

Raspodjela metala u različitim frakcijama eluata ugljenog pepela (Štrmac, Istra)

Mlinar, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:639952>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Katarina Mlinar

**Raspodjela metala u različitim frakcijama
eluata ugljenog pepela (Štrmac, Istra)**

Diplomski rad

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

Katarina Mlinar

**RASPODJELA METALA U RAZLIČITIM
FRAKCIJAMA ELUATA UGLJENOG PEPELA
(ŠTRMAC, ISTRA)**

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

Mentor:
Prof. dr. sc. Gordana Medunić
Mentor:
Doc. dr. sc. Željka Fiket

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je pod vodstvom prof. dr. sc. Gordane Medunić na Mineraloško-petrografskom Zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, te na Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom doc. 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

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Gordani Medunić na pomoći i savjetima oko izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Željki Fiket na predloženoj temi rada, strpljenju, pristupačnosti i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji na podršci i strpljenju tijekom cijelog studiranja, posebice baki na dodatnoj motivaciji i utjesi kad je bilo potrebno.

Zahvaljujem svojim prijateljima na svim lijepim trenucima koji su olakšali iskustvo studiranja.

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom FORtIS (IP-2019-04-9354).

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

RASPODJELA METALA U RAZLIČITIM FRAKCIJAMA ELUATA UGLJENOG PEPELA (ŠTRMAC, ISTRA)

Katarina Mlinar

Rad je izrađen u: Geološki zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak: U ovom radu je ispitano izluživanje elemenata iz nepropisno odloženog otpada u naselju Štrmac, koji je nastao industrijom ugljena. Sakupljena su 4 uzorka na 2 lokacije unutar odlagališta. Na svakom uzorku su provedene 2 metode ekstrakcije, ASTM i TCLP (pH 2,9). Uzorci su potom podvrgnuti sekvencijskom filtriranju kako bi se dobile 4 različite veličinske frakcije. Korišteni su acetatno-celulozni filteri s veličinom pora 0,45, 0,22 i 0,10 μm kao i ultracentrifugalni filter (Amicon Ultra-15) s veličinom pora otprilike 0,008 μm . Na dobivenim eluatima je provedena multielementna analiza primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (HR-ICP-MS). U svim uzorcima analizirane su koncentracije 15 elemenata (Li, Mo, Pb, U, Al, V, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, As i Se). Rezultati pokazuju da, osim pH i mineralogije, postoje dodatni čimbenici koji utječu na izluživanje elemenata i olakšavaju njihov prijenos što predstavlja prijetnju za okoliš.

Ključne riječi: ugljeni pepeo, metali, koloidi, izluživanje, Štrmac

Rad sadrži: 44+VIII stranica, 12 slika, 4 tablice, 101 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja biološka knjižnica, Biološki odsjek, PMF

Mentor(i): Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, viši znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

Ocjenjivači: Prof. dr. sc. Gordana Medunić, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Željka Fiket, IRB, Zagreb

Prof. dr. sc. Sven Jelaska, PMF, Zagreb

Doc. dr. sc. Mladen Maradin, PMF, Zagreb

Zamjena: Prof. dr. sc. Blanka Cvetko Tešović, PMF, Zagreb

Datum završnog ispita: 21. rujna 2021.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Graduate Thesis

DISTRIBUTION OF METALS IN DIFFERENT FRACTIONS OF COAL ASH ELUATE (ŠTRMAC, ISTR)

Katarina Mlinar

Thesis completed in: Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 95, 10 000 Zagreb, Republic of Croatia

Abstract: Leaching of elements from unregulated waste located in Štrmac village is studied in this thesis. Said waste is a byproduct generated by coal industry of that area. Four samples were collected from 2 locations within the dumpsite. Each sample was subjected to 2 extraction methods, ASTM and TCLP (pH 2,9). Samples were then filtrated to obtain 4 different size fractions. Cellulose acetate filters with pore size 0.45, 0.22 and 0.10 μm were used as well as ultra centrifugal filter (Amicon Ultra-15) with pore size approximately 0.008 μm . Multielemental analysis was performed on obtained eluates using HR-ICP-MS. All samples were analysed for concentrations of 15 elements (Li, Mo, Pb, U, Al, V, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, As and Se). Results show that additional factors, besides pH and mineralogy, can effect leaching of elements and facilitate their transport which presents threat to the environment.

Keywords: coal ash, metals, colloids, leaching, Štrmac

Thesis contains: 44+VIII pages, 12 figures, 4 tables, 101 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Library of Biology, Department of Biology, Faculty of Science

