Elementni sastav eluata tla Labinštine onečišćenog višestoljetnim rudarsko-industrijskim aktivnostima (Istarski ugljenokop Raša)

Radaković, Monika

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:329089

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

MONIKA RADAKOVIĆ

ELEMENTNI SASTAV ELUATA TLA LABINŠTINE ONEČIŠĆENOG VIŠESTOLJETNIM RUDARSKO-INDUSTRIJSKIM AKTIVNOSTIMA (ISTARSKI UGLJENOKOPI RAŠA)

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2017

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

MONIKA RADAKOVIĆ

ELEMENTNI SASTAV ELUATA TLA LABINŠTINE ONEČIŠĆENOG VIŠESTOLJETNIM RUDARSKO-INDUSTRIJSKIM AKTIVNOSTIMA (ISTARSKI UGLJENOKOPI RAŠA)

Diplomski rad
predložen Geološkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra prirodnih znanosti
(magistar struke Znanosti o okolišu)

Zagreb, 2017

Ovaj diplomski rad izrađen je na Mineraloško-petrografskom zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Gordane Medunić, te na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom neposredne voditeljice dr. sc. Željke Fiket. Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke znanosti o okolišu.

ZAHVALE

Mentorici, izv. prof. dr. sc. Gordani Medunić, veliko hvala na predlaganju teme, nesebičnoj pomoći, korisnim savjetima te ugodnoj suradnji tijekom svih faza izrade ovog rada.

Neposrednoj voditeljici, dr. sc. Željki Fiket, veliko hvala što mi je omogućila rad u laboratorijima Instituta Ruđer Bošković, prijateljskoj radnoj atmosferi, svakoj konstruktivnoj kritici te uvijek pozitivnom raspoloženju.

Hvala dipl. inž. Štefici Kampić na velikoj pomoći i savjetima tijekom prvih faza izrade ovog rada.

Hvala prijateljima na podršci i predivnim uspomenama stečenim tijekom studija.

Hvala Tomislavu na strpljenju, razumijevanju i što je uvijek tu za mene.

Najveće hvala roditeljima, bratu, sestri, bakama i djedu na stalnoj podršci i vjeri u mene.

SADRŽAJ:

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA V
BASIC DOCUMENTATION CARD VI
POPIS KRATICA VII
1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1 POVIJEST RUDARENJA U ISTRI 2
2.2 GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRE 4
2.3 GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRE 5
2.4 KLIMATSKA OBILJEŽJA ISTRE 7
2.5 HIDROGEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRE 8
2.6 TLO 9
2.6.1 Tla Istre 10
2.6.2 Onečišćenje tla 11
2.6.3 Bioraspoloživost i eluati 12
2.7 GEOKEMIJA PODRUČJA 13
3. MATERIJALI I METODE 15
3.1 TERENSKI RAD 15
3.2 LABORATORIJSKI RAD 16
3.2.1 Priprema uzoraka za multielementnu analizu 16
3.2.2 Multielementna analiza 17
3.3 STATISTIČKA ANALIZA 18
4. REZULTATI 19
4.1 SADRŽAJ METALA U TLU 19
4.2 SADRŽAJ METALA U ELUATIMA 22
5. RASPRAVA 26
5.1 USPOREBA KONCENTRACIJA U TLU S LITERATUROM 26
5.2 KORELACIJSKA ANALIZA 28
5.3 USPOREDBA KONCENTRACIJA U ELUATIMA S LITERATUROM 30
5.4 BIORASPOLOŽIVA FRAKCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA 31
5.5 POTENCIJALNE MJERE REMEDIJACIJE 36
6. ZAKLJUČAK 37
7. LITERATURA 38
8. PRILOZI 43
ŽIVOTOPIS 49

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek Diplomski rad

ELEMENTNI SASTAV ELUATA TLA LABINŠTINE ONEČIŠĆENOG VIŠESTOLJETNIM RUDARSKO-INDUSTRIJSKIM AKTIVNOSTIMA (ISTARSKI UGLJENOKOPI RAŠA)

Monika Radaković

Rad je izrađen na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, te na Institutu Ruđer Bošković (IRB), Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

Sažetak: U Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica Instituta Ruđer Bošković (IRB) obavljena je geokemijska analiza sadržaja glavnih, sporednih te elemenata u tragovima u vodenim eluatima odabranih uzoraka tla iz okolice Labina i Raše (Labinština). Višestoljetne rudarsko - industrijske aktivnosti imale su za posljedicu onečišćenje lokalnog okoliša. Stoga je provedena analiza vodenih eluata tla u svrhu utvrđivanja mobilnosti analiziranih potencijalno toksičnih elemenata. Izmjerena je koncentracija ukupno 42 metala u tlu i eluatima. Usporedbom dobivenih rezultata s laboratorijskom i terenskom kontrolom te dostupnom literaturom utvrđene su povišene koncentracije metala u tlu Labinštine. Analizom eluata uočeno je kako ukupne koncentracije metala u tlu ne daju jasnu sliku potencijalnog rizika za okoliš jer njihove bioraspoložive frakcije ne prate njihov trend porasta.

Ključne riječi: Raški ugljen, ekstrakcija, biodostupnost, metali

Rad sadrži: 5o stranica, 21 slika, 3 tablice, 42 literaturna navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnjoj biološkoj knjižnici

Mentor: Gordana Medunić, izv. prof. dr. sc., Željka Fiket dr. sc

Ocjenjivači: Sanja Faivre, prof. dr. sc.
Gordana Medunić, izv. prof. dr. sc.
Jasenka Sremac, prof. dr. sc.
Željka Vidaković-Cifrek, izv. prof. dr. sc.

Rad prihvaćen: 13.10.2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology Graduation Thesis

ELEMENTAL COMPOSITION OF SOIL ELUENTS FORM LABIN CITY AREA CONTAMINATED OVER THE CENTURIES BY MINING AND INDUSTRIAL ACTIVITIES (RAŠA COAL MINE)

Monika Radaković

Thesis completed in: Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb , and Ruđer Bošković Institute (IRB), Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

Summary: The geochemical analysis of the main, secondary and trace elements in the eluents of the selected soil samples from the Labin and Raša city area (Labinština) was performed in the Laboratory for inorganic environmental geochemistry and chemodynamics of nanoparticles of the Ruđer Bošković Institute (RBI). Mining and industrial activities over the centuries results in a local environment pollution. Therefore, an analysis of soil eluents has been carried out to determine the mobility of the potentially toxic elements. The total concentration of 42 metals in both soils and eluents was measured. By comparing the obtained results with laboratory and field control as well as with the available literature we can conclude that the total concentration of metals in the soil of Labinština is increased. Eluents analysis showed that the total concentration of metals in soil does not give a clear picture of the potential environmental risk because their bioavailable fractions do not follow their growth trend.

Keywords: Raša coal, extraction, bioavailability, metals

Thesis contains: 50 pages, 21 figures, 3 tables, 42 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Biological Library

Supervisor: Gordana Medunić, PhD, Associate Professor, Željka Fiket, PhD

Reviewers: Sanja Faivre, PhD, Full Professor
Gordana Medunić, PhD, Associate Professor
Jasenka Sremac, PhD, Full Professor
Željka Vidaković-Cifrek, PhD, Associate Professor

Thesis accepted: October 13, 2017

POPIS KRATICA

ICP … induktivno spregnuta plazma (eng. *Inductively Coupled Plasma*)

KR … Krapan

KT … kontrolno tlo

MS … masena spektrometrija (eng. *Mass spectrometry*)

PO … Potpićan

PRŠ … Pruga Raša-Štalije

REE … elementi rijetkih zemalja (eng. *Rare Earth Elements*)

SHOS … ugljen s visokim udjelom sumpora (eng. *super-high-organic-sulfur*)

ŠA … Štrmac A

ŠB … Štrmac B

ŠT … Štalije

TE … termoelektrana

TEV … Termoelektrana Vlaška

TR … Trget

VI … Vinež

1. UVOD

Ugljen je organogena, goriva sedimentna stijena nastala raspadanjem organske tvari. Pretežito je sastavljen od ugljika, vodika i kisika, no sadrži gotovo sve elemente periodnog sustava. Nastao je iz biljne tvari koja je bila prekrivena sedimentom te je kroz dugu geološku prošlost doživjela proces pougljenjivanja (karbonizacije). Njegovo korištenje seže u daleku prošlost, a i danas je najčešće korištena energetska sirovina, omogućujući proizvodnju gotovo 40% svjetske energije (WCI, 2009). Porastom iskorištavanja resursa ugljena raste i pritisak na okoliš. Naime, sagorijevanjem ugljena u okoliš dospijevaju različiti potencijalno toksični anorganski i organski spojevi u smjesi stakleničkih plinova kao i razni elementi u tragovima te pepeo.

Prema postanku ugljenonosna sinklinala u Istri pripada početku „tercijara“. Ugljenonosna serija debljine je do 400 m, tektonski je vrlo poremećena, a prostorno se najdublji dijelovi spuštaju od Raše preko Labina (~400 m) do Plomina (~500 m) (Vujec, 2008). Raški ugljen karakteriziraju povišene koncentracije nekih elemenata, a ponajviše sumpora čija koncentracija može doseći i do 14% (Medunić i sur., 2016a). Ovo područje djelomično je istraženo tijekom geokemijskog kartiranja i to od Halamić i sur. (2012), Miko i sur. (1999) i Prohić i sur (1997). Lokobauer i sur. (1997) utvrdili su povišene koncentracije radona u starim labinskim kućama u čijoj gradnji se nalazi pepeo raškog ugljena, dok novije izgrađene kuće imaju nižu koncentraciju. Najnovija studija, opisana u radu Medunić i sur. (2016a), opisuje udio sumpora, PAH-ova i elemenata u tragovima oslobođenih sagorijevanjem raškog ugljena. O elementnom sastavu eluata s područja Labinštine nema saznanja. Cilj ovog istraživanja je odrediti udjele potencijalno toksičnih elemenata u tragovima u vodenim eluatima tla Labinštine kao posljedica mogućeg zagađenja zbog višestoljetnih utjecaja iskapanja i izgaranja Raškog ugljena te prateće metalne industrije. Svrha je da se upoznam s geokemijskim metodama istraživanja okoliša.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1 POVIJEST RUDARENJA U ISTRI

Prva osoba za koju je poznato da se bavila rudarenjem na području Labinštine je Filippo Veranzi koncesijom „rudnicima minerala i smole koji postoje u Labinu i u krugu od 4 milje". Ozbiljniji uspon rudarenja događa se za vrijeme Francuske uprave kada je ustanovljeno Rudarsko vijeće od 3 člana. U 19. stoljeću ugljen je postao vrlo tražena roba te je dobiven niz koncesija za otvaranje rudnika koji su sada već zahvatili čitavo područje Labinštine. Pruga za prijevoz ugljena koja povezuje Krapan i Štalije gradi se 1870. godine, a 1879. na toj relaciji je uvedena prva parna lokomotiva. Nedugo nakon toga rudnici Krapan, Vinež i Štrmac podzemno su spojeni, produžena je i pruga Krapan-Štalije, uvedene su nove brodske linije za prijevoz ugljena, broj radnika se povećao, izgrađeni su stanovi za rudare i rudarska bolnica (Slika 1). Po završetku 1. svjetskog rata pod talijanskom upravom osnovana je Società Anonima Carbonifera Arsa koja igra veliku ulogu u daljnjem moderniziranju rudnika. 1930-ih godina rudnici postaju najmodernijima u Europi, s preko 10000 zaposlenih te rekordnom proizvodnjom od 1158000 tona. Novo rudarsko naselje Raša gradi se 1936.-37. godine, a izgrađeno je za samo 547 dana. Raša (Slika 2) je najmlađi grad u Istri i jedini je primjer u potpunosti očuvane urbanističke cjeline toga doba. 1940. godine rudnik pogađa velika katastrofa, od eksplozije metana poginula su 372 radnika. Nakon drugog svjetskog rata rudnici igraju važnu ulogu u obnovi jugoslavenske države i rudnici posluju dobro sve do 1960-ih, kada je nafta radi svoje niske cijene uzrokovala krizu ugljena. Velike zalihe ugljena uzrokuju pad proizvodnje i smanjenje broja radnika. Uz to, 1960-ih godina dolazi do tzv. Rudarskih šteta, tj. slijeganja i klizanja terena uz učestalu pojavu gorskih udara. Došlo je do pomicanja temelja, pa i do rušenja samih zgrada. Najugroženije područje bila je jezgra Labina koju su ljudi masovno napuštali. U Labinu je 1972. godine stvoreno poduzeće za supstituciju rudničke djelatnosti. Tako su se radnici zaposlili u Pilani Štalije, Tvornici termičkih uređaja, Tvornici "Prvomajska". Kako su ugljenokopi bili pred samim zatvaranjem 1974.-e godine utvrđen je smanjeni plan na 330000 tona ugljena. Tada, kao tračak nade, Istarski ugljenokopi 1975. godine s Elektroprivredom potpisuju ugovor o isporuci 250000 tona ugljena do kraja 1978. godine. Uskoro ugljenokopi ponovo zalaze u probleme te 1990. godine Elektroprivreda predlaže zatvaranje rudnika tvrdeći da je proizvodnja preskupa te da ugljen sadrži previše sumpora.

Tijekom Hrvatske uprave, 1992. godine okončan je stečajni postupak rudnika, no uz veliku nestašicu rudara godišnji planovi nastavljaju biti podbačeni. Zadnja preostala jama Trupljak konačno biva zatvorena 1999. i ovdje završava priča o više od 400 godina dugoj povijesti rudarenja u Istri (Vorano, 1997; Fonović, 2000).



Slika 1 Istarski ugljenokopi Foto: Jurina i Franina



Slika 2 Panorama Raše Foto: Danijel Bartolić

2.2 GEOGRAFSKA OBILJEŽJA ISTRE

Istarski poluotak je najveći hrvatski poluotak, smješten na sjevernom dijelu Jadrana. Obuhvaća površinu od 3 476 km^2. Većina teritorija (3 130 km^2) nalazi se u Hrvatskoj, preostali dio u Sloveniji te Italiji. Temeljem geološkog sastava i različitih vrsta tala austrijski geograf Nobert Krebs 1907. godine dijeli Istru na tri cjeline (Slika 3). Bijela Istra je gorski dio Istre koji se sastoji gologa krša i vapnenačke goleti a obuhvaća sjeverni dio poluotoka (područje Učke i Ćićarije). Siva Istra poznata i pod nazivom flišna Istra obuhvaća središnji dio koji je radi vodonepropusnosti fliša snižen erozijom. Crvena Istra obuhvaća primorsko područje poluotoka a ime je dobila radi nakupljanja zemlje crvenice koja je zaslužna za karakterističnu boju (Lončar, 2005).



Slika 3 Geomorfološka podjela Istre (izvor: www.istra.lzmk.hr)

2.3 GEOLOŠKA OBILJEŽJA ISTRE

Istra čini sjeverozapadni dio Jadranske karbonatne platforme. Tijekom duljeg razdoblja mezozoika, od starije jure (prije približno 190 mil. godina) do kraja krede (prije približno 65 mil. godina) dok je platforma bila okružena dubokim oceanom *Tethysom*, nastala je velika debljina karbonatnih naslaga (oko 5000 m), sačinjena uglavnom od vapnenaca te nešto rjeđe dolomita. Pod utjecajem dinamičkih procesa iz Zemljine unutrašnjosti platforma se od rubova današnje Afrike kretala prema sjevernoj kontinentalnoj masi Europe s kojom se početkom eocena (prije približno 40 mil. godina) sudarila. Posljedica sudara je dezintegracija platforme uz izdizanje planinskog lanca Dinarida te nastanak mjestimičnih dubokomorskih korita koje danas prekriva Jadransko more.

Kontinuitet taloženja na istarskom dijelu jadranske karbonatne platforme povremeno je bio prekidan dužim kopnenim fazama, koje predstavljaju granice velikih taložnih cjelina (megasekvencija) (Slika 4). Cjeline I, II i III taložene su prije sudara platforme, dok su naslage cjeline IV taložene tijekom njene dezintegracije. Površina poluotoka velikim je dijelom prekrivena tankim slojem najmlađih, kvartarnih naslaga. Četiri megasekvencije međusobno su odijeljene plohama diskontinuteta:

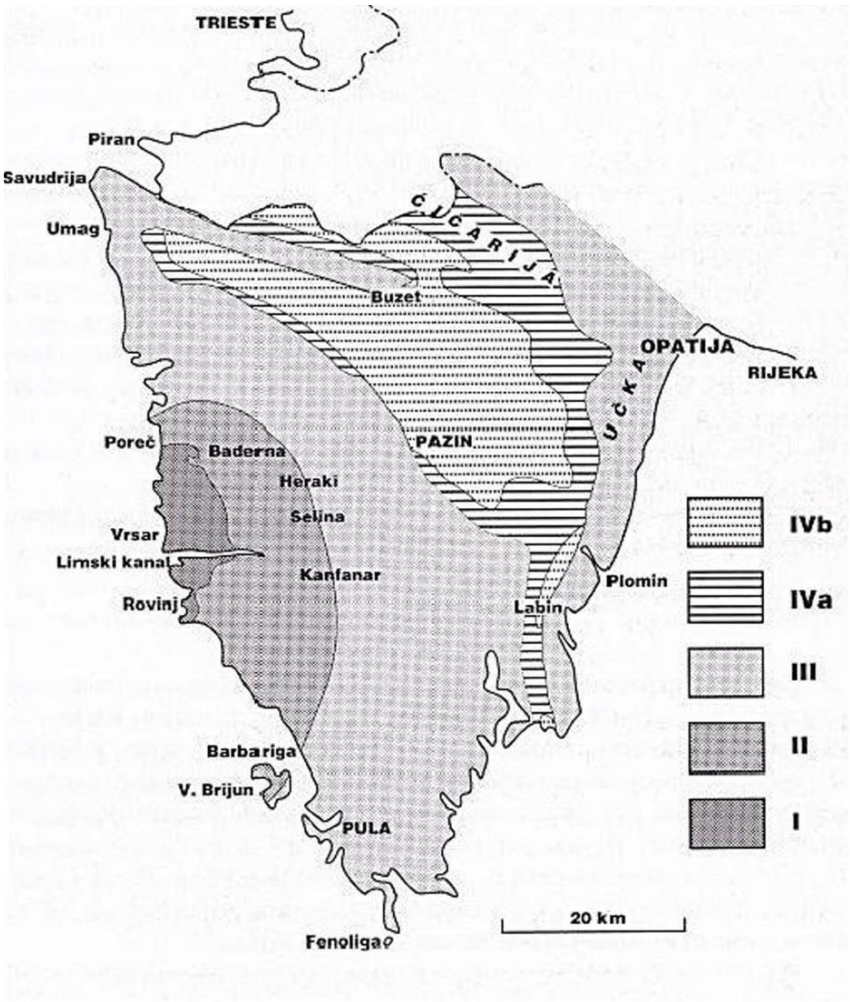
(I) bat – donji kimeridž,

(II) gornji titon – gornji apt,

(III) gornji alb – donji kampan,

(IV) paleocen – eocen.

