

Geokemijska analiza tla u blizini Francuskih rudnika

Pavlović, Laura

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:592566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Prije diplomski studij geološkog inženjerstva

GEOKEMIJSKA ANALIZA TLA U BLIZINI FRANCUSKIH RUDNIKA

Završni rad

Laura Pavlović
G4661

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
HR-10002 Zagreb,裴尔佩耶瓦 6, p.p. 300

OBRAZAC SUSTAVA UPRAVLJANJA KVALITETOM

KLASA: 990-01/24-01/47
URBROJ: 251-70-12-24-1
U Zagrebu, 12.09.2024.

Laura Pavlović, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 990-01/24-01/47, URBROJ: 251-70-12-24-1 od 16.05.2024. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

GEOKEMIJSKA ANALIZA TLA U BLIZINI FRANCUSKIH RUDNIKA

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

Mentorica:

(potpis)

Prof.dr.sc. Sibila Borojević
Šošćarić

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Ana Maričić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

Oznaka: OB 8.6.-1 SRF-1-13/0

Stranica: 1/1

Čuvanje (godina) Trajno

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sibili Borojević Šoštarić na predloženoj temi i savjetima tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem tehničarima Branki Prša i Vinku Baranašiću na pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem dr. sc. Michaeli Hruškov Hasan na pomoći tijekom rada u laboratoriju i na mnogim savjetima tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Tomislavu Brenku na pomoći i uloženom trudu.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

GEOKEMIJSKA ANALIZA TLA U BLIZINI FRANCUSKIH RUDNIKA

Laura Pavlović

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

Sažetak

Predmet istraživanja ovog završnog rada su uzorci tla uzeti u blizini olovno cinčane mineralizacije, Francuskih rudnika. Francuski rudnici nalaze se na sjevernoj padini Medvednice u blizini gornjeg toka potoka Bistra. Na ovim prostorima su pronađene rudne pojave koje su u prošlosti eksploatirane iz devonsko-karbonskih dolomita. Uzeto je 15 uzoraka tla s dubine od 25cm, s ciljem utvrđivanja utjecaja geološke podloge i mineralizacije Francuskih rudnika na koncentracije pojedinih elemenata u tlu, kao i utjecaja povijesnih rudarskih radova na onečišćenje na tom području. Napravljena je analiza pH, sušenje na 105°C, žarenje na 650°C te rendgenska fluorescencija sa svrhom utvrđivanja glavnih oksida i mikroelemenata. Kemijskom analizom utvrđene su povišene vrijednosti FeOT, TiO₂, MnO, CaO, K₂O, Cu, Zn i Pb u odnosu na srednje vrijednosti u tlima utvrđene geokemijskim atlasom Hrvatske.

Ključne riječi: Bistranska gora, Francuski rudnici, XRF metoda, pH
Završni rad sadrži: 41 stranice, 18 tablica, 19 slika i 15 referenca.
Jezik izvornika: Hrvatski
Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić
izv.prof.dr.sc. Ime Prezime

Pomagao pri izradi: dr. sc. Tomislav Brenko
Ime Prezime, asistent

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Sibila Borojević Šoštarić
Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	2
3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE	4
3.1. Olovno-cinčana mineralizacija Francuskih rudnika.....	7
4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	8
5. UZORKOVANJE NA TERENU	10
6. METODE ISTRAŽIVANJA	11
6.1. Priprema uzoraka.....	11
6.2. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa	13
6.3. Određivanje pH vrijednosti tla	14
6.4. Metoda rendgenske fluorescencije (XRF).....	16
6.5. Izrada karata	17
6.6. Statistička analiza.....	17
7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	19
7.1. pH analiza.....	19
7.2. Rendgenska fluorescencija	20
8. DISKUSIJA	24
8.1. Utjecaj geološke podloge	29
8.2. Utjecaj geološke podloge (varijable ovisne o pH)	32
8.3. Utjecaj mineralizacije Francuskih rudnika.....	36
9. ZAKLJUČAK	40
10. POPIS LITERATURE	41

Popis slika

Slika 2-1. A) Geografski položaj Zagrebačke županije i Općine Bistre sa označenim područjem uzorkovanja (preuzeto s Open street map; B) Pozicije uzorkovanja (preuzeto s Google maps)....	3
Slika 3-1. OGK Medvednica, crvenom je označeno područje uzorkovanja (preuzeto s Basch, 1995).	4
Slika 5-1. A) Uzimanje uzorka na terenu na točki FR3-2; B) Uzimanje uzorka na terenu na točki FR2-5.	10
Slika 6-1. Laboratorijski mlin.....	11
Slika 6-2. Određivanje boje tla pomoću Munsellovih tablica.	14
Slika 6-3. Centrifugiranje uzoraka.	15
Slika 6-4. Mjerenje pH.	15
Slika 6-5. Način rada metode rendgenske fluorescencije.....	16
Slika 6-6. Analiza uzorka XRF metodom.	17
Slika 8-1. A) Karta interpolacije koncentracije Cr (mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Cr(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).	25
Slika 8-2. A) Karta interpolacije koncentracije Ni (mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Ni(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).	26
Slika 8-3. A) Karta interpolacije koncentracije K ₂ O(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije K ₂ O(%) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).....	30
Slika 8-4. A) Karta interpolacije koncentracije TiO ₂ (%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije TiO ₂ (%) nakon zagrijavanja na 650°C(izrađeno u QGIS-u).	31
Slika 8-5. A) Karta interpolacije koncentracije FeO _t (%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije FeO _t (%) nakon zagrijavanja na 650°C.....	33
Slika 8-6. A) Karta interpolacije koncentracije MnO(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije MnO(%) nakon zagrijavanja na 650°C.	34
Slika 8-7. A) Karta interpolacije koncentracije CaO(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije CaO(%) nakon zagrijavanja na 650°C.	35

Slika 8-8. A) Karta interpolacije koncentracije Pb(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Pb(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).
..... 37

Slika 8-9. A) Karta interpolacije koncentracije Zn(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Zn(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).
..... 38

Slika 8-10. A) Karta interpolacije koncentracije Cu(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Cu(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).
..... 39

Popis tablica

Tablica 6-1. Vrijednosti za svaki od elemenata u gornjoj kontinentalnoj kori prema Rudnick i Gao (2003).	12
Tablica 6-2. Tablica korištena za usporedbu koncentracija pojedinih elemenata s vrijednostima tih elemenata u Središnjoj Hrvatskoj (Halamić i Miko, 2009).	13
Tablica 7-1. Klasifikacija uzorkovanog tla po boji.	19
Tablica 7-2. Prikaz vrijednosti pH na točkama uzorkovanja.	20
Tablica 7-3. Koncentracije elemenata nakon sušenja na zraku.	21
Tablica 7-4. Koncentracije elemenata nakon zagrijavanja na 105 °C.	22
Tablica 7-5. Koncentracije elemenata nakon žarenja na 650 °C	23
Tablica 8-1. Korelacijska matrica	27

1. UVOD

Francuski rudnici nalaze se na Bistranskoj gori, na sjevernom dijelu Medvednice, u blizini gornjeg toka potoka Bistra. Krajem 19. stoljeća francuski grof Henri Carion započeo je istraživačke radove za iskapanje rude galenita radi dobivanja srebra. U rudnicima je bila premala količina rude da bi proizvodnja bila isplativa, stoga su rudnici zatvoreni (Šinkovec et al., 1988). Sredinom 20. stoljeća rudnike su otkrili Vladimir Horvat i Srećko Božičević. Pronađena su četiri rudnika, od kojih je drugi rudnik najveći.

U Francuskim rudnicima olovno-cinčane mineralizacije, orudnjenje se nalazi u devonsko–karbonskim dolomitima u obliku leća i žila koje imaju nagib pretežno prema sjeverozapadu. Žile prate rasjedni sustav koji ima pružanje JI–SZ i sastoje se dominantno od kvarca i galenita, koji je najobilnije zastupljen sulfidni mineral a manje su zastupljeni sfalerit, halkopirit, pirit, karbonati i sekundarni produkti trošenja (Šinkovec et al., 1988).

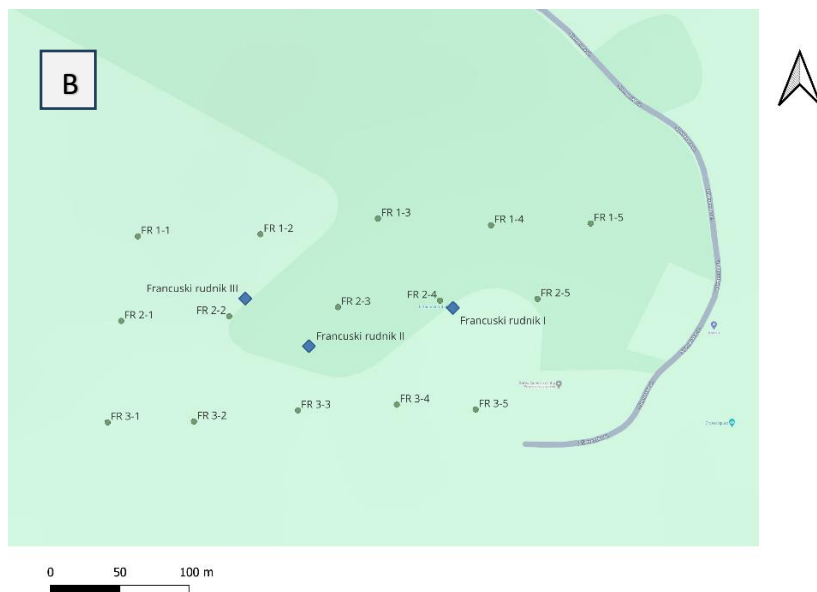
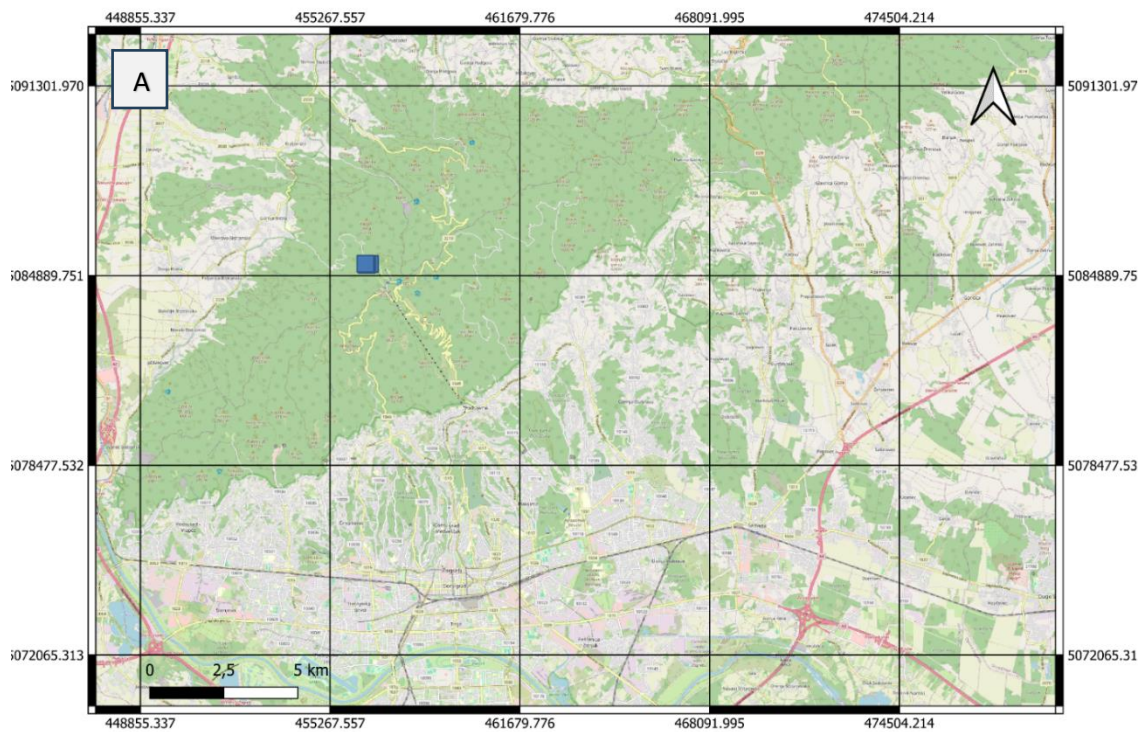
Cilj ovog rada je utvrđivanje utjecaja geološke podloge i mineralizacije Francuskih rudnika na koncentracije pojedinih elemenata u tlu, kao i utjecaja povijesnih rudarskih radova na onečišćenje na tom području. Na uzorcima tla određen je pH, te je napravljena rendgenska fluorescencija (XRF) s ciljem utvrđivanja glavnih oksida i mikroelemenata. Dobiveni podaci su uspoređeni sa vrijednostima u gornjoj kontinentalnoj kori (Rudnick i Gao, 2003) i Geokemijskim atlasom Hrvatske (Halamić i Miko, 2009).

2. GEOGRAFSKI POLOŽAJ ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Lokacija uzorkovanja nalazi se na sjevernim padinama Medvednice uz gornji tok potoka Bistra. Pripada naselju Gornja Bistra koji se nalazi 15 km sjeverozapadno od Zagreba i dio je općine Bistra (Slika 2-1 A). Na slici 2-1 B prikazane su točke uzorkovanja na terenu.

Medvednica je planina u neposrednoj blizini sjevernog dijela Zagreba, a najviši vrh joj je Sljeme (1033 m). Pruža se u smjeru JZ–SI, u duljini od 42 km. Površina joj iznosi oko 240 km². Izgrađena je od paleozojskih metamorfnih stijena među kojima se ističe zeleni škriljavac, a jezgre su prekrivene u nižim područjima mezozojskim i tercijarnim naslagama (vapnenac, dolomit, lapor) (Šikić, 1995).