Supervisor: Gordana Medunić, PhD, Full Professor

Željka Fiket, PhD, Assistant Professor and Senior Research Associate

Reviewers: Gordana Medunić, PhD, Full Professor

Željka Fiket, PhD, Assistant Professor and Senior Research Associate

Sven Jelaska, PhD, Full Professor

Mladen Maradin, PhD, Assistant Professor

Substitute: Blanka Cvetko Tešović, PhD, Full Proffesor

Date of the final exam: September 21, 2020

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Literaturni pregled | 3 |
| 2.1. Ugljeni pepeli | 3 |
| 2.1.1. Ugljen | 3 |
| 2.1.2. Ugljeni pepeli | 3 |
| 2.1.3. Odlaganje | 4 |
| 2.1.4. Utjecaj na okoliš | 4 |
| 2.2. Koloidi | 6 |
| 2.2.1. Koloidi | 6 |
| 2.2.2. Uloga koloida u prijenosu metala | 7 |
| 2.3. Dosadašnja istraživanja na području Štrmca (Istra) | 8 |
| 2.3.1. Povijest raških ugljenokopa | 8 |
| 2.3.2. Raški ugljen | 8 |
| 2.3.3. TE Plomin | 9 |
| 2.3.4. Utjecaj industrije ugljena na okoliš | 10 |
| 3. Materijali i metode | 12 |
| 3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje | 12 |
| 3.2. Priprema uzoraka | 12 |
| 3.3. Ekstrakcija i sekvencijsko filtriranje | 13 |
| 3.4. Multielementna analiza | 13 |
| 4. Rezultati | 15 |
| 4.1. Usporedba metodi | 15 |
| 4.2. Usporedba lokacija | 19 |
| 4.3. Usporedba uzoraka T4 lokacije s obzirom na dubinu | 21 |
| 4.4. Usporedba veličinskih frakcija | 23 |
| 5. Rasprava | 24 |
| 5.1. Izbor metoda | 24 |
| 5.2. Ovisnost o pH | 24 |
| 5.3. Mineralni i kemijski sastav ugljenih pepela | 25 |
| 5.4. Razlike između metoda | 26 |

| | |
|--|------|
| 5.4.1. Utjecaj omjera tekuće naspram krute faze..... | 29 |
| 5.5. Razlike između lokacija | 29 |
| 5.6. Razlike s dubinom..... | 30 |
| 5.7. Razlike između veličina frakcija | 31 |
| 5.8. Prijenos metala okolišem..... | 32 |
| 6. Zaključak..... | 33 |
| 7. Literatura | 34 |
| 8. Prilozi | VIII |

1. Uvod

Ugljen je sedimentna stijena heterogenog sastava i uglavnom crne boje. Dobiva se vađenjem iz ugljenokopa i obrađuje se za daljnju uporabu. Neki od nusproizvoda koji nastaju prilikom sagorijevanja ugljena u termoelektranama su otpadne vode, ugljeni pepeli i plinovi poput CO_x, SO_x i NO_x.

Ugljeni pepeli sadrže povećane koncentracije elemenata u tragovima (Link 4). Kategoriziraju se kao industrijski otpad te bi se kao takvi trebali i odgovarajuće odlagati (Link 5; Link 6). Uslijed nepropisnog odlaganja takve vrste otpada, isti mogu postati izvor različitih onečišćujućih tvari koje se pod utjecajem atmosferilija, poput kiše, mogu isprati iz ugljenih pepela i dospjeti u tlo ili vodene sustave (Taylor, 1974; Gao, 2016). Dokazano je da povećane koncentracije onečišćujućih tvari negativno utječu na razvoj biljaka, a hranjenjem njima određena količina se unosi u organizam ljudi i životinja čime ima neposredan i štetan učinak na zdravlje (Medunić i sur., 2018; Upadhyay i sur., 2019; Medunić i sur., 2021).

Rizik koji ugljeni pepeli predstavljaju za okoliš se danas ustanovljuje pomoću različitih metoda ekstrakcije. To su testovi koji se temelje na mogućnosti ispiranja sastojaka otpada pretpostavljajući uvjete kojima su izloženi u prirodi tj., načine kojima bi dospjeli u okoliš i pokušaj njihovog oponašanja u laboratoriju. Neke od najčešće korištenih metoda su ASTM (American Society of Testing and Material) i TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) koja se 90-ih godina prošlog stoljeća počela primijenjivati umjesto EP (Extraction Procedure) metode. EP je metoda koju je osmislila američka Agencija za zaštitu prirode (EPA). Temelji se na 24-satnom ispiranju uzorka koji je razrijeđen u omjeru 20:1 tekuće faze naspram krute. Prilikom ispiranja, pH uzorka mora iznositi 5,0 što se postiže dodavanjem octene kiseline (Link 1, Sack i sur., 1981). TCLP je osmišljena od strane EPA-e kao unaprijeđenje EP metode. Njome se može testirati ispiranje krutog, tekućeg i višefaznog otpada. Već je prilikom nastanka EP metode navedena maksimalna koncentracija elemenata otpada koja, ako je premašena, označava da otpad ima svojstvo toksičnosti. Međutim, prvotni broj zagađivača koje je moguće testirati povećao se od 14 na 52 prilikom razvitka TCLP metode. Također, umjesto jedne, moguća je primjena metode pri različitim uvjetima kiselosti. Prva kojoj je razina pH 4,93 i druga kojoj pH iznosi 2,88, dok je kod obje otopine moguće odstupanje pH od 0,05 (Link 2, Link 3). ASTM je najčešće upotrebljavan naziv za vrstu metode neutralnog ispiranja koju je osmislilo Američko

društvo za testiranje i materijale. Točnije, riječ je o ASTM D-3987-85 metodi koja koristi vodu kao ekstrakcijsku otopinu za kruti uzorak u omjeru težine 20:1 tekuće naspram krute faze. Za razliku od TCLP-a, pH ekstrakta je određen samim uzorkom te se ova metoda koristi samo za ekstrakciju anorganskih sastojaka (Link 2; Sack i sur., 1981). U ovom radu se uspoređuju rezultati dobiveni primjenom ASTM i TCLP metoda.

