen (potpoglavlje 2.6). Otegotnu okolnost predstavlja i blizina zaštićenog područja ekološke mreže NATURA 2000 (potpoglavlje 2.5). Naime, Bešlinec je od zaštićenog područja „Dolina Une“ udaljen svega 1,9 km (slika 2.2).

Ipak, sekvencijska ekstrakcijska analiza pokazala je da je bakar najviše vezan za organsko-sulfidnu frakciju, a najmanje za karbonatnu. S okolišnog aspekta to je povoljno. Naime, iako niži pH potencijalno može dovesti do oslobađanja bakra u vodenu fazu tla, organsko-sulfidna frakcija ima jaki afinitet za njegovo zadržavanje. Ukoliko se pH još snizi problematično bi moglo biti otpuštanje bakra vezanog za karbonatnu frakciju, no ta koncentracija i da se otpusti, ne bi prešla MDK.

Kako bi se tlo smatralo zagađenim u pravom smislu riječi, nužno je da zagađenje bakrom bude antropogenog, a ne prirodnog podrijetla. Obzirom da se u Bešlincu prerađivala ruda bakra, pri čemu je praksa bila odlagati otpad u blizini same peći te se bakar putem talioničkih emisija otpuštao u zrak, odakle je aeropolucijom dospio u tlo, ovako visoke koncentracije bakra sigurno su rezultat nekadašnje metalurške aktivnosti. Georgopoulos i sur. (2001) navode kako je životni vijek bakra u atmosferi deset dana, što znači da se on ondje zadržavao

jako kratko. Prisustvo zagađenja u vršnom sloju profila tla također indicira antropogeno podrijetlo bakra. Naime, Rose i sur., 1979 i Canney (1959, preuzeto iz Rose i sur., 1979) navode kako je onečišćenje uzrokovano ljudskom aktivnošću, naročito radom postojećih i nekadašnjih rudnika i talionica, uglavnom ograničeno na površinske horizonte tla, odnosno na nekoliko centimetara površinskog dijela tla. Ipak, to ne znači da je vršni sloj tla i najzagađeniji jer je moguće da metali ispiranjem dosegnu i dublje horizonte, što potvrđuje onečišćenje arsenom zabilježeno na dubini od 30 cm, 1 km nizbrdo od talionice u Rodeziji. Također, na području rudnika Bewdwin u Burmi zabilježeno je zagađenje olovom do dubine od 1 m i više, a veliko zagađenje do dubine od oko 75 cm primijećeno je i u rudniku Bushman u Bocvani, na području gdje su dokazi o povijesnom taljenju gotovo u potpunosti izbrisani (Rose i sur., 1979).

Cinka je u tlu izmjereno 69 mg/kg, dok je željeza izmjereno 58 mg/kg. Dakle, unatoč dugogodišnjem taljenju željezove rude u visokoj peći, željezo očito do današnjih dana nije ostavilo značajniji trag na čvrstu fazu tla, no kiseli okoliš je možda pridonio da se ono dijelom izlužilo.

Mineralni sastav vodotočnog sedimenta potoka Žirovac je u korelaciji s mineralnim sastavom ostalih analiziranih uzoraka, s tim da su plagioklasi nešto više zastupljeni od tinjaca te sadrži goethit, poput vodotočnog sedimenta „obojanog“ ogranka Gradskog potoka (GP-VS-R). Primarni mineralni sastav očito je odraz karbonskih naslaga u slivnom području (Šikić i Šimuni, 2014).

pH vodotočnog sedimenta potoka Žirovac je u neutralnom području, ali je nešto viši u odnosu na ostale analizirane uzorke. Također veća je i električna vodljivost. U sedimentu je izmjereno najmanje bakra (20 mg/kg), što je približno jednako kao i kod vodotočnog sedimenta Čatrnje, te neusporedivo manje u odnosu na koncentracije izmjerene u vodotočnom sedimentu Gradskog potoka. Bakar je najviše vezan za rezidualnu frakciju.

Željeza je izmjereno oko 25 mg/kg, što je oko tri puta manje nego u vodotočnom sedimentu Gradskog potoka te nešto manje nego u vodotočnom sedimentu potoka Čatrnje. Sekvencijskom ekstrakcijskom analizom pokazalo se da je dominantno vezano za frakciju Fe/Mn oksida i hidroksida.

Cinka je u vodotočnom sedimentu potoka Žirovac izmjereno oko 50 mg/kg, što je tek nešto malo manje u odnosu na mjerene koncentracije u vodotočnom sedimentu Gradskog potoka,

ali duplo manje u odnosu na izmjerene koncentracije u vodotočnom sedimentu potoka Čatrnje. Gotovo je podjednako zastupljen u karbonatnoj i rezidualnoj frakciji.

Kemijska analiza vode je pokazala da je voda potoka Žirovac blago alkalna. U usporedbi s uzorcima vode Gradskog potoka i Čatrnje, pokazala je najvišu pH vrijednost (7,83). Također, njezina električna vodljivost je najviša od svih analiziranih uzoraka (246 $\mu\text{S}/\text{cm}$), što ukazuje na najveću količinu ukupno otopljenih tvari (engl. *total dissolved solids* - TDS).

Hidrogenkarbonatnog iona, kao i sulfata je više nego u ostalim analiziranim uzorcima. Koncentracija hidrogenkarbonata je oko 136,5 mg/l, dok je sulfata 2-3 puta više nego u vodi Gradskog potoka (15,8 mg/l). Kalcija je znatno više u usporedbi s vodom Gradskog potoka i Čatrnje, zbog čega je i hidrokemijski facijes određen kao kalcijsko-hidrogenkarbonatni (CaHCO_3). Rezultati ionske ravnoteže su znatno bolji nego kod ostalih uzoraka.

11 ZAKLJUČAK

Cilj istraživanja bio je upoznati se s geologijom i rudnom mineralizacijom Trgovske gore, kao i njezinom povijesti rudarenja i metalurgije te ispitujući različite medije uzorkovanja triju specifičnih lokacija (Gradski potok, Čatrnja i Bešlinec) utvrditi njihove mineraloške i geokemijske značajke te sadržaj potencijalno toksičnih elemenata. Svrha navedenog bila je spoznati značaj Trgovske gore obzirom na povijesni okvir rudarenja i metalurgije na istraživanim prostorima, procijeniti je li duga povijest navedenih aktivnosti ostavila traga na okoliš pojedinih lokacija Trgovske gore, u vidu kakvog onečišćenja/zagađenja te sukladno tomu procijeniti rizik za okoliš. U nastavku slijede glavni zaključci dobiveni terenskim i laboratorijskim istraživanjem.

Terenskim istraživanjem ustanovljeno je da je krajobraz Trgovske gore u velikoj mjeri oblikovan haldama, koje su danas prekrivene tankim pokrovom tla i vegetacijom. To je naročito uočljivo na lokaciji Gradskog potoka, u okolici kojeg se može naći dosta stijenskog rudarskog otpada. U Bešlincu se pak, pored ostataka visoke peći, može naći metalurški otpad, pomiješan sa tlom narušene strukture.

Makro- i mikropetrografska analiza **stijena domaćina** pokazala je da u njima od primarnih minerala najviše dominiraju kvarc i muskovit, dok se od sekundarnih javljaju karbonati, limonit i hematit. Klasificirane su kao pjeskoviti siltit (šejl) i litoarenit.

Temeljem analize prikupljenih uzoraka **rudne mineralizacije** zaključeno je da se radi o ostatku kvarcno-sideritne polisulfidne hidrotermalne mineralizacije bogate željezom i bakrom, koju je najsmislenije povezati s ležištem Gradskog potoka, obzirom da su uzorci ondje i prikupljeni.

Tlo pokraj peći u Bešlincu je jako do umjereno kiselo i neslano. Tekstura mu je pjeskovito-ilovasta. Mineralni sastav tla sličan je mineralnom sastavu vodotočnih sedimenata. Upućuje na to da je tlo razvijeno iz kvarcno-silikatnih supstrata. Obzirom na navedeno, ovo tlo se s jedne strane može smatrati prirodnom tvorevinom, no s druge strane ono je velikim dijelom i antropogena (tehnogena) tvorevina zbog izmiješanosti sa metalurškim otpadom (prvenstveno šljakom) te naočigled narušene strukture.

Mineralni sastav analiziranih stijena domaćina i/ili rudne mineralizacije može se povezati s mineralogijom uzorkovanih **vodotočnih sedimenata**. Ustanovljeno je da paleozojske naslage daju dominantan otisak na mineralni sastav vodotočnih sedimenata.

pH vodotočnih sedimenata je generalno neutralan, dok električna vodljivost varira od uzorka do uzorka. U uzorcima vodotočnih sedimenata Gradskog potoka je zabilježena najviša vrijednost električne vodljivosti, dok je u sedimentu Čatrnje zabilježena najmanja vrijednost. Što se granulometrije tiče, u svim uzorcima vodotočnih sedimenata prevladava krupna frakcija čestica > 2 mm, dok je glinovita frakcija najmanje zastupljena.

Povišene koncentracije **bakra** zabilježene su u vodotočnom sedimentu Gradskog potoka te u tlu pokraj peći u Bešlincu. U vodotočnom sedimentu Gradskog potoka one su dijelom geogenog, a dijelom antropogenog podrijetla. Pretpostavlja se da su posljedica erozije kojom je potok zahvatio rudno tijelo i/ili stijenski otpad.

Koncentracija bakra u tlu kraj peći u Bešlincu gotovo pet puta premašuje propisanu vrijednost MDK za poljoprivredna tla te se prema starom Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14) svrstava u kategoriju zagađenog zemljišta. Povišene koncentracije bakra dominantno su antropogenog podrijetla, odnosno uzrokovane dugogodišnjim radom talionice i praksom odlaganja otpada u njenoj neposrednoj okolini.

Lokacija uzorkovanja u Bešlincu nije niti 2 km udaljena od zaštićenog područja ekološke mreže NATURA 2000, koja je važna za očuvanje bioraznolikosti i stanišnih tipova, a to predstavlja razlog za zabrinutost jer se onečišćenje aeropolucijom moglo dospjeti na veće udaljenosti.

Ipak, i u slučaju Bešlinca i Gradskog potoka, pokazalo se da je bakar najviše vezan za organsko-sulfidnu frakciju, što ograničava njegovu biodostupnost te umanjuje rizik po okoliš, odnosno ugrozu za floru i faunu te ljude, naročito zbog slabe naseljenosti i manjka turističkog interesa za navedene lokacije.

Željeza je najviše izmjereno u suspendiranom materijalu ogranka Gradskog potoka kraj pretpostavljenog rudarskog okna, koji zapravo predstavlja sekundarne oksihidrokside željeza u nastajanju, što potvrđuje i prisustvo goethita u uzorku vodotočnog sedimenta. Radi se o pojavi poznatoj i kao „*yellow boy*“.

Koncentracije **cinka** nigdje nisu bile značajno povišene, no najviše ga je izmjereno u vodotočnom sedimentu potoka Čatrnje, što je bilo i za očekivati obzirom da se hidrotermalna mineralizacija ovdje sastoji od kvarcno-sideritnih žila s galenitom i sfaleritom.