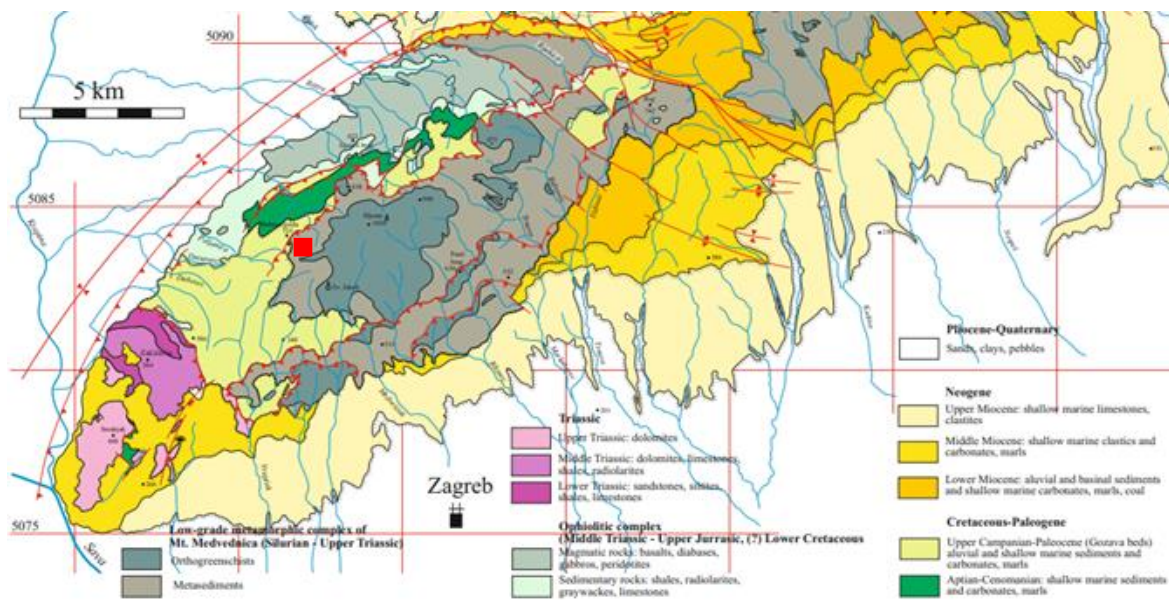
Općina Bistra pripada Zagrebačkoj županiji. Područje Općine Bistra pokriva površinu od 52,74 km² i proteže se od samog vrha Medvednice, njezinim zapadnim obroncima i čitavom dolinom do rijeke Krapine. Bistranski kraj odlikuje se bogatom prirodnom, povijesnom, kulturnom i etnološkom baštinom. Najistaknutiji dio prirodne baštine nalazi se u onom dijelu Bistre koji obuhvaća Park prirode Medvednica. Bogatstvo flore i faune, a prije svega bistri potoci i pitka voda čine ovaj kraj posebno vrijednim (preuzeto s web stranice Općine Bistre: <https://bistra.hr/o-bistri/>).



Slika 2-1 A) Geografski položaj Zagrebačke županije i Općine Bistre sa označenim područjem uzorkovanja (preuzeto s Open street map; B) Pozicije uzorkovanja (preuzeto s Google maps)

3. GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE

Područje istraživanja nalazi se na Medvednici, u sjevernoj Hrvatskoj, koja se nalazi na prijelaznom području između Alpa i Dinarida (slika 3–1). Izgrađena je od jezgre metamornih stijena, raznovrsnih sedimentnih, te magmatskih stijena. Medvednica ima vrlo složenu geološku građu, a u širem geotektonskom sklopu sadrži elemente Unutarnjih Dinarida. Utjecaj na stvaranje strukturne građe Medvednice imali su jugozapadni dijelovi Tisije koji su bili smješteni relativno blizu (Šikić, 1995).



Slika 3-1. OGK Medvednica, crvenom je označeno područje uzorkovanja (preuzeto s Matenco et al., 2015).

Najstarije naslage zapadne Medvednice, koje su ujedno sastavni dio istraživanog terena, su metamorfozirani vulkanogeno-sedimentni kompleksi devonsko–karbonske starosti. U sjeverozapadnoj Hrvatskoj, zagorsko–prekopodunavska zona može se pratiti u dužini od oko 120 km. Najzapadnija granica zagorsko–prekopodunavske zone završava unutar dinarskih cjelina sustava savskog pokrova. Morfološki ga karakterizira nekoliko planina visokih oko 1000 m, uključujući i Medvednicu. Sastavljene su od predneogenih tektonostratigrafskih jedinica, koje se izbijaju unutar neogene i kvartarne ispune Panonskog bazena. Medvednica se nalazi u sjeverozapadnom dijelu zagorsko-prekopodunavske zone, kao rezultat kenozojske ekstruzijske tektonike.

Sastoji se od četiri glavne tektonostratigrafske jedinice:

(1) paleozojsko-mezozojski magmatsko-sedimentni kompleks metamorfiziran tijekom rane krede, (2) jurski tektonizirani ofioliti i (3) permski do trijaski slijed žumberačko-medvedničkog pokrova niskog stupnja metamorfoze (Borojević-Šošćarić et al., 2012).

Gornjokredno-paleocenska flišna jedinica neujednačeno prekriva i paleozojsko-mezozojski metamorfni kompleks i ofiolitski melange, a opisana je kao transgresivna sekvenca plitke vode prema bazenu.

Metamorfni kompleks Medvednice sastoji se od stijena koje su prošle kroz različite stupnjeve metamorfizma, od niskog do srednjeg stupnja. U trijas-paleozojskom razdoblju, područje Medvednice bilo je podloženo značajnim tektonskim aktivnostima, zbog čega je došlo do metamorfoze prvobitnih sedimentnih i magmatskih stijena (Jurković, 2005).

Medvednicu čini kontinuirani niz slojeva devona i donjeg perma, koji su kasnije prošli kroz jedinstveni proces regionalnog metamorfizma niskog stupnja u okviru hercinske orogeneze. Metamorfni kompleks Medvednice povezan je s regionalnim kompresijskim događajem uzrokovanim obdukcijom ofiolita prema sjeverozapadnom dijelu dijagonalno preko istočnog ruba karbonatne platforme. Značajan dio predneogene jezgre Medvednice sastoji se od orto- i parazelenih škriljavaca paleozojsko-trijaskog metamorfnog kompleksa, koji je bio potisnut na jurski ofiolitni mélange (Borojević-Šošćarić et al., 2012).

Paleozojsko-mezozojski magmatsko-sedimentni kompleks, koji je ujedno sastavni dio istraživanog terena, sastavljen je od siliciklastičnih i karbonatnih stijena (metagrauvake, kvarc-muskovitni škriljci, filiti, škriljavci, metakarbonati, mramori) prošaranih bazičnom lavom, tufovima i dijabaznim pragovima. Utvrđena je mineralizacija koju karakteriziraju klorit-muskovit-kvarcni škriljavci, klorit-muskovit-kvarc-kloritoidni škriljavci, vapnenački međuslojevi, dolomiti i albit-kloritni škriljavci i manjim međuslojevima zelenih škriljavaca koji dominiraju na vrhu jedinice. Protoliti ovih metamorfnih stijena, kao što su pješćenjaci, peliti i kvarcni klastiti, koji prevladavaju u središnjim dijelovima zajedno s karbonatnom komponentom, postupno se pojavljuju prema vršnim dijelovima jedinice (Belak et al., 2022).

Svi minerali iz niskometamorfnog kompleksa su se ili trošili ili ostali kao rezidualni. Od rezidualnih minerala mogu se pronaći cirkon, monacit, titanit, rutil, kromit, turmalin, granat i

općenito spinel, a sve ostale mineralne faze trošene su u minerale glina. Biostratigrafski podaci, konodonti i graptoliti ukazuju na starost od silura do kasnog trijasa. Metasedimente karakterizira sinmetamorfna folijacija i lineacija, općenito paralelna s ranijim naslagama (Borojević-Šošćarić et al., 2012).

Kontinuirana, karbonatna sedimentacija na Medvednici se odvija tijekom trijasa. Taloženi su dolomiti i kristalinski vapnenci. Unutar dolomita leže proslojci mikritnih vapnenaca sa presjecima ljuštura pelargičkih školjaka, a mogu se naći i piroklastiti što ukazuje na vulkanizam koji se odvijao u susjednim područjima (Basch, 1980).

Razdoblje jure karakterizirano je vapnenačkim razvojem. Prevladavaju mikritni vapnenci kao i biomikriti i biospariti. Starost vapnenačkog kompleksa je gornji trijas-doger. Vapnenci i breče su razlomljeni i ispresijecani brojnim kalcitnim žilama (Šikić, 1995).

Sedimentne i magmatske stijene kredne starosti, raspona apt-mastriht, rasprostranjene su na većem dijelu Medvednice u tektonski vrlo složenim odnosima. Unutar starijih krednih naslaga ističe se zona siltnih i pjeskovitih šejlova, glinovitih lapora i podređeno pješćenjaka.

Paleocenski sedimenti se sastoje od sivih i tamnosivih laminiranih šejlova, sitno-glinovitih lapora, pješćenjaka i proslojaka konglomerata. Nađeni su u centralnim i jugozapadnim dijelovima Medvednice. Taloženi su transgresivno na kredne naslage. U dolini potoka Bistre, iz siltno-glinovitih lapora, dijelom taloženih u reduktivnoj sredini, određene se rijetke planktonske foraminifere koje dokazuju donjopaleocensku do srednjopaleocensku starost naslaga (Šikić, 1995).

Tijekom neogena dolazi do transgresivnih događaja i zabilježene su izmjene marinskih naslaga taloženih tijekom podizanja morske razine. Badenske naslage su uglavnom rasprostranjene duž padina cijele Medvednice, a na njezinim krajnjim jugozapadnim i sjeveroistočnim predjelima gornjobadenski sedimenti transgresivno prekrivaju i niže dijelove samog grebena. Donjobadenske naslage se sastoje od vapnenačkih stijena. Početkom gornjeg badena dolazi do maksimalnog širenja marinske transgresije i more je prekrivalo šire područje sjeverozapadne Hrvatske. Gornjobadenski sedimenti poznati su po raznolikosti litofacijesa i ostataka mnogih fosila (Šikić, 1995).

Kvartarne naslage obuhvaćaju deluvijalno-proluvijalne sedimente koji se talože na padinama i dolinama. Potkraj peistocena dolazi do tektonskih pokreta te do relativnih spuštanja

nizinskih terena duž rubova Medvednice, što uzrokuje formiranje glavnih riječnih tokova Save i oblikovanje reljefa Medvednice (Šikić, 1995).

3.1. Olovno-cinčana mineralizacija Francuskih rudnika

Na sjeverozapadnom dijelu Medvednice na području gornjeg toka potoka Bistra nađene su olovno-cinčane rudne pojave u obliku leća i žila, koje prate rasjedni sustav pružanja JI–SZ. Ove rudne pojave istraživane su kraćim potkopima. Neki od potkopa su pristupačni, pa se u njima ili u njihovoj blizini mogu naći rudne mineralizacije.

Orudnjenje se nalazi u devonsko–karbonskim dolomitima u obliku tankih lećastih kvarcno–karbonatnih žila sa sulfidima s pružanjem SI–JZ, a nagibom 40–80° prema sjeverozapadu. Cu, Pb, Zn sulfidna mineralizacija u Francuskim rudnicima vezana je za devonsko–karbonske metamorfne stijene i žičnog je karaktera. Geneza ove pojave mogla bi biti vezana za hercinsku metalogenezu. Utvrđena je mineralizacija s galenitom, sfaleritom, halkopiritom, piritom, markazitom, kvarcom, dolomitom, kalcitom te sideritom, a od sekundarnih minerala prisutni su anglezit, ceruzit, getit, kovelin, halkozin, malahit i azurit i sekundarni produkti trošenja. Galenit je najzastupljeniji sulfidni mineral, dok sfalerita ima znatno manje. Pirit je rijedak, ali prisutan kao pojedinačna zrna koja često mogu biti idiomorfna. Od minerala jalovine prisutni su dolomit, kvarc i siderit (Šinkovec et al, 1988).

Željezni oksidi mogu se pojaviti ravnomjerno raspršeni kroz tlo ili koncentrirani u određenim horizontima. Manganovi oksidi najčešće se pojavljuju kao prevlake na drugim česticama tla, u pukotinama ili su pomiješani s željeznim oksidima i drugim sastojcima tla. Fe i Mn-oksidi su osjetljiv na promjene u okolišu tla. Fe-oksidi mogu biti remobilizirani redukcijom i ponovno reoksidirani u drugom povoljnijem okruženju. Željezni oksidi u tlu su getit i hematit, dok su manganovi oksidi u tlu vernadit, litioforit i holandit (Durn et al., 2001).

4. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Krajem 19. stoljeća francuski grof Henri Carion došao je na područje Bistre i počeo tragati za galenitom radi dobivanja srebra. Započeo je podzemne rudarske radove i napravljeno je nekoliko potkopa na sjevernim padinama Medvednice, na Bistranskoj gori. Ondje je do sada pronađeno oko pet ulaza sa svega nekoliko desetaka metara izbušenih kanala u kojima je također tražena ruda galenit poznat kao olovni sjajnik koji sadržava i male primjese srebra. Rudnici su na kraju napušteni jer je količina rude bila premalena da bi proizvodnja bila ekonomski isplativa (Jurković, 2005).

Sredinom 20. stoljeća Vladimir Horvat i Srećko Božičević otkrili su prvi rudnik. Nešto kasnije pronašli su i vodeni rov (III. rudnik), kao i ostatke još jednog rudnika koji se nalaze malo zapadnije (IV. rudnik). Srećko Božičević je izradio nacрте I. i IV. rudnika koji su objavljeni u Narodnom listu. U jesen iste godine Vladimir Horvat i Tomislav Jutrović otkrili su još jedan zatrpan ulaz u najduži rudnik (II. rudnik). Unutrašnjost svih rudnika bila je dobro očuvana. Vladimir Horvat je otkopao zarušenja na ulazima i tako uredio rudnike, te je označio stazu plavo-bijelim markacijama. Nakon toga rudnici su zapušteni (Bombardelli, 2002).

Palinkaš je proučavao izotope olova na uzorcima galenita iz ležišta na području Bistranske gore. Dobivene vrijednosti bile su 341 Ma i 293 Ma, što ukazuje na karbonsku starost mineralizacije (Palinkaš et al. 1989). Izotopi Pb istraživani su na galenitima iz starih olovno-cinkovih rudnika (Sv. Jakob i Francuski rudnici) smješteni u jedinici Stari Potok. Vrijednost dobivena jednostupanjskom metodom je 293 Ma (Gzelian, gornji karbon), dok je 341 dobiveno modelom dvostupanjske evolucije. Mjerenja su provedena na Sveučilištu Florida State u gradu Tallahassee (Jurković, 2005).

Starost izotopa određena je K–Ar metodom datiranja na sinmetamornim bijelim tinjcima u različitim stijenama jedinice Stari potok. Dobivene su sljedeće izotopske analize: 122,8 Ma na klorit–kvarc–muskovit–kloritoidni škriljavac, 115,6 Ma na kloritoid–klorit–kvarc–muskovit škriljavac, i 115,5 Ma na klorit–kvarc–muskovitnom škriljavcu (Jurković, 2005).

Prema Jurkoviću, (2005) novi rezultati datiranja monacita (153 Ma) u kloritoidnim škriljancima pomoću U–Th–Pb metode pokazuju stariji metamorfizam. Mineralna parageneza stijena jedinice

Stari potok, koju čine kloritoid, bijeli tinjac, klorit i kvarc, ukazuje na metamorfizam niskog stupnja.

Prema Šinkovcu(1988) primjena nekih drugih metoda mjerenja dokazuje trijasku starost vapnenaca i dolomita u kojima se nalaze Pb-Zn rudna ležišta Medvednca. To bi bio B-tip olova, poput pronađenog olova u trijaskim naslagama rude Pb-Zn u Bleibergu (440 Ma) i Mežice (420 Ma). Ova vrsta olova može se interpretirati remobilizacijom starijih, karbonskih olovno cinčanih rudnih naslaga (Šinkovec et al., 1988).

5. UZORKOVANJE NA TERENU

U ožujku 2024. u blizini Francuskih rudnika uzeto je 15 uzoraka tla na dubini od 25 cm (slika 5-1) u pravilnoj mreži 50x50 metara na kojima su provedena laboratorijska istraživanja. Uzorkovanje je izvedeno lopaticom te su uzorci pospremljeni u plastične vrećice i dostavljeni u laboratorij na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine na Rudarsko–geološko–naftnom fakultetu.