Kao što je ranije navedeno, metali iz ugljenog pepela mogu biti isprani u okolno tlo i vodene tokove. Prilikom ispiranja budu otopljeni ili se adsorbiraju na razne čestice i organske tvari uz pomoć kojih zatim bivaju dalje prenošeni okolišem. Za njihov prijenos su posebno važni prirodni koloidi, čestice nanometarske veličine koje se nalaze svugdje u prirodi. Iako njihov utjecaj na prijenos metala može uvelike varirati, mnogi autori se slažu da je njihova uloga značajna (McCarthy i Zachara, 1989; Baumann i sur., 2006; Hennebert i sur., 2013). Općenito, koloidne čestice su čestice veličine od 1 nm do 1 μm koje tvore disperzne, koloidne sustave, tj. koloide. Nalaze se u svim prirodnim vodama te zbog visokog afiniteta sorpcije mogu vezati na sebe radioaktivne izotope, razne elemente i neke organske zagađivače. Ispiranjem i dospijevanjem u vodene tokove, umjesto zadržavanja na mjestu, povećava se njihova pokretljivost što omogućuje daljnji i brži prijenos okolišem od očekivanog i predstavlja važnu ulogu u biogeokemijskom kruženju zagađivača (Dhont, 1996; Filella i Buffle, 1998; Myers, 1999; Birdi, 2008). Adsorpcija potencijalno toksičnih elemenata na koloidne čestice može uvelike utjecati na njihov unos u žive organizme (Carvalho i sur., 1999). Povećanje unosa je željeni učinak kada se, primjerice, radi o ciljanoj fitoremedijaciji, no u prirodi je to nepoželjno (Nedjimi, 2021).

S obzirom da je raspodjela metala u različitim veličinskim frakcijama eluata ugljenog pepela i dalje relativno nepoznata, cilj ovog rada je odrediti ukupne koncentracije metala u različitim veličinskim frakcijama eluata ugljenog pepela koje su prikupljene s područja odlagališta u Štrmcu u Istri. Eluate ugljenog pepela u laboratoriju koristimo kao zamjenu za procjedne vode odlagališta u kojima se onečišćivala prenose iz odlagališta u okoliš. Svrha rada je stoga utvrđivanje mehanizama prijenosa metala iz odlagališta ugljenog pepela u okoliš.

2. Literaturni pregled

2.1. Ugljeni pepeli

2.1.1. Ugljen

Pripada skupini fosilnih goriva što je upravo, zbog mogućnosti sagorijevanja, najčešći način njegove uporabe. Fosilna goriva se smatraju neobnovljivim izvorom energije. Iako se u današnje vrijeme njihovo korištenje sve više pokušava zamijeniti obnovljivim izvorima, u nekim slučajevima to nije moguće (Miller 2011). Ugljen je najbitniji i najčešći izvor energije u proizvodnji čelika, a u termoelektranama se koristi kao gorivo tijekom čega nastaje para koja se koristi za dobivanje električne energije. Činjenica da se u svijetu 37% električne energije dobiva koristeći ugljen ukazuje na to koliko je bitan kao sirovina (Link 4; Link 7).

2.1.2. Ugljeni pepeli

Sastav ugljenog pepela je nešto drugačiji od početnog sastava samog ugljena. Osim mineralogije sirovog ugljena, veliki utjecaj na koncentraciju potencijalno toksičnih elemenata ima i temperatura sagorijevanja (Link 4). Zbog sagorijevanja, ugljeni pepeli najčešće sadrže veće koncentracije Pb, As, Zn, Sb, Cd, Ni, Hg, Co, Se, Cu, Mo, U i V (Link 4; Medunić i sur., 2016b; Fiket i sur., 2020) nego ugljeni od kojih su sagorijevanjem nastali.

U svijetu, ugljeni pepeli čine većinu proizvedenog industrijskog otpada, tako i u SAD-u gdje se u 2014. godini proizvelo oko 130 milijuna tona ugljenog pepela (Link 4; Link 7), dok Kina godišnje proizvede količine ugljenog pepela jednake sveukupnom zbroju ostatka svijeta (Lan i Yuansheng, 2007). Sve više raste njihova prenamjena za industrije kako bi se smanjile količine koje se moraju odlagati te kako bi se uštedjelo na korištenju drugog, skupljeg materijala. Najčešće se koriste u građevinskoj industriji za izradu cigli, krovnog materijala i u izradi smjese za beton. Unatoč tome, još uvijek postoje velike količine koje nisu pogodne za prenamjenu i moraju se odlagati (Link 4; Link 7).

Uglavnom se dijele po veličini čestica i mjestu nastanka. Četiri glavne vrste su:

- leteći pepeo (eng. *fly ash*) - predstavlja prah koji nastaje sagorijevanjem sitno mljevenog ugljena u parnom kotlu termoelektrane i sastoji se uglavnom od silicijevog dioksida (SiO_2)

- pridneni pepeo (eng. *bottom ash*) - grube čestice pepela koje se nakupljaju na dnu peći jer zbog svoje veličine ne mogu biti nošene u dimnjake
- šljaka (eng. *boiler slag*) - glatki, sjajni peleti nastali vodenim hlađenjem rastaljenog krupnog pepela iz nekoliko vrsta kotlova
- ostaci odsumporavanja dimnih plinova (eng. *flue gas desulfurization material*) - mogu biti u obliku mokrog mulja koji se sastoji od kalcijevog sulfita ili kalcijevog sulfata, a mogu biti i suhi prah koji je mješavina sulfita i sulfata (Link 4).

2.1.3. Odlaganje

Trenutno se u RH ugljeni pepeli klasificiraju kao proizvodni otpad. Udio otpada iz termičkih procesa, kojem pripadaju i ugljeni pepeli, u proizvodnom otpadu iznosi 9%. Proizvodni otpad se jednim dijelom izvozi, a onaj koji se ne izveze, odlaže se na odlagališta neopasnog otpada. Opasni otpad se definira kao otpad koji posjeduje barem jedno od navedenih 14 opasnih svojstava (Link 5; Link 6). Primjeri spomenuti u dijelu Utjecaj na okoliš i Dosadašnja istraživanja na području Štrmca (Istra) ukazuju na dosadašnji nepravilan način odlaganja ugljenih pepela.