Olovo nigdje nije detektirano zbog izrazito povišene granice detekcije instrumenta, kao ni **srebro** zbog efekta matriksa.

Vode Gradskog potoka i potoka Žirovac su pH neutralne i uobičajene električne vodljivosti, dok je ona potoka Čatrnje također pH neutralna, ali pokazuje dosta nisku električnu vodljivost. Hidrokemijski facijes je, ovisno o uzroku, određen kao magnezijско-, kalcijско-magnezijsko- do kalcijско-hidrogenkarbonatni. Dominantni izvor hidrogenkarbonata vjerojatno je razgradnja organske tvari i otapanje karbonata prisutnih na slivnom području.

U vodi nisu mjerene koncentracije metala, no onečišćenje vode metalima je teško očekivati zbog neutralnog pH, koji onemogućuje postojanje metala u fizikalno-kemijskoj formi topljivoj u vodi. Izuzetak bi mogao biti jedino polumetal arsen koji je često asociiran s bakrom u sulfidnim rudnim tijelima, a mobilan je i u neutralnom okolišu.

Za kraj se može reći da je preliminarnim istraživanjima obavljenima u sklopu ovog diplomskog rada ustanovljeno da je dugogodišnja povijesna rudarska i metalurška aktivnost do danas ostavila traga na okoliš pojedinih lokacija Trgovske gore (Gradski potok i Bešlinec), kako vizualno, tako i geokemijski.

12 LITERATURA

Adriano, D.C. (1986): Zinc. U: Adriano, D.C. (ur.): *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer, New York, str. 421-469.

Aggarwal, C. (2017): A Report on Studies on Acid Mine Drainage Generation and its effect on Mining Equipment. Studies on Corrosion of Mining Equipment by Acid Mine Drainage and its at source prevention. University of Waterloo.

Alloway, B.J. (2013): Sources of heavy metals and metalloids in soils. U: *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Springer, Dordrecht, str. 11-50.

Andrian, v. F. (1868): Die Erzlagerstätten bei Tergovi in der croat. Milit&grenze. *Verh. geol. Reichsanstalt*, Beč

Angino, E.E. i Billings, G.K. (1972): Atomic absorption spectrometry in geology, Vol. 7, U: *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Elsevier.

Artiola, J.F. i Warrick, A.W. (2004): Sampling and data quality objectives for environmental monitoring. U: Artiola, J.F., Pepper, I.L. i Brusseau, M. L. (ur.): *Environmental Monitoring and Characterization*. Elsevier Academic Press, Burlington, MA, str. 11-27.

ATSDR (1990): Toxicological profile for silver. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-90-24).

Baker, D.E. (1990): Copper. U: Alloway, B. J. (ur.): *Heavy metals in soils*. John Wiley and Sons, New York, str. 367-394.

Barać, N.M. (2017): Mobilnost i biodostupnost odabranih elemenata u poljoprivrednom zemljištu aluviona reke Ibar. Doktorska disertacija. Sveučilište u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.

Belmonte Serrato, F., Rojo López, S., Romero Díaz, A. i Ruíz Sinoga, J. D. (2010): Pollution by lead and zinc in agricultural soils near the mining on the sierra of cartagena-la union (southeast of spain). VII international symposium, Environmental Sustainability of Agricultural Management Systems in an Ever Changing World, Cancun, Quintana Roo, Mexico.

- Bernhard, M., Brinckman, F.E. i Sadler, P.J. (1984.): The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Report of the Dahlem Workshop on The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes, Berlin.
- Bognar, A. (1992): Geomorfološke osobine Republike Hrvatske. *Geografski horizont*, 38, 2, Zagreb.
- Bogunović, M., Vidaček, T., Racz, Z., Husnjak, S. i Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske 1:300.000. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Borojević Šoštarić, S., Palinkaš, L.A., Strmić Palinkaš, S., Bermanec, V., Neubauer, F., Spangenberg, J. i Prochaska, W. (2009): Origin of siderite mineralisation in Petrova and Trgovska Gora Mts., NW Dinarides, *Miner Petrol*, 97, str. 111-128.
- Bragg, W.H. i Bragg W.L. (1913): The Reflexion of X-rays by Crystals, Proceedings of the Royal Society of London A 88 (605): str. 428-38.
- Brookins, D.G. (1988): Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 176 str.
- Burkitt, A., Lester, P. i Nickles, G. (1972): Distribution of heavy metals in the vicinity of an industrial complex. *Nature*, 238, str. 327-328.
- Bučar, M. (2010): Zrinska gora: regionalni park prirode. Matica hrvatska, Petrinja.
- Canney, F.C. (1959): Effect of soil contamination on geochemical prospecting in the Coeur d'Alene district, *Idaho. Mining Eng*, 11, str. 205-210.
- Carranza, E.J.M. (2009): Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS, *Handbook of Exploration and Enviromental Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 11, 351 str.
- Casas, J.S. i Sordo, J. (2006): Lead – Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Healt Effects. 1st Edition. Elsevier, The Netherlands.
- Chao, T.T. i Theobald, P.K. (1976): The significanse of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.*, 7, str. 1560-1569.
- Clarke, F.W. (1924): Data of geochemistry, 5th edition. *U.S. Geological Survey Bulletin* 770, 841 str.

Ćirić, M. (1984): Pedologija. Svjetlost, Sarajevo.

Dahnke, W. C. (1988): Soil Salinity. U: Brown, J. R. (ur.): *Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region*, NCR Publ. 221. Revised, str. 59-60.

Devidé-Nedela, D. (1953): Rudno područje Bešlinac. Geološka karta s tumačem. A. IGI, Zagreb.

Dedić, Ž. i Kruk, B. (2016): Pregled istražnih prostora i eksploatacijskih polja mineralnih sirovina, utvrđenih ležišta mineralnih sirovina Sisačko-moslavačke županije. Prilog br. 2 u: Dedić, Ž., Kruk, B., Avanić, R., Peh, Z., Kruk, Lj., Kovačević Galović, E., Kolbah, S., Škrlec, M. i Crnogaj, S.: Rudarsko-geološka studija Sisačko-moslavačke županije, Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Dercourt, J., Ricou, L.E., Vrielynck, B. (ur.), (1993): Atlas Tethys Paleoenvironmental Maps. Gauthiers-Villars, Paris.

Dimitrijević, M.D. (1982): Dinarides: an outline of the tectonics. *Earth Evol. Sci.*, 1, str. 4-23.

Dowdy, R.H. i Volk, V.V. (1983): Movement of heavy metals in soils. U: Nelson, D.W., Elrick, D.E. i Tanji, K. K. (ur.): *Chemical mobility and reactivity in soil systems*. Madison, WI: Soil Science Society of America, str. 220-240.

Dumbović, V., Posavec Vukelić, V., Duplić, A., Katušić, L., Jelić, D., Boršić, I. i Partl, A. (2009): Studija inventarizacije flore i faune rijeke Une i priobalnog pojasa. Sisačko-moslavačka županija, Sisak, 279 str.

DZS, Državni zavod za statistiku (2011): Popis stanovništva, kućanstava i stanova 2011. – Prvi rezultati po naseljima. Statistička izvješća 1469, Državni zavod za statistiku, Zagreb.

DZS, Državni zavod za statistiku (2013): Popis stanovništva, kućanstava i stanova 2011. – Stanovništvo prema spolu i starosti. Statistička izvješća 1468, Državni zavod za statistiku, Zagreb.

Eisler, R. (1996): Silver hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Contaminant Hazard Reviews, Biological Report 32.

Elango, L. i Kannan, R. (2007): Rock–water interaction and its control on chemical composition of groundwater. U: Sarkar, D., Datta, R. i Hannigan, R. (ur.): *Developments in Environmental Science*, Vol. 5, Elsevier, str. 229-243.

Ernst, W.H.O. (1998): The origin and ecology of contaminated, stabilized and non-pristine soils. U: Vangronsveld, J., Cunningham, S. (ur.): *Metal contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation*, Springer, Berlin Heidelberg New York, str. 17-29.

Ettre, L.S. (1993): Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations 1993). *Pure & Appl. Chem.*, 65(4), str. 819-872.

Fink, J. C. (2005): Establishing a relationship between sediment concentrations and turbidity. U: *The Effects of Urbanization on Baird Creek, Green Bay, WI (Thesis)*.

Filipović, I. i Lipanović, S. (1995): Opća i anorganska kemija. II dio. Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi. 9. izdanje. Školska knjiga, Zagreb.

Flemming, C. A. i Trevors, J. T. (1989): Copper Toxicity and Chemistry in the Environment: A review. *Water, Air and Soil Pollution*, 44, str. 143-158.

Ford, R.G., Wilkin, R.T. i Puls, R.W. (2007): Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water, Vol. 2, Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium, US EPA, Oklahoma.

Forstner, U. i Wittmann, G. T. W. (1979): Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, Berlin.

Furniss, G., Hinman, N.W., Doyle, G.A. i Runnells, D.D. (1999): Radiocarbon-dated ferricrete provides a record of natural acid rock drainage and paleoclimatic changes. *Environ Geol*, 37, str. 102-106.

Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. i McLean, R.A.N (1982): Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16(7), str. 1677-1700.

Gatehouse, S., Russell, D.W. i Van Moort, J.C. (1977): Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J.Geochem. Explor.*, 8, str. 483-494.

- Georgopoulos, P.G., Roy, A., Yonone-Lioy, M.J., Opiekun, R. E. i Lioy, J. (2001): Environmental copper: Its dynamics and human exposure issues, *J. Toxicol. Environ. Health*, 4(4), str. 341-394.
- Hacquet, B. (1789): *Oryotograiphia carniolica, oder physikalische Erdbeschreibung des Herzogthumes Krains, Istrien und zum Teil der benachbarten Lander. Theil IV*, Leipzig.
- Hage, D.S. (2018): Chromatography. U: Rifai, N., Horvath, A.R., Wittwer, C.T. i Hoofnagle, A. (ur.): *Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry: Small Molecules, Peptides, and Pathogens*. 1st Edition, Elsevier, str.1-32.
- Halamić, J. i Miko, S. (ur.) (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 87 str.
- Halamić, J. i Peh, Z. (2009): Opis karata prostorne raspodjele elemenata. U: Halamić, J i Miko, S. (ur.): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*. Hrvatski geološki institut, Zagreb, str. 30-84.
- Hawkes, H.E. i Webb, J.S. (1962): *Geochemistry in mineral exploration*. Harper i Row publishers, New York, 415 str.
- Hem. J.D. (1960): Complexes of ferrous iron with tannic acid: U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 1459-D, str. 75-94.
- Hem, D. (1976): Geochemical controls on lead concentration in stream water and sediments: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 40(6), str. 599-609.
- Henkin, R.I. (1979): *Zinc*. Univ Park Press, Baltimore MD.
- Herak, M. (1997): Geology of Croatia. U: Moores, E.M., Fairbridge, R.W. (ur.): *Encyclopedia of European and Asian Geology*. Chapman and Hall, London, str. 155-159.
- Hickin, E.J. (1995): *River Geomorphology*. Chichester, Wiley.
- Hodson, R V., Borgmann, U. i Shear, H. (1979): Toxicity of copper to aquatic biota. U: Nriagu, J. O. (ur.): *Copper in the Environment. Part II: Health Effects*, John Wiley and Sons. Toronto, str. 307-372.
- Hoffman, S.J. i Fletcher, W.K. (1979): Extraction of Cu, Zn, Mo, Fe and Mn from soilsand sediments using a sequential procedure. *Geochemical exploration 1978*. Association of Exploration Geochemists, Rexdale, str. 289-299.