Današnja građa Istre posljedica je opetovanih tektonskih deformacija, pri čemu su najvažnije bile tijekom krede, kada je područje zapadne Istre oblikovano u prostranu zapadnoistarsku antiklinalu, te u „tercijaru“ kada su stvorena flišna korita, a potom i navlačne strukture Učke i Ćićarije (Velić, 1995).



Slika 4 Površinska rasprostranjenost izdvojenih megasekvencija u Istri: I – bat-donji kimeridž; II – gornji titon-gornji apt; III – gornji alb-donji kampan; IV – paleocen-eocen: a) foraminiferski vapnenci, b) fliš i prijelazne naslage (Velić i sur., 1995)

Prostor istočne Istre, na kojem se nalaze ležišta ugljena, sadržava naslage paleogenske starosti tj. četvrte taložne cjeline (Prilog 1). Podizanje morske razine uzrokovalo je istodobno izdizanje velikih nakupina podzemne slatke vode, koja je potopila najniže dijelove reljefa pretvarajući ih u močvare. U močvarama je između karbonatnih sedimenata taložen izvorišni materijal za debele naslage ugljena čineći slojeve debljine od nekoliko cm do preko 3 m. Na pojedinim mjestima nalazi se i do 100 slojeva ugljena, vjerojatno tektonski ponavljano, a na prostoru Labina ukupna debljina čistog ugljena iznosi i do 15 m (Miko i sur, 2013).

2.4 KLIMATSKA OBILJEŽJA ISTRE

Klima Istre uvjetovana je činjenicom da je ona kao poluotok s tri strane okružena morem. Tako se prevladavajuća sredozemna klima duž obale postupno mijenja prema umjereno toploj klimi. Sjeveroistočni dijelovi poprimaju obilježja gorskih klimatskih uvjeta, dok južni obalni pojas ima najviše temperature te najmanju količinu padalina. Istočna strana Istarskog poluotoka ima toplu vlažnu klimu s vrućim ljetima, a u unutrašnjosti je klima umjerenija s toplim ljetima. Godišnji prosjek temperatura zraka duž sjevernog dijela obale iznosi oko 14˚C, a na južnom području oko 16˚C. Najhladniji mjesec je siječanj s temperaturama oko 6˚C, dok je najtopliji kolovoz sa srednjom temperaturom oko 24˚C. Količina padalina povećava se od zapadne obale prema unutrašnjosti poluotoka kao posljedica sudaranja zračnih masa s reljefnom preprekom između Slavnika i Učke gdje uslijed podizanja zraka dolazi do kondenzacije i stvaranja oborina. Iz tog su razloga sjeverozapadni brdoviti predjeli najkišovitiji s preko 1500 mm oborina godišnje. Duž obale od Valture do Novigrade padne od 800 mm do 900 mm, a na sjeverozapadnoj obali od 900 mm do 1100 mm oborina godišnje. Cijeli poluotok ima isti oborinski režim s najviše oborina u jesen (listopad i studeni) te blaže izraženim sekundarnim vrhuncem na prijelazu proljeća u ljeto, dok je najmanje oborina krajem zime, početkom proljeća i ljeti.

Karakteristični vjetrovi su bura, jugo i maestral. Iz smjera sjeveroistoka i istoka puše bura koja je najčešća zimi, jer se na Jadranu u tom periodu zadržava nizak tlak zraka. Anticiklonalna bura donosi vedro i hladno vrijeme, dok pri ciklonalnoj, mračnoj buri može obilno kišiti ili sniježiti. U hladnijoj polovici godine s burom se često izmjenjuje topao i vlažan jugo, koji puše iz smjera jugoistoka. Ciklonalno jugo donosi oblačno i kišno vrijeme. Osvježujući, blagi maestral puše ljeti s mora prema kopnu pri stabilnu i vedru vremenu. Temperatura mora najniža je u ožujku kada se kreće između 9 i 11˚C, a najviša u kolovozu s prosječnih 24˚C (Filipčić 1992).

Prema Köppenovoj klasifikaciji Istru karakteriziraju klime C razreda, točnije Cfa (umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom) i Cfb (umjereno topla vlažna klima s toplim ljetom) (Šegota i Filipčić, 2001).

2.5 HIDROGEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISTRE

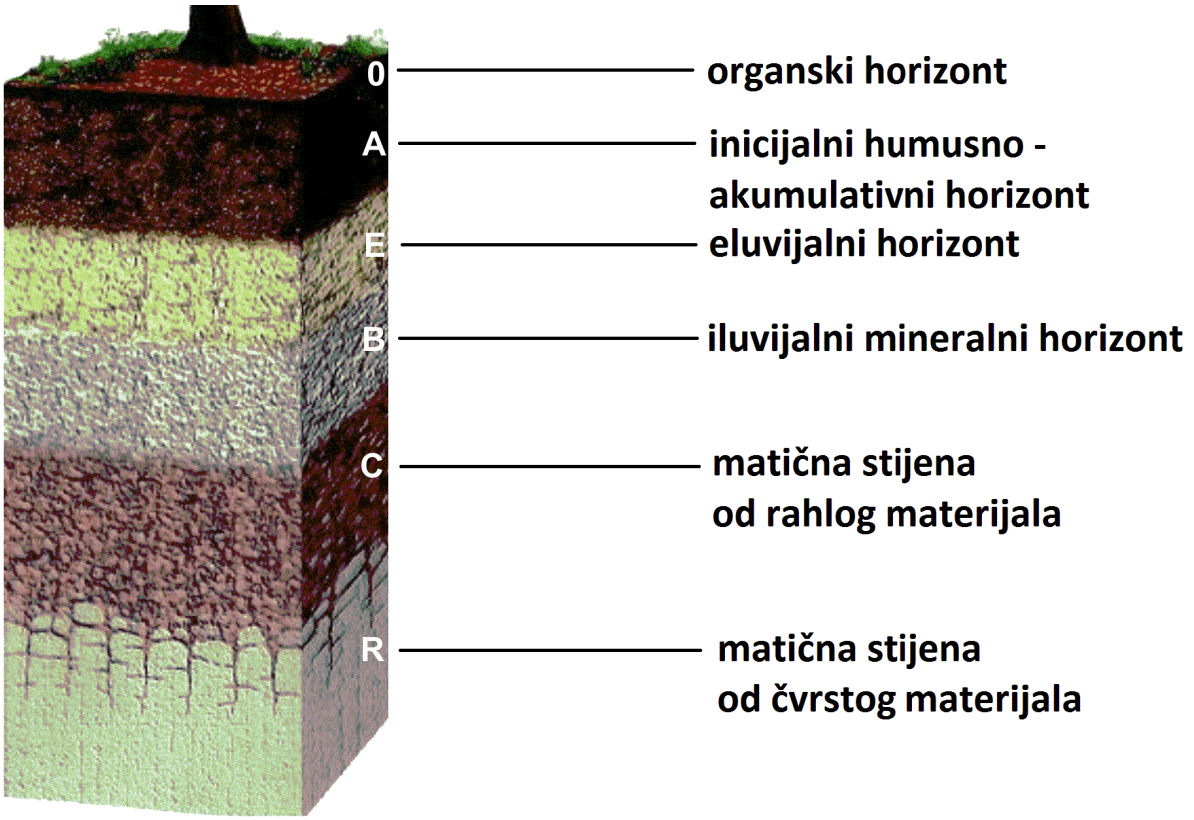
Hidrografija i hidrogeologija na istarskom poluotoku uvjetovane su njegovom geološkom građom, tj. mnogobrojnim tektonskim pokretima i rasjedanjima tijekom geološke prošlosti te oblikovanjem reljefa pod utjecajem endogenih i egzogenih čimbenika.

Posljedica karbonatne podloge je veliki broj rijeka ponornica koje podzemno nastavljaju tok do hipsometrijski nižih krških izvora, priobalnih izvora uz samu obalu mora ili vrulja nedaleko od morske obale. Podzemni tokovi pronađeni su u sljevovima krških izvora Bulaža kraj Istarskih toplica, Sv. Ivana kraj Buzeta i Gradola uz vodotoke Mirne. U vodotoku Pazinčice pronađen je jedini podzemni slijev koji odvodi ponorne vode od Pazinskog ponora od priobalnih izvora uz Raški zaljev. Površinski tok rijeke Mirne, s prostranim površinskim i podzemnim slijevom, na području zapadne Ćićarije predstavlja najstalniji, najduži i najizdašniji vodotok istarskog poluotoka. Rijeka Raša drugi je stalni površinski vodotok koji izvire u flišnim naslagama sjeverno od Potpićana. Zajedno s pritocima Krbunskim i Vlaškim potokom te potokom Krapnjem dotječe do rudarskog naselja Raše (Božičević 1981; Biondić i sur, 1995)

Prema hidrogeološkim svojstvima karbonatne naslage dijele se na: dobro propusne (dobro uslojeni i gromadasti vapnenci jurske, kredne i eocenske starosti), osrednje propusne (pločasti do škriljevački vapnenci s lokalnim uloščima dolomita i lapora pretežito kredne starosti) i slabije propusne (dolomiti s uloščima vapnenaca, pločasti i škriljevački vapnenci s uloščima dolomita ili lokalno s uloščima ugljena – kredne i paleogenske starosti). Klastične naslage mogu biti pretežno nepropusne ili nepropusne (lapori u izmjeni s pješčenjacima, ulošci vapnenih breča, konglomerata i vapnenaca eocenske starosti – flišolike naslage) te slabo propusne do nepropusne s naizmjeničnim hidrogeološkim osobinama međuzrnske poroznosti (kršje, šljunak, pijesak, pjeskovite gline i gline kvartarne starosti) (Božičević, 1985).

2.6 TLO

Tlo je prirodno tijelo nastalo iz rastresite stijene ili trošine čvrste stijene pod utjecajem pedogenetskih čimbenika i procesa (Bogunović, 1997). Sastoji se od mineralne i organske tvari, a vanjska morfologija određena je njegovim živim (vegetacijskim) te mrtvim (skeletne površine, mrtvi organski pokrov, površine voda stajaćica i tekućica) pokrovom. Profil tla (Slika 5) najvažniji je pokazatelj njegova postanka, dinamike i svojstava (Škorić, 1981). Na razvijenom profilu razlikujemo sljedeće horizonte: O - organski horizont (površinski sloj listinca), A - inicijalni humusno akumulativni horizont, E - eluvijalni horizont koji se nalazi ispod O i A horizonta, B - iluvijalni mineralni horizont, C - matična stijena od rahlog materijala, R - matična stijena od čvrstog materijala (Sofilić, 2014).



Slika 5 Profil tla (izvor: http://pedologija.com.hr/)

2.6.1 Tla Istre

Tla Istre dijelimo na temelju njihovih geološko-litoloških, geomorfoloških, klimatskih i vegetacijskih prilika te međusobnih utjecaja na sljedeće cjeline (Prilog 2):

Brdsko-planinsko područje Učke i Ćićarije – izgrađeno pretežito od okršenih mezozojskih vapnenaca i dolomita. Bujice nastale otapanjem ledenjaka isprale su i odnijele stariji zemljišni pokrivač. Starije tlo sačuvano je samo u pukotinama, udubljenjima i blažim reljefnim oblicima. Ovakvi ogoljeni vapnenci i dolomiti troše se sporo te tako nastaje plitko humusno tlo (do 30 cm dubine). Nešto dublje smeđe tlo nastaje na blažim reljefnim oblicima gdje je zaostao sloj starijeg tla (do 60 cm dubine).

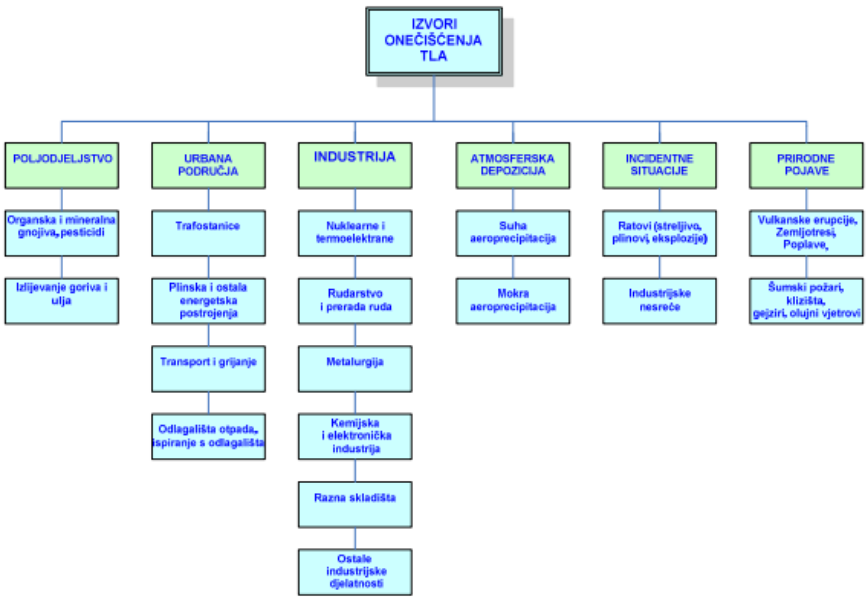
Flišno područje središnje Istre – građeno je od lapora, pješčenjaka i mekših vapnenaca te podložno trošenju. Ovo područje pogađaju jake erozivne pojave koje su posljedica nepropusnosti matičnog supstrata, reljefa i čovjekovog utjecaja. Područje karakteriziraju mlađa tla koja su suha i podložna trošenju. Na ovakvoj podlozi nastaje slabo plodan silikatno-karbonatni sirozem i plodnija karbonatna rendzina, koji postupno prelaze u smeđa tla.

Istarska ploča – ovo područje zapadne Istre je zapravo zaravan mezozojskih vapnenaca na kojoj su se razvili različiti tipovi crvenice. Dubine su 30-70 cm i siromašne humusom. Na manjim područjima na eolskim sedimentima nalaze se smeđa tla.

Tla u dolinama i poljima – doline rijeka te polja sastavljene su od naplavina mladih sedimenata većinom karbonatnog podrijetla. Ovdje su nastala močvarno-glejna tla s humusnim slojem pogodnim za intenzivnu poljoprivredu (Škorić, 1981).

2.6.2 Onečišćenje tla

Tlo je onečišćeno kada su određene tvari prisutne u dovoljno visokim koncentracijama da štete ljudskom zdravlju i/ili okolišu. Izvori onečišćenja mogu biti prirodni i antropogeni (Slika 6). Onečišćenost tala teškim metalima smatra se stanjem kada njihov sadržaj može uzrokovati poremećaj neke od uloga tla. Onečišćenje iz nepokretnih izvora kao što su dimnjaci talionica ruda, ljevaonica teških metala, termoenergetskih postrojenja, itd. mogu imati značajan utjecaj na tlo, vegetaciju te zdravlje lokalnog stanovništva.



Slika 6 Izvori onečišćenja tla (Sofilić, 2014)

2.6.3 Bioraspoloživost i eluati

Kako bi mogli procijeniti potencijalne rizike nekog zagađenog područja potrebno je uzeti u obzir biološku dostupnost onečišćivača. Studije bazirane na ukupnom sadržaju teških metala u tlu ne daju nam stvarnu sliku o potencijalnom riziku radi toga što je samo dio tih metala biodostupan. U ovom radu bazirat ću se na dostupnost teških metala za unos u biljke. Biodostupnost sama po sebi nema jedinstvenu definiciju. Hund-Rinke i Koerdel (2003) ukazuju na to da je biodostupnost složeni dinamički proces kontroliran od tipa organizma, izloženosti i značajki metala.

Kako bi otkrili potencijalan rizik potrebno je odrediti udio metala koji je moguće unijeti u biljke. On se još naziva i bioraspoloživa frakcija. Bioraspoloživa frakcija definira opseg i veličinu biološkog odgovora. Kod procjena utjecaja na okoliš gdje se želi odrediti dostupnost i mobilnost metala najčešće korištena metoda je metoda ekstrakcije. Ta metoda, koristeći jedan ekstraktant osigurava relativnu empirijsku metodu za procjenu potencijalne dostupnosti onečišćivača za unos u biljke. Metodom ekstrakcije kao proizvod dobivamo eluat, to jest laboratorijsku simulaciju procjeđivanja voda u okolišu. Eluati nam govore kako bi se odvijala mobilnost potencijalno onečišćujućih tvari, jer one u biljku dospijevaju kroz sustav korijena zajedno s vodom.