2.1.4. Utjecaj na okoliš

Zbog raznih postupaka vezanih uz industriju ugljena poput kopanja, miniranja, vađenja, prijevoza i prerade ugljena, njihovi sastavni elementi mogu dospjeti u zrak. Osim toga, nepravilnim odlaganjem ostataka sagorijevanja, isti dolaze pod utjecaj atmosferilija, te mogu dospjeti u okolno tlo, podzemne i površinske vode (Baba i Kaya, 2004; Gao, 2016). Zagađenje okoliša potencijalno toksičnim elementima vezano uz primjenu ugljena u industriji i energetici dokazala su brojna provedena istraživanja (Yang i sur., 1983; Baba i Kaya, 2004; Munawer, 2017; Espitia-Perez i sur., 2018) u svijetu.

Na području sjeverozapadne Turske, istraživanja na uzorcima tla s odlagališta tri termoelektrane (TE): Yenikoy, Kemerkoj i Yatagan, su pokazala povišene koncentracije teških metala. Točnije, u sitnoj frakciji pepela koncentracije Cr, Cd, Pb te u krupnoj frakciji pepela koncentracije Cd i Pb su bile toliko visoke da su okarakterizirani kao otrovan i opasan otpad na temelju prekoračenja njihove dozvoljene maksimalne koncentracije koju je 1978. godine odredila EPA (Link 1). Analiziranjem podzemnih voda u blizini TE dobiveni su podaci o koncentracijama

elemenata poput Cd i Pb, čije prekomjerne količine nisu bile dozvoljene za pitku vodu. Također, četverogodišnje praćenje izvora vode koju je lokalno stanovništvo koristilo za pitku vodu pokazalo je visoke koncentracije Pb kao posljedica zagađenja s odlagališta ugljenog pepela (Baba i Kaya 2004).

Munawer (2017) naglašava opasnost nusproizvoda nastalih radom TE za ljudsko zdravlje. Neki od njih su plinoviti spojevi poput CO_x, NO_x, SO_x. Njihovo udisanje može dovesti do ozbiljnih srčanih problema i bolesti dišnog sustava kao što je kronična opstruktivna bolest pluća. Međutim, jedno od istraživanja u blizini ugljenokopa pokazalo je povećanu koncentraciju lebdećih čestica i elemenata poput S, Cu, Cr u atmosferi te je dokazano da uzrokuju oštećenja na DNK i na razini stanice (Espitia-Perez i sur., 2018). Početkom stoljeća u ruralnim dijelovima Kine zabilježen je porast zubne fluoroze. Na istim područjima primijećen je rast slučajeva osteoskleroze. Oba zdravstvena problema bila su posljedica pretjeranog unošenja fluora u organizam što je na kraju povezano sa zagađenjem okoliša uslijed sagorijevanja ugljena (Ando i sur. 2001). Zierold i sur. (2020) su proveli usporedbu zdravstvenog stanja ljudi koji žive u blizini TE koje sagorijevaju ugljen i onog kod ljudi koji žive u području koje nije pod utjecajem rada i nusproizvoda TE. Rezultati su pokazali da ljudi koji žive u području koje je pod utjecajem TE imaju veće šanse razviti bolesti dišnog sustava, te patiti od kožnih bolesti i bolesti zubnog mesa.

U razdoblju između 1961.-1964. godine u okrugu Enshi (Kina) zabilježen je velik broj trovanja ljudi Se. Mortalitet je bio 50% među 248 slučajeva. Neki od simptoma bili su: gubitak kose i noktiju, lezije na koži, oštećenja živčanog sustava. Dokazano je da je izvor Se bio kameni ugljen te je Se, djelovanjem atmosferilija ispran iz ugljena i dospio u tlo. Tlo na kojem su se uzgajali usjevi bilo je zagađeno Se, čime se njegov biljni unos i akumulacija povećala te se stanovništvo otrovalo konzumacijom tih biljaka (Yang i sur., 1983).

2.2. Koloidi

2.2.1. Koloidi

Mnogi autori navode različit raspon veličina kojim se definiraju koloidi, a najčešće je riječ o veličini od 1 nm do 1 μm (Dhont, 1996; Filella i Buffle, 1998; Myers, 1999; Birdi 2009). Međutim, moguće je da se sustavi u kojima su raspršene čestice koje odstupaju od zadane veličine definiraju kao koloidi ako imaju ostale karakteristike koloida.

Posebno su važni u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Može se reći da se nalaze svuda oko nas, ali i u nama. Dijelovi naših tijela poput kosti, krvi i stanične membrane pripadaju različitim vrstama koloidnih sustava (Myers, 1999). Razlikuju se od otopina po tome što pokazuju optička svojstva poput Tyndallovog učinka, pojavu u kojoj se svjetlost raspršuje na koloidnim česticama (Link 8). Međutim, iako su veći od atoma ne mogu se vidjeti golim okom. Čestice mogu biti anorganske i organske tvari te mikroorganizmi (Dhont 1996).