Slika 5-1. A) Uzimanje uzorka na terenu na točki FR3-2; B) Uzimanje uzorka na terenu na točki FR2-5.

6. METODE ISTRAŽIVANJA

Uzorcima koji su prikupljeni dodijeljene su terenske oznake. Laboratorijska istraživanja obuhvaćala su: klasifikaciju tla po boji, drobljenje uzoraka, rendgensku fluorescenciju sa svrhom utvrđivanja glavnih oksida i mikroelemenata te pH analizu.

6.1. Priprema uzoraka

Uzorci se nakon sušenja na zraku grubo drobe na sitnije komade pomoću čekića te se izdrobljeni dio stavlja u laboratorijski mlin (slika 6-1). Laboratorijski mlin koristi se za drobljenje mineralnih, organskih i keramičkih uzoraka bez gubitaka sitnih čestica. Ovisno o materijalu veličina ulaznih čestica ne smije biti veća od 15 mm. Laboratorijski mlin radi na principu horizontalnih vibracija te se materijal drobi pri udarima i trenjem dok se istovremeno homogenizira. Za drobljenje mekših materijala koristi se čelična posuda.



Slika 6-1. Laboratorijski mlin

Zagrijavanje tla na 105 °C je postupak sušenja tla koji se koristi za određivanje sadržaja vlage u uzorku tla, odnosno radi opažanja gubitka vlage u odnosu na osušeni uzorak kako bi se mogle zapaziti promjene u koncentraciji određenih elemenata. Dobiveni podaci se uspoređuju s podacima za gornju kontinentalnu koru (tablica 1), (Rudnick i Gao, 2003) i s podacima iz geokemijskog atlasa Hrvatske (tablica 2), (Halamić i Miko, 2009) pri čemu treba naglasiti da rezultati iz geokemijskog atlasa nisu rađeni istom metodom, te nisu potpuno usporedivi. Uzorak tla stavlja se u sušionik koji je prethodno zagrijan na temperaturu od 105 °C. Sušenje traje najmanje 24 sata kako bi se osiguralo potpuno isparavanje svih vodenih molekula iz uzorka. Vrijeme sušenja može varirati ovisno o količini uzorka i vrsti tla. Nakon sušenja, uzorak se vadi iz sušionika i stavlja u eksikator (spremnik sa suhim zrakom) kako bi se ohladio na sobnu temperaturu. Eksikator se koristi da bi se spriječila apsorpcija vlage iz zraka tijekom hlađenja.

Tablica 6-1. Vrijednosti za svaki od elemenata u gornjoj kontinentalnoj kori prema Rudnick i Gao (2003).

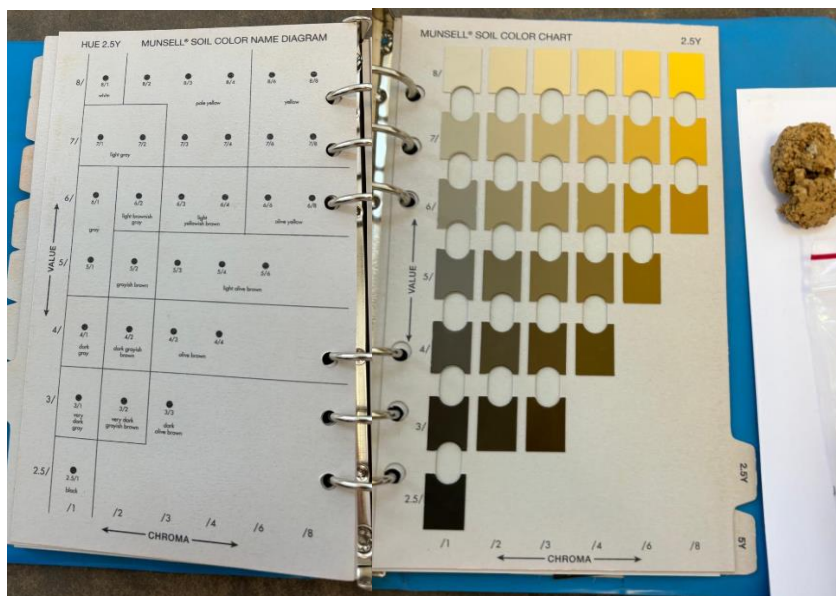
TiO ₂	0,67
FeO _T	5,33
MnO	0,1
CaO	3,44
K ₂ O	2,68
V	98
Cr	80
Ni	38
Cu	32
Zn	70
Pb	18
Th	8,95
U	1,55

Tablica 6-2. Tablica korištena za usporedbu koncentracija pojedinih elemenata s vrijednostima tih elemenata u Središnjoj Hrvatskoj (Halamić i Miko, 2009).

Središnja Hrvatska				
	N	Min	Med	Max
TiO ₂	640	0.08	0.39	1.126
FeO _t	640	0.6	2.955	6.94
MnO	640	131	550.5	5619
CaO	640	0.07	0.52	26.79
K ₂ O	640	0.33	1.6	3.28
V	640	22	96	323
Cr	640	28	74	524
Ni	640	12	33	427
Cu	640	3	19	248
Zn	640	28	73	477
Ba	640	58	395	3300
Pb	640	14	27	217
Th	640	2	12	23
pH(H ₂ O)	529	2.03	5.5	999

6.2. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa

Uzorak se rasprostire po bijeloj podlozi te se pronađe najbolje podudaranje s odgovarajućom karticom (slika 6-2). Vrijednosti za karakterizaciju boje prema Munsellu su: *Hue* koja označava pripadnost osnovnoj boji kao što su crvena, žuta, zelena, plava i ljubičasta. *Value* označava svjetlost boje, a *Chroma* označava saturaciju boje. Boja na kartici je opisana i imenom. Kartice se izvade iz registratora te drže iznad uzorka. Odabere se boja koja najviše podudara s bojom uzorka, te se odrede *Hue*, *Value* i *Chroma* te ime odabrane boje (tablica 1).



Slika 6-2. Određivanje boje tla pomoću Munsellovog atlasa.

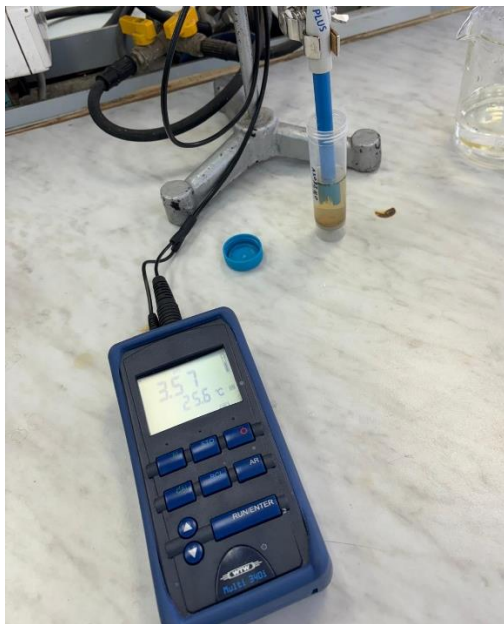
6.3. Određivanje pH vrijednosti tla

Otopinu tla možemo opisati pomoću pH i električne provodljivosti (koja ukazuje na količinu otopljene tvari). S obzirom na to da je otopinu tla teško prikupiti, često se ta svojstva približno određuju pomoću suspenzije tla. Navedeni međunarodni standard propisuje instrumentalnu metodu za rutinsko određivanje pH pomoću staklene elektrode u 1:5 (vol.) suspenziji uzorka koristeći vodu (pH u vodi) kao otapalo.

Za analizu se koristi tlo osušeno na zraku. Pomoću laboratorijske žlice uzima se reprezentativni udio uzorka volumena 5 ml i stavi se u polietilensku kivetu. Dodaje se otapalo u količini 5 puta veće od volumena uzorka. Suspenzija se tresu 30 min koristeći tresilicu. Nakon isteka vremena kiveta se centrifugira (slika 6-3) 5 min, te se nakon toga pristupa mjerenju. Elektroda se spoji na pH metar (slika 6-4). PH metar je potrebno kalibrirati kako bi se osiguralo da mjerenja budu pouzdana. Vrijeme potrebno za stabilizaciju je približno 1min.



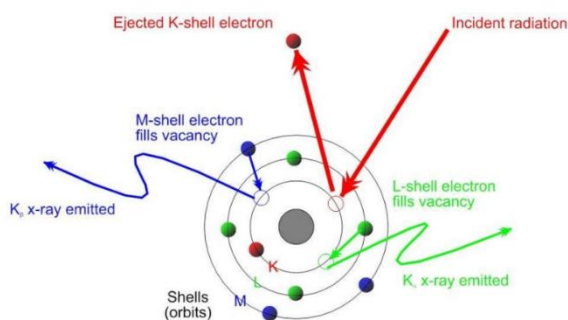
Slika 1-3. Centrifugiranje uzoraka.



Slika 6-4. Mjerenje pH.

6.4. Metoda rendgenske fluorescencije (XRF)

XRF je metoda koja se bazira na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rendgenskim zračenjem, što rezultira emisijom fluorescentnoga zračenja iz materijala, karakterističnog za elementni sastav (slika 6-5). XRF je nedestruktivna, brza, univerzalna i relativno jednostavna analitička metoda (slika 6-6) za određivanje udjela više elemenata u sastavu nekog uzorka (Desnica, 2011).



Slika 6-5. Način rada metode rendgenske fluorescencije.

Snop X–zraka stupa u interakciju s atomima u uzorku, pomicanjem elektrona iz unutarnjih orbitalnih ljuski atoma. Ovaj pomak nastaje kao rezultat razlike u energiji između primarne X–zrake emitirane iz analizatora i energije koja drži elektrone u njihovim orbitama. Pomak će se dogoditi kada je energija X–zraka veća od energije koja zadržava elektrone na njihovim orbitalnim mjestima. Razmak između orbitalnih ljuski atoma jedinstven je za atome svakog elementa. Kada su elektroni izbačeni iz svoje orbite, ostavljaju svoja prazna mjesta, čineći atom nestabilnim. Prazna mjesta mogu se popuniti elektronom iz viših orbita koji se spušta prema nižoj orbiti. Elektron gubi energiju kada padne iz više elektronske ljuske na elektronsku ljusku bliže jezgri. Količina izgubljene energije ekvivalentna je razlici u energiji između dviju elektronskih ljuski. Izgubljena energija može se koristiti za identifikaciju elementa iz kojeg proizlazi, jer je količina izgubljene energije u procesu fluorescencije jedinstvena za svaki element.



Slika 6-6. Analiza uzorka XRF metodom.

6.5. Izrada karata

Karte interpolacija za pojedine elemente su izrađene u ArcGIS Pro 2.7. softweru. Nakon unesenih točaka pozicije uzorkovanja na kartu u program, karte su napravljene pomoću odabranih elemenata. Time se mogu vizualizirati povećane ili smanjene koncentracije elemenata na terenu.

6.6. Statistička analiza

Radi lakšeg uspoređivanja podataka sa vrijednostima za kontinentalnu koru (Rudnick i Gao, 2003) i Geokemijskim atlasom Hrvatske (Halamić i Miko, 2009) izračunata je srednja vrijednost, medijan, maksimalna i minimalna vrijednost podataka te je napravljena korelacijska matrica. Mjerenje jednog uzorka odrađeno je po pet puta te je za svaki uzorak izračunata srednja vrijednost koja će biti prikazana u tablicama.

Medijan je srednja vrijednost u nizu elemenata statističkog skupa poredanih od najmanjeg do najvećeg koja dijeli skup na dva jednaka dijela, prvih 50% elemenata skupa ima vrijednost manju ili jednaku medijanu, a preostalih 50% ima vrijednost veću ili jednaku medijanu. Medijan je prikazan kao vrijednost u Geokemijskom atlasu Hrvatske za sve elemente, te se može usporediti s vrijednostima medijana za ovo istraživanje.

Korelacijska matrica pokazuje način na koji više varijabli međusobno utječu jedna na drugu i utvrđuje jesu li u korelaciji. Redci i stupci matrice predstavljaju promatrane varijable, a podatak na presjeku određenog retka i stupca predstavlja koeficijent korelacije između varijabli u odgovarajućem retku i stupcu. Vizualno se može utvrditi u kojoj mjeri su dvije pojedinačne varijable u korelaciji, te koje su varijable u međusobnom odnosu imaju najveći ili najmanji koeficijent korelacije.

7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U tablici 3 prikazana je klasifikacija uzrokovanog tla po boji uz pomoć Munsellovog atlasa boja. Boja je određena na suhim uzorcima, te se po rezultatima vidi da uzorkovano tlo po točkama ima širok spektar boja.

Tablica 7-1. Klasifikacija uzorkovanog tla po boji.

Točka	Klasifikacija	Naziv
FR1-5	10YR 3/2	vrlo tamna sivo smeđa
FR1-4	2.5Y 4/4	maslinasto smeđa
FR2-5	10YR 5/4	žućkasto smeđa
FR2-4	10YR 6/3	blijedo smeđa
FR2-3	2,5Y 5/2	sivkasto smeđa
FR2-2	10YR 6/6	smečkasto žuta
FR2-1	10YR 3/3	tamno smeđa
FR1-1	10YR 5/6	žućkasto smeđa
FR1-2	10YR 5/6	žućkasto smeđa
FR1-3	10YR 5/3	smeđa
FR3-1	2.5Y 6/6	maslinasto žuta
FR3-2	2,5Y 6/3	svijetla žućkasta smeđa
FR3-3	10YR 6/6	smečkasto žuta
FR3-4	10YR 2/2	tamno smeđa
FR3-5	2.5Y 5/4	Svijetla maslinasto smeđa

7.1. pH analiza

Dobivene vrijednosti analize pH prikazane su u tablici 4. U točki FR1-3 dobivene su najveće pH vrijednosti od 7,18 (neutralno) dok je u točki FR3-1 dobivena najmanja vrijednost pH od 3,57 (izrazito kiselo).

Tablica 7-2. Prikaz vrijednosti pH na točkama uzorkovanja.

Oznaka	pH(H ₂ O)	Kiselost
FR1-5	7.06	Neutralno
FR1-4	4.29	Izrazito kiselo
FR2-5	5.48	Jako kiselo
FR2-4	4.53	Vrlo jako kiselo
FR2-3	4.7	Vrlo jako kiselo
FR2-2	4.29	Izrazito kiselo
FR2-1	6.45	Blago kiselo
FR1-1	4.88	Vrlo jako kiselo
FR1-2	4.7	Vrlo jako kiselo
FR1-3	7.18	Neutralno
FR3-1	3.57	Izrazito kiselo
FR3-2	3.87	Izrazito kiselo
FR3-3	5.09	Jako kiselo
FR3-4	7.07	Neutralno
FR3-5	7	Neutralno

7.2. Rendgenska fluorescencija

Rendgenskom fluorescencijom na 15 uzoraka postavljenih u pravilnu mrežu, dobiven je kemijski sastav tla u neposrednoj blizini francuskih rudnika. Nakon provedene analize dobiven je kemijski sastav tla na pojedinim točkama uzorkovanja nakon sušenja na zraku (Tablica 7-3), nakon

sušenja u sušioniku na 105 °C (Tablica 7-4) te nakon žarenja na 650°C (Tablica 7-5) prikazani pomoću osnovnih statističkih parametara.