Howe, P.D. i Dobson, S. (2002): Silver and silver compounds: environmental aspects. World Health Organization, Geneva.

Hruškova Hasan, M., Mileusnić, M., Maričić, A., Skitarelić, A. (2020): Trgovska gora, brošura, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Jordana, S. i Batista, E. (2004): Natural groundwater quality and health. *Geologica Acta*, 2/2, str. 175-188.

Jurković, I. (1960): Polymetal parageneses of the ore occurrences in the catchment area of the Srebrenjak brook south of the town Dvor na Uni in Croatia. *Geol. Vjesnik*, 13, str. 149-161.

Jurković, I. (1962): Rezultati naučnih istraživanja rudnih ležišta u NR Hrvatskoj. *Geol. Vjesnik*, 1511, str. 249-294.

Jurković, I. (1988): Hercinska metalogeneza rudnih ležišta Trgovske gore u Hrvatskoj. *Geol. Vjesnik*, 41, str. 369-393.

Jurković, I. (1989): Copper ore deposits in the Gradski Potok ore field of the Trgovska gora District of Croatia. *Geol. vjesnik*, 42, str. 347-365.

Jurković, I. (1993): Mineralne sirovine sisačkog područja. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 5, str. 39-58.

Jurković, I. i Durn. G. (1988): Lead Deposits in the Zrin District of Trgovska Gora in Croatia. *Geol. vjesnik*, 41, str. 317-339.

Kolar-Dimitrijević, M. (1991): Rudarstvo i talioničarstvo. Prilog povijesti Bešlinca, Donjih Trgova i drugih rudnika željeza i bakra na području Dvora. Dvor na Uni – knjiga – prvi dio, Zbornik naučnih i publiističkih radova, str. 28-41.

Kovačević, P. (1995): Područja i podpodručja geomorfoloških grupa tala i osvrt na način njihovog iskorištavanja u Hrvatskoj. *Agronomski glasnik*, 3, str. 139-211.

Lebow, S. (1996): Leaching of wood preservative components and their mobility in the environment – Summary of pertinent literature. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–93. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 36 str.

Levinson, A.A. (1974): Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing Ltd., Calgary.

- Lima, E.S.A., Amaral Sobrinho, N.M.B., Pérez, D.V., Coutinho, I.B. (2016): Comparing Methods for Extracting Heavy Metals from Histosols for Establishing Quality Reference Values. *Rev Bras Cienc Solo*, 40, str. 1-14.
- Li, Y., Wang, Z., Qin, F., Fang, Z., Li, X., i Li, G. (2018). Potentially Toxic Elements and Health Risk Assessment in Farmland Systems around High-Concentrated Arsenic Coal Mining in Xingren, China. *Journal of Chemistry*, str. 1-10.
- Livingstone, D.A. (1963): Chemical composition of rivers and lakes. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*. 440-G.
- Lottermoser, B.G. (2007): Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts. New York: Springer.
- Lovering, T.G. (1976): Lead in the environment. *Geological Survey Professional Paper* 957, United States Government Printing Office, Washington DC.
- Magaš, D. (2013): Geografija Hrvatske. Sveučilište u Zadru, Zadar.
- Magdalenic Z. (1974): Kontinentalni tercijarni sedimenti područja Materize-Pedalj u Baniji. *Geol. vjesnik*, 27, str. 173-187, Zagreb.
- Malle, K.G. (1992): Zink in der Umwelt. *Acta Hydrochim. Hydrobiol*, 20(4), str. 196-204.
- Mamuzić, I. (1994): 6000 godina metalurgije na području Hrvatske. Znanstveni skup- Razvitak i destignuća tehničkih područja u Hrvatskoj. Muljević, V. (ur.). Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, str. 233-259.
- Manojlović, D. (2004). Analitički postupak za proučavanje uticaja ekohemijske prirode zemljišta na kvalitet vode budućeg akumulacionog jezera: akumulacija Rovni kao primer. Doktorska disertacija. Sveučilište u Beogradu, Kemijski fakultet, Beograd.
- Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja. Zavod za geologiju, Zagreb.
- McBride, M. B. (1994): Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- McLaren, R.G. i Crawford, D.V. (1973): Studies on soil copper. Part I. The fractionation of copper in soils. Part II. The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science*. 24(2), str. 172-181.

McNeal, J. M., Severson, R. C., i Gough, L. P. (1985): The Occurrence of Extractable Elements in Soils from the Northern Great Plains. *Soil Science Society of America Journal*, 49(4), str. 873-881.

Mirnik, I. (2006): Pravo hrvatskog plemstva na vađenje rudače i kovanje novca. *Povijesni prilozi* 31, str. 101-117.

Munk, L.A., Faure, G., Pride, D.E. i Bigham, J.M. (2002): Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage: Snake River, Summit County, Colorado. *Appl Geochem*, 17, str. 421-430.

Nacionalni program provedbe Strategije zbrinjavanja radioaktivnog otpada, iskorištenih izvora i istrošenog nuklearnog goriva (Program za razdoblje do 2025. godine s pogledom do 2060. godine), 2018

Newman, M.C. and Jagoe, C.H., 1994, Inorganic toxicants: Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments, U: Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L. i Benson, W.H. (ur.): Bioavailability: Physiological, chemical, and biological interactions, SETAC Special Publications Series: CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, str. 39-61.

NN, 125/17. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, Narodne novine.

NN, 9/14. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine.

NN, 71/19. Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine.

NN, 7/06. Pravilnik o vrstama stanišnih tipova, karti staništa, ugroženim i rijetkim stanišnim tipovima te o mjerama za očuvanje stanišnih tipova, Narodne novine.

NN, 80/19. Uredba o ekološkoj mreži i nadležnostima javnih ustanova za upravljanje područjima ekološke mreže. Narodne novine.

NN, 66/19. Zakon o vodama. Narodne novine.

Nopcsa, F. (1928): Zur Tektonik der Dinariden. *Zentralbl. Mineral. Geol. Palaeontol.*, 7, str. 434-438.

Nriagu, J.O. i Davidson, C.I. (1980): Zinc in the Atmosphere. U: Nriagu, J.O. (ur.): *Zinc in the Environment: Health Effects Pt. 2*, John Wiley & Sons, New York.

- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H. i Friedrich, R. (2007): Current and future emissions of selected 42 heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe, *Atmosph Environ*, 41(38), str. 8557-8566.
- Palinkaš, A., Borojević Šoštarić, S. i Palinkaš Strmić, S. (2008): Metallogeny of the Northwestern and Central Dinarides and Southern Tisia, *Ore Geology Reviews*, 34/3, str. 501-520.
- Pamić, J. (1993): Eoalpine to Neoalpine magmatic and metamorphic processes in the northwestern Vardar Zone, the easternmost Periadriatic Zone and the southwestern Pannonian Basin, *Tectonophysics* 226, str. 503-518.
- Pamić, J., Gušić, I. i Jelaska, V. (1998): Geodynamic evolution of the Central Dinarides, *Tectonophysics* 297, str. 251-268
- Pamić, J., Jelaska, V., Gušić, I., Šikić, K., Belak, M., Tomić, V. (1996): Tectonostratigraphic units and terranes between the Adriatic Sea and the southern Pannonian Basin. U: Ebner, F., Neubauer, F. (ur.), *Alpine–Himalayan Terrane Map. IGC Project 276, Spec. Vol. Geol. Soc. Greece*, in press.
- Pamić, J. i Jurković, I. (1997): Geology of Bosnia and Hercegovina. U: Moores, E.M., Fairbridge, R.W. (ur.): *Encyclopedia of European and Asian Geology*. Chapman and Hall, London, str. 86-92.
- Papeš, J. (1985): Geologija jugozapadne Bosne, *Geol. Glas., Spec. Izd.* 19, str. 197.
- Pattenden, N.J., Bransow, J.R. i Fisher, E.M.R. (1982): Trace element measurements in wet and dry deposition and airborne particulate at an urban site. U: Georgii, H.W. and Pankrath, J. (ur.): *Deposition of Atmospheric Pollutants*, M Reidel Publ Comp, Dordrecht-Boston, str. 173-184.
- Peh, Z. i Miko, S. (2001): Geochemical Comparison of Stream and Overbank Sediments: A Case Study from the Žumberak Region, Croatia. *Geologia Croatica*, 54/1, str. 119-130.
- Peganova, S. i Eder, K. (2004): Zinc. U: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. i Stoeppler, M. (ur.): *Elements and their Compounds in the Environment*. 2nd Edition, str. 1203-1239.

Pejman, A., Nabi Bidhendi, G., Ardestani, M., Saeedi, M., i Baghvand, A. (2015). A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. *Ecological Indicators*, 58, str. 365-373.

Pernar, N. (2017): Tlo – nastanak, značajke, gospodarenje. Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb.

Petljak, D. (2019): Procjena mobilnosti bakra u različitim tipovima vinogradarskih tala. Diplomski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.

Piper, A.M. (1994): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Am. Geophys. Union Trans.*, 25, str. 914-923.

Plan upravljanja vodnim područjima 2016. - 2021.

Posey, H.H., Renkin, M.L. i Woodling, J. (2000): Natural acid drainage in the upper Alamosa River of Colorado. U: Proceedings from the 5th international conference on acid rock drainage, Vol 1. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, str. 485-498.

Rampnoux, J.P. (1970): Regard sur les Dinarides internes yougoslaves (Serbie meridionale et Montenegro oriental): stratigraphie, evolution paleogeographique et magmatique. *Bull. Soc. Geol. Fr. Ser.*, 7, str. 948-966.

Reithofer (1910): Karte rudarskih istraga iz g. 1910. Arhiv Zav. geol. istr., Zagreb

Reuter, K. (1910): Die Bešlinacer Bergbauverhältnisse, Bešlinac. U: Papp, R. (1919): *Die Eisenen - und Kohlenvoratte des ungarischen Reiches*, Budimpešta.

Ricou, E.L., Dercourt, J., Geyssant, J., Grandjacquet, C., Lepurier, C., Bijou-Duval, B. (1986): Geological constraints on the Alpine evolution of the Mediterranean Tethys. *Tectonophysics* 123, str. 83-122.

Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E. i Ashmore, M.R. (1998): Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation i Bioavailability*, 10(2), str. 61-75.

Ripley, E.A., Redmann, R.E., Crowder, A.A. (1996): Environmental effects of mining. St Lucie Press, Delray Beach.