Sastoje se od najmanje dviju faza. One koji sadrže samo 2 faze su jednostavni dok su oni koje najčešće pronalazimo u prirodi višefazni i sadrže nekoliko vrsta koloidnih čestica. Dispergirana faza, koju predstavljaju koloidne čestice, je raspršena u disperznom sredstvu. Zajedničko obilježje svih koloida je da su čestice dispergirane faze značajno veće od onih disperznog sredstva. Možemo ih podijeliti na temelju 2 kriterija. Prvi se temelji na agregatnim stanjima dispergirane faze i disperznog sredstva (Tablica 1.), a drugi na sklonosti faze prema sredstvu (Myers, 1999). U Tablici 1. nije naveden sustav koji nastaje miješanjem 2 plina jer oni uvijek tvore 1 fazu. Liofilni koloidi su sustavi u kojima dispergirana faza pokazuje sklonost prema disperznom sredstvu, dok u liofobnim sustavima nedostaju veze između dispergirane faze i disperznog sredstva te se odbijaju. Ako je disperzno sredstvo voda, govorimo o hidrofilnim i hidrofobnim koloidima. U hidrofilnim koloidima raspršene čestice, najčešće makromolekule, mogu apsorbirati vodu. Hidrofobni koloidi su nestabilni sustavi u kojima čestice nisu u interakciji s vodom (Myers, 1999; Birdi 2009).

Tablica 1. Jednostavni koloidni sustavi (Dhont, 1996; Myers, 1999)

| Dispergirana faza | Disperzno sredstvo | Naziv sustava | Primjer |
|-------------------|--------------------|-----------------|--------------|
| Tekućina | Plin | Tekući aerosol | Magla, sprej |
| Čvrsto | Plin | Čvrsti aerosol | Dim |
| Plin | Tekućina | Pjena | Šlag |
| Tekućina | Tekućina | Tekuća emulzija | Mlijeko |
| Čvrsto | Tekućina | Sol/Gel | Žele |
| Plin | Čvrsto | Čvrsta pjena | Sladoled |
| Tekućina | Čvrsto | Čvrsta emulzija | Maslac |
| Čvrsto | Čvrsto | Čvrsta sol | Staklo |

2.2.2. Uloga koloida u prijenosu metala

Kretanje čestica unutar koloida opisano je Brownovim gibanjem. To je nejednoliko, nasumično gibanje uzrokovano slučajnim sudarima čestica dispergirane faze i disperznog sredstva. Osim toga, jedno od svojstava koloidnih čestica koje doprinosi njihovom gibanju je i električni naboj.

Čestice suprotnih naboja se privlače, a one istih odbijaju. Odbijanje čestica doprinosi stabilnosti koloida jer se time sprječava udruživanje i taloženje. Utjecaj na stabilnost imaju i veličina čestica, koncentracija elektrolita kao i promjene pH i temperature (Myers 1999). Rezultati istraživanja Amrhein i sur. (1993) su kod smanjene koncentracije elektrolita, pokazali da je došlo do prijenosa metala u tragovima potpomognutog koloidima, dok kod povećane koncentracije isti nije zabilježen. Istraživanja o utjecaju koloida na pokretljivost metala kao što su Cu, Zn, Pb, Ni i Cs pokazala su jasnu prednost u prijenosu (Amrhein i sur., 1993; Flury i sur., 2002; Karathanasis, 1999). Flury i sur. (2002) su *in situ* istraživanjem dokazali sudjelovanje koloida u prijenosu radioaktivnog Cs. Analiza eluata dobivenih propuštanjem koloida kroz stupac tla pokazala je veću koncentraciju Cu i Zn u usporedbi onih dobivenih propuštanjem otopine bez koloida (Karathanasis, 1999).

Baumann i sur. (2006) su proučavali utjecaj prirodnih koloida na prijenos metala iz odlagališta koje je u izravnom doticaju s podzemnim vodama. Koncentracije koloida potencijalno toksičnih metala u podzemnim vodama bile su veće nizvodno od onih uzvodno od odlagališta. Istraživanje Hennebert i sur. (2013) provedeno na 25 uzoraka krutog i tekućeg otpada dodatno naglašava važnost koloida u prijenosu elemenata iz različitih vrsta otpada. Iako nisu svi

proučavani elementi zabilježeni u obliku koloida, u svakom uzorku su pronađeni koloidi barem 1 elementa. Koloidi K, Ti i Mo su bili rjeđe zabilježeni, a metali As, Co, Mn, Pb, Sn i Zn su uvijek bili u koloidnom obliku. Koloidi većine elemenata zabilježeni su u eluatima otpada poput čelične šljake, ostataka od pakiranja, 2 aktivna odlagališta otpada i mulja nastalog u hidrometalurgiji.

2.3. Dosadašnja istraživanja na području Štrmca (Istra)

2.3.1. Povijest raških ugljenokopa

Na području Istre, raški ugljen se od 18. stoljeća vadio iz 7 ugljenokopa: Kozljak, Krapan, Potpićan, Raša, Ripenda, Štrmac, Tupljak koji se nalaze na području 4 ugljenonosnih bazena: Karojba, Labin, Pićan, Sveti Martin (Medunić, 2016a). Od početka iskopavanja ugljena na tom području, nastali ostaci su se odlagali u blizini naselja Štrmac. Razvojem industrije, isti se koristio u lokalnim tvornicama i termoelektranama, a ugljeni pepeo i šljaka koji su nastali sagorijevanjem, nastavili su se odlagati na isto mjesto. (EKOENERG d.o.o, 2011; Medunić i sur., 2016a).

2.3.2. Raški ugljen

Raški ugljen pronađen je na jugoistočnom dijelu Istarskog poluotoka i nalazimo ga uz naslage vapnenca taloženim u doba paleocena (Medunić i sur., 2016a). Ležište ugljena je dio južnog Istarskog sinklinorija lepezastog oblika (Šarin i Tomašić, 1991; Marković, 2002). Istarski bazen je jedan od najvećih ugljenonosnih bazena u Hrvatskoj (Medunić, 2016a). Ugljen se uglavnom nalazi u kozinskim vapnencima. Sastoje se od puno slojeva od kojih su neki jasno odvojeni, a drugi su spojeni u jednu veliku cjelinu. Postoje 13 glavnih slojeva koji se mogu izdvojiti, a njihova debljina se kreće od 80-250 cm (Pantić i Nikolić, 1973; Nikolić i Dimitrijević, 1981).