Mineralne tvari važne za biljke dijelimo na makroelemente (C, Ca, H, K, Mg, N, O, P, S), mikroelemente (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) te elemente u tragovima. Makroelementi su mineralni elementi koji čine najmanje 0,01% suhe tvari biljke. Oni ulaze u sastav tkiva i imaju ključnu ulogu u rastu i razvoju biljaka. Mikroelementi predstavljaju nezamjenjivu skupinu elemenata koja sudjeluje u procesima oksidacije / redukcije, fotosinteze i izmjene dušika i ugljika. Njihov sadržaj u biljkama je 0,001-0,01% suhe mase (Duca, 2015). Biljkama nisu važni samo makroelementi i mikroelementi koje one koriste za svoj rast i fiziološke procese. Na njih mogu negativno utjecati i povišene koncentracije ostalih elemenata u tragovima. Utjecaj može biti na rast ili aktivnost organizma gdje povećana koncentracija inhibira metaboličke funkcije, a može biti čak i letalna (Adriano, 2001).

2.7 GEOKEMIJA PODRUČJA

U nastavku su ukratko navedeni elementi za koje se pretpostavlja da su velikim dijelom dospjeli u istraživano tlo iz antropogenih izvora te su poznati kao onečišćivači te potencijalno toksični elementi (Cd, Cu, Pb, Se, U, V, Zn). Naime, dio rezultata prethodnog istraživanja udjela metala, polumetala i nemetala u tim tlima, predstavljen na kongresu Goldschmidt 2016. u Japanu, ukazuje na njihove povišene vrijednosti u odnosu na pozadinske (eng. *background*) vrijednosti. Rezultati istraživanja cito- i genotoksičnosti tla oko termoelektrane (TE) Plomin (objavljeni prošle godine u časopisu Science of the Total Environment) jasno su pokazali da su neki uzorci tla toksični. U članku je to objašnjeno u kontekstu onečišćenja zraka (posljedica raspršenja čestica ugljena zračnim strujanjima koja su osobito snažna zbog bure) te u kontekstu visokotemperaturnih procesa izgaranja ugljena u TE Plomin.

Bakar (Cu)

Bakar je halkofilni element, a po učestalosti u Zemljinoj kori nalazi se na 26. mjestu. Mobilnost bakra u tlu uvjetovana je prisutnošću humusne kiseline, organskih liganada, minerala glina i topivih karbonata, te ovisi o koncentraciji organskog ugljika i pH vrijednosti. Esencijalni je bioelement za životinje i biljke, ali otrovan u velikim koncentracijama za kralježnjake. Ima višestruku tehničku primjenu. Unosi se u okoliš procesima taljenja, industrijskom prašinom i uporabom kemikalija (Halamić i Miko, 2009).

Cink (Zn)

Cink je oksihalkofilan element, prema učestalosti u Zemljinoj kori na 24. mjestu. Relativno je mobilan pri nižim pH vrijednostima. Esencijalan je element u tragovima za sve organizme. Povećane koncentracije nalazimo u fosfatnim gnojivima. Ima višestruku tehničku primjenu a u okoliš dospijeva kroz pigmente boja, pocinčano željezo, baterije (Halamić i Miko, 2009).

Kadmij (Cd)

Kadmij je halkofilni element u tragovima koji se nalazi na 65. mjestu po zastupljenosti u Zemljinoj kori. Mobilnost mu je mala i uvelike ovisi o pH vrijednosti okoliša. Esencijalan je za neke životinje, ali u vrlo malim koncentracijama. Nije biogeni element i otrovan je za ljude i životinje. Upotrebljava se za lako topive legure, akumulatore, boje, zaštitu od korozije i materijal za reaktore. U okoliš dospijeva preko otpada, razgradnjom boja i zaštitnih sredstava (Halamić i Miko, 2009).

Olovo (Pb)

Olovo je halkofilan element u tragovima, prema učestalosti u Zemljinoj kori na 36. mjestu. Mobilnost u okolišu mu je mala, no tijekom metamorfizma može doći do oslobađanja i migracije. Olovo je vrlo štetan element za biljke i životinje. Ima vrlo veliku tehničku primjenu a u okoliš uglavnom dospijeva iz benzina, ugljena, otpada, umjetnih gnojiva (Halamić i Miko, 2009).

Selen (Se)

Esencijalan je za mnoge životinje i ljude, ali u većim koncentracijama toksičan. U industriji se koristi kod izrade stakla, galvanskih članaka, u poljoprivredi, kao pigment. U prirodu dospijeva izgaranjem ugljena, otpadnim vodama, preko nekih gnojiva. Mobilnost u okolišu mu je velika (Reimann i Caritat, 1998).

Uran (U)

Kemotoksičan, radiotoksičan i kancerogen. Koristi se u nuklearnoj industriji, proizvodnji stakla. U okoliš dospijeva rudarenjem i izgaranjem ugljena. Mobilnost u okolišu mu je velika (Reimann i Caritat, 1998).

Vanadij (V)

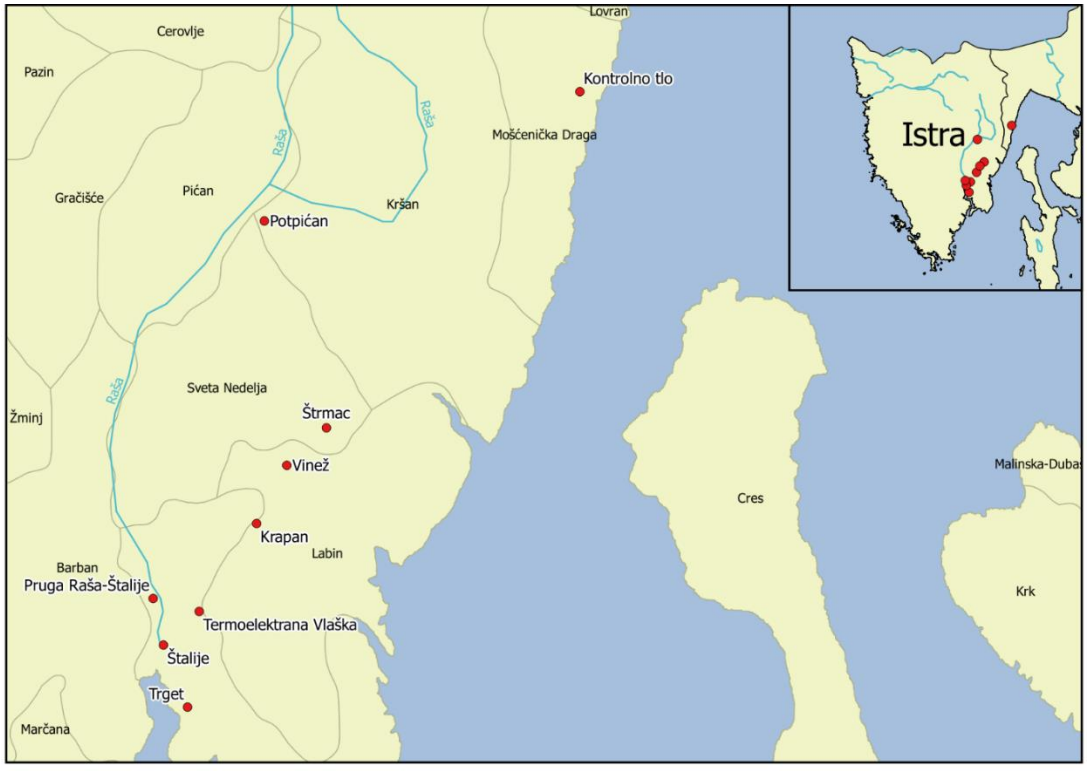
Vanadij je litofilni element u tragovima, prema učestalosti u Zemljinoj kori na 19. mjestu. Mobilan je u oksidativnim uvjetima, a tijekom trošenja lako se oslobađa iz minerala domaćina. Široko je rasprostranjen u većini organizama, dok je za neke biljke bitan za vezanje dušika. U većim koncentracijama otrovan je za biljke. U industriji se koristi kao oplemenjivač čelika (Halamić i Miko, 2009).

3. MATERIJALI I METODE

3.1 TERENSKI RAD

Uzorkovanje je obavljeno u studenom 2015. godine. Lokaliteti su odabrani ciljano, obuhvaćajući mjesta bivših tvornica (Prvomajska, bivša ljevaonica u Štrmcu) i separacija ugljena, radi otkrivanja potencijalnog zagađenja tih područja (Slika 7). Uzorkovanje tla provedeno je na način da je uklonjen vegetacijski pokrov te čistom lopaticom uzeto vršnih desetak centimetara materijala (eng. *topsoil*) u količini 1-2 kg (Slika 8). Iznimka je uzorak Štrmac B gdje je uzet dublji sloj tla, 10-20 cm (eng. s*ubsoil*).

Ukupno je uzeto 12 uzoraka tla na sljedećim lokacijama: kontrolno tlo (KT) kod Mošćenićke Drage, Krapan (KR), Potpićan (PT), pruga Raša-Štalije (PRŠ), Štalije (ŠT), Štrmac A (ŠA), Štrmac B (ŠB), Termoelektrana Vlaška 1 (TEV 1), Termoelektrana Vlaška 2 (TEV 2), Termoelektrana Vlaška 3 (TEV 3), Trget (TR) te Vinež (VI) (Slika 7).



Slika 7 Lokacije uzoraka Foto: M. Radaković (izrađeno u programu QGIS)



Slika 8 Metoda uzorkovanja Foto: G. Medunić

3.2 LABORATORIJSKI RAD

Uzorci su na Mineraloško-petrografskom zavodu PMF-a osušeni na zraku te nježno razmrvljeni. Suhi uzorci prosijani su kroz sito s otvorima promjera 1 mm nakon čega su usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku.

3.2.1 Priprema uzoraka za multielementnu analizu

Svo laboratorijsko posuđe prije korištenja odstajalo je u 10%-tnoj dušičnoj kiselini nakon čega je tri puta ispirano Milli-Q vodom.

Tla su podvrgnuta digestiji prema sljedećem postupku. U kivete se odvagalo 0,5 g tla u koje se dodalo 4 mL HNO_3 (HNO_3, 65%; *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska), 1 mL HCl (HCl, 36,5%; *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska) i 1 mL HF (HF, 48%; *pro analysi*, Kemika, Zagreb, Hrvatska). Ovako pripremljeni uzorci su zajedno s certificiranim referentnim materijalom za tlo (NCS DC 77302, poznat još i kao GBW 07410) razgrađeni u zatvorenom mikrovalnom

sustavu Multiwave 3000 (Anton Paar). U drugom koraku uzorcima se dodalo 6 mL H_3BO_3 (H_3BO_3; Fluka, Steinheim, Švicarska) te su ponovno vraćeni u Multiwave 3000 sustav do totalne razgradnje. Detaljniji opis korištene metode nalazi se u radu Fiket i sur. (2017). Nakon razgradnje uzorci su razrijeđeni na 100 mL.

Za pripremu eluata i određivanje koncentracije biodostupnih elemenata u kivete se odvagalo 4,5 g tla na što se dodalo 45 mL Milli-Q vode (razrjeđenje 10 puta). Pripremljeni uzorci stavljeni su na horizontalnu tresilicu na razdoblje od 24 sata, a potom su centrifugirani 30 minuta na 4000 okretaja po minuti. Nakon centrifugiranja profiltrirani su kroz filter pora 0,45 μm. Profiltrirana je količina od 20 mL. Na tu količinu filtrata dodano je 0.1 mL HNO_3 (65%, *supra pur*, Fluka, Steinheim, Švicarska) za stabilizaciju otopina. Uzorci su zatim pohranjeni na 4°C do daljnjih analiza.

3.2.2 Multielementna analiza

Koncentracije elemenata u uzorcima određene su primjenom metode spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, HR-ICP-MS). Korišten je HR-ICP-MS instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka). Detaljniji opis instrumentalnih parametara nalazi se u radu Fiket i sur. (2017).

Prethodno analizi na HR-ICP-MS-u, uzorci tla su dodatno razrijeđeni 10x te je dodano 2% v/v HNO_3 (65% *supra pur*, Fluka, Steinheim, Švicarska) i 1 μg/L internog standarda (In).

Uzorci eluata nisu dodatno razrijeđeni te su pripremljeni za analizu dodatkom 2% v/v HNO_3 (65% *supra pur*, Fluka, Steinheim, Švicarska) i 1 μg/L internog standarda (In).

U svim uzorcima izmjerene su koncentracije ukupno 42 elementa (Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Ho, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn).

3.3 STATISTIČKA ANALIZA

Za izradu tabličnih i grafičkih prikaza korišten je program Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corporation 2016). Za provedbu statističkih analiza korišten je program Statistica 12.0 (Statsoft Inc. 2012). Korištene su sljedeće statističke metode:

- Deskriptivna statistika
- Korelacijska analiza (Kendall Tau koeficijent korelacije)
- Kutijasti dijagrami

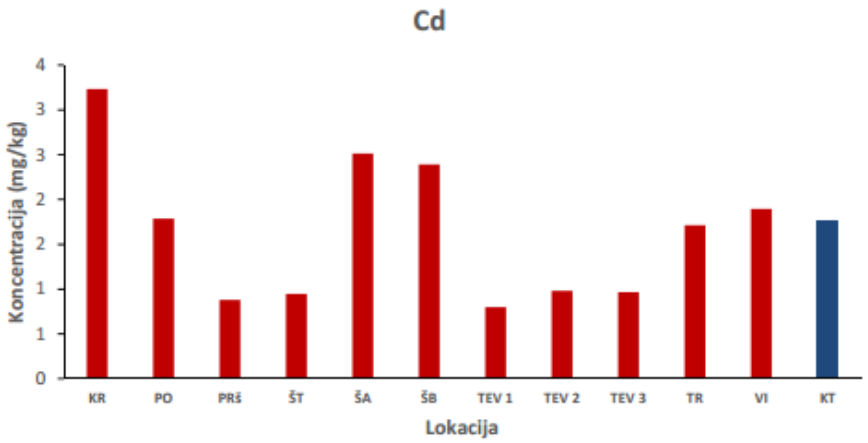
4. REZULTATI

4.1 SADRŽAJ METALA U TLU

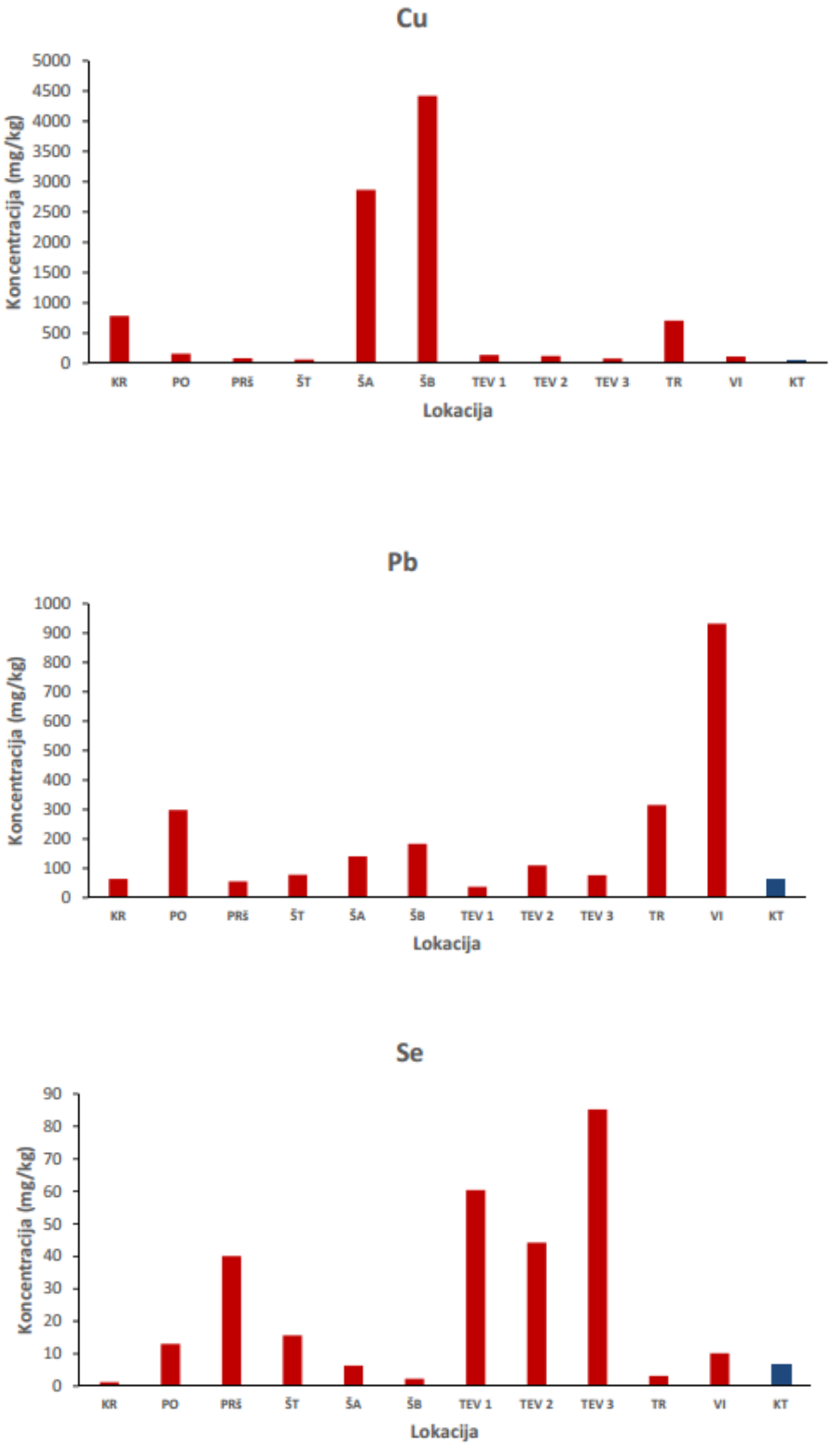
U uzorcima tla određene su koncentracije ukupno 42 elementa. U Prilogu 3 prikazani su dobiveni rezultati, dok su osnovni opisni statistički parametri (srednja vrijednost ($\overline{x}$), standardna devijacija (SD), minimum (MIN), maksimum (MAX)) za raspodjelu koncentracija elemenata u uzorcima tla navedeni u Tablici 1.