Tablica 7-3. Koncentracije elemenata nakon sušenja na zraku.

Oznaka	TiO ₂ (%)	FeO _t (%)	MnO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	V(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Pb(mg/kg)
FR 1-1	2.11	10.67	0.12	1.90	0.86	190	132	43	40	106	183
FR 1-2	1.31	10.22	0.95	4.50	2.02	109	93	18	41	121	399
FR 1-3	1.31	6.36	0.10	0.57	2.91	94	76	14	23	66	172
FR 1-4	0.90	5.46	0.17	0.45	3.40	111	79	IGD	17	52	44
FR 1-5	1.25	7.44	0.06	0.21	3.05	145	131	IGD	18	66	30
FR 2-1	1.53	8.90	0.32	2.13	1.93	151	95	IGD	41	110	265
FR 2-2	1.11	7.33	0.20	0.56	3.58	93	89	IGD	114	149	387
FR 2-3	1.40	8.20	0.27	1.19	2.27	180	101	37	55	220	83
FR 2-4	0.84	8.59	0.80	13.57	2.68	20	71	138	1019	452	863
FR 2-5	1.08	5.91	0.09	0.22	3.67	110	103	14	47	55	14
FR 3-1	0.98	4.83	0.05	0.15	4.73	91	69	6	5	40	48
FR 3-2	0.98	4.47	0.07	0.06	3.31	107	84	IGD	43	61	19
FR 3-3	0.80	5.83	0.24	0.24	5.80	84	57	25	327	378	394
FR 3-4	0.99	9.09	0.92	6.55	1.88	78	86	9	46	160	115
FR 3-5	1.66	9.40	0.21	4.24	0.65	121	128	IGD	62	147	32
Min. konc.	0.80	4.47	0.05	0.06	0.65	20	57	6	5	40	14
Max. konc.	2.11	10.67	0.95	13.57	5.80	190	132	138	1019	452	863
Sr. vrijednost	1.22	7.51	0.30	2.44	2.85	112	93	34	127	146	203
medijan	1.11	7.44	0.20	0.57	2.91	109	89	18	43	110	115
St. devijacija	0.35	1.97	0.32	3.65	1.35	42	23	41	259	121	231

Tablice prikazuju izračunate srednje vrijednosti za uzorke na pojedinim točkama ispod kojih su prikazane vrijednosti medijana, maksimalnih i minimalnih koncentracija, srednje vrijednosti te standardne devijacije.

Kada se primjenjuje na uzorke tla, standardna devijacija pomaže u razumijevanju koliko se pojedinačna mjerenja razlikuju od srednje vrijednosti tih mjerenja. Viša standardna devijacija znači da su vrijednosti unutar uzorka ili između uzoraka više varijabilne, dok niža standardna devijacija znači da su vrijednosti bliže prosjeku, te ukazuju na ujednačenost svojstava tla. Mogu se primijetiti velike standardne devijacije za mikroelemente olovo, cink i bakar što znači da vrijednosti značajno variraju između uzoraka.

Vrijednosti glavnih oksida su prikazane u postotcima, dok su mikroelementi izraženi u mg/kg, kako bi se dobivene vrijednosti mogle usporediti s vrijednostima elemenata za kontinentalnu koru i Geokemijskim atlasom Hrvatske.

Zagrijavanjem tla na 105°C uklanja se slobodna voda odnosno dolazi do gubitka vlage iz tla što uzrokuje povećanje koncentracije određenih elemenata što se može zapaziti uspoređivanjem tablice 3 i tablice 4. Od inicijalnog uzorka do žarenog na 105°C povećani udjeli FeO za 0,04 %, MnO za 0,06%, dok su se ukupni udjeli CaO smanjili za 0,67%, a za K₂O su smanjeni za 0,96%.

Tablica 7-4. Koncentracije elemenata nakon zagrijavanja na 105 °C.

Oznaka	TiO ₂ (%)	FeO _t (%)	MnO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	V (mg/kg)	Cr(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Pb(mg/kg)
FR 1-1	2.06	10.31	0.13	1.91	0.90	182	125	115	74	166	177
FR 1-2	1.37	10.71	0.98	4.76	2.17	114	96	56	48	133	450
FR 1-3	1.30	6.28	0.10	0.63	2.84	134	74	29	31	66	183
FR 1-4	0.89	5.43	0.17	0.44	3.36	81	84	43	22	59	43
FR 1-5	1.22	7.17	0.05	0.21	2.90	131	124	48	21	60	27
FR 2.1	1.49	8.79	0.32	2.14	1.92	123	99	37	46	104	255
FR 2-2	1.06	7.05	0.19	0.59	3.46	107	88	43	114	141	371
FR 2-3	1.44	8.43	0.28	1.27	2.37	95	121	56	67	218	103
FR 2-4	0.80	7.98	0.73	12.90	2.58	29	79	160	929	431	827
FR 2-5	1.11	6.09	0.10	0.28	3.69	136	107	54	49	63	12
FR 3-1	0.85	4.20	0.04	0.18	4.09	65	60	22	15	34	41
FR 3-2	0.97	4.17	0.07	0.09	2.91	70	79	48	51	78	19
FR 3-3	0.68	4.88	0.20	0.23	4.84	54	54	87	264	304	323
FR 3-4	1.07	9.98	1.01	7.17	1.99	94	96	59	49	174	139
FR 3-5	1.80	10.20	0.23	4.59	0.71	134	133	51	67	159	35
Min. konc.	0.68	4.17	0.04	0.09	0.71	29	54	22	15	34	12
Max. konc.	2.06	10.71	1.01	12.90	4.84	182	133	160	929	431	827
Sr. vrijednost	1.21	7.44	0.31	2.49	2.72	103	95	61	123	146	200
medijan	1.11	7.17	0.19	0.63	2.84	107	96	51	49	133	139
St. devijacija	0.38	2.26	0.33	3.58	1.11	39	24	36	231	107	222

Tablica 7-5. Koncentracije elemenata nakon žarenja na 650 °C

Oznaka	TiO ₂ (%)	FeO _t (%)	MnO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	V(mg/kg)	Cr(mg/kg)	Ni(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Pb(mg/kg)
FR 1-1	2.09	10.41	0.12	1.93	0.88	148	118	40	40	98	165
FR 1-2	1.37	10.48	0.97	4.95	2.13	97	87	58	44	126	412
FR 1-3	1.40	6.65	0.10	0.65	3.09	112	84	28	27	71	196
FR 1-4	0.92	5.71	0.17	0.44	3.58	94	83	38	20	55	42
FR 1-5	1.32	7.62	0.06	0.21	3.21	137	132	57	24	60	31
FR 2.1	1.52	8.88	0.31	2.17	1.91	112	96	31	42	107	264
FR 2-2	1.12	7.50	0.20	0.57	3.63	116	93	41	104	155	436
FR 2-3	1.46	8.56	0.29	1.29	2.36	122	127	60	65	221	103
FR 2-4	0.83	8.71	0.81	13.97	2.66	29	71	189	1032	463	815
FR 2-5	1.10	6.06	0.09	0.24	3.80	101	108	56	53	59	13
FR 3-1	1.03	5.07	0.05	0.16	4.95	81	75	23	18	42	58
FR 3-2	1.21	5.21	0.08	0.07	3.77	116	109	28	50	80	28
FR 3-3	0.79	5.80	0.24	0.24	5.85	84	65	106	326	380	408
FR 3-4	1.08	10.16	1.03	7.65	2.08	69	102	65	47	169	138
FR 3-5	1.81	10.40	0.23	4.74	0.70	104	133	52	69	174	36
Min. konc.	0.79	5.07	0.05	0.07	0.70	29	65	23	18	42	13
Max. konc.	2.09	10.48	1.03	13.97	5.85	148	133	189	1032	463	815
Sr. vrijednost	1.27	7.82	0.32	2.62	2.97	101	99	58	131	151	210
medijan	1.21	7.62	0.20	0.65	3.09	104	96	52	47	107	138
St. devijacija	0.36	2.00	0.34	3.86	1.39	29	22	42	260	123	224

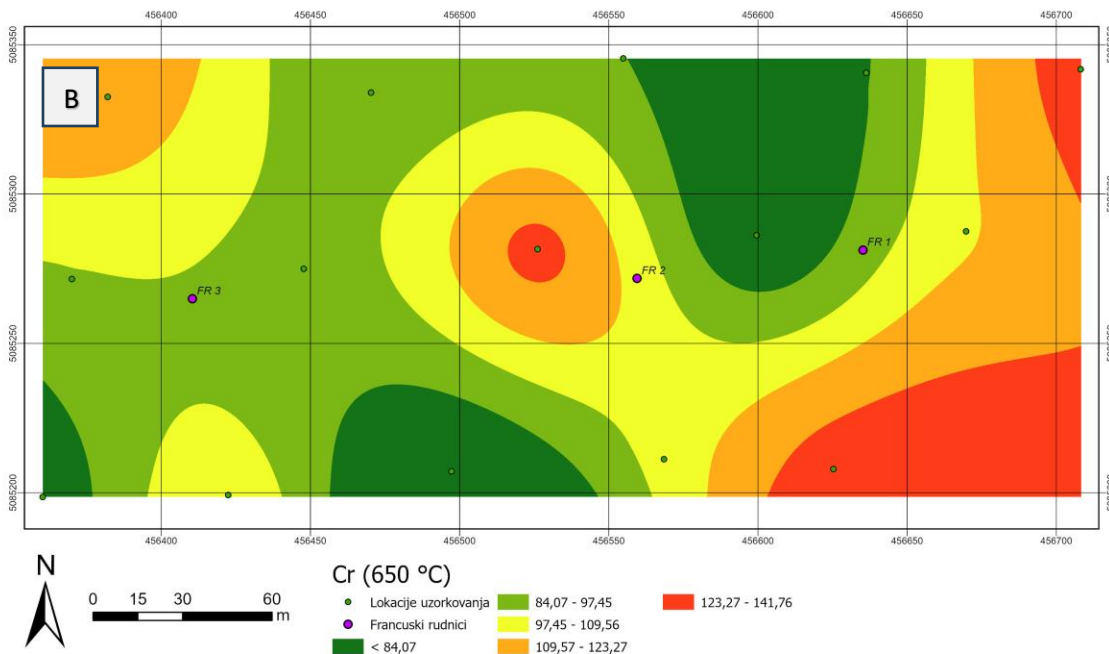
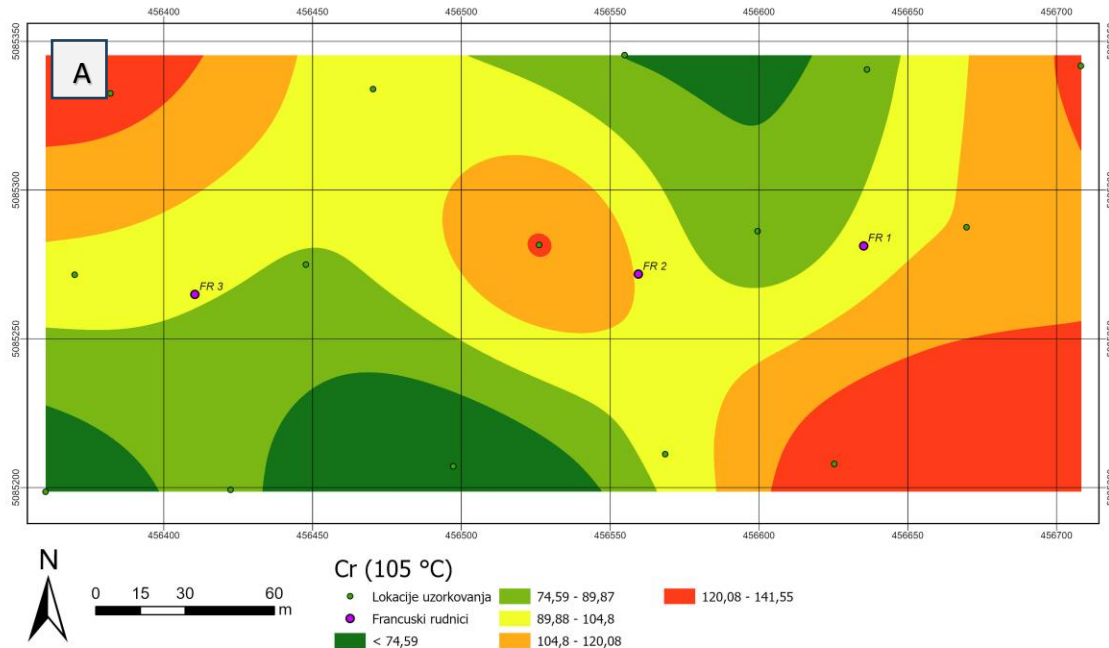
Daljnijim žarenjem na 650 °C uočava se povećanje udjela CaO za 1,07%, kod MnO se također može uočiti povećanje na nekim uzorcima. Udio FeO_t se smanjio za 0,23%, dok se udio K₂O povećao za 1,01 %.

Rendgenska fluorescencija ima visoku preciznost i točnost u određivanju koncentracija elemenata, uključujući i mikroelemente poput cinka, bakra, olova i ostalih. Metoda je pouzdana za elemente koji ima atomski broj veći od 13 (Jenkins, 1999).