Zanimljivo je da raški kameni ugljen s obzirom na udio sumpora (4-11%) pripada rijetkoj vrsti ugljena koju pogotovo karakteriziraju neobično visoke razine organskog sumpora (White i sur., 1990; Chou, 1997; Sinnighe Damsté i sur., 1999). Glavne mineralne faze su kalcit i dolomit što ide u prilog teorijama da je raški ugljen nastao u lužnatom, morskom okolišu. To je imalo važnu ulogu u njegovom stvaranju. Organski sumporni spojevi nastali su prilikom procesa karbonizacije biljnih ostataka, ali kako biljke ne sadrže dovoljne količine sumpora da bi njihovom razgradnjom nastao ovakav ugljen smatra se da su važnu ulogu u procesu imale i

bakterije (Hamrla, 1960; White i sur., 1990). Posebitost raškog ugljena je i niska količina kisika. Ugljen uobičajeno sadrži visoke količine kisika kao posljedica razgradnje kopnenih vaskularnih biljaka. Razlog tome je što takve biljke sadrže biopolimere poput lignina i celuloze. To dodatno ukazuje na činjenicu da biljke nisu bile glavni izvor organske tvari (Sinnighe Damsté i sur., 1999).

Jedno od svojstava raškog ugljena je povećana radioaktivnost. Marović i sur. (2004) govore kako je radioaktivnost izotopa U-238 pronađenog u ugljenu tijekom istraživanja 70-ih i 80-ih godina 20.stoljeća bila 10-15 puta veća od prosječne drugih vrsta ugljena diljem svijeta. Osim toga u ugljenom pepelu su pronađeni radioaktivni izotopi U-238, Th-236, Ra-226, Pb-210, Rn-222, Rn-220 (Bauman i Horvat, 1981). Analiziranjem raškog ugljena PIXE i XRF spektroskopijom pronašli su elemente u sljedećim koncentracijama: S 13.05%, K 532 mg kg⁻¹, Ca 1.8%, Ti 380 mg kg⁻¹, V 43 mg kg⁻¹, Cr 23 mg kg⁻¹, Fe 3300 mg kg⁻¹, Ni 23 mg kg⁻¹, Cu 25 mg kg⁻¹, Zn 41 mg kg⁻¹, As 25 mg kg⁻¹, Se 43 mg kg⁻¹, Rb 13 mg kg⁻¹, Sr 412 mg kg⁻¹, Mo 94 mg kg⁻¹, U 55 mg kg⁻¹ (Valković i sur., 1984a). Analizom letećeg pepela istim metodama je zabilježeno: S 1.3%, Ca 7.8%, Ti 1204 mg kg⁻¹, V 969 mg kg⁻¹, Cr 439 mg kg⁻¹, Fe 2.2%, Ni 65 mg kg⁻¹, Cu 72 mg kg⁻¹, Zn 37 mg kg⁻¹, Ga 10 mg kg⁻¹, As 21 mg kg⁻¹, Se 78 mg kg⁻¹, Pb 19 mg kg⁻¹, Rb 16 mg kg⁻¹, U 207 mg kg⁻¹, Sr 1809 mg kg⁻¹ i Y 11mg kg⁻¹ (Valković i sur., 1984b). Zbog dotadašnjih istraživanja, Stergaršek i sur. (1988) spomenutom pepelu pripisuju ulogu važnog izvora U i V dok istraživanja Medunić i sur. (2016a) potvrđuju i povišene koncentracije Cd, Mo i Se.

2.3.3. TE Plomin

Zbog naglog rasta potrebe za električnom energijom, u Istri 60-ih godina 20. stoljeća počinje izgradnja TE Plomin.

Isprva se za proizvodnju energije koristio samo raški ugljen, ali od 1992. započinje djelomično korištenje uvoznog ugljena. Krajem 1999. godine prestaje vađenje raškog ugljena i njegovo korištenje u TE Plomin te se otada koristi isključivo ugljen s niskim udjelom sumpora uvezen iz Azije, Južne Amerike i južne Afrike (EKOENERG d.o.o., 2011; Medunić i sur., 2016a). Uvozni ugljen sadrži između 0.25-1,5% S sa prosjekom od 0.75% (EKOENERG d.o.o., 2011). Marović i sur. (2004) objavljuju da su do 2000. godine aktivnosti vezane uz industriju ugljena na tom području proizvele oko 1 000 000 tona ugljenih pepela čije je odlagalište prekrilo

površinu tla od 120 000 m². Otkad je počela s radom 1970. godine do kraja 1999. godine, TE Plomin 1 je, dok je bila u pogonu, tijekom svakog sata u atmosferu otpustila oko 8.5 tona SO₂ (Mohorović, 2003). Sredinom 1999. godine izgradnjom i puštanjem u pogon novog TE Plomin 2 bloka, čiji je dio i postrojenje za odsumporavanje s učinkovitošću od 91%, pokušava se smanjiti postotak otpuštenog SO₂. Kako bi se što više smanjila količina otpada potrebnog za odlaganje, dio ugljenih pepela TE Plomin se prodaje i odvozi u nekoliko tvornica cementa koje ga koriste kao mineralne dodatke prilikom proizvodnje miješanog cementa (EKOENERG d.o.o., 2011).