Najviše koncentracije većine elemenata zabilježene su u uzorku KR, dok su najniže izmjerene u uzorku PRŠ (Tablica 1). Iznimku čine elementi Pb, Se, Sr i U, čije su koncentracije u uzorku KR bile relativno niske i usporedive s vrijednostima dobivenim za ostale uzorke. Koncentracije većine elemenata pokazuju značajnu varijabilnost među uzorcima (Tablica 1), pri čemu se koncentracije za neke elemente razlikuju za 2 reda veličine (Co, Cu, Mo).

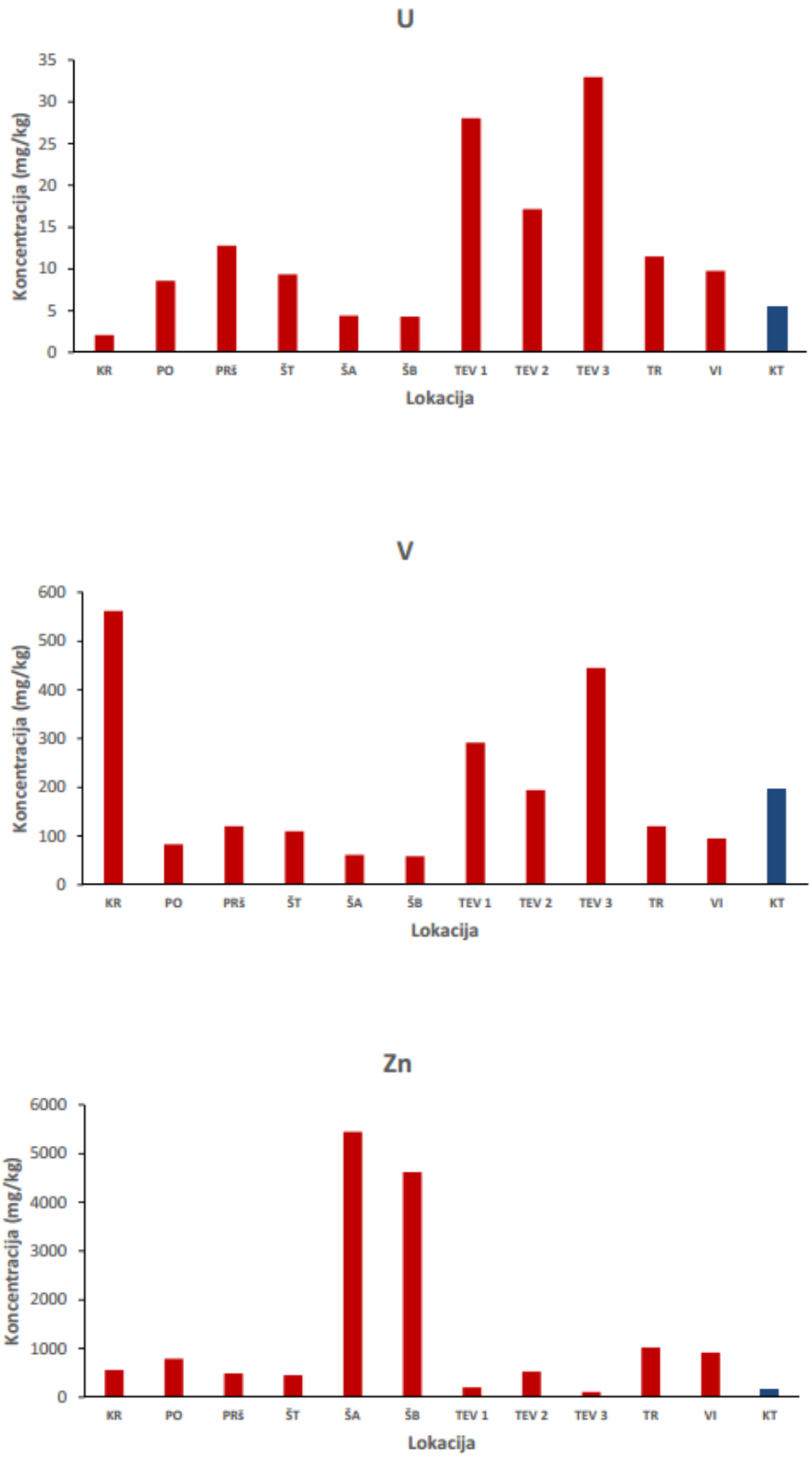
Na slikama 9 do 11 grafički su prikazane koncentracije odabranih elemenata (Cd, Cu, Pb, Se, U, V, Zn) u ovisnosti o lokacijama uzorkovanja. Najviše koncentracije Cd i V zabilježene su na lokaciji KR, dok lokacije ŠA i ŠB pokazuju daleko najviše koncentracije Cu i Zn. Lokacija VI pokazuje najvišu izmjerenu koncentraciju Pb, dok TEV 1 i TEV 3 pokazuju najvišu izmjerenu koncentraciju Se i U te također vrlo visoku koncentraciju V.



Slika 9 Koncentracija Cd u uzorcima tla (crvena - zagađeno tlo, plava - kontrolno tlo)



Slika 10 Koncentracije Cu, Pb i Se u uzorcima tla (crvena - zagađeno tlo, plava - kontrolno tlo)



Slika 11 Koncentracije U, V i Zn u uzorcima tla (crvena - zagađeno tlo, plava - kontrolno tlo)

4.2 SADRŽAJ METALA U ELUATIMA

U uzorcima eluata izmjerena je koncentracija istog seta elemenata kao i u tlima, a rezultati su prikazani u Prilogu 4. Osnovni opisni statistički parametri (srednja vrijednost ($\overline{x}$), standardna devijacija (SD), minimum (MIN), maksimum (MAX)) za raspodjelu koncentracija elemenata u eluatima nadvedeni su u Tablici 1. Izmjerene koncentracije elemenata u eluatima (Prilog 4) vrlo su niske i kreću se od 0,01 μg/L (Lu) do najviše 2862 μg/L (Zn).

Biodostupna frakcija određena je iz omjera koncentracija elemenata u eluatima i tlu, a izražena je u postocima.

Osnovni opisni statistički parametri za raspodjelu udjela biodostupne frakcije elemenata (%) u analiziranim eluatima prikazani su u Tablici 2. Udjeli biodostupnih koncentracija razlikuju se između pojedinih elemenata i do tri reda veličine i kreću se do najviše 2,2% (Rb). Promatramo li prosječne vrijednosti, za većinu je elemenata udio biodostupne frakcije manji od 0,3% uz iznimku Mo (0,67%), Sr (0,39%), Rb (0,34%), Sb (0,34%) i Se (0,34%).

Raspoloživost istraživanih elemenata međusobno se vrlo razlikuje pa tako najveću raspoloživost (redom od najviše vrijednosti prema najmanjoj) uočavamo za Mo, Sr, Rb, Se, Sb, As, Cu, V, Ba, Tl, Cd, Li (>0,1%), nešto manju za U, Be, Tm, Er, Zn, Eu, Y, Pb, Ni, Tb, Co, Sm, Gd, Dy, Ho, Cr (<0,1%), te najmanju za Nd, Lu, La, Ce, Pr, Sc, Yb, Sn, Cs, Mn, Al, Fe, Ti, Bi (<0,05%).

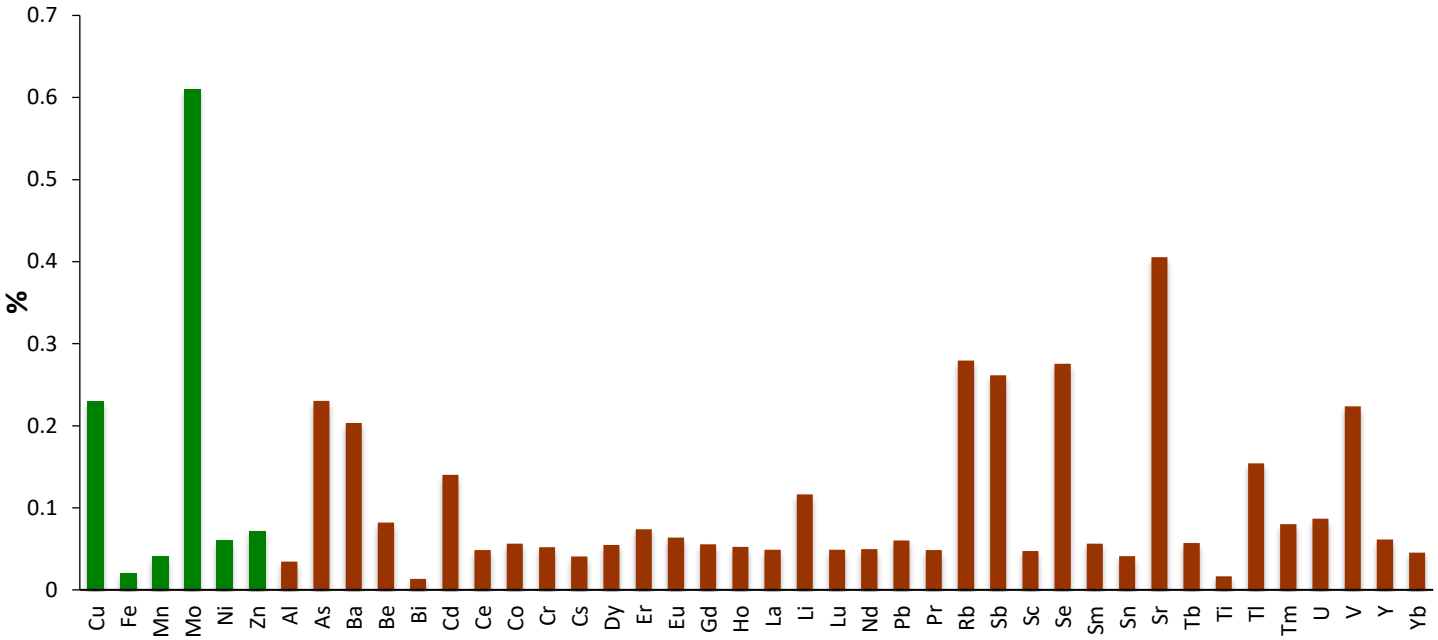
Na Slici 12 grafički je preko medijana prikazan udio ekstrakcije po elementima, dijeleći ih na mikroelemente te elemente u tragovima i to abecednim redoslijedom.

Tablica 1 Osnovni statistički parametri za raspodjelu koncentracija elemenata u uzorcima tla i eluatima (srednja vrijednost ($\overline{X}$), standardna devijacija (SD), minimum (MIN) i maksimum (MAX))

	TLO (mg/kg)				ELUATI (µg/L)			
	$\overline{X}$	SD	MIN	MAX	$\overline{X}$	SD	MIN	MAX
Al	21141	13826	7910	50967	761	561	46,3	1848
As	17,2	9,96	5,70	38,1	4,51	4,93	0,810	18,4
Ba	379	415	60,1	1415	51,0	38,6	14,9	153
Be	0,37	0,51	<0,03	1,40	0,050	0,051	0,003	0,161
Bi	0,88	0,23	0,32	1,18	0,012	0,010	0,000	0,028
Cd	1,65	0,81	0,80	3,23	0,467	0,786	0,066	2,75
Ce	22,3	14,1	9,48	51,6	1,04	0,806	0,091	2,68
Co	220	705	3,99	2347	12,2	38,6	0,247	128
Cr	206	374	41,2	1327	5,07	2,70	0,836	9,32
Cs	2,13	1,67	0,71	6,05	0,088	0,070	0,006	0,212
Cu	867	1439	62	4422	150	240	15,8	775
Dy	1,59	0,86	0,67	3,25	0,090	0,078	0,004	0,284
Er	0,73	0,49	0,21	1,74	0,056	0,044	0,007	0,163
Eu	0,46	0,25	0,19	0,92	0,036	0,021	0,013	0,079
Fe	32493	20914	9169	67814	532	372	83,2	1375
Gd	1,74	0,98	0,69	3,66	0,114	0,096	0,006	0,327
Ho	0,27	0,17	0,10	0,60	0,017	0,016	0,001	0,055
La	11,2	6,84	4,67	25,4	0,566	0,442	0,051	1,57
Li	20	12,3	8,59	42	2,93	3,65	0,331	12,9
Lu	0,126	0,068	0,040	0,266	0,007	0,005	0,001	0,019
Mn	459	260	159	1077	31,3	30,4	3,14	89
Mo	83,3	247	2,07	830	50,2	150	1,15	505
Nd	10,3	6,09	4,36	22,5	0,549	0,447	0,045	1,63
Ni	72,7	84,8	27,9	323	4,86	4,50	1,35	17,1
Pb	207	258	36,8	932	16	22,5	0,488	69,9
Pr	2,66	1,60	1,15	5,84	0,138	0,114	0,011	0,409
Rb	29,6	25,4	8,5	84,8	9,76	11,6	1,31	43,3
Sb	5,06	4,74	1,53	18	1,47	0,786	0,462	2,85
Sc	4,23	2,59	1,86	9,70	0,210	0,167	0,004	0,489
Se	25,6	28	1,21	85,2	7,30	9,59	0,217	33,4
Sm	2,06	1,22	0,803	4,48	0,122	0,097	0,014	0,356
Sn	17,6	15	3,29	53,6	0,726	0,850	0,046	2,395
Sr	373	185	132	726	168	66,9	120	308
Tb	0,262	0,152	0,115	0,568	0,016	0,014	0,002	0,050
Ti	1590	966	678	3672	23,7	16,6	2,84	49,5
Tl	0,535	0,226	0,300	1,03	0,089	0,073	0,020	0,255
Tm	0,065	0,070	<0,01	0,213	0,007	0,006	0,000	0,021
U	12,8	9,78	2,10	33	2,82	3,88	0,185	12,4
V	194	168	58,5	561	42,2	51,2	1,95	185
Y	9,54	5,00	3,79	19,7	0,604	0,494	0,062	1,84
Yb	0,935	0,481	0,459	1,95	0,046	0,036	0,004	0,131
Zn	1375	1838	110	5446	360	838	5,50	2862

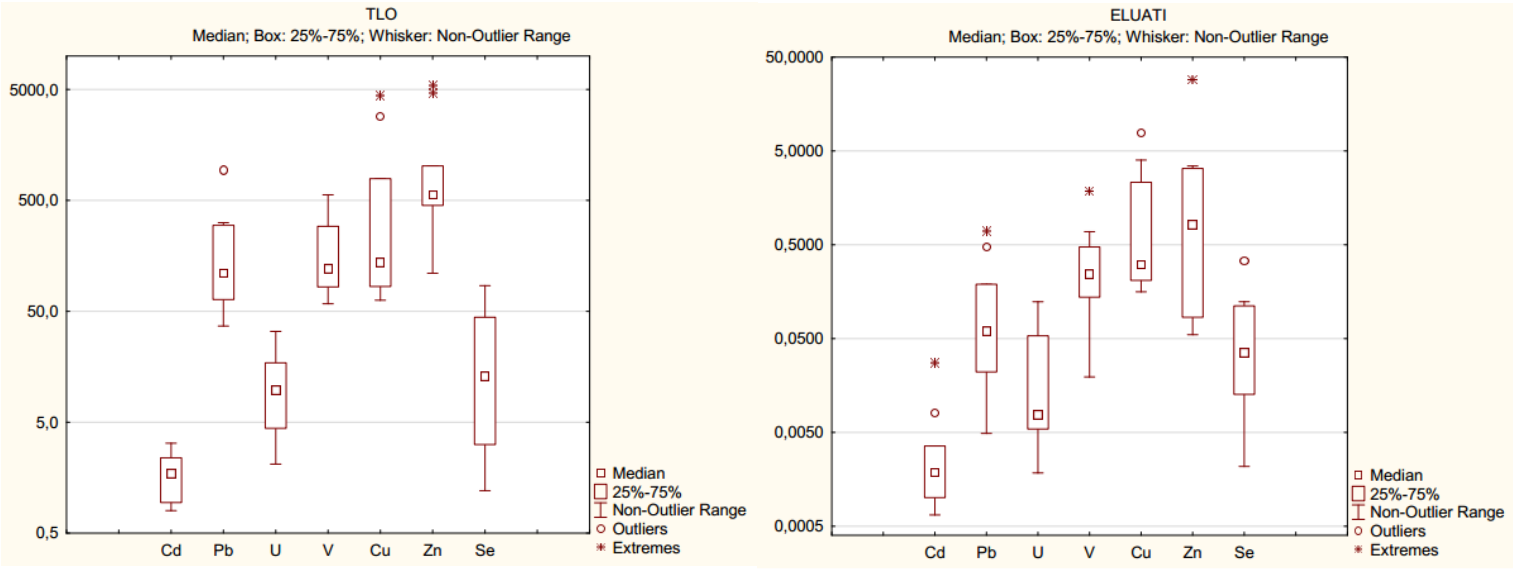
Tablica 2 Udio biodostupnih koncentracija elemenata (%) u eluatima (srednja vrijednost ($\overline{x}$), standardna devijacija (SD), minimum (MIN) i maksimum (MAX))

	% EKSTRAKCIJE			
	$\overline{x}$	SD	MIN	MAX
Al	0,039	0,034	0,001	0,105
As	0,268	0,220	0,034	0,821
Ba	0,207	0,141	0,041	0,460
Be	0,277	0,474	0,002	1,49
Bi	0,013	0,011	0,000	0,037
Cd	0,200	0,218	0,057	0,851
Ce	0,052	0,048	0,008	0,164
Co	0,068	0,044	0,016	0,172
Cr	0,048	0,030	0,003	0,100
Cs	0,050	0,051	0,004	0,161
Cu	0,217	0,078	0,098	0,329
Dy	0,062	0,064	0,005	0,239
Er	0,091	0,083	0,017	0,302
Eu	0,095	0,091	0,022	0,321
Fe	0,022	0,018	0,002	0,060
Gd	0,069	0,071	0,009	0,262
Ho	0,071	0,077	0,004	0,274
La	0,058	0,056	0,007	0,197
Li	0,138	0,115	0,003	0,376
Lu	0,061	0,053	0,015	0,205
Mn	0,071	0,071	0,010	0,225
Mo	0,670	0,439	0,117	1,35
Nd	0,062	0,064	0,009	0,230
Ni	0,076	0,054	0,017	0,214
Pb	0,066	0,070	0,004	0,260
Pr	0,060	0,061	0,008	0,219
Rb	0,460	0,593	0,045	2,20
Sb	0,422	0,360	0,109	1,17
Sc	0,052	0,043	0,002	0,144
Se	0,339	0,221	0,086	0,920
Sm	0,066	0,062	0,013	0,231
Sn	0,040	0,032	0,004	0,106
Sr	0,535	0,278	0,224	0,961
Tb	0,070	0,072	0,012	0,270
Ti	0,016	0,011	0,001	0,031
Tl	0,156	0,098	0,026	0,355
Tm	0,132	0,189	<0,01	0,467
U	0,170	0,155	0,026	0,501
V	0,238	0,213	0,024	0,756
Y	0,068	0,065	0,014	0,249
Yb	0,054	0,053	0,005	0,197
Zn	0,253	0,465	0,015	1,62



Slika 12 Postotak ekstracije elemenata iz uzoraka tla u eluate (zelena - mikroelementi, smeđa - elementi u tragovima)

Kako bi se usporedila raspodjela potencijalno toksičnih elemenata u tlu i u eluatima oni su prikazani kutijastim dijagramima (eng. *box-plot*) iz kojih se vidi sličnost u raspodjeli (Slika 13).