Romić, M. (2002): Sadržaj oblici i preraspodjela imisije teških kovina u poljoprivrednim tlima šireg područja Zagreba. Doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Zagreb

Rose, A.W., Hawkes, H.E. i Webb, J.S. (1979): Geochemistry in Mineral Exploration, 2nd Edition. Academic Press.

Rose, A.W. i Suhr, N.H. (1971): Major element content as a means of allowing for background variation in stream sediment geochemical exploration. *Geochem. Explor. Can. Inst. Min. Metall., Spec.*, 11, str. 587-593.

Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F.M., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, H., Larson, J., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mjartanova, H., Mouvet, C., O'Connor, P., Odor, L., Ottonello, G., Paukola, T., Plant, J.A., Reimann, C., Schermann, O., Siewers, U., Steenfelt, A., Van der Sluys, J., De Vivo, B. i Williams, L. (1998): FOREGS Geochemical Mapping Field Manual. Guide 47, Geological Survey of Finland, Espoo, 38.

Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M. i Rauret, G. (2002): Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, 462, str. 59-72.

Schmid, S.M., Berza, T., Diaconescu, N., Fügenschuh, B., Schönborn, O. i Kissling, E. (1998): Orogen-parallel extension in the Southern Carpathians. *Tectonophysics* 15, str. 1036-1064.

Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. i Smedley, P. (2013): Essentials of Medical Geology – Revised Edition. Springer, 805 str.

Severson, R.C. i Shacklette, H.T. (1988): Essential elements and soil amendments for plants: Sources and use for agriculture. U.S. Geol. Survey Circular, 1017.

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Smith, I. i Carson, B. (1977): Trace metals in the environment. Volume 2. Silver. Ann Arbor, MI, Ann Arbor Science Publishers INC.

Smith, K.S. (1999): Geoavailability, U: Marshall, C.P. i Fairbridge, R.W. (ur.): Encyclopedia of geochemistry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, str. 262-263.

Smith, K.S. (2007): Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. U: DeGraff, J.V. (ur.): Understanding and Responding to Hazardous Substances at Mine Sites in the Western United States: Geological Society of America Reviews in Engineering Geology, v. XVII, str. 25-45.

Smith, K.S. i Huyck, H.L.O. (1999): An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. *Reviews in Economic Geology*, 6, str. 29-70.

Stern, B. R. (2010): Essentiality and Toxicity in Copper Health Risk Assessment: Overview, Update and Regulatory Considerations. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, Part A, 73(2-3), str. 114-127.

Sofilić, T. (2014): Onečišćenje i zaštita tla. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.

Šebečić, B. (1998): Knezovi Zrinski i Frankopani te njihova rudarska poduzetništva. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 10, str. 121-129.

Šebečić, B. (2000): O rudarskom poduzetništvu u Banovini (Hrvatska). *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 12, str. 99-124.

Šikić, K. i Šimunić, A. (2014): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske, list Bosanski Novi 1:100.000, L 33-105. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Šikić, K. (2014): Osnovna geološka karta Republike Hrvatske 1:100.000. Tumač za list Bosanski Novi 1:100.000, L 33-70. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Šikić, K., Živaljević, M. i Mojičević, M. (1990): Tumač Osnovne geološke karte M 1 : 100 000, list Bosanski Novi. Neobjavljeni rukopis.

Šinkovec, B. (1960, 1961): Istražni radovi na željezne rude na području Trgovske gore i Petrove gore u 1960. i 1961. A. IGI br. 3390, Zagreb.

Taraškevičius, R., Zinkutė, R., Stakėnienė, R., Radavičius, M. (2013). Case Study of the Relationship between Aqua Regia and Real Total Contents of Harmful Trace Elements in Some European Soils. *Journal of Chemistry*, str. 12-17.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. i Bisson, M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51/7, str. 844-851.

Tiwari, S., Tripathi, I. P. i Tiwari, H. L. (2013): Effects of Lead on Environment. *Int J Emerg Res Manag & Technology*, 2(6), str. 1-5.

Tolić, Lj. (1948): Izvještaj o pregledu mjesta bušenja na području Bešlinca, kotar Dvor na Uni. A. IGI br. 828, Zagreb.

Tong, S., von Schirnding, Y.E. i Parapamontol, T. (2000): Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 2000, 78 (9), str. 1068-77.

Tomljenović, B. (2002): Strukturne značajke Medvednice i Samoborskog gorja. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.

Tućan, F. (1919): Naše rudno blago, Matica Hrvatska, Zagreb.

UNDP, Program Ujedinjenih naroda za razvoj (2011): Strategija razvoja Općine Dvor 2011.-2015., Općina Dvor.

US EPA (1980): Ambient Water Quality Criteria for Silver. Washington, DC, US Environmental Protection Agency Report 440/5-80-071, 222.

Van Assche, F., Van Tilborg, W. i Waeterschoot, H. (1996): Environmental Risk Assessment for Essential Elements – Case Study Zinc. U: Report of the International Workshop on Risk Assessment of Metals and their Inorganic Compounds, ICME, Ottawa, str. 171-180.

Vukadinović, V. i Vukadinović, V. (2011): Ishrana bilja. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.

Warhurst, A (2000): Mining, mineral processing, and extractive metallurgy: an overview of the technologies and their impact on the physical environment. U: Warhurst, A. i Noronha, L. (ur.): *Environmental policy in mining: corporate strategy and planning for closure*. Lewis Publishers, Boca Raton, str. 33-56.

Wedepohl, K. H. (1978): Copper. U: Wedepohl, K. H. (ur.): *Handbook of Geochemistry: Elements Cr (24) to Br (35)*, Volume II/3. Springer-Verlag, Berlin, 29-D-1-29.D-16.

Weiss, J. (2004): Handbook of Ion Chromatography, Wiley-VCH, Weinheim.

Willingshofer, E. (2000): Extension in collisional orogenic belts: The Late Cretaceous evolution of the Alps and Carpathians. Doktorska disertacija, Sveučilište Vrije, Amsterdam.

Wojtanek, N. (1772): Karta rudarskih istraga kraj Trgova iz god. 1772. Arhiv Zavoda za geol. istr., Zagreb.

Zhang, M., Wang, Z., Yang, L. i Chu, Y. (2019): Research on Progress in Combined Remediation Technologies of heavy Metal Polluted Sediment. *Int J Environ Resh Public Health*, 16(24), 5098.

Živanović, M. i Sofilj, J. (1977): Tumač Osnovne geološke karte 1 : 100 000, list Zenica, Savezni geološki institut, Beograd.

WEB IZVORI

AAS Detector (preuzeto 5.7.2020.)

https://sielearning.tafensw.edu.au/toolboxes/lab_diploma/Laboratory/StudyNotes/snAASDetector.htm

Bragg's law

<https://www.pngegg.com/en/png-tvowwy>

digitalna pedološka karta Hrvatske (preuzeto 6.5.2020.)

http://pedologija.com.hr/iBaza/Pedo_HR/index.html

ENVI – atlas okoliša

<http://envi.azo.hr/?topic=6> (preuzeto 12.5.2020.)

Fondriest Environmental Inc., 2014 (preuzeto 23.12.2020.)

<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/references/#CondRef>

gospodarstvo.gov.hr (preuzeto 19.1.2021.)

<https://gospodarstvo.gov.hr/UserDocsImages/public/documents/Popis%20eksploatacijskih%20polja%20mineralnih%20sirovina%20na%20kojima%20je%20isho%C4%91ena%20koncesija%20za%20eksploataciju.pdf>

leentech.com (preuzeto 22.3.2020.)

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/ag.htm>

mineheritage-project.eu (preuzeto 12.1.2021.)

<https://mineheritage-project.eu/>

povijest.hr (preuzeto 15.2.2020.)

<https://povijest.hr/bitkeiratovi/gvozdansko-nepoznata-prica-o-hrvatskom-junastvu/>

protectecuador.org (preuzeto 15.3.2020.)

<http://protectecuador.org/portfolio/acid-mine-drainage/>

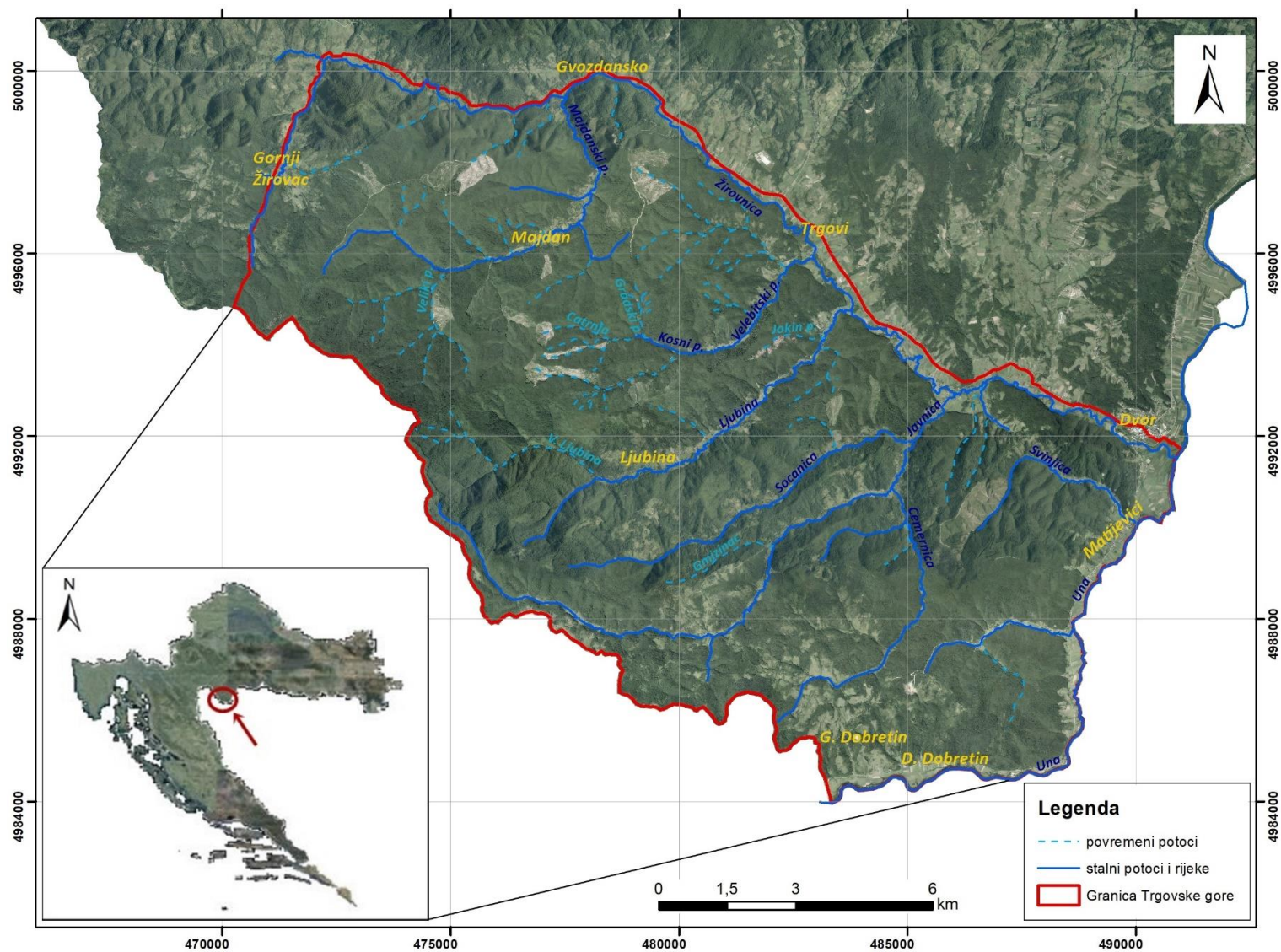
safewater.org (preuzeto 15.3.2020.)