2.3.4. Utjecaj industrije ugljena na okoliš

Bauman i Horvat (1981) u svom radu navode negativni utjecaj TE na tadašnje zaposlenike. U stanicama su pronađene kromosomske aberacije te su u urinu radnika pronađene velike koncentracije radioaktivnog izotopa 210Pb. U razdoblju 1987.-1989.godine istraživana je utjecaj izloženosti TE Plomin na trudnice s područja općine Labin. Rezultati su pokazali da je izloženost nusproizvodima sagorijevanja iz TE majki u prva dva mjeseca trudnoće povezana s većom učestalošću prijevremenih poroda te smanjenom porođajnom težinom djece na tom području (Mohorović, 2004).

Mjerenjem koncentracije S u iglicama crnog bora, Cesar i sur. (2005) su procjenjivali kakav utjecaj na okoliš ima SO₂ otpušten iz TE Plomin prilikom sagorijevanja raškog ugljena. Zabilježili su visoke koncentracije S, a skenirajućom elektronskom mikroskopijom su analizirali epikutikularni vosak na iglicama crnog bora *Pinus nigra* Arn. koji se nalazio na udaljenosti do 30 km od TE. Na svim uzorcima su pronašli nepravilnosti koje pripadaju 4. ili 5. (najvećem) stupnju degradacije. Opisano u postotcima, znači da je 51-100% površine iglica bilo prekriveno amorfnim voskom. Tek se 2 godine nakon prelaska korištenja visokosumpornog ugljena na niskosumporni primijetio pad koncentracije S u iglicama crnog bora.

Medunić i sur. (2016b) su proveli istraživanje na tlu uzetom s područja TE Plomin, njenog odlagališta otpada Štrmac i okolnih ugljenokopa raškog ugljena. Očekivano, tlo koje okružuje TE sadrži povećane koncentracije S, ali su zabilježene i povećane koncentracije

elemenata u tragovima poput Cd i Se te značajno zagađenje tla organskim tvarima kao što su policiklički aromatski ugljikovodici. Također, istražili su mogući negativan utjecaj na žive organizme prilikom čega su kulturu stanica jajnika kanalskog soma tretirali ekstraktima uzorkovanog tla i pridnenog pepela. Pronašli su značajne promjene na razini stanice i povezali ih sa pronađenim koncentracijama zagađivača.

Rezultati Medunić i sur. (2018) su pokazali nižu koncentraciju Se u ugljenim pepelima od one u prijašnjim istraživanjima što može ukazivati na ispiranje određene količine Se. Osim toga, zabilježili su blago povećane koncentracije Se u morskim uzorcima iz Plominskog zaljeva i biljnim uzorcima. Uz to, Medunić i sur. (2020) su dokazali ispiranje potencijalno toksičnih elemenata iz zatvorenih ugljenokopa raškog ugljena zbog djelovanja podzemnih voda koje tako dalje onečišćuju okoliš. Posebno su istaknuli ispiranje Se s obzirom da su u raškom ugljenu pronašli koncentracije Se niže od onih u prijašnjim istraživanjima. Istraživanjem koje je uslijedilo na 21 prehrambenoj biljnoj vrsti (smokve, samoniklo bilje i domaće uzgojeno povrće), Medunić i sur. (2021) pronalaze znatno povišene koncentracije Se, Mo, U, V kao posljedice zagađenja ispiranjem raškog ugljena i njegovih nusproizvoda. Za ljude je glavni način unosa elemenata u tragovima putem hrane te konzumacija tih biljaka može dovesti do trovanja (Yang i sur., 1983).

Fiket i sur. (2020) su u uzorcima tla na lokacijama Štrmac i Krapan pronašli velike koncentracije Co, Cu, Mo i Zn zbog kojih se mogu okarakterizirati kao jako do vrlo jako onečišćenima. Provedeni testovi na lukovicama šalot luka *Allium ascalonicum* L., prilikom čega su se 24 sata tretirali navedenim eluatima nisu pokazali utjecaj na rast korijena, ali je bilo prisutno iznimno oštećenje DNK, oštećenja stanice uzrokovana degradacijom lipida i povećani broj abnormalnih stanica uslijed poremećaja u ciklusu mitoze što je bilo rezultat oštećenja diobenog vretena.

3. Materijali i metode

3.1. Područje istraživanja i uzorkovanje

Područje s kojeg su uzeti uzorci je naselje Štrmac. Nalazi se 3 km sjeverno od grada Labina, na istočnom dijelu Istarskog poluotoka (Slika 1), najzapadnijem dijelu Republike Hrvatske (Slika 2). Geološku podlogu čine sedimentne stijene mezozojske (donja i gornja Kreda) i paleogenske (Paleocen i Eocen) starosti (Prilog 1; Vlahović i sur., 2005). Uglavnom je riječ o naslagama vapnenca i dolomita isprepletenim ležištima raškog ugljena. Zbog topivosti ovih karbonatnih stijena, javlja se krški tip reljefa (Medunić i sur., 2016a) prekriven tankim slojem crvenice (*terra rossa*) i smeđih vrsta tala (Peh i sur., 2010).

Terensko uzorkovanje provedeno je u okviru HRZZ projekta FORtIS 2020. godine. U ovom diplomskom radu koristit će se 4 od 30 uzoraka prikupljenih na lokaciji Štrmac. Navedena 4 uzorka prikupljena su na 2 lokacije (Slika 3) unutar odlagališta Štrmac. To je brdo (Slika 4) koje je nastalo prvotnim odlaganjem ostataka ugljena od miniranja te nastavkom odlaganja ugljenih pepela proizvedenih sagorijevanjem u TE Plomin. Uzeta su tri uzorka industrijskog otpada na kojem je započela pedogeneza. Prikupljeni su na različitim dubinama od čega je uzorak T4-1 sakupljen do dubine od 10 cm, T4-2 na dubini od 10-20 cm, a T4-3 na 20-30 cm dubine. Također, na odlagalištu je uzet jedan uzorak (X1) ugljenog pepela s površine. Svi uzorci su sakupljeni lopatom za uzorkovanje i pohranjeni u plastične vrećice s odgovarajućim oznakama.