Slika 13 Box i whisker dijagram - prikaz zastupljenosti pojedinih metala u uzorcima tla i eluatima

5. RASPRAVA

5.1 USPOREBA KONCENTRACIJA U TLU S LITERATUROM

Usporedba izmjerenih koncentracija s literaturnim vrijednostima navedenim u Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009) i Geokemijskom atlasu Europe (FOREGS, Salminem i sur., 2005), vrijednostima navedenim u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39, 2013) te nizozemskim kriterijima za tlo (Esdat 2000) prikazana je u Tablici 3. U usporedbi s vrijednostima navedenim u Geokemijskom atlasu Hrvatske (Halamić i Miko, 2009) i Geokemijskom atlasu Europe (FOREGS, Salminem i sur., 2005) za istraživano područje, istraživana tla sadrže povišene koncentracije ukupno 13 elemenata (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, U, V, Zn).

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39, 2013) određuje maksimalno dopuštenu količinu (MDK) samo nekoliko teških metala (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) (Tablica 3). Kako prema teksturnim karakteristikama istraživana tla pripadaju praškastoj ilovači, za usporedbu su korištene vrijednosti navedene u Pravilniku za praškasto – ilovasto tlo. U usporedbi s navedenim vrijednostima veće koncentracije od dopuštenih uočene su za Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn na sljedećim lokacijama: za Cd na lokacijama KR, ŠA, ŠB, TR, VI; za Cr na lokacijama KR, PO, TEV 1, TEV 2, TEV 3, TR, VI; za Cu na lokacijama KR, PO, ŠA, ŠB, TEV 1 , TEV 2, TR, VI; za Ni na lokacijama KR, PO, TEV 3, TR, VI; za Pb na lokacijama PO, ŠA, ŠB, TEV 2, TR, VI; te za Zn na lokacijama KR, PO, PRŠ, ŠT, ŠA, ŠB, TEV 1, TEV 2, TR, VI.

Nizozemski kriteriji za tlo propisuju granične vrijednosti za 15 elemenata. Pri koncentracijama višim od preporučenih, smatra se da je život ljudi, životinja ili biljaka ozbiljno ugrožen te je potrebno poduzeti mjere remedijacije. U analiziranim uzorcima tla koncentracije Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V i Zn premašuju vrijednosti propisane nizozemskim kriterijima (Tablica 3) pri kojima je potrebno poduzeti mjere remedijacije.

Tablica 3 Usporedba raspona izmjerenih koncentracija elemenata u uzorcima tla (min-max) s literaturom (Geoemijski atlas RH (Halamić i Miko, 2009), Geokemijski atlas Europe (Salminem i sur., 2015), Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 39, 2013), nizozemski kriteriji (NK) za tlo (Esdat 2000))

	Izmjerene vrijednosti	GK ATLAS RH	FOREGS	LEGISLATIVA	NK ZA TLO
Al	7910 - 50967	-	-	-	-
As	5,70- 38,2	18 - 33	17,7 - 33,1	-	55
Ba	60,1 - 1415	236 - 298	310 – 380	-	625
Be	<0,03 - 1,40	-	< 2,00	-	30
Bi	0,319 - 1,18	-	> 1,08	-	-
Cd	0,798 - 3,23	0,2 - 1,8	0,370 - 0,830	0,5 - 1	12
Ce	9,48 - 51,6	-	79,7 – 100	-	-
Co	3,99 – 2347	13 - 26	16,0 - 25,0	-	240
Cr	41,2 - 1327	115 - 208	110 – 190	40 - 80	380
Cs	0,714 - 6,06	-	9,60 - 16,7	-	-
Cu	62,9 – 4422	25,4 - 84,7	17,5 - 22,1	60 - 90	190
Dy	0,669 - 3,25	-	5,30 - 6,50	-	-
Er	0,210 - 1,74	-	3,10 - 3,70	-	-
Eu	0,191 - 0,924	-	1,30 - 1,70	-	-
Fe	9169 – 67814	-	-	-	-
Gd	0,694 - 3,66	-	6,30 – 8,10	-	-
Ho	0,096 - 0,604	-	1,06 - 1,30	-	-
La	4,67 - 25,4	50 - 70	39,1 - 51,8	-	-
Li	8,59 – 42,0	-	-	-	-
Lu	0,040 - 0,266	-	6,30 - 8,10	-	-
Mn	159 – 1077	772 - 1328	890 – 1400	-	-
Mo	2,07 – 830	-	> 2,60	-	200
Nd	4,36 - 22,5	-	34,2 - 43,5	-	-
Ni	27,9 – 323	71,5 - 144,5	42,0 - 87,0	30 - 50	210
Pb	36,8 – 932	24,1 - 46,3	42,0 - 70,0	50 - 100	530
Pr	1,15 - 5,84	-	9,30 - 11,8	-	-
Rb	8,46 - 84,8	-	110 – 130	-	-
Sb	1,52 – 18,0	-	1,46 - 3,06	-	-
Sc	1,89 - 9,70	11 - 17	14,5 - 18,5	-	-
Se	1,21 - 85,2	-	-	-	100
Sm	0,803 - 4,48	-	6,60 - 8,60	-	-
Sn	3,29 - 53,5	-	5,00 - 7,00	-	900
Sr	132 – 726	99 - 258	71,0 - 89,0	-	-
Tb	0,115 - 0,568	-	0,97 - 1,21	-	-
Ti	678 – 3672	-	-	-	-
Tl	0,300 - 1,03	-	> 1,79	-	15
Tm	<0,01 - 0,213	-	> 0,55	-	-
U	2,10 – 33,0	-	3,30 - 4,90	-	-
V	58,5 – 561	141 -	> 150	-	250
Y	3,79 - 19,7	19 - 50	34,0 - 42,0	-	-
Yb	0,459 - 1,95	-	3,10 - 3,60	-	-
Zn	110 - 5446	88 - 219	98,0 – 140	60 - 150	800

5.2 KORELACIJSKA ANALIZA

Rezultati provedene Kendall Tau korelacijske analize za tlo prikazani su u Prilogu 5. Utvrđena je pozitivna korelacija između nekoliko skupina elemenata. Tako je utvrđena srednja do visoka pozitivna korelacija ($0,64>r>0,89$; $p<0,05$) između Al, Be, Ce, Li, Ri, Sc, Ti, Tl te elemenata rijetkih zemalja (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Gd; nadalje u tekstu opisani kao REE). Također, utvrđena je srednja do visoka pozitivna korelacija između Se, U i V ($0,60>r>0,78$; $p<0,05$). Sljedeći elementi kod kojih je utvrđena srednja pozitivna korelacija su Ba, Cd, Cu i Zn ($0,53>r>0,64$; $p<0,05$), a osim njih utvrđena je i srednja do visoka pozitivna korelacija između Ba, Pb i Zn ($0,49>r>0,71$; $p<0,05$). Krom pozitivno korelira sa Fe, Co i Ni ($0,56>r>0,78$; $p<0,05$) a Mn s Fe, Co i Ba ($0,56>r>0,75$;$p<0,05$). Nikal pozitivno korelira s As ($r>0,56$; $p<0,05$), a Cu s Zn ($r>0,60$; $p<0,05$).

Geogeni elementi (Al, Be, Ce, Li, Ri, Sc, Ti) glavni su elementi mnogih minerala i njihove koncentracije u okolišu uglavnom su određene prirodnim procesima. Njihova međusobna pozitivna korelacija te pozitivna korelacija s Tl, Y i REE upućuje na njihovo zajedničko, prirodno porijeklo.

SHOS ugljene karakterizira visok udjel organskog sumpora u ugljenu. Ova vrsta ugljena je vrlo značajna radi toga što uz sebe veže povišene koncentracije ostalih elemenata kao što su Mo, Se, U, V te katkad i REE. Dai i sur. (2015) potvrđuju povišene koncentracije Se, U i V u ležištima SHOS ugljena u Kini, dok Hower i sur. (2000) potvrđuju slične rezultate za SAD. Se, V i U zajedno se pojavljuju i u Raškom ugljenu (Medunić, 2016b) te nam visoke pozitivne vrijednosti korelacija ukazuju na njihovo zajedničko, antropogeno porijeklo iz ugljena.

Treća skupina elemenata koju odlikuje pozitivna korelacija čine Ba, Cd, Cu, Pb i Zn. Prema literaturi navedeni elementi su najčešće vezani uz ugljenokope, industrijske aktivnosti te prometnu infrastrukturu (Sofilić, 2014). Stoga se povišene koncentracije Ba, Cd, Cu, Pb i Zn u analiziranim uzorcima mogu pripisati gore navedenim antropogenim aktivnostima. Maksimalna koncentracija Cu i Zn izmjerena je na lokaciji Štrmac gdje se nalazi odlagalište ljevaoničkog otpada (Slika 15) te pepela u kojima se nalaze povišene koncentracije spomenutih elemenata. Ljevaonički otpad općenito je poznat po povišenim koncentracijama potencijalno toksičnih elemenata (Cd, Pb, Zn) u tlu (Rybicka, 1996). Najveća koncentracija Cd je zabilježena na lokaciji Krapan u blizini tvornice metala, a moguće da je u okoliš dospio curenjem iz

nepropisno zbrinutih korodiranih bačava i oštećenih vrećica (Slika 14) koje se nalaze na tom području, a na kojima se nalaze oznake koje upućuju na njihov toksičan sastav.

Željezo i mangan se vrlo često pojavljuju zajedno u okolišu jer je mangan kao prijelazni element vrlo blizak skupini željeza te ga često prati u njegovim rudama (Halamić i Miko, 2009). Njihova pozitivna korelacija u uzorcima tla ukazuje na njihovo zajedničko, prirodno porijeklo.



Slika 14 a) ruševine nekadašnje Termoelektrane Vlaška; b) i c) vreće i bačve toksičnog sadržaja na području Krapna; d) odlagalište pepela i ljevaoničkog otpada u Štrmcu; e) nekadašnja tvornica alatnih strojeva i pila - Prvomajska u Raši; Foto: Gordana Medunić

5.3 USPOREDBA KONCENTRACIJA U ELUATIMA S LITERATUROM

Kod analize eluata glavni problem je to što nema standardizirane metode korištenja samo jednog ekstraktanta. Do danas nema opće prihvaćene metode procjene bioraspoloživosti teških metala u tlima što otežava usporedbu rezultata. Ipak, u zadnje vrijeme većinom se koriste otopine soli bez pufera (Pueyo, 2003). Uspoređujući rezultate ekstrakcije koristeći različite ekstraktante ($CaCl_2$, $NaNO_3$, NH_4NO_3) Pueyo i sur. (2003) došli su do zaključka da je ekstrakcija većine elemenata najuspješnija koristi li se 0,01 mol/L otopina $CaCl_2$. Analizirajući samo Cd, Cu, Pb i Zn dolaze do zaključka da su Cd i Zn najmobilniji elementi, a redoslijed je sljedeći Cd > Zn > Cu > Pb. U ovom istraživanju kao ekstraktant je korištena MilliQ voda te je od navedenih elemenata Cu je najmobilniji a slijede ga Cd>Zn>Pb. Prosječna mobilnost je vrlo niska (0,11%), što je u skladu s očekivanim vrijednostima i literaturom.

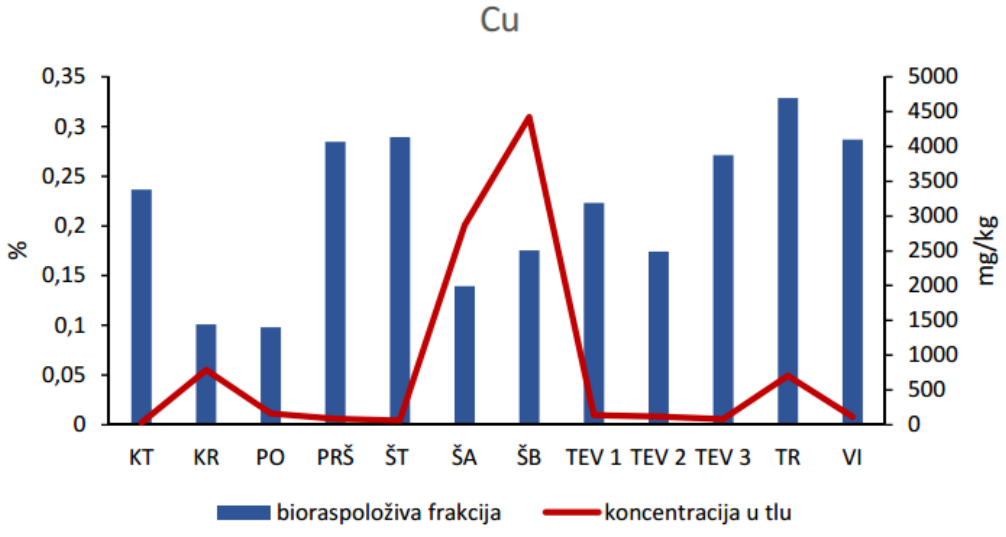
Unatoč tome što su vrijednosti niske one su itekako značajne jer korijenov sustav biljaka ima veliku površinu i sposobnost apsorpcije otopljenih elemenata unatoč njihovoj niskoj koncentraciji u tlu (<0,01%). Biljke imaju različite sklonosti uzimanja elemenata u tragovima iz tla. Razlikujemo 3 općenite: nakupljanje, indikacija i isključenje. Opće genotipske varijacije uspoređujući sklonost nakupljanju elemenata u tragovima od strane povrća dijelimo na: nisku sklonost nakupljanju (leguminoze), umjerenu sklonost nakupljanju (korjenasto povrće), te visoku sklonost nakupljanju (lisnato povrće). Peris i sur. (2007) izvijestili su o znatno višem sadržaju elemenata u tragovima u zelenoj salati nego u artičoki.

5.4 BIORASPOLOŽIVA FRAKCIJA POTENCIJALNO TOKSIČNIH ELEMENATA

Koncentracije elemenata u tlima, za koje se potvrdilo da dolaze iz prirodnih izvora u skladu su s očekivanim vrijednostima (Salminem i sur., 2005), no elementi antropogenog porijekla (Cd, Cu, Pb, Se, U, V, Zn) pokazuju povišene koncentracije (Medunić i sur., 2016a). Za uvid u njihovu mobilnost i potencijalnu toksičnost potrebno je uzeti u obzir njihove bioraspoložive frakcije. U nastavku su diskutirane raspodjele bioraspoloživih frakcija potencijalno toksičnih elemenata (Cu, Zn, Cd, Pb, Se, U i V) s obzirom na njihove ukupne koncentracije u tlu.