<https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/miningandwaterpollution>

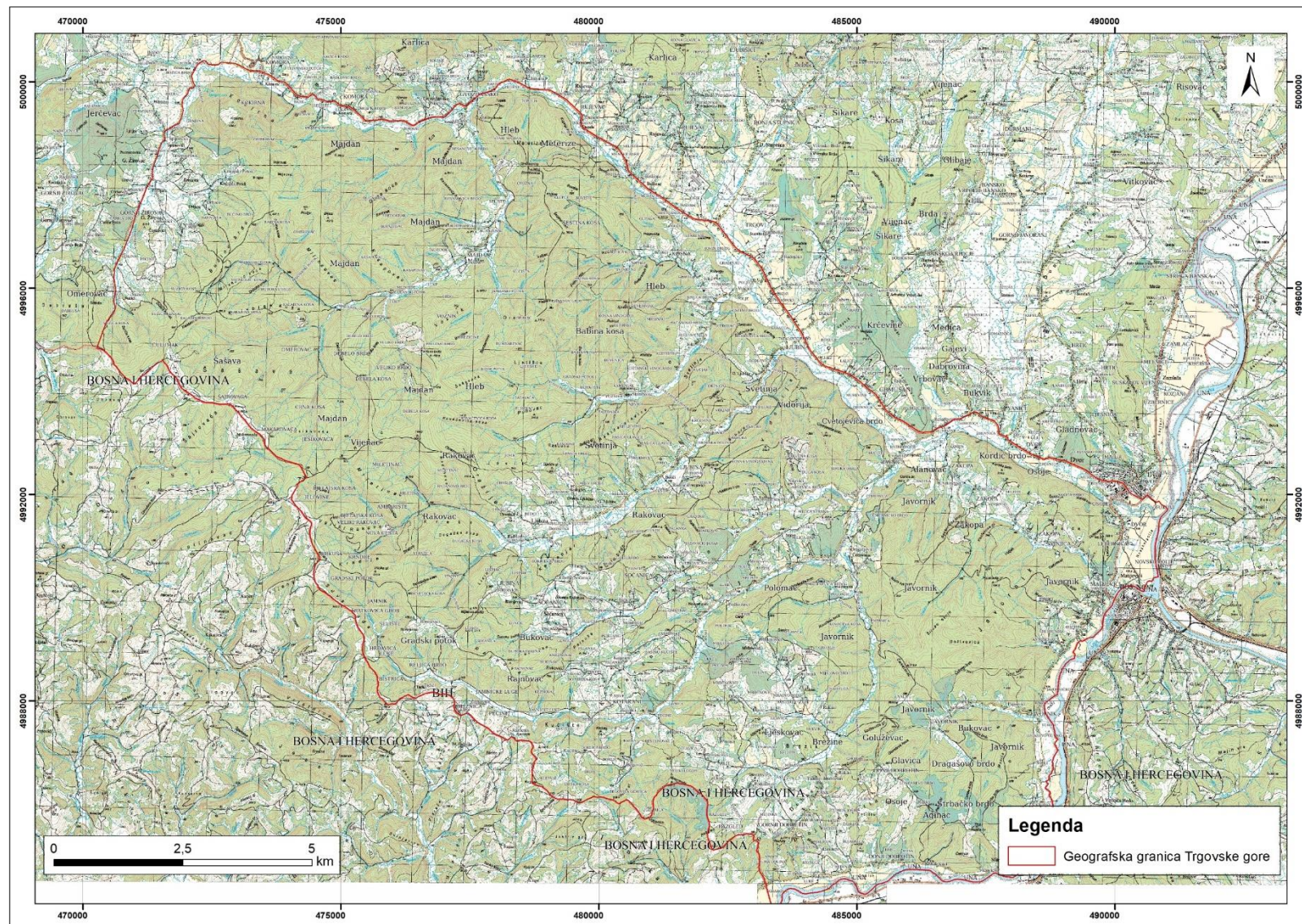
smž.hr (preuzeto 12.1.2021.)

<https://www.xn--sm-3va.hr/BZBB/projekt.htm>

PRILOG 1 – Geografski smještaj Trgovske gore s pojednostavljenom hidrografskom mrežom i naseljima



PRILOG 2 – Topografska karta Trgovske gore



PRILOG 3 – Tablični prikaz ležišta bakra, olova, srebra i željeza

TRGOVSKA GORA, Hrvatska; eksploatacija bakra (kraj 18.st. - poč. 20.st.)	Glavni rudni minerali bakra	Sadržaj bakra (%)	Ostali minerali	Debljina (m)	Duljina (m)	Oblik/forma orudnjenja	Tip mineralizacije	Starost mineralizacije	Stijena domaćin	Ukupna eksploatacija (t)	Oblik pojavljivanja	Status	Način rudarenja	Reference			
Gradski potok (ispod Gradina kose, oko 3,5 km JJZ od Bešlinca, u izvorišnom dijelu istoimenog potoka)	halkopirit ± bornit, tetraedrit, elementarni bakar, halkozin, kovelin, kuprit, malahit, azurit	2-7	siderit, kvarc, pirit, gersdorfit, millerit, sfalerit, bravoit, galenit, kalcit, goethit, lepidokrokrit, elementarno srebro, hematit, talk	1-3	260-575	pločaste, lečaste i nepravilne žile	epigenetsko hidrotermalno	srednji - gornji perm	karbonski fliš	5.000-10.000	ležište	napušteno	podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1960			
Katarina (izvorišni dio Malog majdanskog potoka)	halkopirit ± tetraedrit	2-7	siderit, kvarc, pirit, sfalerit, galenit, Fe-oksihidroksidi							Marković, 2002; Jurković, 1993							
Košujevac (u dolini Malog majdanskog potoka, S od utoka potoka Dragičevca)	halkopirit	nema podataka				Marković, 2002											
Svinjica (pritok potoka Sredoraka, u gornjem toku istoimenog potoka, I od rudnika Katarina i SI od ležišta Gradski potok	halkopirit ± tetraedrit	nema podataka	siderit, kvarc, pirit, sfalerit, galenit, Fe-oksihidroksidi	nema podataka	80-140	žile				nema podataka				ležište	napušteno	podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1993
Franc (Z od Gradskog potoka, u gornjem toku Simona potoka)		nema podataka	siderit, kvarc, pirit, galenit, crni sfalerit	< 0,3	260-400	leće, impregnacije, gnjezdašca											Marković, 2002
Kosna (JZ od Trgova, u predjelu Kosne)		6-8	siderit, kvarc, pirit, sfalerit, galenit, Fe-oksihidroksidi	3	100-200	žile											Marković, 2002; Jurković, 1993
Srebrenjak (šire područje istoimenog potoka)	halkopirit ± tenantit, enargit, burnonit, halkozin, kovelin,	nema podataka	siderit, kvarc, pirit, arsenopirit, gersdorfit, millerit, sfalerit, bulanžerit, srebronosni galenit, Ni-lineit, markazit, kalcedon, sericit, bravoit, psilomelan, lepidokrokrit, goethit	< 1	< 100 m	žile s lečastim zadebljanjima											gnijezda i žile s lečastim zadebljanjima
Tomašica (područje istoimenog potoka, 5,5 km JI od Bosanskog Novog)		7,5															

TRGOVSKA GORA, Hrvatska; eksploatacija olova i srebra (antika - poč. 20. st.)	Glavni rudni minerali olova i srebra	Sadržaj olova (%) / srebra (g/t Pb)	Ostali minerali	Debljina (m)	Duljina (m)	Oblik/forma orudnjenja	Tip mineralizacije	Starost mineralizacije	Stijena domaćin	Ukupna eksploatacija (t)	Oblik pojavljivanja	Status	Način rudarenja	Reference	
Zrin (u području istoimenog potoka)	srebronosni galenit ± anglezit	27,45 (analiza iz 1906. g.); 2,3-6,12 (analize iz 1952. g.) / značajan udio srebra	siderit, kvarc, halkopirit, pirit, tetraedrit, sfalerit, gersdorfit, hematit, halkozin, kovelin, goethit, lepidokrokrit, malahit, azurit	0,1-0,3; rjeđe 0,5-1	700 - 3.000	žile	epigenetsko hidrotermalno	srednji - gornji perm	karbonski fliš	nema podataka	ležište	napušteno	podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1993; Jurković i Durn, 1988	
Čatrnja (u području istoimenog potoka; na izvorišnom dijelu Velebitskog potoka)		3,85-12,14 / značajan udio srebra	siderit, kvarc, halkopirit, pirit, tetraedrit, gersdorfit	< 20	250	leće, žice i spletovi žilica									
Narda (na lijevoj strani potoka Svinjica)	srebronosni galenit	32-38 / 180	nema podataka										površinsko i podzemno	Marković, 2002	
Srebrenjak (šire područje istoimenog potoka)	srebronosni galenit ± bulanžerit,	32 / 380-480	arsenopirit, gersdorfit, millerit, sfalerit, bulanžerit, Ni-lineit, markazit, kalcedon, sericit, bravoit, psilomelan, lepidokrokrit, goethit	< 1	< 100	žice s lećastim zadebljanjima					pojava		podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1960; Jurković, 1962	
Tomašica (područje istoimenog potoka, 5,5 km JI od Bosanskog Novog)		14,6-23				splet žica i žilica koje se mjestimice spajaju u lećasta zadebljanja									
Martinovića potok (Z od Tomašice, u području istoimenog potoka)		nema podataka		nema podataka											nema podataka