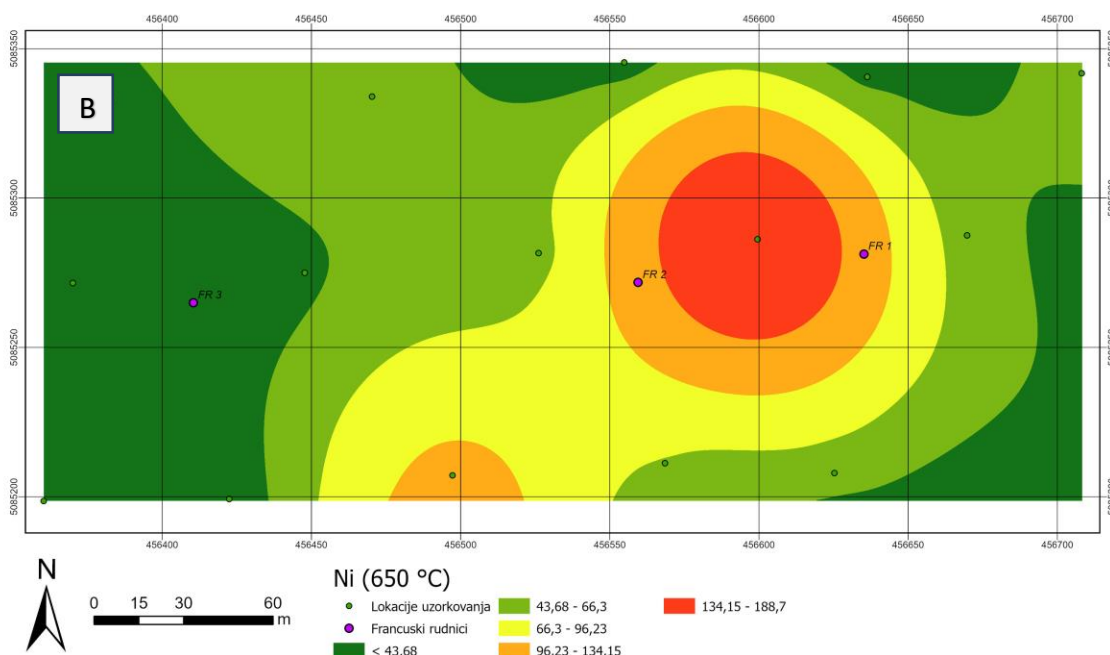
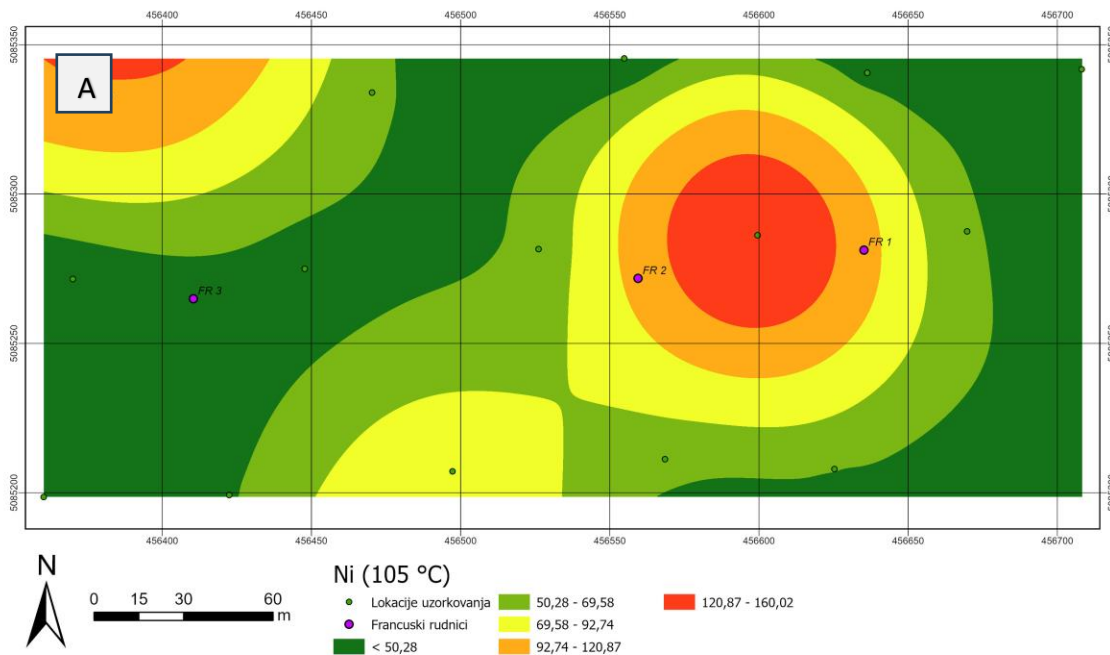
8. DISKUSIJA

Koncentracije elemenata nakon sušenja na 105°C mogu biti veće u usporedbi sa sušenjem na zraku jer se uklanja sva voda. Dok kod žarenja na 650°C dolazi do značajnih promjena. Dolazi do razgradnje karbonata, gdje CO₂ napušta sustav, a ostaje CO, te gubitka kristalne vode iz hidroksilnih (OH) skupina. Zbog gubitka velike količine vode i organske tvari žarenjem na 650°C mogu se povećati koncentracije određenih metala kao što su bakar i cink.

Dobiveni rezultati nakon zagrijavanja na 105°C su uspoređeni sa vrijednostima za kontinentalnu koru (Rudnick i Gao, 2003) i s vrijednostima iz Geokemijskog atlasa Hrvatske (Halamić i Miko, 2009). Medijani vrijednosti geogenih elemenata Cr (96 mg/kg), Ni (51 mg/kg), te V (107 mg/kg) pokazuju više koncentracije od maksimalnih za šire područje. Koncentracije geogenih elemenata Cr (slika 8-1), (54 – 133 mg/kg), Ni (slika 8-2), (22 – 160 mg/kg) te V (29 – 182 mg/kg) pokazuju niže vrijednosti od maksimalnih zabilježenih na području središnje Hrvatske (Halamić i Miko, 2009), Cr (krom 54 – 133 mg/kg), Ni (nikal 22 – 160 mg/kg). Elementi krom i nikal pokazuju povećane vrijednosti u odnosu na vrijednosti za gornju kontinentalnu koru (Rudnick i Gao, 2003).



Slika 8-1. A) Karta interpolacije koncentracije Cr (mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Cr(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-2. A) Karta interpolacije koncentracije Ni (mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Ni(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).

Tablica 2-1. Korelacijska matrica

	TiO2	FeOt	MnO	CaO	K2O	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	Ta	Pb	Th	U
TiO2	1																	
FeOt	0,67	1																
MnO	-0,18	0,56	1															
CaO	-0,12	0,51	0,77	1														
K2O	-0,76	-0,81	-0,30	-0,38	1													
V	0,77	0,30	-0,42	-0,54	-0,42	1												
Cr	0,78	0,55	-0,21	-0,11	-0,70	0,70	1											
Ni	-0,12	0,28	0,43	0,78	-0,09	-0,40	-0,20	1										
Cu	-0,37	0,11	0,42	0,78	0,12	-0,64	-0,37	0,91	1									
Zn	-0,29	0,22	0,46	0,65	0,14	-0,46	-0,36	0,76	0,86	1								
Rb	-0,74	-0,64	-0,10	-0,30	0,86	-0,41	-0,59	-0,14	0,02	-0,04	1							
Sr	0,20	0,46	0,40	0,76	-0,59	-0,24	0,13	0,57	0,56	0,42	-0,64	1						
Zr	0,38	0,02	-0,39	-0,39	0,11	0,25	0,12	-0,09	-0,20	-0,33	0,20	-0,34	1					
Ba	-0,79	-0,38	0,31	0,10	0,63	-0,57	-0,57	0,18	0,29	0,19	0,84	-0,33	-0,01	1				
Ta	-0,02	-0,34	-0,53	-0,79	0,44	0,42	0,04	-0,57	-0,56	-0,25	0,42	-0,77	0,17	0,07	1			
Pb	-0,23	0,32	0,57	0,71	0,06	-0,56	-0,40	0,78	0,86	0,79	0,09	0,46	0,09	0,34	-0,49	1		
Th	-0,75	-0,55	-0,07	-0,12	0,73	-0,42	-0,39	0,07	0,24	0,13	0,85	-0,47	0,06	0,87	0,28	0,18	1	
U	-0,30	-0,56	-0,49	-0,48	0,46	0,30	-0,09	-0,17	-0,17	-0,15	0,40	-0,52	-0,11	0,21	0,49	-0,38	0,48	1

Korelacijska matrica (tablica 8-1) ukazuje na umjerenu do značajnu pozitivnu i negativnu korelaciju između pojedinih elemenata. Pb i Zn pokazuju značajnu pozitivnu korelaciju prema Cu i Ni, dok prema ostalim geogenim elementima pokazuju umjereno negativnu korelaciju. Ovo može značiti da je Pb-Zn mineralizirani fluid sadržavao i povišene koncentracije Cu i Ni, a formirani su drugačijim mehanizmom formiranja od ostalih geogenih elemenata. Značajna pozitivna korelacija zabilježena je između CaO, te Pb, Zn, Cu i Ni. Moguć razlog za to je činjenica da su navedeni metali usko povezani s devonsko-karbonatnim dolomitima kao stijenom domaćinom mineralizacije.

Izmjerene vrijednosti pH pozitivno koreliraju sa izmjerenim vrijednostima CaO, upućujući na to da se većina kalcija nalazi vezana upravo u karbonatima. Pri nižim pH vrijednostima, kalcij može ostati relativno stabilan kao Ca^{2+} . Kako pH raste, posebno u prisutnosti karbonatnih iona, kalcij može formirati kalcijev karbonat, koji je netopljiv i taloži se. Najviše koncentracije pH odgovaraju najvišim izmjerenim vrijednostima CaO, dok najniže koncentracije pH odgovaraju ujedno i najnižim izmjerenim koncentracijama CaO.

Izmjerene vrijednosti pH također pozitivno koreliraju sa ukupnim vrijednostima MnO i FeOt. To upućuje da se Mn i Fe pri neutralnim do blago alkalnim uvjetima u tlu vjerojatno nalaze

u obliku rezidualnih oksihidroksida, dok se pri niskim pH nalaze u obliku svojih ionskih formi, koje mogu biti isprane kišnicom iz tla.

Vrijednosti željeza i titanija pozitivno koreliraju jer se željezo i titanij često javljaju zajedno u mineralima poput ilmenita i titanomagnetita. Ilmenit se često nalazi u metamorfnim stijenama.

Izmjerene vrijednosti željeza ukazuju na umjerenu pozitivnu korelaciju s vanadijem. To može biti iz razloga što se željezo i vanadij dolaze zajedno u mineralima kao što je magnetit, koji može sadržavati vanadij. Vezani minerali željeza i vanadija, poput titanomagnetita često su otporni na trošenje i mogu se nakupljati kao rezidualni minerali u sedimentima (Frost et al., 1991).

Vrijednosti kroma ukazuju na značajno pozitivnu korelaciju s tantalom. Razlog tomu može biti to što se ovi elementi mogu naći zajedno u rezidualnim mineralima zbog otpornosti na kemijsko trošenje.

Unutar spinelske strukture, može se dogoditi značajna supstitucija između V, Cr, i Fe. Krom i vanadij mogu se lako supstituirati jedan drugog na oktaedralnim pozicijama zbog sličnih ionskih radijusa i električnog naboja. Ovo stvara niz krutih otopina između kromitnog i vanadijskog spinela. Vanadijski spineli s varijabilnim sadržajem Cr, Fe i V često se nalaze u ultramafitnim i mafitnim magmatskim stijenama, poput peridotita i bazalta. Ofiolitni kompleks na Medvednici može sadržavati spinele. Spineli su često prisutni u ultramafitnim stijenama, koji se nalaze u donjim dijelovima ofiolitnog kompleksa. Spineli se u ofiolitnim kompleksima mogu formirati pod visokim tlakom i temperaturom koji prevladavaju u Zemljinom gornjem plaštu (Deer, et al. 1992).

Spineli mogu sadržavati tantal i barij. Niobij i tantal su visoko nekompatibilni elementi, što znači da se preferirano koncentriraju u fluidima tijekom procesa djelomičnog topljenja plašta, a ne u krutim fazama poput glavnih mineralnih komponenti litosfernog plašta. Barij je također nekompatibilan, ali se ponaša nešto drugačije zbog većeg ionskog radijusa. Tijekom djelomičnog topljenja plašta, Nb, Ta i Ba su obogaćeni u taljevinama. Taljevine generirane iz spinel peridotita, koji je najčešći tip plaštnog peridotita, pokazuju značajno obogaćivanje u Nb, Ta i Ba, ali spineli sami često imaju niske koncentracije Nb i Ta, što stvara spinelni paradoks (Bodinier et al., 1996).

8.1. Utjecaj geološke podloge

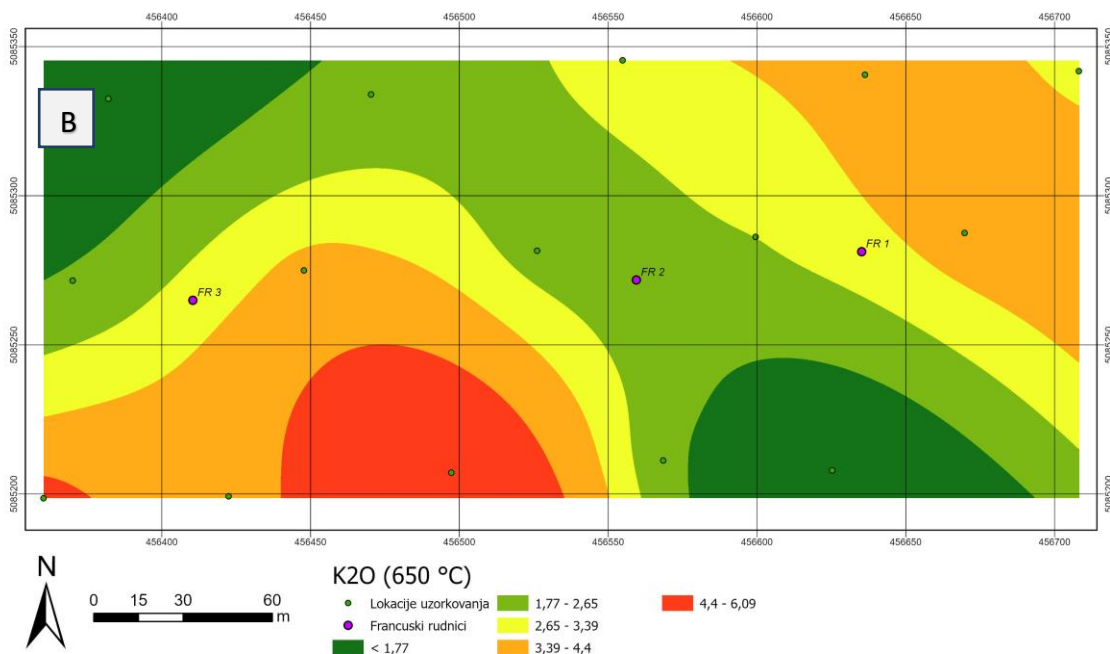
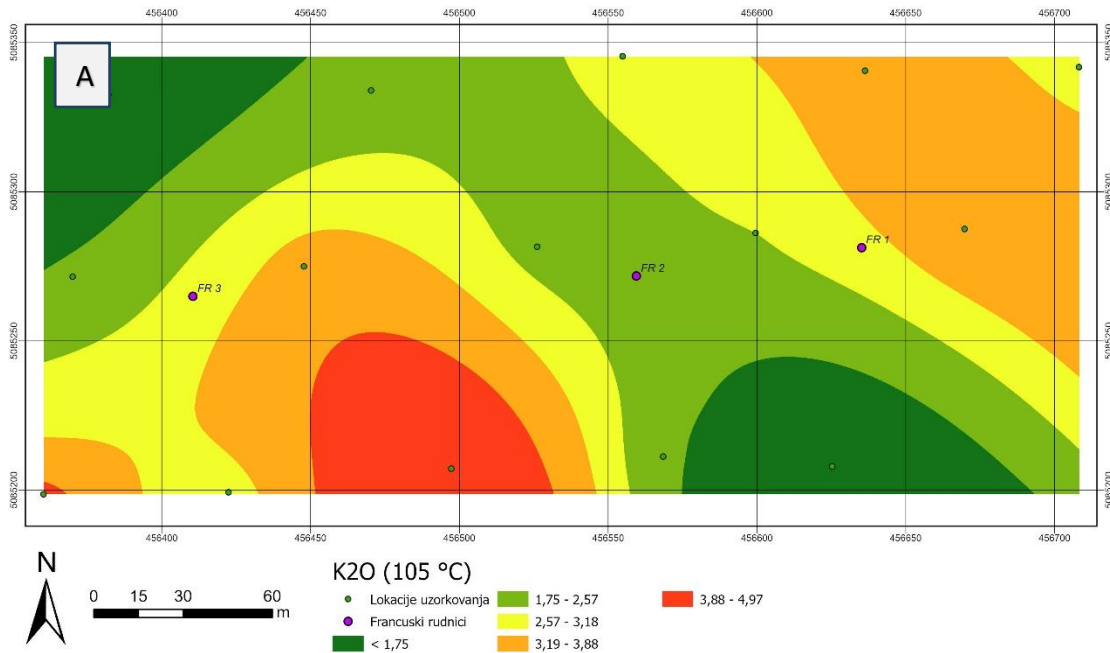
Medvednica ima raznoliku geološku podlogu koja uključuje sedimentne, magmske i metamorfne stijene. Područje uzorkovanja se pretežito sastoji od sedimentnih stijena koje ne sadrže velike koncentracije nikla i kroma u usporedbi sa vrijednostima središnje Hrvatske. Gornja kontinentalna kora ima relativno niže koncentracije nikla i kroma jer je pretežito sastavljena od siliciklastičnih stijena koje su siromašnije ovim elementima (Rudnick i Gao, 2003).