Bakar (Cu)

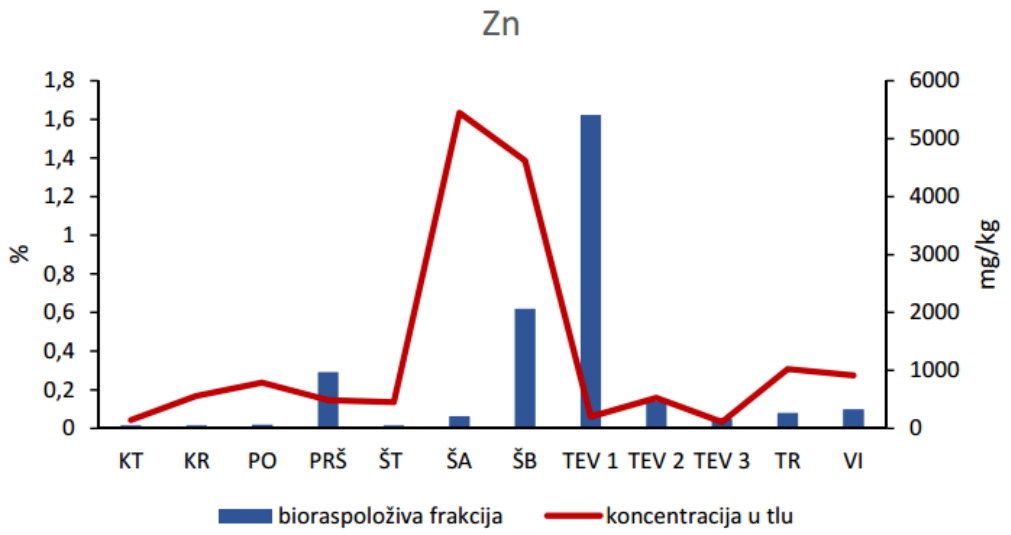
Raspon koncentracija bakra u tlu vrlo je visok i kreće se od 62 mg/kg do 4422 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija bakra ima manji raspon i kreće se od 0,098% do 0,329% uz srednju vrijednost od 0,217% i medijan 0,23%. Iako su uzorci tla ŠA i ŠB pokazivali i do 70 puta veću koncentraciju bakra od ostalih lokacija, bioraspoloživa frakcija najviša je na lokaciji KR, te općenito ne postoji povezanost između ukupne koncentracije bakra u tlu i njegove bioraspoložive frakcije (Slika 15).



Slika 15 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije Cu u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Cink (Zn)

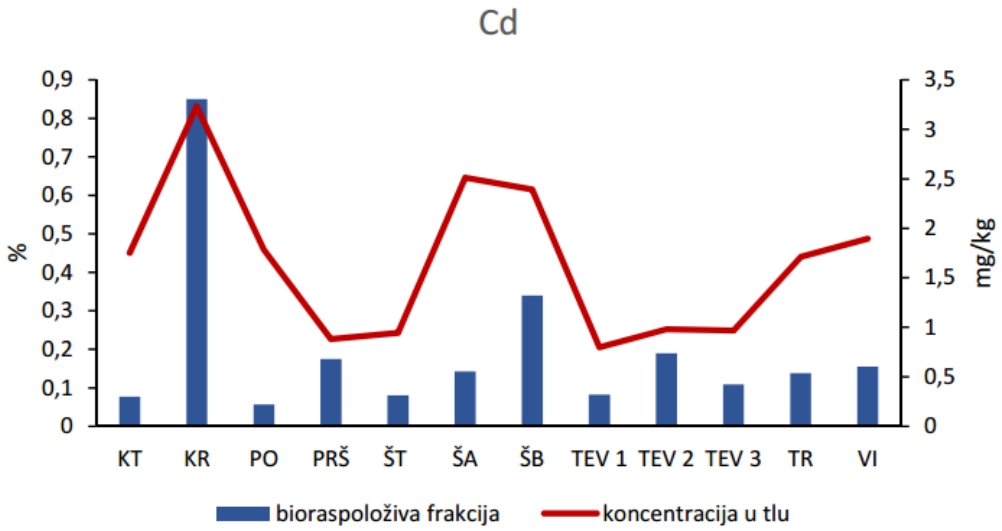
Raspon koncentracija cinka u tlu također je vrlo visok te se kreće od 110 mg/kg do 5446 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija cinka kreće se od 0,015% do 1,62% uz srednju vrijednost od 0,253% i medijan 0,072%. Raspon bioraspoložive frakcije vrlo je visok, a bioraspoloživa frakcija u uzorku TEV 1 mnogo je viša nego u ostalim uzorcima, dok je ukupna koncentracija cinka u tlu na toj lokaciji vrlo niska. Ni ovdje ne postoji povezanost ukupne koncentracije u tlu i bioraspoložive frakcije (Slika 16).



Slika 16 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije Zn u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Kadmij (Cd)

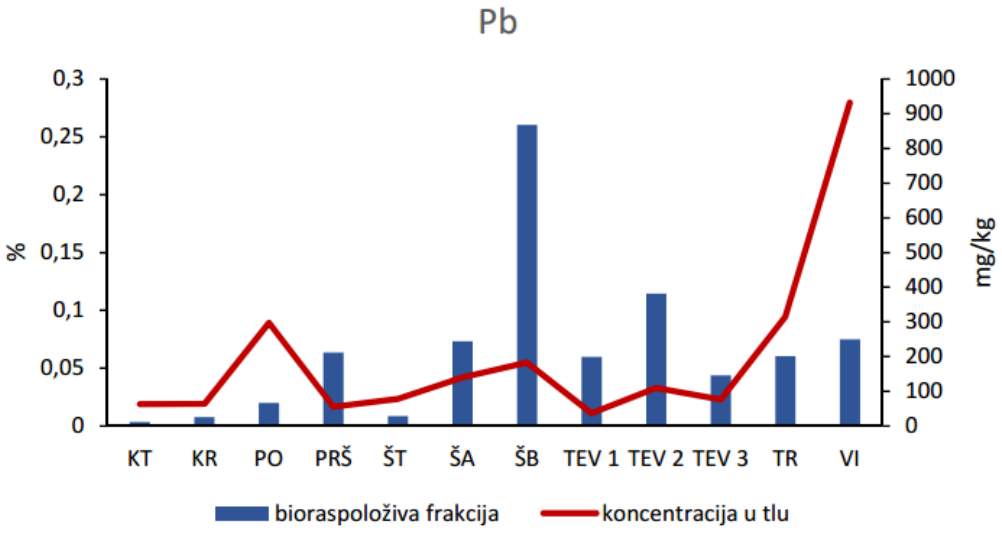
Raspon koncentracija kadmija u tlu je 0,80 mg/kg do 3,23 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija kadmija kreće se od 0,057% do 0,85% uz srednju vrijednost od 0,2% i medijan 0,14%. Najviša bioraspoloživa frakcija izmjerena je na lokaciji KR koja je ujedno i lokacija na kojoj je izmjerena najviša koncentracija kadmija u tlu. Bioraspoloživa frakcija kadmija uglavnom prati ukupnu koncentraciju kadmija u tlu (Slika 17).



Slika 17 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije Cd u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Olovo (Pb)

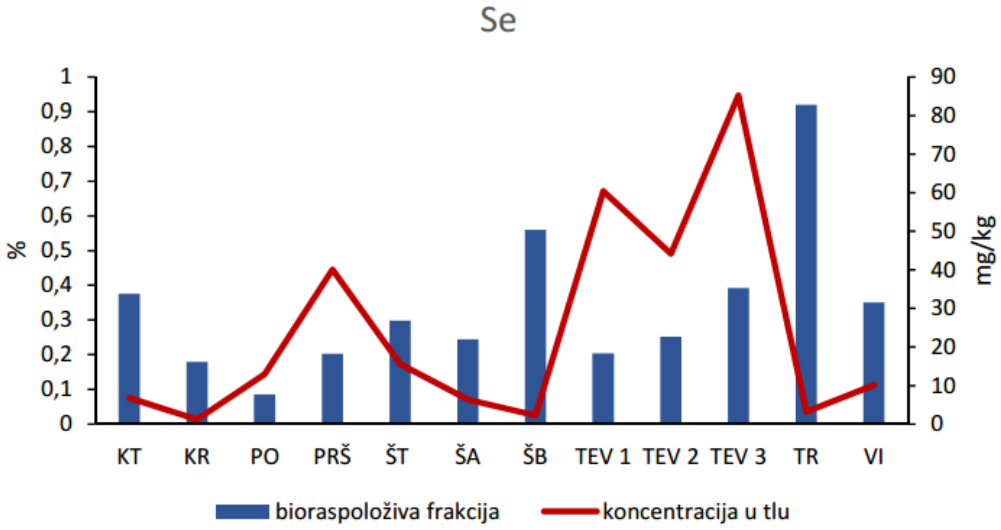
Raspon koncentracija olova u tlu kreće se od 36,8 mg/kg do 923 mg/kg. Raspon bioraspoložive frakcije olova je visok i kreće se od 0,004% do 0,26% uz srednju vrijednost od 0,658% i medijan 0,06%. Najviša bioraspoloživa frakcija izmjerena je na lokaciji ŠB dok je najviša koncentracija olova u tlu izmjerena na lokaciji VI. Bioraspoloživa frakcija olova ne prati ukupnu koncentraciju olova u tlu (Slika 18).



Slika 18 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije Pb u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Selen (Se)

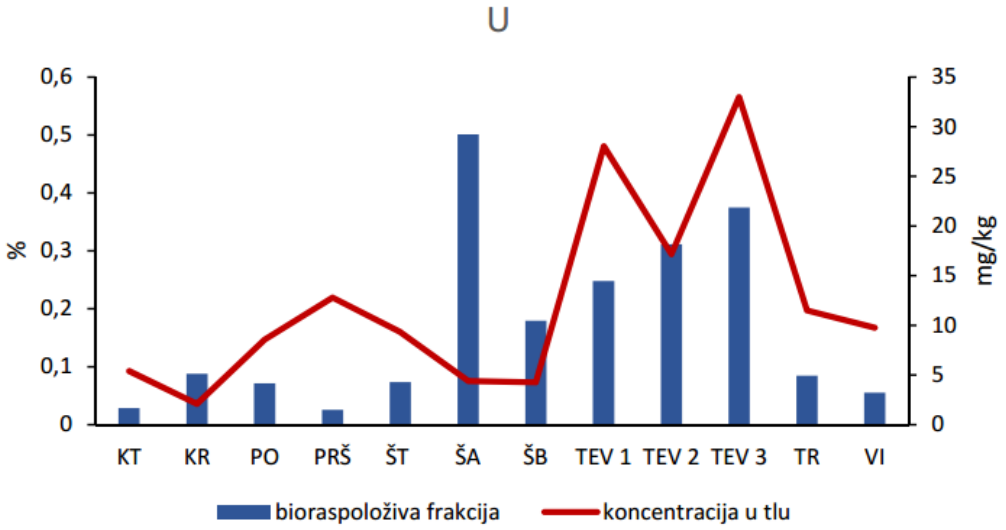
Raspon koncentracija selena u tlu kreće se od 1,21 mg/kg do 85,2 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija selena kreće se od 0,086% do 0,92% uz srednju vrijednost od 0,339% i medijan 0,275%. Najviša bioraspoloživa frakcija izmjerena je na lokaciji TR dok je najviša koncentracija selena u tlu izmjerena na lokaciji TEV 3. Općenito bioraspoloživa frakcija selena ne prati ukupnu koncentraciju selena u tlu (Slika 19).



Slika 19 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije Se u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Uran (U)

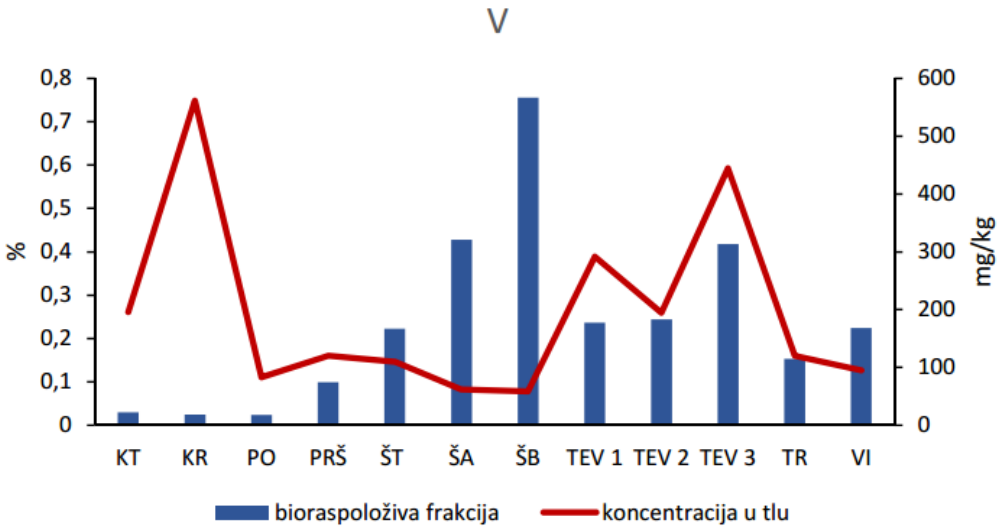
Raspon koncentracija urana u tlu kreće se od 2,1 mg/kg do 33 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija urana kreće se od 0,026% do 0,5% uz srednju vrijednost od 0,17% i medijan 0,087%. Najviša bioraspoloživa frakcija izmjerena je na lokaciji ŠA dok je najviša koncentracija urana u tlu izmjerena na lokaciji TEV 3. Ni bioraspoloživa frakcija urana ne prati ukupnu koncentraciju urana u tlu (Slika 20).



Slika 20 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije U u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

Vanadij (V)

Raspon koncentracija vanadija u tlu kreće se od 58,5 mg/kg do 561 mg/kg. Bioraspoloživa frakcija vanadija kreće se od 0,024% do 0,756% uz srednju vrijednost od 0,238% i medijan 0,224%. Najviša bioraspoloživa frakcija izmjerena je na lokaciji ŠB dok je najviša koncentracija vanadija u tlu izmjerena na lokaciji KR. Općenito bioraspoloživa frakcija vanadija ne prati ukupnu koncentraciju vanadija u tlu (Slika 21).



Slika 21 Grafički prikaz odnosa ukupne koncentracije V u tlu i njegove bioraspoložive frakcije

5.5 POTENCIJALNE MJERE REMEDIJACIJE

Potencijal tla za bioremedijaciju onečišćenja temelji se na velikom broju mikroorganizama prisutnih na staništu. Procijenjeno je da svaki gram tla može sadržavati do 1010 mikrobnih stanica. Međutim, učinkovitost ovog procesa ovisi o nekoliko čimbenika među kojima su najznačajnije vrsta i koncentracija onečišćivača, te fizikalno - kemijske, mineraloške i mikrobiološke značajke tla. U slučaju teških metala, mikroorganizmi imaju sposobnost imobiliziranja ili mobilizacije onečišćivača u prirodnom okolišu. Unos metala u biomasu mikroorganizama može biti ostvaren aktivno živim stanicama preko energetski ovisnih procesa (bioakumulacija) ili pasivno mrtvim stanicama preko energetski neovisnih procesa (biosorpcija) (Cortez i sur., 2010). Bioremedijacija se do sada pokazala već puno puta kao uspješna metoda uklanjanja onečišćivača iz okoliša te bi je trebalo uzeti u obzir kao opciju za sanaciju štete prouzročene višestoljetnim rudarsko – industrijskim aktivnostima.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu analiziran je elementni sastav eluata tla s ciljem utvrđivanja udjela potencijalno toksičnih elemenata u tragovima kao posljedica mogućeg zagađenja zbog višestoljetnih utjecaja iskapanja i izgaranja Raškog ugljena te prateće metalne industrije.

Usporedbom dobivenih rezultata s laboratorijskom i terenskom kontrolom te dostupnom literaturom utvrđene su povišene koncentracije u tlu Labinštine. Raški ugljen pripada skupini SHOS ugljena kojeg karakteriziraju povišene koncentracije elemenata kao što su Mo, Se, U i V te povišene koncentracije navedenih elemenata u istraživanim tlima možemo pripisati utjecaju zbog višestoljetnih utjecaja iskapanja i izgaranja Raškog ugljena. Osim toga, istraživano područje karakterizira i značajna industrijska aktivnost što rezultira povišenom koncentracijom Ba, Cd, Cu, Pb i Zn u tlu. Međutim, uočeno je kako ukupne koncentracije metala u tlu ne daju jasnu sliku potencijalnog rizika za okoliš jer njihove bioraspoložive frakcije ne prate njihov trend porasta.

U eluate su najviše ekstrahirali Mo, Sr, Rb, Se, Sb, As, Cu, V, Ba, Tl, Cd, Li (<0,1%), što iako je naizgled nizak postotak ekstrakcije zapravo je itekako značajan radi velike apsorpcijske moći biljaka.

Uspoređujući dobivene koncentracije tla s propisanim nizozemskim kriterijima za tlo došla sam do zaključka da bi bilo preporučljivo poduzeti mjere remedijacije na istraživanom području jer je izmjerena koncentracija elemenata u tlu jednaka koncentraciji pri kojoj je život ljudi, životinja ili biljaka ozbiljno ugrožen. Bioremedijacija se pokazala kao uspješna metoda uklanjanja onečišćivača iz okoliša. Pri planiranju provedbe bioremedijacije uz ukupne koncentracije izmjerene u tlu treba uzeti u obzir i bioraspoloživu frakciju dobivenu analizom eluata jer nam ona pokazuje kako je unatoč vrlo visokim koncentracijama potencijalno toksičnih metala u tlu na pojedinim lokacijama bioraspoloživ postotak nizak i obrnuto.