TRGOVSKA GORA, Hrvatska; eksploatacija željeza (antika - pol. 20. st.)	Glavni rudni minerali	Sadržaj Fe (%)	Ostali minerali	Debljina (m)	Duljina (m)	Oblik/forma orudnjenja	Tip mineralizacije	Starost mineralizacije	Stijena domaćin	Zalihe	Oblik pojavljivanja	Status	Način rudarenja	Reference		
SIDERITNO-KVARCNO-POLISULFIDNE RUDNE ŽILE																
Područje Gvozdansko (između sela Komora na Z i Dupale na I)																
Komorska glavica	Fe-oksihidroksidi ± siderit	15-25*	kvarc, pirit, halkopirit ± galenit*	1-10	500	žile, leće i proslojci	epigenetska hidrotermalna	srednji - gornji perm	karbonski fliš i konglomerati	eksploatirano 30.000 - 50.000 t limonita	ležište	napušteno	površinsko i podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1993		
Marinac potok				< 10*	70	leće			karbonski fliš*	eksploatirano 6.000 t limonita			površinsko			
Jošik Jarak				< 10*	70	leće									nema podataka	podzemno
Orašlje				2-6	400, sporadično	pločaste, lećaste, nepravilne žile, nizovi leća ili gnijezda*										
Karola	siderit		kvarc, halkopirit, pirit, galenit	< 10*	nema podataka				karbonski fliš*	nema podataka						
Bubrek glavica	Fe-oksihidroksidi		kvarc, pirit, halkopirit ± galenit*	< 10*												
Bekin potok				< 2												
Janja Bare																
Dupale																
Područje Resanović Kose (na S omeđeno potokom Žirovac, a na J potokom Burazovac)																
Jankovac	Fe-oksihidroksidi	42-50	kvarc, pirit, halkopirit ± galenit*	0,5-5	130	žile s lećastim zadebljanjima	epigenetska hidrotermalna	srednji - gornji perm			karbonski fliš*	prvobitno 160.000 t (proračuni iz 1897. g.); preostalo 15.000-25.000 t limonita; primarna sideritna zona nije otvorena	ležište	napušteno	površinsko i podzemno	Marković, 2002
Burazovac				< 10*	nema podataka	pločaste, lećaste, nepravilne žile, nizovi leća ili gnijezda*			eksploatirano 25.000 t limonita	površinsko i podzemno		Marković, 2002; Jurković, 1993				
Područje Bešlinec (JI od sela Gvozdansko)																
Šišmanovac	siderit, Fe- oksihidroksidi	15-25*	ankerit, pirit, halkopirit	0,8-3	26-150	žile i leće	epigenetska hidrotermalna	srednji - gornji perm	glinoviti škriljavci	nema podataka	ležište	napušteno	površinsko i podzemno	Marković, 2002		
Breda (1 km Z od Bešlinca)	Fe-oksihidroksidi	> 38	kvarc, pirit, halkopirit ± galenit*	3	100	nepravilna, lećasta, znatno poremećena žila			karbonski fliš*	preostalo 10.000- 20.000 t limonita			podzemno			
Mautner (oko 150 m Z od ležišta Breda)		15-25*	kvarc, pirit, halkopirit ± galenit*	< 10*	nema podataka	pločaste, lećaste, nepravilne žile, nizovi leća ili gnijezda*				nema podataka			površinsko			
Područje Gradski potok- Kosna (oko 3,5 km JJZ od Bešlinca i JZ od Trgova, u predjelu Kosne)																
Gradski potok (oko 3,5 km JJZ od Bešlinca)	Fe-oksihidroksidi, siderit	37	kvarc, pirit, halkopirit, kuprit, galenit, tetraedrit	1-3	270	lećaste, isprekidane žile	epigenetska hidrotermalna	srednji-gornji perm	gornjokarbonski škriljavci s proslojcima pješčenjaka	110.000 t limonita, 380.000 t siderita (proračuni iz 1953. g.); preostalo 100.000-200.000 t siderita (proračuni nakon 1960. g.)	ležište	napušteno	podzemno	Marković, 2002		
Kosna (JZ od Trgova, u predjelu Kosne)	siderit, ankerit, Fe-oksihidroksidi	15-25*	kvarc, halkopirit	0,5-3	nema podataka	žile promjenjive debljine			karbonski fliš*	eksploatirano 40.000-50.000 t			podzemno			

TRGOVSKA GORA, Hrvatska; eksploatacija željeza (antika - pol. 20. st.)	Glavni rudni minerali	Sadržaj Fe (%)	Ostali minerali	Debljina (m)	Duljina (m)	Oblik/forma orudnjenja	Tip	Starost mineralizacije	Stijena domaćin	Zalihe	Oblik pojavljivanja	Status	Način rudarenja	Reference			
SKLADOVI I LEĆE ANKERITIZIRANIH VAPNENACA I VAPNENAČKIH DOLOMITA																	
Šestina kosa (u slivu potoka Šestina, lijevoj pritoci Majdanskog potoka)	ankerit, Fe-oksihidroksidi	4-15, rijetko 25-35*	kvarc, pirit, galenit*	nema podataka	60	skladovi i leće*	hidrotermalno - metasomatska	srednji-gornji perm	karbonski glinoviti škriljavci*	prvobitno > 50.000 t limonita i ankerita	ležište	napušteno	nema podataka	Marković, 2002			
Kalinovac (oko 0,5 km I od peći u Bešlincu)	Fe-oksihidroksidi				nema podataka					nema podataka			površinsko i podzemno				
Vidorijska (oko 1,5 km JZ od sela Grmušani)	ankerit, Fe-oksihidroksidi	15-35 %		40	200				šejlovi i grauvakni pješčenjaci	prvobitno oko 90.000 t; preostalo oko 5.000 t			podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1993			
Turski potok (oko 1 km JI od rudnika Vidorijske)		1-5 (analiza iz 1959. g.)							karbonski glinoviti škriljavci*	eksploatirano 40.000 t limonita			nema podataka				
Jarak Jošić (J od gradine Gvozdanjske)	ankeritični siderit, Fe-oksihidroksidi	4-15, rijetko 25-35*		25	70					prvobitno 10ak tisuća t			površinsko	Marković, 2002			
ŽELJEZNO ORUDNjenje SREDNJOTRIJASKIH NASLAGA																	
Kokima (8 km Z od Bešlinca)	hematit, limonitizirani hematit, spekulit i limonit	< 60 %	nema podataka	0,1	10-750, sporadično	žilice i žice, leće, gnijezda, grumeni	singenetska	srednji trijas	srednjotrijaski sedimenti (tufovi "pietra verde", svijetli rožnjaci, pješčenjaci i vapnenci te crveni, uškriljeni ili kompaktni glinoviti i željezovi sedimenti)	eksploatirano oko 50 t	ležište	napušteno	podzemno	Marković, 2002; Jurković, 1993			
Bojna (nedaleko sela Bojna)		16-20		nema podataka	nema podataka	nema podataka			crveni, glinoviti, željezoviti škriljavci s kvarcnim lećama i koncentracijama	nema podataka	pojava		podzemno	Marković, 2002			
Dobretin (J dio Trgovske gore, uz rijeku Unu)		nema podataka							srednjotrijaske naslage	nema podataka			nema podataka				
SEDIMENTNA LEŽIŠTA LIMONITA TIP "HUNSRUCK"																	
Meterize (Z od Bešlinca)	Fe-oksihidroksidi, siderit	43-47	akcesorni turmalin, disten, cirkon	10-20	180	leća	sekundarna	pliocen	pliocenski sedimenti (ugl. gline i pijesci)	eksploatirano oko 110.000 t rude	ležište	napušteno	nema podataka	Marković, 2002; Jurković, 1993; Magdalenić, 1974			
Jokin potok (oko 1 km JZ od sela Gage, u području istoimenog potoka)	Fe-oksihidroksidi	< 30-46	nema podataka	nema podataka	400	proslojci, leće ili nepravilna tijela*				eksploatirano oko 83.000			nema podataka	Marković, 2002			
Kosna (Gubavac)		13-32			50-60	leća											
Barake (400 m Z od Jokin potoka)	Fe-oksihidroksidi, ankerit	nizak			nema podataka	nema podataka				nema podataka			nema podataka	podzemno	Jurković, 1993; Tolić, 1948		

PRILOG 4 – Tablični prikaz rezultata mikroskopiranja uzoraka stijena domaćina i sideritno-kvarcne žilne mineralizacije

UZORAK	TEKSTURA	STRUKTURA (mikroskopski)	GLAVNI PRIMARNI MINERALI		SEKUNDARNI MINERALI	OSTALO		DETERMINACIJA
			Kvarc	Muskovit	Limonit	Opaki minerali	Organska tvar	
GP-S1	folijativna (makroskopski); laminirana (mikroskopski)	cjepljiva (makroskopski); sitnozrnata gusto pakirana stijena dobre sortiranosti, djelomično uglatih do zaobljenih zrna koja su najčešće izdužena i bez preferirane orijentacije, češće sa zrnskom potporom nego potporom detritičnog matriksa, s konkavno-konveksnim te rijeđe točkastim kontaktima (mikroskopski)	-veličina zrna: 0,015x0,01 mm - 0,12 x 0,04 mm	-veličina zrna: 0,005-0,0025 mm - 0,16x0,02 mm	-limonitizacija žuto-narančaste boje uz stijenke pukotina te u obliku dugačkih tankih žilica	-veličina zrna: 0,005x0,005 mm - 0,1-0,06 mm	-crne boje; povija u pravilnim linijama, odnosno definira laminiranost/slojevitost	pjeskoviti siltit / šejl
			-habitus: alotriomorfan (sferična do izdužena zrna)	-habitus: alotriomorfan (izdužena zrna)	-zastupljenost: < 1 %	-habitus: alotriomorfan (sferična do izdužena zrna)	-zastupljenost: ≈ 20 %	
			-zastupljenost: ≈ 20 %	-zastupljenost: ≈ 40 %		-zastupljenost: ≈ 5 %		
			-zaobljenost zrna: djelomično uglata do zaobljena	-zaobljenost zrna: djelomično zaobljena		-zaobljenost zrna: zaobljena		
			-undulozno potamnjenje	-nasumično orijentirani				
				-tanki paketići nižih interf. boja, ponegdje deblji viših interf.boja				

UZORAK	TEKSTURA	STRUKTURA	GLAVNI PRIMARNI MINERALI				
			Kvarc	Muskovit	Plagioklas	K-feldspat (ortoklas)	
GP-S2	masivna (makroskopski)	srednjezrnata (makroskopski); srednje zrnata gusto pakirana stijena umjerene sortiranosti, zaobljenih do vrlo uglatih zrna koja su nepravilna i izdužena, bez preferirane orijentacije, češće sa zrnskom potporom te točkastim do konveksno-konkavnim međuzrnskim kontaktima (mikroskopski)	-veličina zrna: 0,06x0,04 mm - 0,6x0,34 mm	-veličina zrna: 1x0,08 mm - 0,06x0,02 mm	-veličina zrna: 0,1-0,06 mm - 0,32-0,28 mm	-veličina zrna: 0,46x0,18 mm - 0,36-0,16 mm	-veličina zrna: 0,06x0,06 mm - 0,5x0,16 mm
			-habitus: alotriomorfan (zrna češće izdužena nego sferična)	-habitus: alotriomorfan (izdužena do nepravilna zrna; izdužena prevladavaju)	-habitus: alotriomorfan (nepravilna zrna)	-habitus: alotriomorfan (izdužena zrna)	-habitus: alotriomorfan
			-zastupljenost: ≈ 40 %	-zastupljenost: ≈ 10 %	-zastupljenost: ≈ 2 %	-zastupljenost: ≈ 2 %	-zastupljenost: ≈ 1-2 %
			-zaobljenost zrna: djelomično uglata do uglata zrna	-zaobljenost zrna: uglata do zaobljena	-zaobljenost zrna: uglata-vrlo uglata	-zaobljenost zrna: uglata	-blijedo zelena vlastita boja, izražen pleokroizam, sivo-plava blago anomalna interf. boja
			-undulozno potamnjenje, nizak reljef, svjež, mjestimice ispresijecan rijetkim pukotinicama	-povijanje listića	-polisintetske sraslačke lamele	-trošen	
				-visoke interferencijske boje, izražena pseudoapsorpcija		-alteracije: kaolinizacija	