Udjeli K_2O (0,71 – 4,84, medijan 2,84%) i TiO_2 (0,68 – 2,06, medijan 1,11) blago su povećane u odnosu na maksimalne koncentracije zabilježene na području središnje Hrvatske (slika 8-3), (tablica 6-2), (Halamić i Miko, 2009), a također uočene su i povećane koncentracije u usporedbi s gornjom kontinentalnom korom (tablica 6-1), (Rudnick i Gao, 2003).

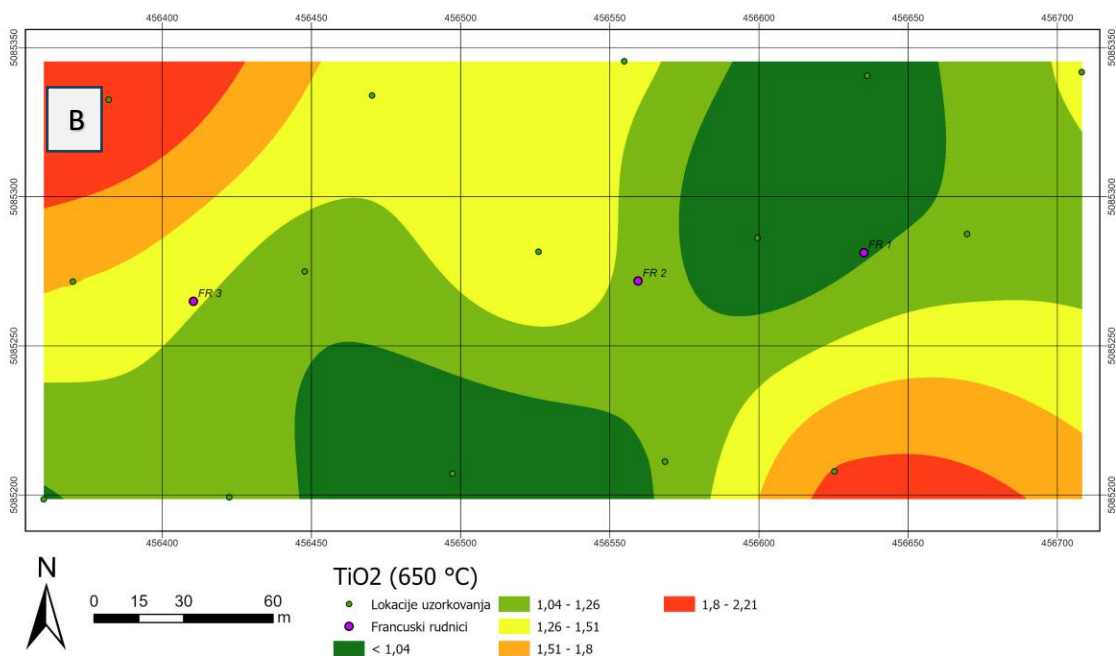
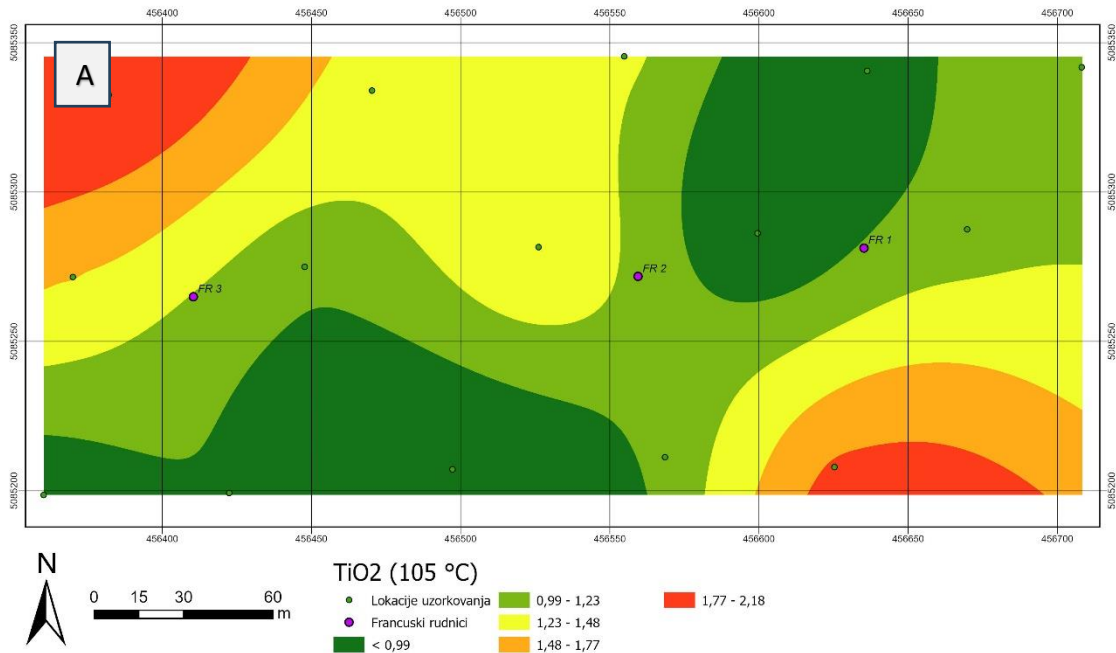
Kalij je sastavni dio mnogih minerala, posebno feldspata. Također kalija može biti u sekundarnim mineralima kao što je illit. Geološka podloga na Medvednici može sadržavati feldspat, te koncentracije kalija u tlu mogu biti povećane. Posebno se na karti (slika 8-3) mogu vidjeti povećane koncentracije u točkama FR3-1 i FR3-2.

Metamorfne stijene koje sadrže titanske minerale poput ilmenita mogu doprinijeti povećanju koncentracija titana. Povećane vrijednosti TiO_2 mogu se vidjeti u blizini 3. Francuskog rudnika na sjeverozapadnom dijelu karte (slika 8-4), posebno u točki FR2-1 i FR1-1. Također se vidi i povećanje TiO_2 na jugoistočnom dijelu karte u blizini točke FR3-5. Uočene su blago povećane vrijednosti titana u odnosu na vrijednosti zabilježene u gornjoj kontinentalnoj kori, te u geokemijskom atlasu Hrvatske.

Više vrijednosti standardne devijacije često upućuju na vanjske utjecaje, budući da su u prirodnim uvjetima vrijednosti ujednačenije. Vrijednosti većine uzoraka su slične i manjeg raspona te ima samo nekoliko vrijednosti koje znatno odstupaju.



Slika 8-3. A) Karta interpolacije koncentracije K2O(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije K2O(%) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-4. A) Karta interpolacije koncentracije TiO₂(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije TiO₂(%) nakon zagrijavanja na 650°C(izrađeno u ArcGIS-u).

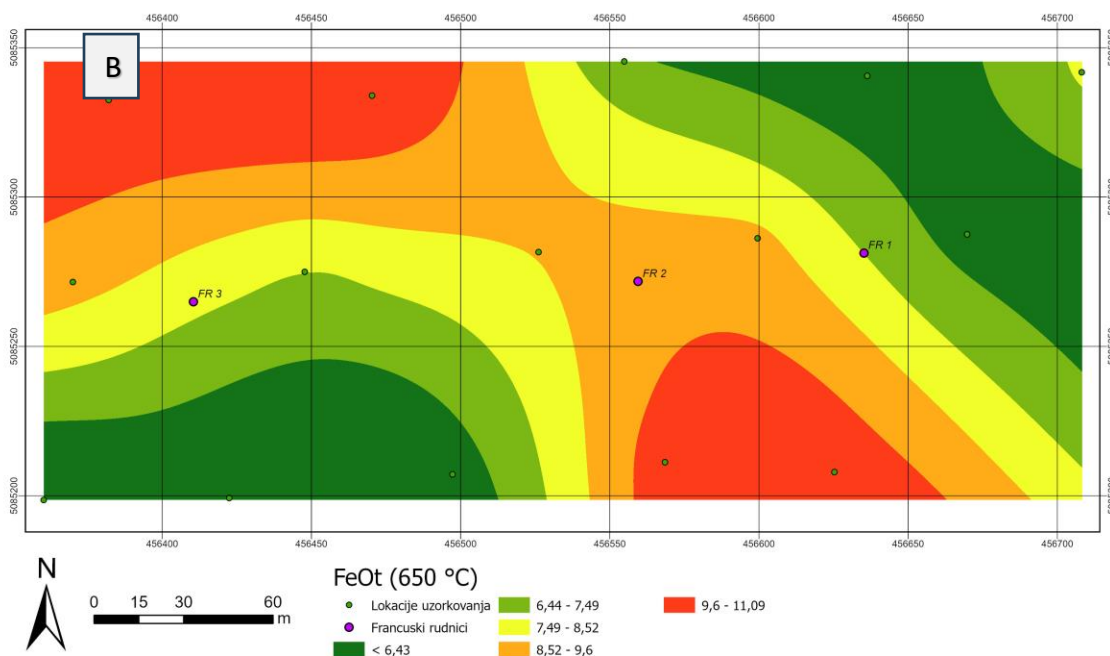
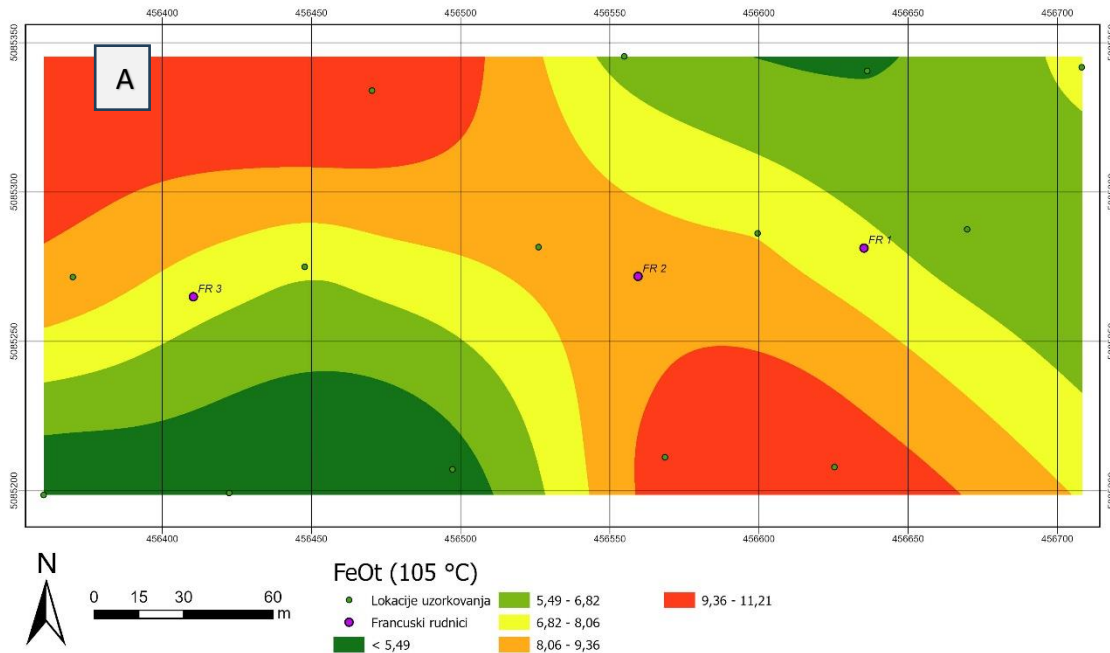
8.2. Utjecaj geološke podloge (varijable ovisne o pH)

Koncentracije FeOt (4,17 – 10,71, medijan 7,17%) i MnO (0,04 – 1,01, medijan 0,19%) pokazuju povišene vrijednosti u odnosu na maksimalne vrijednosti na području središnje Hrvatske (slika 8-5; slika 8-6) (Halamić i Miko, 2009) i vrijednosti gornje kontinentalne kore dok udjeli CaO (0,09 – 12,90, medijan 0,63%) pokazuju smanjenje vrijednosti uspoređujući s vrijednostima u središnjoj Hrvatskoj. Na slici 8-7 vidi se povišenje koncentracije CaO u točki FR2-5 označena crvenom bojom. U odnosu na vrijednosti zabilježene u gornjoj kontinentalnoj kori (CaO 8,59%), CaO pokazuje povišenu koncentraciju (Rudnick i Gao, 2003).