7. LITERATURA

Adriano, D. C. (2001): Trace elements in terrestrial environments, Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Springer Verlag, New York, 867

Biondić, B., Božičević, S., Mlinar, Ž., Braun, K., Vulić, Ž., Miklin, Ž., Andrić, M., Balen, I., Biondić, R., Blagus, Z. i sur. (1995): Hidrogeološka, inženjerskogeološka i speleološka ekskurzija na području Istre i Kvarnera, Vodič ekskurzija, Zagreb, Institut za geološka istraživanja, 139–182

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1997): Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske i njena uporaba, Agronomski glasnik 5(6), 363-365

Božičević, S. (1981): Morfološke i hidrološke karakteristike krškog podzemlja Istre, Liburnijske teme, 4

Božičević, S. (1985): Morfogeneza speleoloških pojava Istre i njihova zavisnost geološkim i hidrogeološkim uvjetima

Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1997): Namjenska pedološka karta Republike Hrvatske i njena uporaba, Agronomski glasnik 5(6), 363-365

Cortez, H., Pingarrón, J., Muñoz, J.A., Ballester, A., Blázquez, M.L., González, F., García, C., Coto, O. (2010): Bioremediation of soils contaminated with metalliferous mining wastes, Trends in Bioremediation and Phytoremediation, 283-299

Dai, S., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Xing, Y., Zhang, W., i sur. (2015): Enrichment of U–Se–Mo–Re–V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding Coalfield, Guizhou, China, Mineralium Deposita, 50, 159-186

Duca, M. (2015): Plant Phisiology, Springer, 149-185

Fiket, Ž., Mikac, N., Kniewald, G., (2017): Mass Fractions of Forty-Six Major and Trace Elements, Including Rare Earth Elements, in Sediment and Soil Reference Materials Used in Environmental Studies, Geostandards and geoanalytical research, 41(1), 123-135

Filipčić, A. (1992): Klima Hrvatske, Geografski horizont, 38(2), 26–35.

Fonović, M. (2000): Zadnja smjena, Svjedočanstvo o posljednjem hrvatskom rudniku, Rijeka, Grafika Zambelli

Grøn, C., Andersen, L. (2003): Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil

Halamić, J., Miko, S. (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske, Zagreb, Hrvatski geološki institut

Halamić, J., Peh, Z., Miko, S., Galović, L., Šorša, A. (2012): Geochemical atlas of Croatia: environmental implications and geodynamical thread, Journal of Geochemical Exploration, 115, 36–46

Hower, J.C., Greb, S.F., Cobb, J.C., Williams, D.A. (2000): Discussion on origin of vanadium in coals: parts of the Western Kentucky (USA) No. 9 coal rich in vanadium, Journal of Geological Society London, 157, 1257-1259

Hund-Rinke, K., Koerdel, W. (2003): Underlying issues in bioaccessibility and bioavailability: Experimental methods, Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 52–62

Kabata-Pendias, A. (2010): Trace elements in soils and plants, 4th edition, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, 548

Lokobauer, N., Franić, Z., Senčar, J., Bauman, A., Sokolović, E. (1997): Radon concentrations in houses around the Plomin coal-fired power plant, Journal of Environmental Radioactivity, 34, 37-44

Lončar, N. (2005): Geomorfologija, Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža

Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T., Mikac, I. (2016a): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh- organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash, Science of the Total Environment, 566–567, 306–319

Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016b): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulphur Raša coal? Mining-geological-petroleum engineering bulletin, 34, 27-45

Miko, S., Durn, G., Prohić, E. (1999): Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. Journal of Geochemical Exploration, 66, 173-182

Miko, S., Kruk, B., Dedić, Ž., Kruk, L., Peh, D. sc. Z., Kovačević-Galović, E. and Gabrić, A. (2013): Rudarsko- geološka studija potencijala i gospodarenja mineralnim sirovinama Istarske županije, 10

NN 39 (2013): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 39

Peris, M., Mico, C., Recatala, L. i sur (2007): Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region, Science of the Total Environment, 378, 42-48

Prohić, E., Hausberger, G., Davis, J.C. (1997): Geochemical patterns in soils of the karst region, Croatia, Journal of Geochemical Exploration, 60, 139-155

Pueyo, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G. (2004): Assessment of $CaCl_2$, $NaNO_3$and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. Analytica Chimica Acta 504, 217–226

Reimann, C., Caritat, P. (1998): Chemical elements in the environment, Factsheets for the geochemist and environmental scientist, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 398

Rybicka, H. E. (1996): Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland, Applied Geochemistry, 11, 3-9

Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S.Å., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandstrom, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. (2005): FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps, Geological Survey of Finland, Espoo, 526

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

Šegota, T., Filipčić, A. (2001): Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje, Geoadria 8(1), 17-37

Škorić, A. (1981): Tla Istre, U: Ekl, V. (ed.): Liburnijske teme, 4, 170-174

Velić, I., Tišljar, J., Matičec, D., Vlahović, I. (1995): Opći prikaz geološke građe Istre, Vodič ekskurzija 1. hrvatskog geološkog kongresa, Zagreb, Hrvatski geološki institut, 5–30

Vorano, T. (1998): Istarski ugljenokopi, Četiri stoljeća rudarenja u Istri

Vujec, S. (2008): Ugljen, Istarska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža

World Coal Institute (WCI) (2009): The coal resource: A comprehensive overview of coal, WCI Report, 44

Internet izvori:

http://www.istrapedia.hr/ (26.08.2017.)

http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=62991 (30.08.2017.)

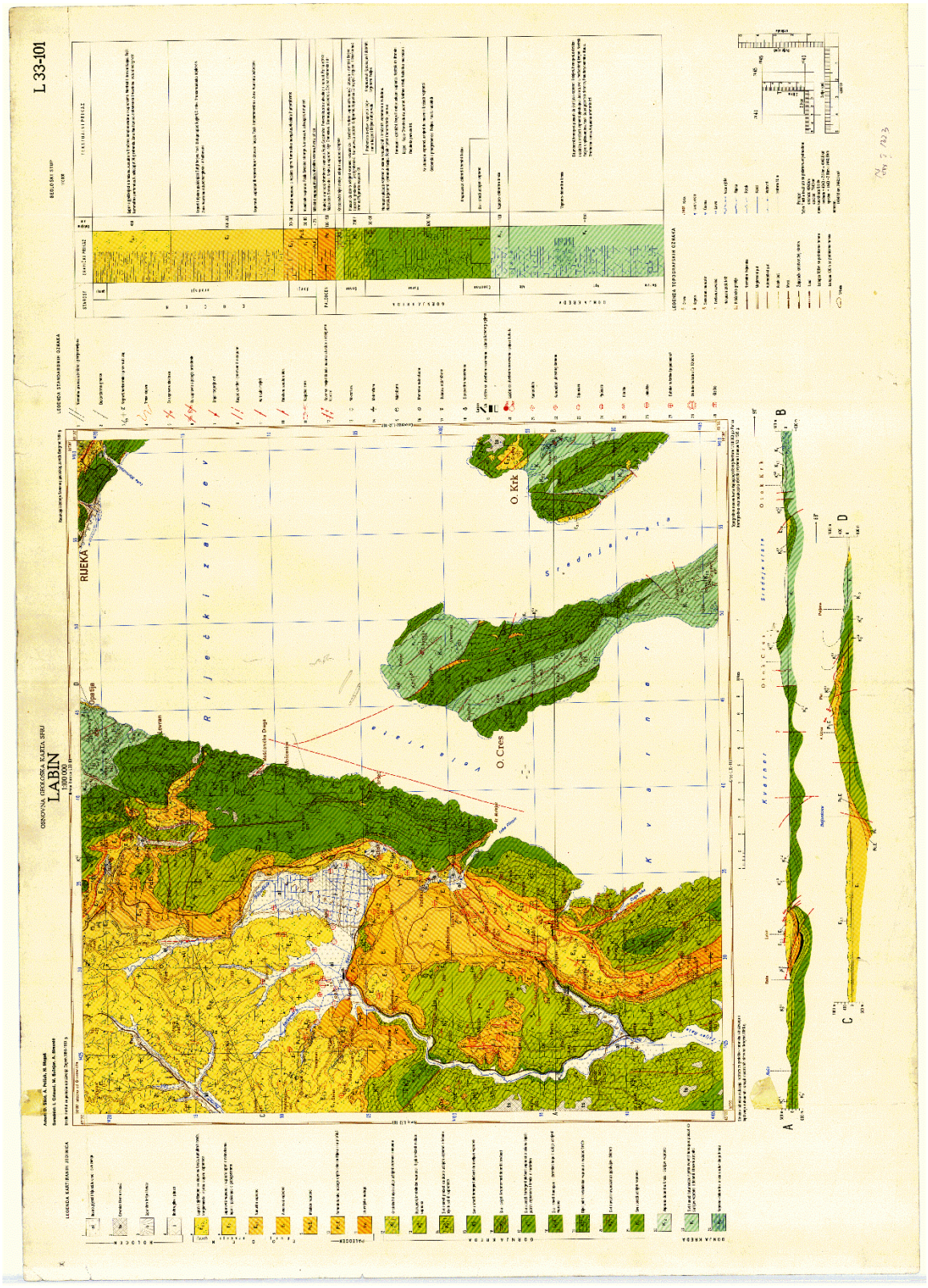
http://istra.lzmk.hr/ (01.09.2017.)

https://www.environmentalpollutioncenters.org/soil/ (12.09.2017.)

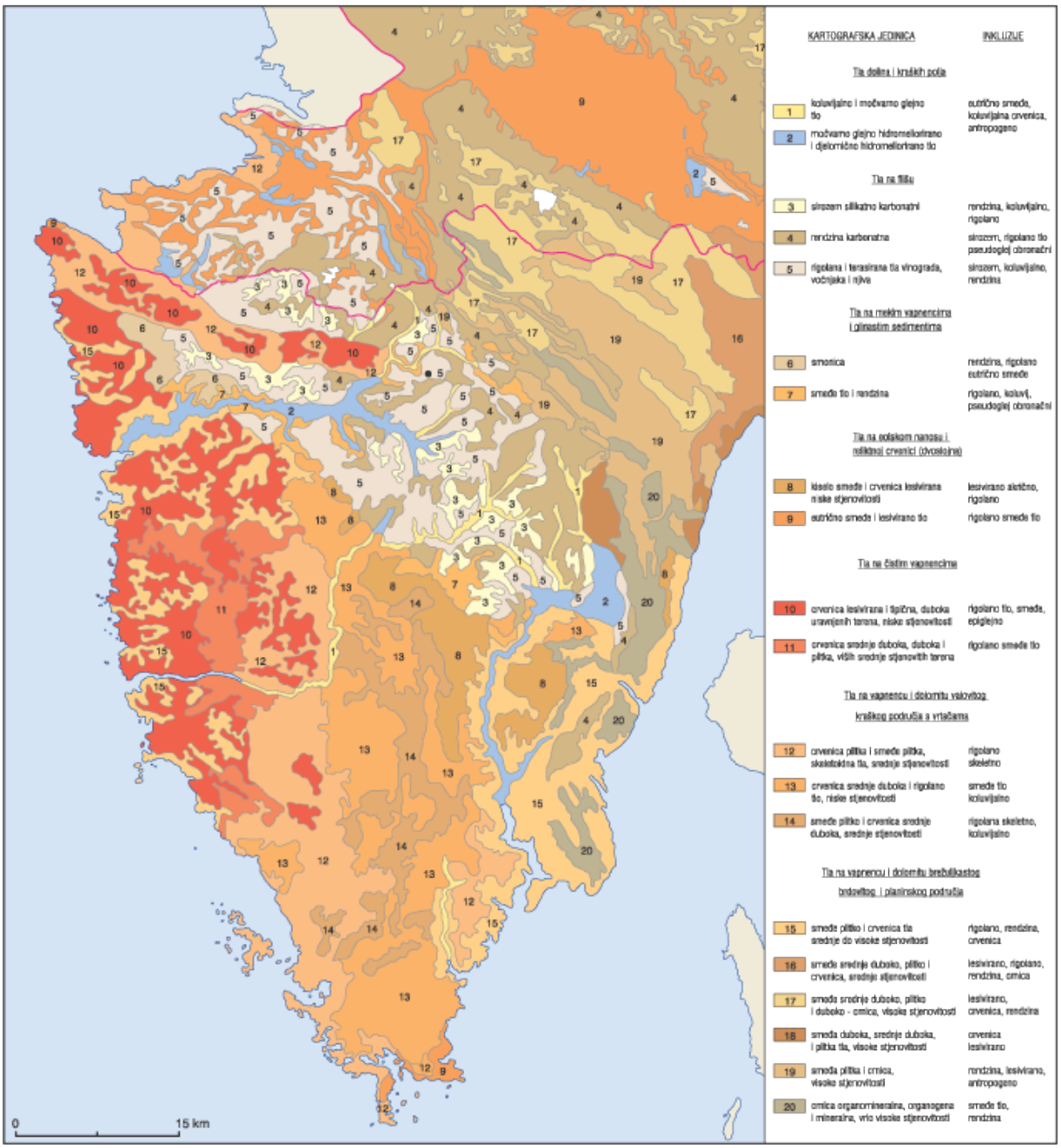
http://esdat.net/Environmental_Standards.aspx (25.09.2017.)

8. PRILOZI

Prilog 1 Osnovna geološka karta SFRJ - List Labin



Prilog 2 Tla Istre (izvor: http://istra.lzmk.hr)



Prilog 3 Koncentracije elemenata izmjerene u tlu (mg/kg)

	KT	KR	PO	PRŠ	ŠT	ŠA	ŠB	TEV 1	TEV 2	TEV 3	TR	VI
Al	69111	50967	7910	9647	19250	13878	13897	14192	11272	30297	40543	20704
As	30,5	16,4	23	8,26	10,5	5,70	6,37	14,2	27,6	16,7	22,4	38,2
Ba	215	479	415	66,1	156	181	231	60,1	155	154	1415	861
Be	2,21	1,40	<0,03	0,000	0,197	0,038	0,108	0,180	0,116	0,947	1,04	0,29
Bi	1,16	0,870	1,07	0,937	0,984	0,807	0,725	0,319	0,829	0,828	1,10	1,18
Cd	1,75	3,23	1,79	0,880	0,945	2,51	2,39	0,798	0,983	0,966	1,71	1,90
Ce	99	51,6	9,50	9,48	20,8	15	16,4	13,7	12,5	33,5	42,4	20
Co	36,1	2347	13,5	4	6,87	4,65	5,76	4,87	8,32	9,17	13	10,1
Cr	114	1327	147	52,2	70,1	42,1	41,2	123	92,1	169	120	88,1
Cs	7,23	6,06	0,714	0,937	1,99	1,50	1,54	0,858	0,906	3,18	4,12	1,62
Cu	29,4	785	160	83,7	62,9	2867	4422	138	119	79,8	706	113
Dy	5,32	3,25	0,754	0,669	1,46	1,16	1,19	1,04	0,963	2,33	2,81	1,84
Er	2,70	1,74	0,258	0,210	0,650	0,507	0,540	0,439	0,347	1,07	1,38	0,938
Eu	1,59	0,924	0,218	0,191	0,433	0,338	0,340	0,279	0,328	0,651	0,837	0,519
Fe	38664	67814	64266	12619	22618	9740	9169	20723	40474	25890	33865	50247
Gd	6,56	3,66	0,694	0,822	1,54	1,30	1,25	1,14	1,06	2,64	3,06	1,92
Ho	1	0,604	0,099	0,096	0,236	0,188	0,201	0,180	0,135	0,394	0,478	0,359
La	41,8	25,4	4,80	4,67	10,4	7,82	7,96	6,77	6,24	16,8	20,4	11,7
Li	67,8	42	8,59	9,56	18	11,3	12	12,6	9,90	35,9	34,4	26,1
Lu	0,374	0,266	0,040	0,057	0,118	0,094	0,093	0,120	0,077	0,158	0,219	0,140
Mn	1672	1077	572	159	324	333	375	171	561	340	670	467
Mo	5,59	830	25,5	14,2	7,21	2,50	2,07	6,97	7,07	4,46	2,45	13,6
Nd	39,7	22,5	4,64	4,36	10,3	7,24	7,07	6,61	5,86	15,6	18,9	10
Ni	101	323	80,5	34,9	36,9	29,1	27,9	43,8	44,9	66,2	53,5	58,2
Pb	63,2	63,8	297	55,1	78,1	140	183	36,9	109	76,2	314	932
Pr	10,4	5,84	1,21	1,15	2,54	1,80	1,88	1,64	1,54	4,10	4,96	2,64
Rb	81,1	84,8	9,17	12,3	28,6	19,9	20,7	8,46	11,4	36,1	69,7	19,7
Sb	2,03	3,93	18	1,53	2,40	2,55	3,09	4,35	6,28	1,66	3,47	8,40
Sc	13,6	9,70	1,89	1,99	3,82	2,66	2,72	2,70	2,60	6,67	7,51	4,33
Se	6,75	1,21	13,0	40,1	15,7	6,32	2,27	60,4	44,2	85,2	3,15	10,1
Sm	8,07	4,48	0,913	0,803	1,93	1,46	1,54	1,34	1,23	3,16	3,83	2
Sn	4,08	30,3	9,80	3,69	7,09	20,7	27,6	7,96	13,9	3,29	53,5	15,5
Sr	69,6	152	726	132	320	342	330	514	427	618	254	282
Tb	0,945	0,568	0,119	0,115	0,236	0,188	0,185	0,180	0,154	0,394	0,478	0,259
Ti	4780	3672	986	678	1298	1084	1040	752	1371	1961	3099	1551
Tl	2,60	0,764	0,337	0,402	0,472	0,300	0,309	0,619	0,443	1,03	0,717	0,499
Tm	0,335	0,213	0,000	<0,01	0,039	0,038	0,046	0,020	0,019	0,118	0,139	0,100
U	5,41	2,10	8,57	12,8	9,35	4,41	4,28	28,04	17,17	32,98	11,49	9,76
V	195	561	83	120	109	61,6	58,5	291	194	444	120	95
Y	27,4	19,7	4,46	3,79	8,60	7,39	7,38	6,41	5,92	13,3	14,7	13,4
Yb	2,70	1,95	0,516	0,459	0,846	0,675	0,664	0,639	0,578	1,30	1,51	1,14
Zn	145	560	790	487	450	5446	4620	200	527	110	1023	914