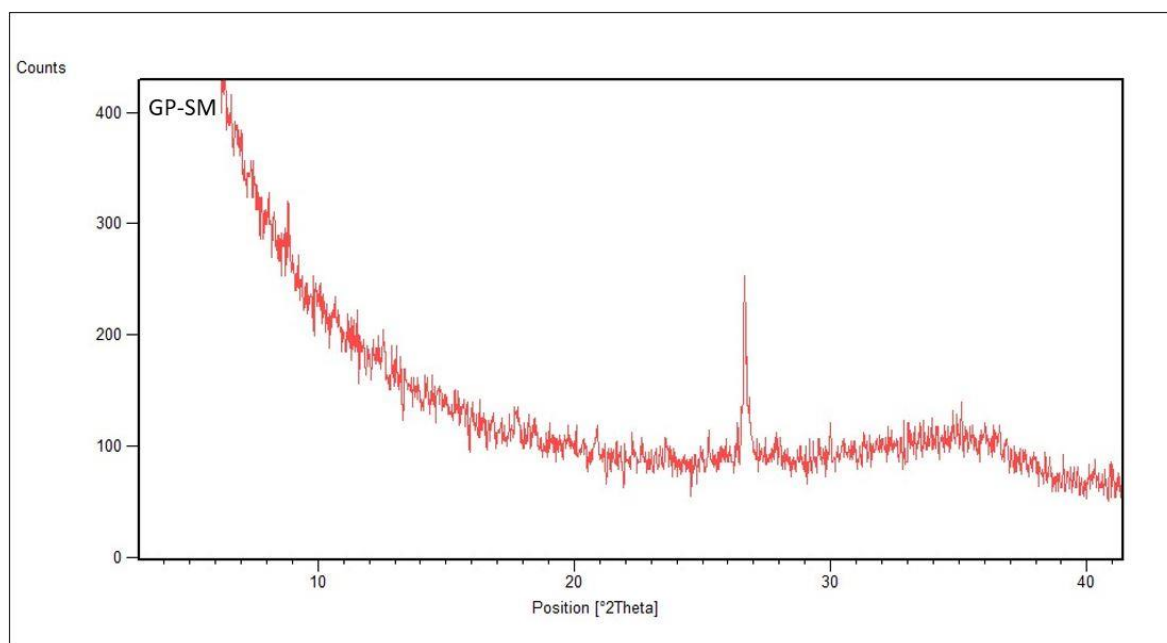
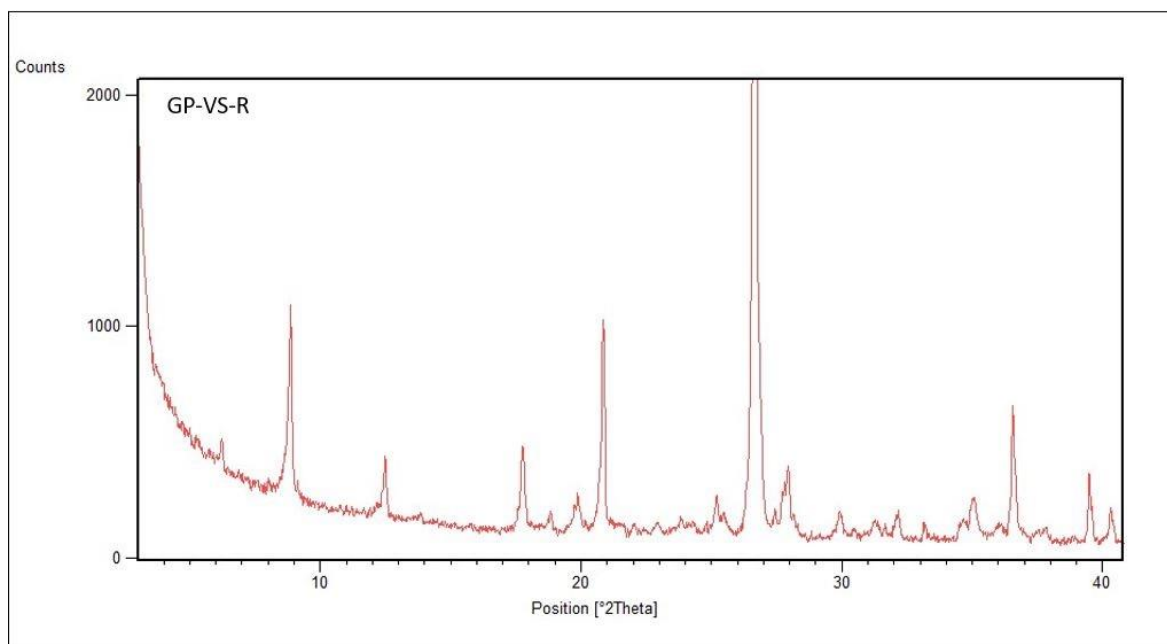
SEKUNDARNI MINERALI					OSTALO		DETERMINACIJA
Karbonat (kalcit/dolomit)	Limonit	Hematit	Sulfidi (pirit)	Alteracije po feromagnezijskim mineralima	Litični fragmenti	Organska tvar	
-veličina zrna: 0,06x0,06 mm - 0,3x0,22 mm	-limonitizacija razvijena duž pukotina ili ih zapunjavaju	-veličina: < 0,02x0,02 mm - 0,04x0,02 mm	-ponegdje uz pukotine ispunjene organskom tvari	-nepravilne nakupine	-veličina: 0,36x0,18 mm - 0,44-0,4 mm	-najčešće zapunjava pukotine	litoarenit
-habitus: idiomorfan do alotriomorfan ; mogu se uočiti pravilna romboedrijska zrna, ali i skroz nepravilna	-zastupljenost: ≈ 2 %	-habitus: alotriomorfan (djelomična hematitizacija) do idiomorfan u obliku romboedara (potpuna hematitizacija)	-zastupljenost: < 1 %	-po zrnima i između njih	-zastupljenost: ≈ 7,5 %	-zastupljenost: ≈ 2-5 %	
-zastupljenost: ≈ 7,5 %		-zastupljenost: ≈ 2-5 %		-zastupljenost: ≈ 10 %	-dominantno fragmenti kvarcita		
-zaobljenost: uglata zrna		-alteracija karbonata; intenzitet raste od rubova prema		-„raspadi“ minerala, različite interf. boje			
-visok reljef, izražena pseudoapsorpcija, bijela vlastita boja, bijela interf. boja I. reda, ponegdje interf. boja VI.-VII. reda zbog stanjenosti		-intenzivna cveno-smeđa boja, ravnomjerno raspoređeni po uzorku					
-alteracije: hematitizacija							

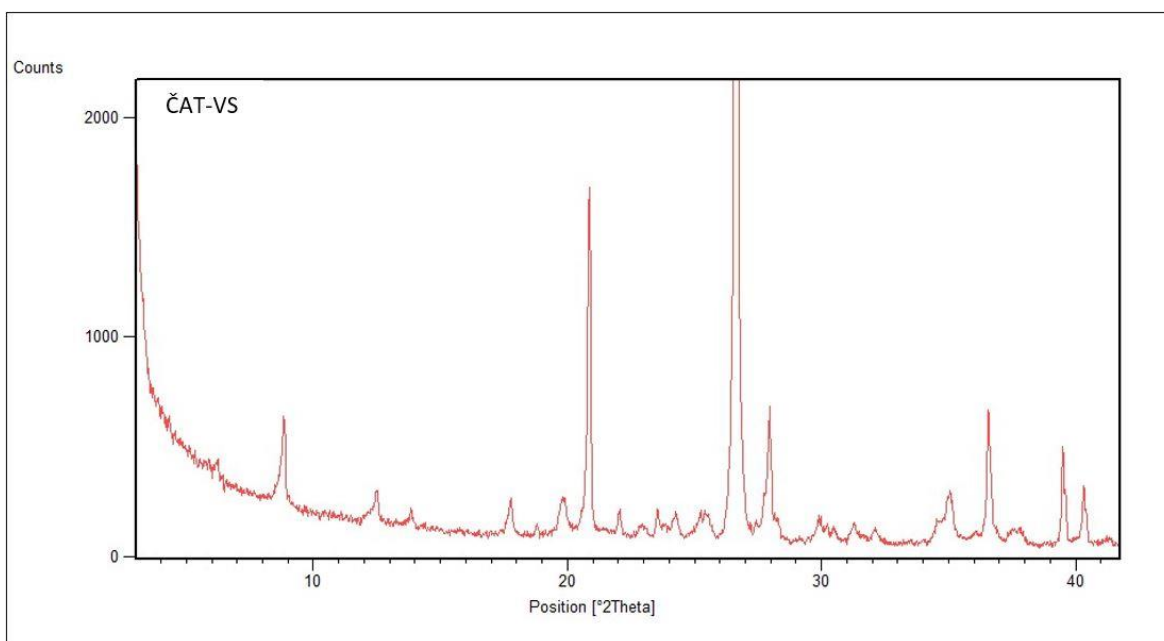
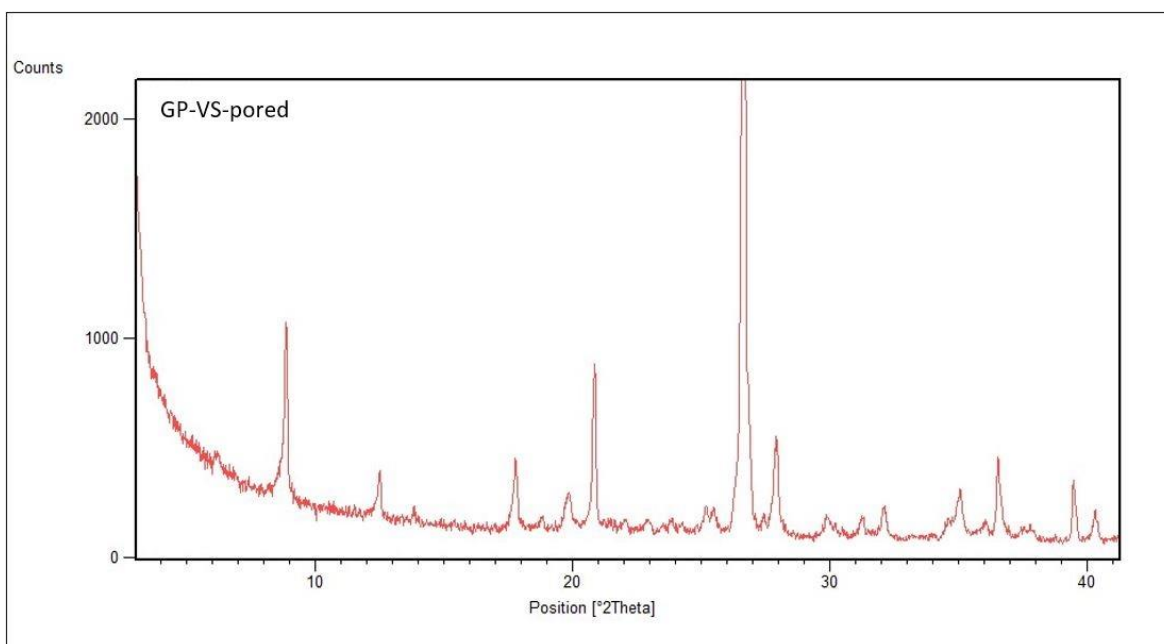
UZORAK	GLAVNI PRIMARNI MINERALI			SEKUNDARNI MINERALI	
	Kvarc	Siderit	Opaki minerali	Hematit	Limonit
GP-R1	-veličina zrna: 0,05x0,05 mm - 5,6 mm -6,4 mm i veći (dominiraju ogromna zrna)	-vidljiv u reliktima i uglavnom hematitiziran	-veličina zrna: 0,08-0,16 mm - 2-1,6 mm	-hematitizacija siderita te u obliku žilica koje presijecaju zrna kvarca	-limonitizacija vidljiva po rubovima zrna i u sustavu pukotina
	-habitus: alotriomorfan; izdužena do sferična zrna	'-habitus: alotriomorfan	-habitus: alotriomorfan (hidrotermalno izmijenjen)	-zastupljenost: < 1 %	-žuto-narančaste boje
	-zastupljenost: > 90 %	-zastupljenost: < 1 %	-zastupljenost: ≈ 2-5 %		-zastupljenost: < 1 %
	-zaobljenost zrna: vrlo uglata		-vjerojatno pirit		
	- undulozno potamnjenje				