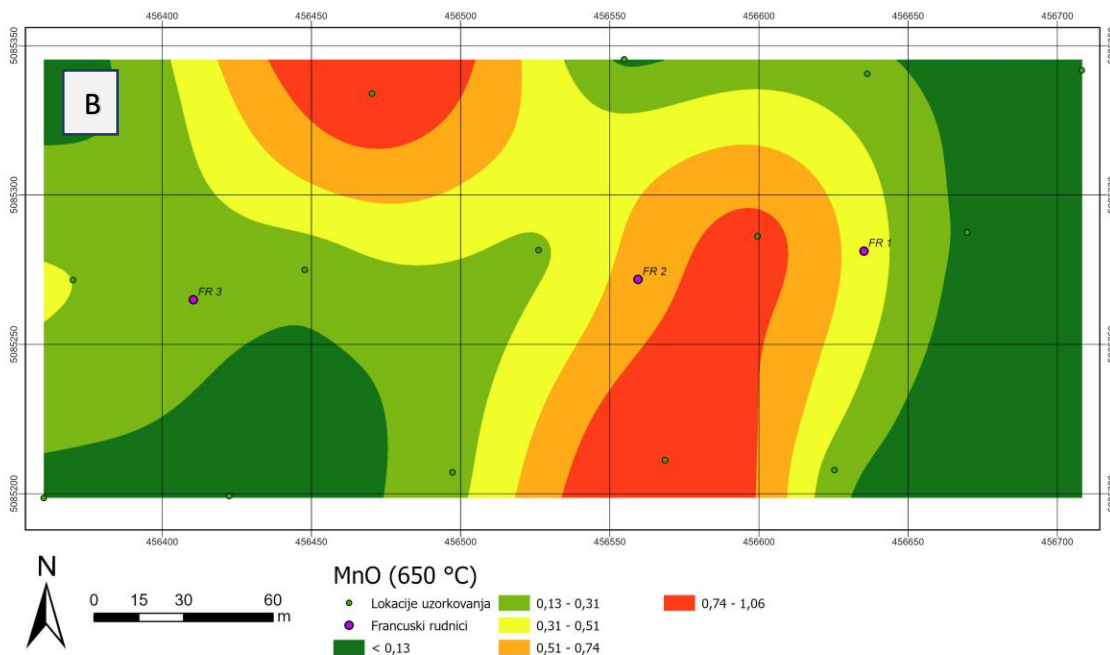
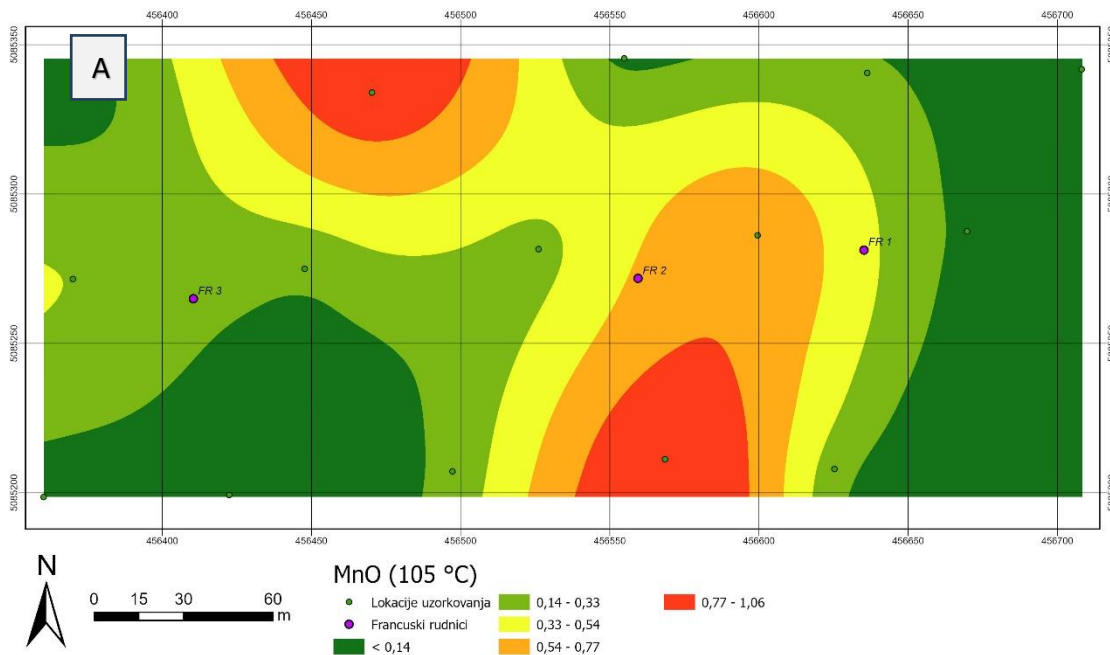
Kalcij, kao jaka baza, može značajno povećati pH u tlu. Kalcij je prisutan u tlu zbog karbonata kao geološke podloge. U točki FR2-4 uočava se povećana koncentracija kalcija između 1. i 2. rudnika.

Željezo može biti prisutno u mineralima poput pirita, halkopirita i markazita koji su nađeni u okolini rudnika. Željezni sulfidi u tlu mogu smanjiti pH što se može uočiti u tablici 7-5 jer u točkama u kojima je smanjena vrijednost pH, koncentracija željeza je najveća. Poput točke FR 1-1 gdje je vrijednost pH jednaka 4,88, a srednja vrijednost FeOt u toj točki je 10,31%.

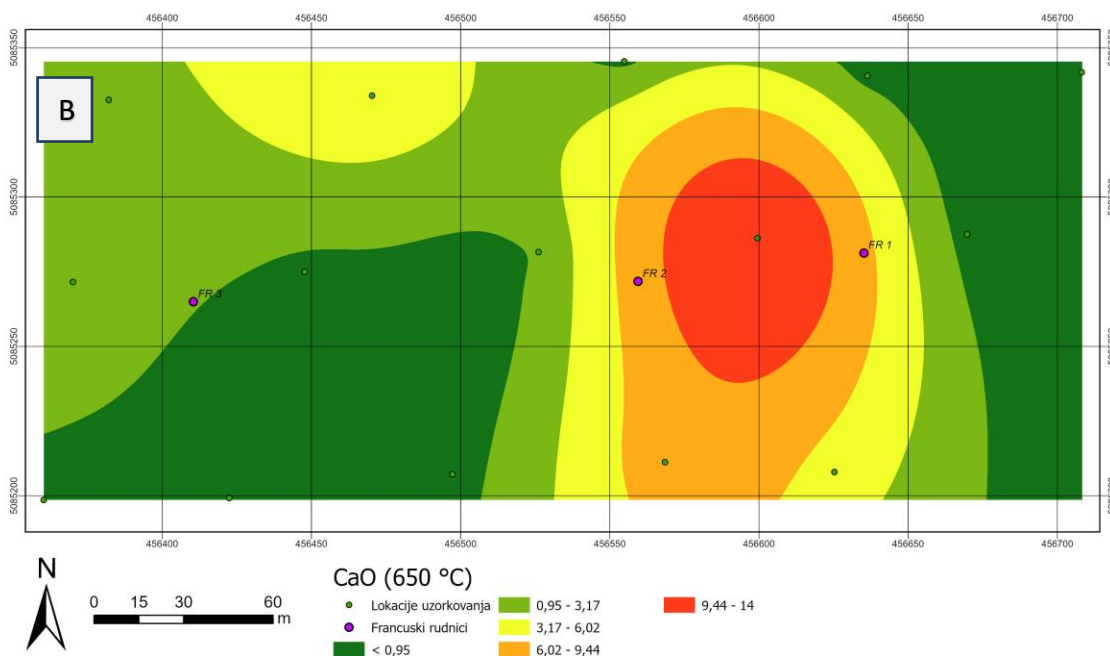
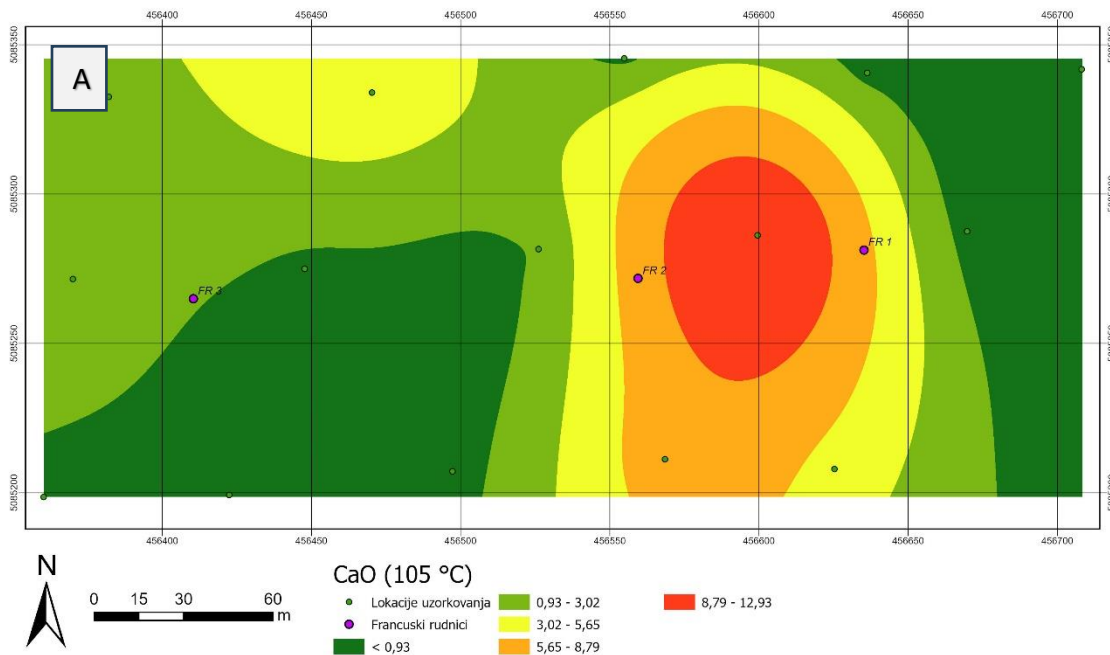
Mangan može biti prisutan u metamorfnim i sedimentnim stijinama, posebno ako su te stijene bile podložne hidrotermalnim procesima koji mogu obogatiti stijenu manganom. Mangan može uzrokovati povećanje pH u tlu što se također vidi u tablici 4 u točki FR3-4 gdje je pH vrijednost 7,07, neutralno.



Slika 8-5. A) Karta interpolacije koncentracije FeOt(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije FeOt(%) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-6. A) Karta interpolacije koncentracije MnO(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije MnO(%) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-7 A) Karta interpolacije koncentracije CaO(%) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije CaO(%) nakon zagrijavanja na 650°C.

8.3. Utjecaj mineralizacije Francuskih rudnika

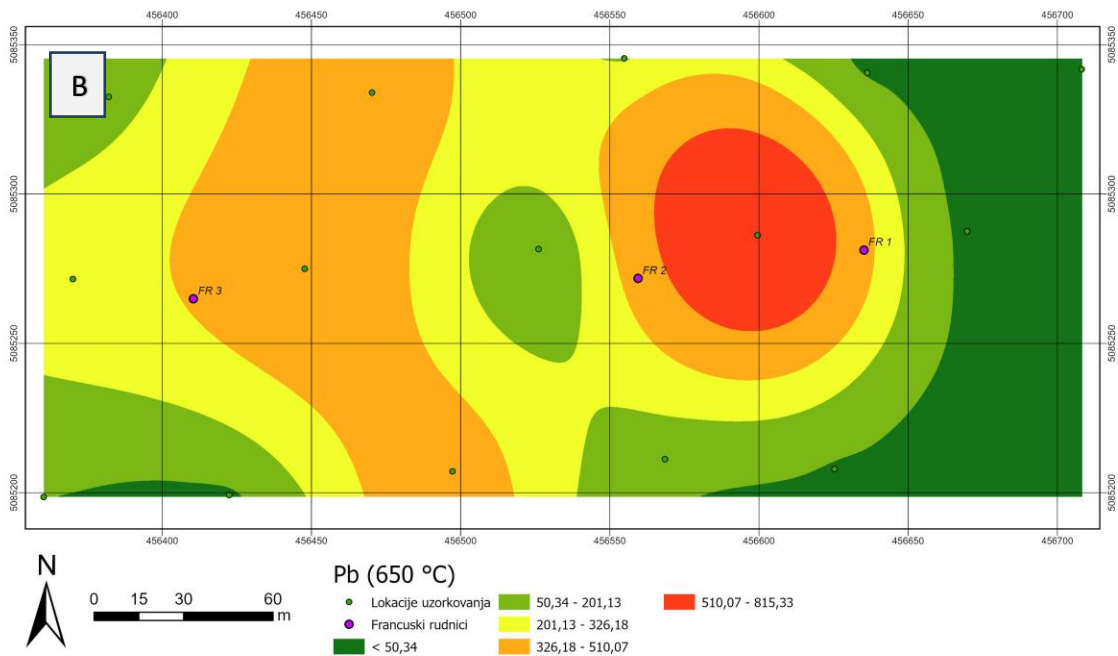
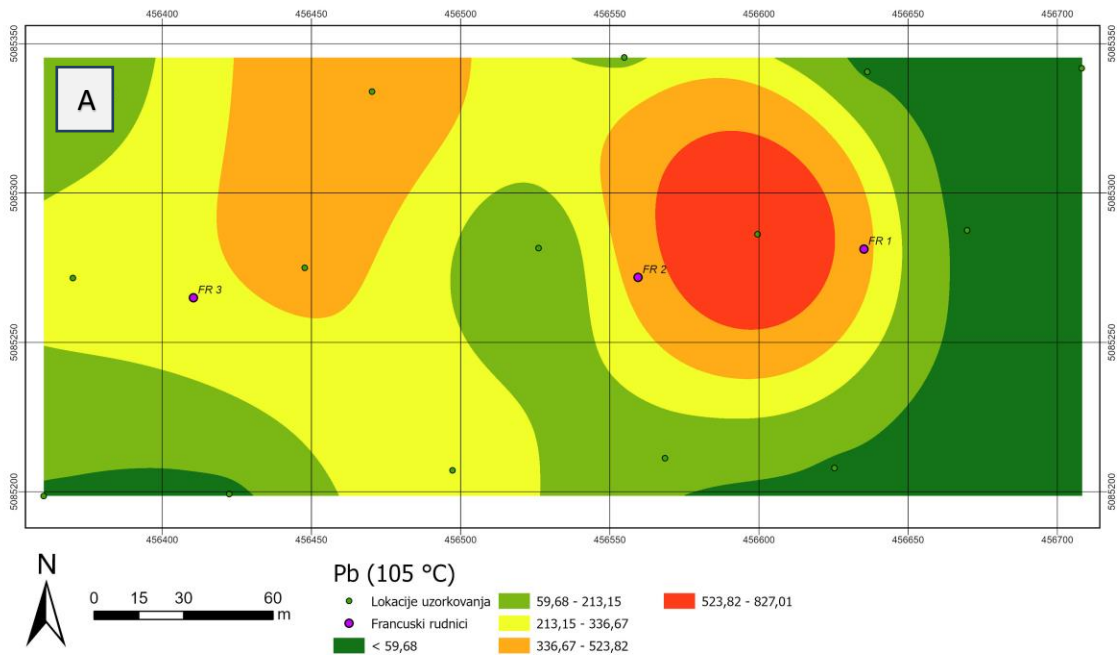
U odnosu na vrijednosti olova (slika 8-8), (12 – 827, medijan 139 mg/kg), cinka (slika 8-9), (34 – 431, medijan 133 mg/kg) i bakra (slika 8-10), (15 – 929, medijan 49 mg/kg) zabilježenih u središnjem dijelu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009) te prosječnim vrijednostima u gornjem dijelu Zemljine kore (olovo 17 mg/kg, cink 67 mg/kg, bakar 28 mg/kg), vrijednosti zabilježene u sklopu ovog istraživanja (olovo 13 – 815, medijan 138 mg/kg; cink 42 – 463, medijan 107 mg/kg; bakar 18 – 1032 mg/kg) pokazuju umjereno do višestruko povišene vrijednosti zbog utjecaja mineralizacije Francuskih rudnika.

Vrijednosti standardne devijacije za olovo, cink i bakar znatno odstupaju od vrijednosti ostalih metala (cink 119,97, bakar 254,51, olovo 219,4 mg/kg). To može biti razlog utjecaja rudarenja na ovim područjima. Također i sama mineralizacija može dati tlu pojedine visoke vrijednosti koncentracije metala.