Prilog 4 Koncentracije elemenata izmjerene u eluatima (µg/L)

	KT	KR	PO	PRŠ	ŠT	ŠA	ŠB	TEV 1	TEV 2	TEV 3	TR	VI
Al	48,4	516	140	684	46,4	193	1456	539	982	931	1848	1035
As	1,03	1,47	0,810	2,79	2,85	2,20	2,92	2,86	3,27	4,31	18,4	7,72
Ba	11,7	65,2	153	30,4	28,6	42,4	51,7	15,4	58,9	14,9	58,4	41,0
Be	0,006	0,003	<0,03	0,009	<0,03	0,003	0,161	0,033	0,051	0,075	0,085	0,034
Bi	0,004	0,004	0,000	0,007	0,001	0,011	0,027	0,006	0,012	0,011	0,028	0,020
Cd	0,135	2,75	0,101	0,154	0,076	0,358	0,813	0,066	0,186	0,105	0,236	0,295
Ce	0,881	0,397	0,091	0,485	0,158	0,763	2,68	0,745	1,51	1,27	1,95	1,41
Co	0,564	128	0,247	0,344	0,384	0,264	0,988	0,382	0,398	0,434	0,747	1,32
Cr	0,520	3,86	6,97	2,17	0,836	2,48	4,11	6,75	8,20	9,32	6,68	4,38
Cs	0,029	0,067	0,006	0,078	0,009	0,029	0,067	0,047	0,146	0,121	0,188	0,212
Cu	6,97	79,4	15,8	23,8	18,2	400	775	30,9	20,9	21,7	232	32,5
Dy	0,128	0,041	0,004	0,039	0,014	0,070	0,284	0,058	0,112	0,124	0,134	0,112
Er	0,084	0,029	0,007	0,025	0,013	0,046	0,163	0,039	0,066	0,079	0,077	0,069
Eu	0,035	0,024	0,070	0,015	0,013	0,026	0,079	0,019	0,041	0,033	0,043	0,031
Fe	110	357	150	566	83,2	237	545	464	555	542	1375	983
Gd	0,149	0,046	0,006	0,048	0,017	0,085	0,327	0,076	0,144	0,134	0,162	0,166
Ho	0,025	0,006	<0,01	0,005	0,001	0,011	0,055	0,009	0,020	0,023	0,025	0,019
La	0,488	0,269	0,051	0,266	0,077	0,489	1,57	0,370	0,835	0,650	0,872	0,780
Li	0,220	0,880	2,32	1,23	0,331	0,843	1,24	1,68	2,21	2,47	12,9	6,03
Lu	0,013	0,004	0,001	0,003	0,002	0,005	0,019	0,005	0,009	0,010	0,010	0,009
Mn	22,1	34,6	5,67	15,3	3,14	33,4	84,5	7,36	13,9	13,0	44,1	89,1
Mo	0,655	505	7,73	5,49	4,41	3,36	2,20	1,15	1,60	5,55	2,47	13
Nd	0,690	0,258	0,045	0,237	0,097	0,458	1,63	0,371	0,791	0,693	0,806	0,655
Ni	1,77	17,1	1,35	3,10	2,14	1,80	5,96	2,35	3,33	3,81	4,59	7,84
Pb	0,222	0,488	5,96	3,51	0,674	10,3	47,7	2,21	12,5	3,33	19	69,9
Pr	0,149	0,060	0,011	0,063	0,020	0,114	0,409	0,094	0,204	0,171	0,207	0,169
Rb	6,57	3,84	1,31	4,41	3,40	7,55	7,10	5,17	9,33	7,81	14,1	43,3
Sb	0,408	0,834	1,96	0,601	0,462	2,27	2,85	0,63	1,95	1,94	1,18	1,50
Sc	0,292	0,127	0,004	0,176	0,015	0,113	0,069	0,195	0,375	0,350	0,489	0,398
Se	2,54	0,217	1,11	8,15	4,67	1,54	1,27	12,4	11,2	33,4	2,90	3,55
Sm	0,161	0,057	0,014	0,053	0,026	0,103	0,356	0,083	0,167	0,158	0,184	0,137
Sn	0,063	0,110	0,097	0,305	0,046	2,20	1,09	0,378	0,265	0,141	2,40	0,967
Sr	27,2	120	162	122	134	129	127	122	131	308	244	253
Tb	0,022	0,007	0,002	0,007	0,003	0,013	0,050	0,011	0,021	0,021	0,025	0,019
Ti	4,56	13,2	2,84	18,1	3,14	11,4	17,5	23	42,2	43,5	49,5	36,6
Tl	0,154	0,020	0,023	0,105	0,035	0,042	0,052	0,122	0,078	0,255	0,067	0,177
Tm	0,011	0,003	0,000	0,003	0,001	0,005	0,021	0,005	0,009	0,010	0,010	0,008
U	0,156	0,185	0,613	0,332	0,689	2,21	0,768	6,96	5,35	12,4	0,974	0,543
V	5,84	13,8	1,95	12	24,4	26,4	44,2	69	47,4	185	18,5	21,3
Y	0,813	0,302	0,062	0,251	0,127	0,505	1,84	0,416	0,726	0,784	0,790	0,844
Yb	0,071	0,018	<0,01	0,015	0,004	0,032	0,131	0,029	0,054	0,066	0,058	0,053
Zn	2,14	8,44	15,5	142	7,07	346	2862	325	74,3	5,50	82,1	91,8

Prilog 5 Kendall Tau korelacijska analiza za tlo

	Be	Rb	Mo	Cd	Sn	Cs	Tl	Pb	Bi	U	Al	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	As	Se	Gd
Li	0,89	0,64	-0,09	0,13	0,20	0,75	0,67	-0,05	-0,02	0,05	0,96	0,93	0,64	0,38	0,35	0,24	0,24	0,42	0,35	-0,02	-0,13	-0,31	0,78	-0,09	0,24	0,85	0,82	0,85	0,78	0,85	0,82	0,82	0,85	0,85	0,85	0,82	0,82	0,89	0,13	-0,16	0,85
Be		0,60	-0,05	0,09	0,16	0,71	0,71	-0,09	0,09	0,09	0,93	0,89	0,75	0,42	0,38	0,35	0,35	0,53	0,38	-0,05	-0,16	-0,27	0,75	0,02	0,20	0,82	0,78	0,82	0,75	0,82	0,78	0,78	0,82	0,82	0,82	0,78	0,78	0,85	0,24	-0,13	0,82
Rb			-0,16	0,35	0,35	0,89	0,31	0,02	0,13	-0,31	0,67	0,71	0,64	0,09	0,05	0,24	0,09	0,35	0,13	0,05	0,09	-0,38	0,64	-0,24	0,31	0,71	0,75	0,71	0,71	0,71	0,75	0,67	0,71	0,71	0,71	0,67	0,67	0,60	-0,02	-0,45	0,71
Mo				-0,02	-0,16	-0,13	0,02	-0,20	0,35	-0,16	-0,13	-0,16	-0,02	0,16	0,27	0,09	0,53	0,27	0,42	-0,24	-0,13	-0,16	-0,09	0,20	0,02	-0,16	-0,20	-0,16	-0,16	-0,16	-0,13	-0,13	-0,16	-0,16	-0,16	-0,20	-0,13	-0,13	0,20	-0,02	-0,16
Cd					0,56	0,24	-0,20	0,38	0,13	-0,67	0,16	0,20	0,35	-0,35	-0,02	0,45	0,31	0,35	0,20	0,49	0,60	-0,09	0,35	0,20	0,53	0,27	0,24	0,27	0,27	0,27	0,31	0,31	0,27	0,27	0,27	0,31	0,31	0,16	0,05	-0,67	0,27
Sn						0,24	-0,05	0,38	0,13	-0,53	0,24	0,27	0,35	-0,27	-0,09	0,45	0,09	0,27	0,05	0,56	0,60	-0,31	0,35	0,27	0,60	0,35	0,31	0,35	0,27	0,35	0,38	0,31	0,35	0,35	0,35	0,38	0,31	0,24	0,13	-0,75	0,27
Cs							0,42	0,05	0,16	-0,20	0,78	0,82	0,67	0,20	0,09	0,27	0,13	0,38	0,16	-0,05	-0,02	-0,49	0,75	-0,20	0,35	0,82	0,85	0,82	0,82	0,82	0,85	0,78	0,82	0,82	0,82	0,78	0,78	0,71	0,02	-0,35	0,82
Tl								-0,16	0,09	0,38	0,64	0,60	0,45	0,64	0,60	0,20	0,35	0,38	0,53	-0,20	-0,45	-0,13	0,45	-0,05	0,05	0,53	0,49	0,53	0,45	0,53	0,49	0,49	0,53	0,53	0,53	0,49	0,49	0,64	0,38	0,16	0,53
Pb									0,38	-0,20	-0,02	0,02	0,09	-0,45	-0,20	0,42	0,13	0,24	0,02	0,16	0,49	0,02	0,09	0,38	0,71	0,09	0,05	0,09	0,02	0,09	0,13	0,05	0,09	0,09	0,09	0,13	0,05	-0,09	0,31	-0,35	0,02
Bi										-0,09	0,02	0,05	0,27	-0,13	0,13	0,31	0,45	0,35	0,35	-0,24	0,16	-0,24	0,20	0,13	0,45	0,13	0,09	0,13	0,13	0,13	0,16	0,16	0,13	0,13	0,13	0,09	0,16	0,02	0,42	-0,24	0,13
U											0,02	-0,02	-0,02	0,60	0,27	-0,27	-0,05	-0,16	0,05	-0,45	-0,49	0,20	-0,09	-0,16	-0,42	-0,09	-0,13	-0,09	-0,09	-0,09	-0,13	-0,05	-0,09	-0,09	-0,09	-0,13	-0,05	0,09	0,20	0,78	-0,02
Al												0,96	0,67	0,35	0,31	0,27	0,27	0,45	0,31	0,02	-0,09	-0,35	0,82	-0,05	0,27	0,89	0,85	0,89	0,82	0,89	0,85	0,85	0,89	0,89	0,89	0,85	0,85	0,93	0,16	-0,20	0,89
Sc													0,71	0,31	0,27	0,31	0,24	0,49	0,27	0,05	-0,05	-0,38	0,85	-0,09	0,31	0,93	0,89	0,93	0,85	0,93	0,89	0,89	0,93	0,93	0,93	0,89	0,89	0,89	0,13	-0,24	0,93
Ti														0,31	0,42	0,53	0,45	0,64	0,49	0,05	0,09	-0,24	0,78	0,05	0,31	0,78	0,75	0,78	0,78	0,78	0,82	0,82	0,78	0,78	0,78	0,75	0,82	0,67	0,27	-0,24	0,78
V															0,60	0,05	0,27	0,16	0,38	-0,27	-0,53	-0,05	0,24	-0,13	-0,24	0,24	0,27	0,24	0,31	0,24	0,20	0,27	0,24	0,24	0,24	0,20	0,27	0,42	0,16	0,45	0,31
Cr																0,38	0,60	0,56	0,78	-0,02	-0,35	0,20	0,27	0,20	0,02	0,27	0,24	0,27	0,27	0,27	0,24	0,31	0,27	0,27	0,27	0,24	0,31	0,38	0,35	0,20	0,27
Mn																	0,56	0,75	0,45	0,38	0,20	-0,05	0,38	0,45	0,64	0,38	0,35	0,38	0,31	0,38	0,42	0,35	0,38	0,38	0,38	0,42	0,35	0,20	0,31	-0,42	0,31
Fe																		0,75	0,82	-0,05	-0,09	0,02	0,31	0,45	0,27	0,24	0,20	0,24	0,24	0,24	0,27	0,27	0,24	0,24	0,24	0,20	0,27	0,27	0,67	-0,05	0,24
Co																			0,71	0,13	0,02	-0,02	0,49	0,42	0,45	0,49	0,45	0,49	0,42	0,49	0,53	0,45	0,49	0,49	0,49	0,45	0,45	0,38	0,49	-0,24	0,42
Ni																				-0,09	-0,20	0,13	0,27	0,35	0,16	0,27	0,24	0,27	0,27	0,27	0,31	0,31	0,27	0,27	0,27	0,24	0,31	0,38	0,56	0,05	0,27

Prilog 5 nastavak

Cu	0,60	-0,02	0,13	0,05	0,24	0,13	0,09	0,13	0,05	0,13	0,09	0,09	0,13	0,13	0,13	0,16	0,09	0,02	-0,24	-0,53	0,05
Zn	-0,13	0,09	0,09	0,49	0,02	-0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	-0,09	-0,13	-0,64	0,02	
Sr	-0,38	0,20	-0,27	-0,38	-0,35	-0,38	-0,31	-0,38	-0,42	-0,35	-0,38	-0,38	-0,38	-0,35	-0,35	-0,27	0,13	0,42	-0,38		
Y	-0,09	0,38	0,93	0,89	0,93	0,93	0,93	0,89	0,96	0,93	0,93	0,93	0,89	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93			
Sb	0,38	-0,09	-0,13	-0,09	-0,16	-0,09	-0,05	-0,13	-0,09	-0,09	-0,09	-0,05	-0,13	-0,05	0,49	-0,16	-0,16				
Ba	0,38	0,35	0,38	0,31	0,38	0,42	0,35	0,38	0,38	0,38	0,42	0,35	0,20	0,24	-0,64	0,31					
La	0,96	1,00	0,93	1,00	0,96	0,96	1,00	1,00	1,00	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93						
Ce	0,96	0,96	0,96	0,93	0,93	0,96	0,96	0,96	0,93	0,93	0,78	0,09	-0,27	0,89							
Pr	0,93	1,00	0,96	0,96	1,00	1,00	1,00	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93								
Nd	0,93	0,89	0,96	0,93	0,93	0,93	0,89	0,96	0,82	0,05	-0,24	0,93									
Sm	0,96	0,96	1,00	1,00	1,00	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93										
Eu	0,93	0,96	0,96	0,96	0,93	0,93	0,78	0,16	-0,35	0,89											
Tb	0,96	0,96	0,96	0,93	1,00	0,85	0,09	-0,27	0,96												
Dy	1,00	1,00	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93													
Ho	1,00	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93														
Er	0,96	0,96	0,82	0,13	-0,31	0,93															
Tm	0,93	0,78	0,09	-0,35	0,89																
Yb	0,85	0,09	-0,27	0,96																	
Lu	0,16	-0,13	0,89																		
As	0,13	0,05																			
Se	-0,24																				

ŽIVOTOPIS

Monika Radaković

OSOBNI PODACI

Adresa: Trakošćanska 18, 42 000 Varaždin, Hrvatska

Telefon: 00835958976319

E-mail: monika.radakovic@gmail.com

Datum rođenja: 06.08.1993.

Državljanstvo: hrvatsko

RADNO ISKUSTVO

srpanj – rujan 2017 Erasmus+ stručna praksa u institutu WasserCluster Lunz (Austrija)

ožujak – svibanj 2017 Stručna praksa u Institutu Ruđer Bošković

16.-19. ožujak 2017 Festival svjetla Zagreb; poslodavac: Turistička zajednica grada Zagreba

srpanj – studeni 2015 Rad na info točki poučne staze "Put vila"; poslodavac: Javna ustanova za upravljanje zaštićenim prirodnim vrijednostima na području Varaždinske županije

ožujak – lipanj 2015 Stručna praksa u Institutu IGH

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2015. – Diplomski studij Znanosti o okolišu
Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

2012. – 2015. Prvostupnica struke Znanosti o okolišu
Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski (aktivno), francuski (pasivno)

Komunikacijske vještine: dobre komunikacijske vještine stečene tijekom rada na poučnoj stazi "Put vila"

Organizacijske/rukovoditeljske vještine: organizacija konferencije ISCES'15 održane od 13.-15. studenog 2015

Digitalna kompetencija: poznavanje Microsoft Office-a te programa ArcGis i Primer

Ostale vještine:
-držanje demonstratura iz kolegija Vertebrata 2 godine za redom
-aktivno sudjelovanje na 3 manifestacije "Noć biologije"
-"Istraživanje bioraznolikosti makrobentosa i morskih staništa cresko - lošinjskog arhipelaga" 2014
-terenska nastava na Papuku (120 sati)
-terenska nastava iz glaciologije (45 sati)
-terenska nastava iz biološke, geografske i geološke zaštite okoliša u Istri (120 sati)
-terenska nastava iz biološke, geografske i geološke zaštite okoliša 2 u Ježeviću (120 sati)
-"Istraživačko-edukacijski projekt Mura – Drava" 2016
-VI Internacionalni biološki kamp Stolac, 2016

Vozačka dozvola: B

DODATNE INFORMACIJE

Projekti:
- Youth Exchange "I Am Ready" – 14th to 23rd May 2016, Murter, Croatia
- Training Course "Promoting Sustainable Living" – 13th to 21st September 2016, Glouchester, UK
- Youth Exchange "Upcycling and Creating Together" – 14th to 23rd November 2016, Cerralba, Spain
- Training Course "Nature as a Teacher" – 22nd to 31st May 2017, Gudevica, Bulgaria

Konferencije:
- FISEC14 (First International Student Environmental Conference), Novi Sad 2014
- ISCES'15 (International Student Conference on Environmental Sciences), Zagreb 2015
- konferencija Savjeta mladih grada Zagreba "Zagreb za udruge mladih", Zagreb2015
- 2. Simpozij studenata bioloških usmjerenja, Zagreb 2016
- Biodynamics: Revitalising our Earth, one garden at a time, Ryton Organic Gardens, Coventry 2016

Certifikati: završen tečaj za ronioca s jednom zvjezdicom (CMAS)