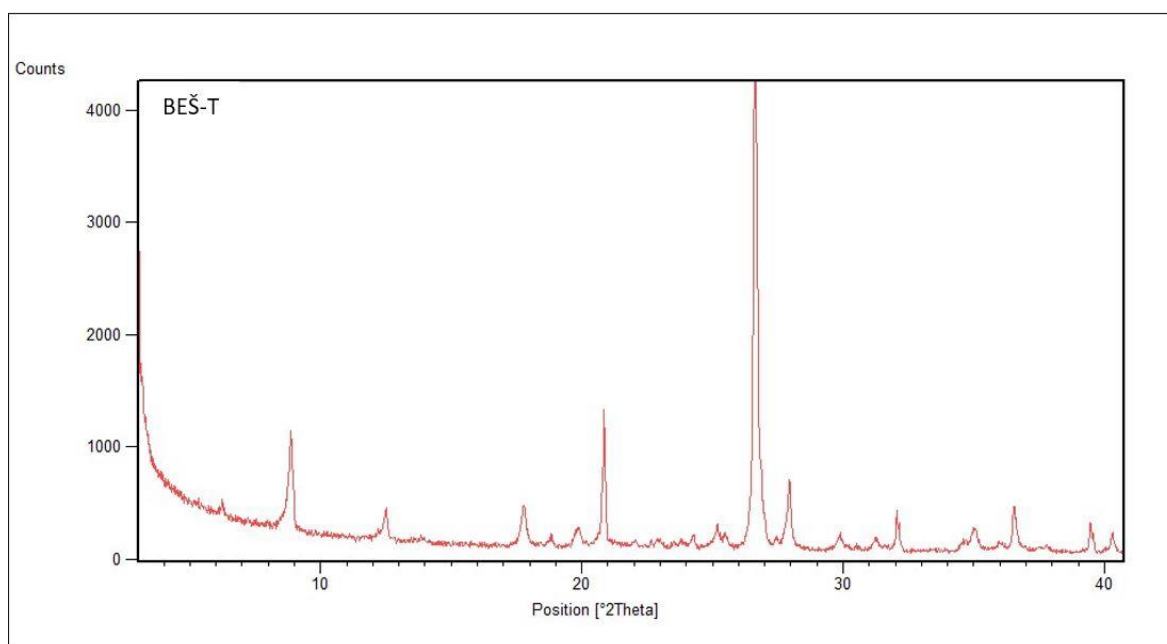
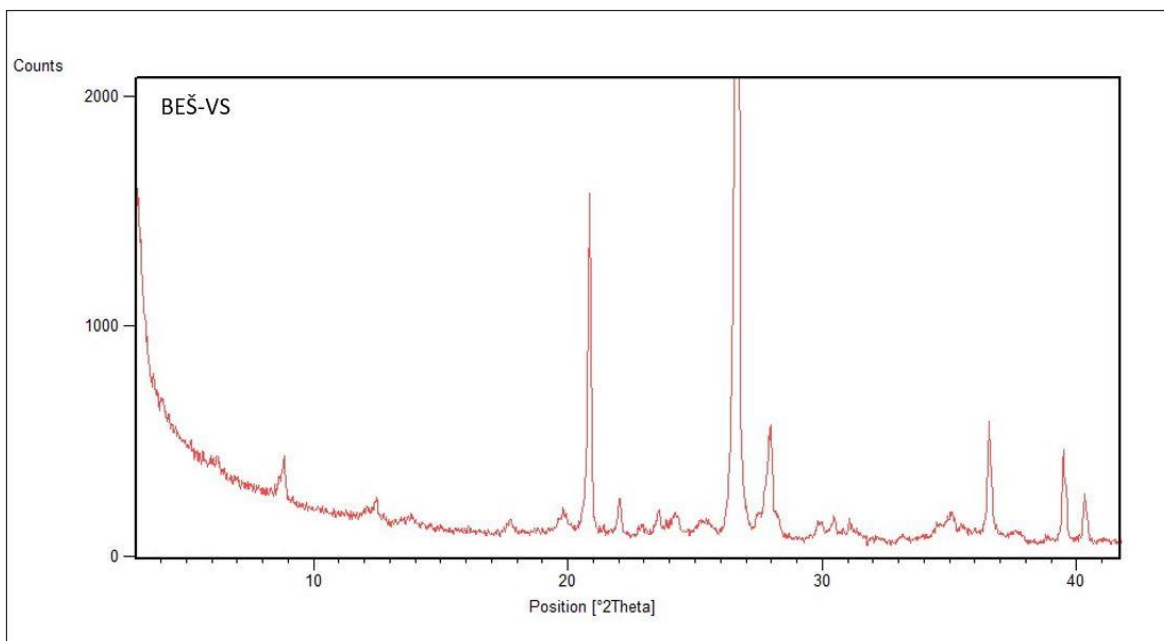
UZORAK	GLAVNI PRIMARNI MINERALI			SEKUNDARNI MINERALI
	Kvarc	Siderit	Klorit (?)	Limonit/Hematit
GP-R2	-veličina zrna: 0,08x0,08 mm - > 9,6x2,4 mm; prosječno ≈ 2x1,8 mm	-veličina zrna: 0,08x0,08 mm - 5,6 - 3,04 mm	-veličina zrna; 0,02x0,02 mm - 0,28-0,04 mm	-limonitizacija/hematitizacija napreduje po rubovima zrna i sustavima romboedrijske kalavosti siderita
	-habitus: alotriomorfan (izdužena zrna)	-habitus: alotriomorfan (nepravilna zrna)	-habitus: alotriomorfan do hipidiomorfan (izdužena trakasta zrna složena lepezasto; mjestimice šesterostrana)	-žuto-narančasta do crveno-smeđa boja
	-zastupljenost: ≈ 70-80 % uzorka	-zastupljenost: ≈ 20 %	-zastupljenost: < 1 %	-zastupljenost: ≈ 20 % od siderita ili ≈ 2 % u ukupnom uzorku
	-zaobljenost zrna: vrlo uglata	'-zaobljenost zrna: vrlo uglata	- zrna uklopljena u kvarcu, neravnomjerno raspoređena, koncentrirana samo u jednom dijelu preparata	
	-undulozno potamnjenje	-alteracije: limonitizacija/hematitizacija	-visok reljef, blijedo zelena vlastita boja, izražen pleokroizam; sivo-plava blago anomalna interf.boja, paralelno potamnjenje	
	- uz rub preparata uklapaju sitna zrna klorita(?)	-bijela vlastita boja prelazi u smeđe-crvene nijanse zbog alteracija		
	-mjestimice ispresijecana tankim pukotinama, ne sasvim svježi			

UZORAK	GLAVNI PRIMARNI MINERALI			SEKUNDARNI MINERALI
	Kvarc	Siderit	Klorit	Limonit/Hematit
GP-R3	-veličina zrna: 0,05x0,05 mm - 6,5-4,5 mm	-veličina zrna: 0,16x0,08 mm - 14,4-6,4 mm	-veličina zrna; 0,02x0,02 mm - 0,12-0,04 mm	-limonitizacija/hematitizacija napreduje po rubovima zrna i sustavima romboedrijske kalavosti siderita
	-habitus: alotriomorfan (uglavnom izdužena, mjestimice zaobljena zrna)	-habitus: alotriomorfan (nepravilna zrna)	-habitus: alotriomorfan do hipidiomorfan (izdužena trakasta zrna složena lepezasto; mjestimice šesterostrana)	-žuto-narančaste do crveno-smeđe boje
	-zastupljenost: ≈ 30-40 %	-zastupljenost: ≈ 60 %	-zastupljenost: < 1 %	-zastupljenost: ≈ 30 % od siderita ili ≈ 3 % u ukupnom uzorku
	-zaobljenost zrna: vrlo uglata	'-zaobljenost zrna: vrlo uglata	'- zrna uklopljena unutar velikih zrna kvarca koja su stisnuta između zrna siderita	
	-undulozno potamnjenje, svježi	-alteracije: limonitizacija/hematitizacija	- neravnomjerno raspoređena, koncentrirana samo u jednom dijelu preparata	
	-u sebe uklapaju sitna zrna klorita pri rubovima preparata	-bijela vlastita boja prelazi u smeđe-crvene nijanse zbog alteracija	-visok reljef, blijedo zelena vlastita boja, izražen pleokroizam; sivo-plava blago anomalna interf.boja, paralelno potamnjenje	
		- na rubu preparata pokazuje življe interf. boje nižeg reda (svijetlo ružičasta, zelena) zbog stanjenosti uzorka		

PRILOG 5 – Rendgenogrami analiziranih uzoraka vodotočnih sedimenata, suspendiranog materijala i tla









KLASA: 602-04/20-01/234
URBROJ: 251-70-03-21-2
U Zagrebu, 02.02.2021.

Adelita Skitarelić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/234, UR. BROJ: 251-70-14-20-1 od 29.10.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

PRELIMINARNA ISTRAŽIVANJA UTJECAJA POVIJESNOG RUDARENJA I METALURGIJE NA OKOLIŠ TRGOVSKE GORE

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu dr. sc. Marta Mileusnić, redovita profesorica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)

Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i
studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)