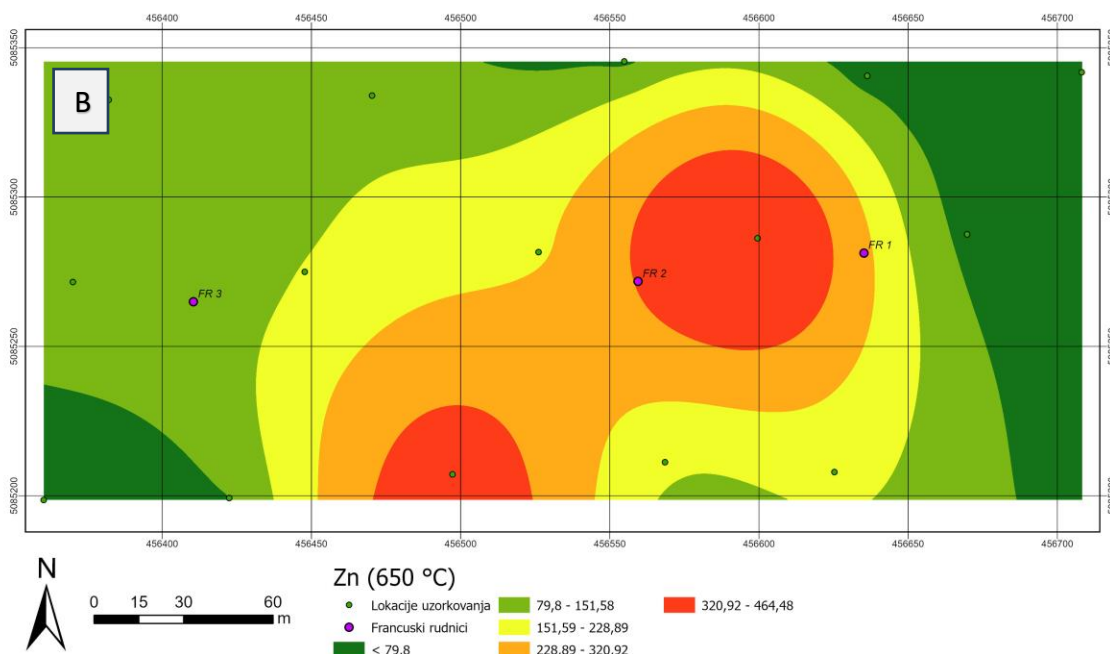
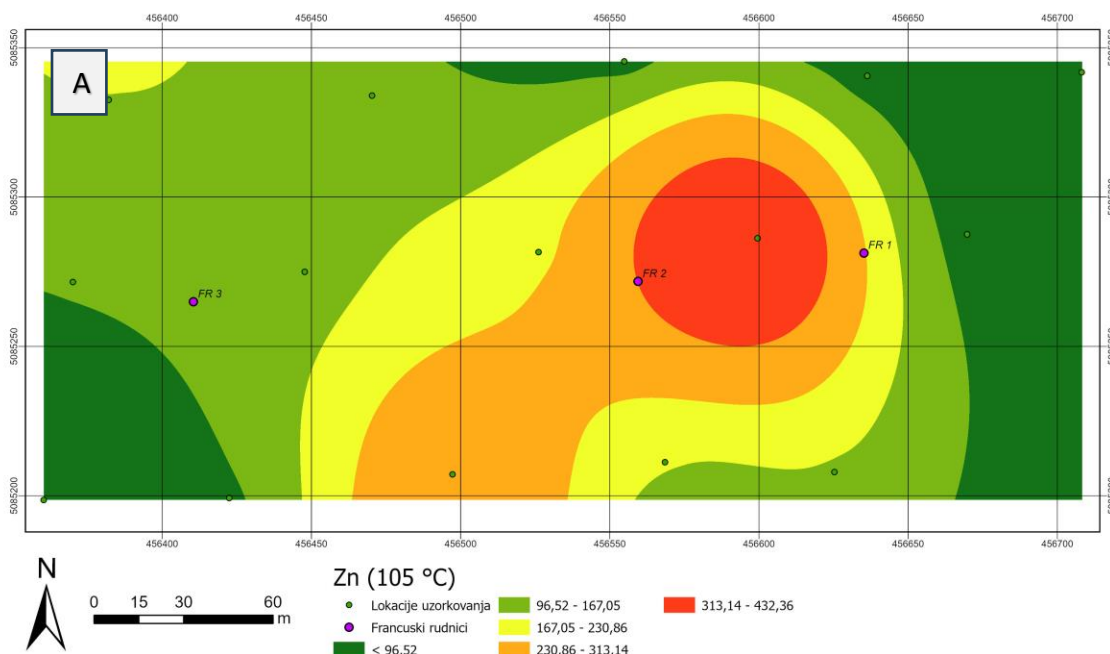
Na slikama 8-8 i 8-9 B) mogu se uočiti povećane koncentracije olova i cinka na određenim područjima zbog žarenja na 650°C u odnosu na karte koncentracija (slika 8-8 B; slika 8-9 B) tih elemenata nakon sušenja na 105°C.

Olovo se nalazi u povišenim koncentracijama u tlu zbog galenita, cink zbog sfalerita, a bakar zbog halkopirita koji su zastupljeniji sulfidi u okolici rudnika. Također vidi se povišenje olova i cinka na karti (slika 8-8; slika 8-9) u blizini rudnika. Na slici 18 može se uočiti povišenje cinka na nešto većoj udaljenosti od rudnika, a to bi moglo biti zbog podzemnih voda koje prolaze kroz rudna područja i otapaju cink iz ruda i prenose ga na udaljenija područja. Cink je mobilniji od olova i bakra jer ne stvara sulfate. S obzirom da trošenjem primarnih minerala nastaje sulfatni ion (oksidacija sulfida), onda će se olovo brzo precipitirati u obliku anglezita, dok će cink ostati u otopini. No s druge strane, mobilnost olova i cinka je ipak ograničena zato što imamo puno karbonata, a i jedan i drugi vežu se s karbonatima i stvaraju ceruzit, smitsonit i cinkov sulfat.

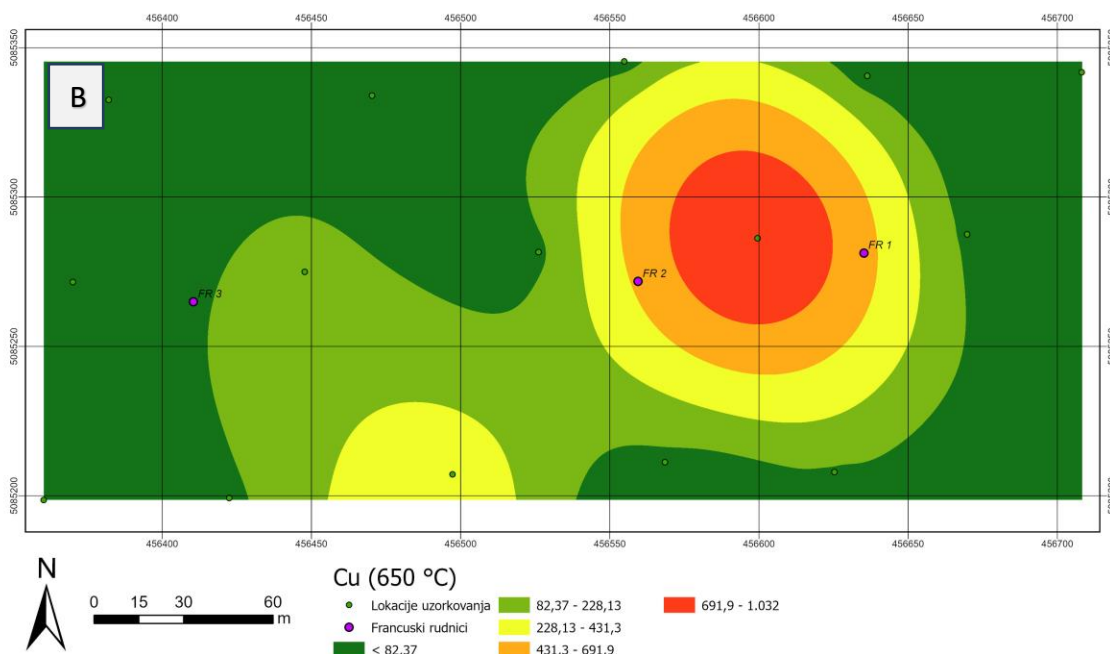
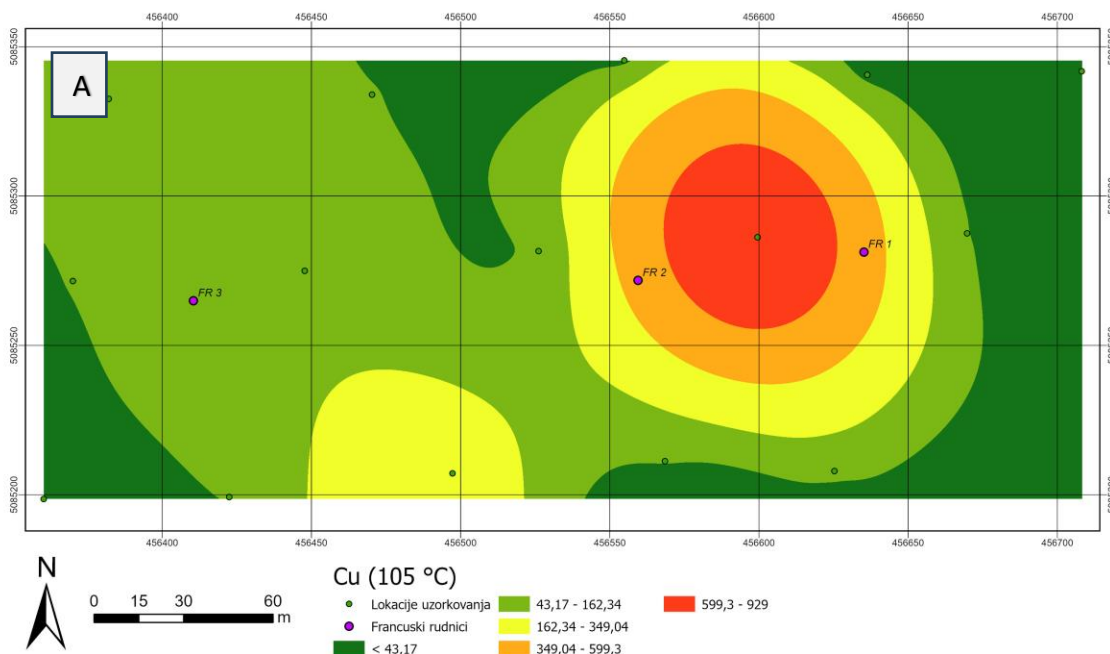
Nikal je vezan uz mineralizaciju jer jako dobro korelira sa bakrom, olovom, cinkom, te stroncijem koji može biti prisutan u hidrotermalnim fluidima.



Slika 8-8. A) Karta interpolacije koncentracije Pb(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Pb(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-9. A) Karta interpolacije koncentracije Zn(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Zn(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u ArcGIS-u).



Slika 8-10. A) Karta interpolacije koncentracije Cu(mg/kg) nakon zagrijavanja na 105°C; B) Karta interpolacije koncentracije Cu(mg/kg) nakon zagrijavanja na 650°C (izrađeno u QGIS-u).

9. ZAKLJUČAK

Uzorci na kojima je provedena analiza za ovaj završni rad uzeti su u blizini Francuskih rudnika na sjevernim padinama Medvednice. Prikupljeno je 15 uzoraka tla u pravilnoj mreži koja je obuhvaćala okolicu 4 poznata potkopa.

Analiza je provedena na sušenim uzorcima, zagrijanima na 105°C te žarenima na 650°C. Napravljena je pH analiza te rendgenska fluorescencija s ciljem određivanja glavnih oksida i mikroelemenata. Kemijskom analizom utvrđene su povišene vrijednosti FeO_t, TiO₂, MnO, CaO, K₂O, Cu, Zn i Pb u odnosu na srednje vrijednosti u tlima utvrđene geokemijskim atlasom Hrvatske (Halamić i Miko, 2009).

Uspoređujući rezultate ovih istraživanja sa vrijednostima za kontinentalnu koru (Rudnick i Gao, 2003) i Geokemijskim atlasom Hrvatske (Halamić i Miko, 2009) može se utvrditi utjecaj geološke podloge i mineralizacije Francuskih rudnika na koncentracije pojedinih elemenata u tlu te vidjeti utjecaj rudarskih aktivnosti na povećanje vrijednosti olova, cinka i bakra.

Značajniju pozitivnu korelaciju pH pokazuje prema karbonatima, čijim otapanjem u vodi raste pH. Koncentracije željeza utječe na smanjenje vrijednosti pH u nekim točkama. S obzirom na utvrđene visoke vrijednosti Pb i Zn, preporučaju se detaljna istraživanja na ovom području, te utvrđivanje njihove mobilnosti prema podzemnoj vodi.

10. POPIS LITERATURE

BASCH, O. (1980). *Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000*. Tumač za list Zagreb L33-80. Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

BELAK, M., SLOVENCE, D., KOLAR-JURKOVŠEK, T., GARAŠIĆ, V., TIBLJAŠ, D., MIŠUR, I. (2022): *Low-grade metamorphic rocks of the Tethys subduction–collision zone in the Medvednica Mt. (NW Croatia)*. *Geologica carpathica*, str. 207-229.

BODINIER, J., I. MERLET, C. (1996): *Distribution of niobium, tantalum and other highly incompatible trace element sin the lithospheric mantle: The spinel paradox*, *Earth sciences*, str. 166-175.

BOMBARDELLI, M. (2003), *Francuski rudnici na Medvednici*. *Speleolog*, V. 50-51, Zagreb.

BOROJEVIĆ-ŠOŠTARIĆ, S., PALINKAŠ, L. A., NEUBAUER, F. (2012) *Tectonothermal history of the basement rocks within the NW Dinarides: New⁴⁰Ar/³⁹Ar ages and synthesis*. *Geologica carpathica*, str. 441-452.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. (1992): *An introduction to the rock forming minerals*. The mineralogical society, London

DESNICA, V. (2011). *Prijenosni uređaj za rentgensku fluorescenciju analizu kao jedinstveni instrument za in situ elementnu karakterizaciju objekata kulturne baštine*. *Godišnjak zaštite spomenika kulture Hrvatske*, 33/34, str. 187-196.

DURN, G., SLOVENEK, D., ČOVIĆ, M. (2001). *Distribution of iron and manganese in Terra rossa from Istria and genetic implications*. *Geologica Croatica*, str 27-36.

GELDER, I. E., MATENCO, L., TOMLJENOVIĆ, B., DUCEA, M. N., BENIEST, A. (2015). *The tectonic evolution of a critical segment of the Dinarides-Alps connection: Kinematic and geochronological inferences from the Medvednica Mountains, NE Croatia*, *Tectonics*, 34

HALAMIĆ, J., MIKO, S. (2009), *Geokemijski atlas Republike Hrvatske*, Zagreb: Hrvatski geološki institut.

JURKOVIĆ, I. (2005) *Magnetite-Hematite iron ore occurrences in the triassic-paleozoic metamorphic complex of Medvednica mountain, Croatia*. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, V. 17, str. 1-14.

RUDNICK, R. L., GAO, S. (2003), *Composition of the Continental crust*. Treatise geochem 3, str. 1-64.

ŠIKIĆ, K., (1995). *Geološki vodič medvednice*, Zagreb: Hrvatski geološki institut

ŠINKOVEC, B., PALINKAŠ, L., DURN, G. (1988). *Rudne pojave Medvednice*, Geološki vjesnik, str. 395–405, Zagreb.

Web izvori

Software ArcGIS za obradu podataka iz Geografskog informacijskog sustava

URL: <https://www.arcgis.com/index.html#>