3.2. Priprema uzoraka

Svi prikupljeni uzorci su pripremljeni i analizirani u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemodinamiku nanočestica, Zavoda za istraživanje mora i okoliša na Institutu Ruđer Bošković.

Uzorci su osušeni na zraku i prosijani kroz sito otvora pora 2 mm. Svakom uzorku je prije primjene metoda ekstrakcije izmjeren pH pomoću elektrode (Melter Toledo). pH X1 uzorka iznosi 7,1, a pH T4 uzoraka je između 11,5 i 12,4.

3.3. Ekstrakcija i sekvencijsko filtriranje

Prethodno prosijani uzorci pomiješani su s određenim ekstrahirajućim otopinama. Svaki uzorak podvrgnut je dvjema metodama ekstrakcije - ASTM (Method D-3987, ASTM 1995) i TCLP (pH 2,9; Method 1311, US EPA 1993).

Za ASTM metodu, kao ekstrahirajuća otopina korištena je Milli-Q (MQ) voda gdje je omjer tekuće naspram krute faze bio 4:1, tj. 10 g uzorka pomiješano je s 40 mL MQ vode. Ekstrahirajuća otopina za TCLP metodu pripravljena je miješanjem 2,85 mL octene kiseline (CH_3COOH) s 500 mL MQ vode. U ovoj metodi korišten je omjer 20:1 tekuće naspram krute faze, tj. 2 g uzorka pomiješana su s 40 mL otopine.

Tako pripremljeni uzorci miješani su na horizontalnoj tresilici (50 rpm). Za ASTM metodu uzorci su miješani 48 h, a za TCLP metodu 18 h. Po završetku postupka, eluati su podvrgnuti sekvencijskom filtriranju koristeći acetatno-celulozne filtere različitih veličina pora (0,45, 0,22 i 0,10 μm) te ultracentrifugalni filter (Amicon Ultra-15) koji propušta molekule molekularne mase manje od 100 kDa (veličine pora otprilike 0,008 μm). Nakon filtriranja svi uzorci su stabilizirani dušičnom kiselinom (HNO_3) volumne koncentracije 1% (supra pur, Fluka, Steinheim, Switzerland) i pohranjeni do analize.

3.4. Multielementna analiza

U svrhu određivanja koncentracije elemenata u različitim veličinskim frakcijama eluata, provedena je multielementna analiza primjenom tehnike spektrometrije masa visoke razlučivosti uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, HR-ICP-MS). Korišten je instrument Element 2 (Thermo, Bremen, Njemačka). U svim frakcijama eluata analizirane su koncentracije 15 elemenata (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, U, V, Y). Instrumentalni uvjeti i mjerni parametri istovjetni su onima navedenim u Fiket i sur. (2017). Kontrola kvalitete mjerenja provedena je istovremenim mjerenjem potvrđenog referentnog materijala za tlo (Soil NCS DC 77302, poznat i kao GBW 07410; China National Analysis Centre for Iron and Steel, Peking, Kina).



Slika 1. Satelitska snimka Istre - označeno naselje Štrmac (Link 10).

Slika 2. Zemljopisna karta Hrvatske - položaj Istre (Link 9).

Slika 3. Satelitska snimka odlagališta Štrmac – označene lokacije uzorkovanja (Link 10).

Slika 4. Pogled na odlagalište Štrmac s prijeda.

4. Rezultati

4.1. Usporedba metoda

Rezultati dviju metoda ekstrakcije i sekvencijskog filtriranja prikazani su u Tablici 2 i Tablici 3 kao koncentracije u pojedinoj veličinskoj frakciji eluata (izražene kao $\mu\text{g L}^{-1}$ ili mg L^{-1}).

Koncentracije dobivene primjenom ASTM metode su u rasponu od 4 razreda veličine, točnije, od $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ (Co) do $518 \mu\text{g L}^{-1}$ (U) (Tablica 2). TCLP metodom (pH=2,9) su dobivene koncentracije u rasponu od 5 razreda veličine, tj. od $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ (Co) do $1800 \mu\text{g L}^{-1}$ (Al) (Tablica 3).

Iz dobivenih rezultata teško je uočiti trendove neovisno o uzorku, te su zapažanja iznesena odvojeno za uzorak X1 i uzorke s lokacije T4. Iz Tablica 2 i 3 može se uočiti kako se koncentracije dobivene različitim metodama izrazito razlikuju i to kako slijedi:

- i) za sve uzorke i frakcije su uočene veće koncentracije Mo i Se u eluatima dobivenim ASTM metodom, pri čemu su one za uzorak X1 (Mo) bile i do red veličine veće (Slika 5);
- ii) koncentracije Al i Mn su u svim uzorcima i frakcijama bile veće u eluatima dobivenim TCLP metodom, s time da su koncentracije Mn u X1 uzorku bile za red veličine veće, a one Al u istom uzorku do 2 reda veličine veće;
- iii) elementi U i V (Slika 6) su u ASTM eluatima uzorka X1 prisutni u znatno većim koncentracijama nego u TCLP eluatima, dok je suprotno uočeno za uzorke s lokacije T4;
- iv) za sve ostale elemente uočene su veće koncentracije u TCLP eluatima uzorka X1 u usporedbi s ASTM eluatima, dok je suprotno uočeno za uzorke s lokacije T4;

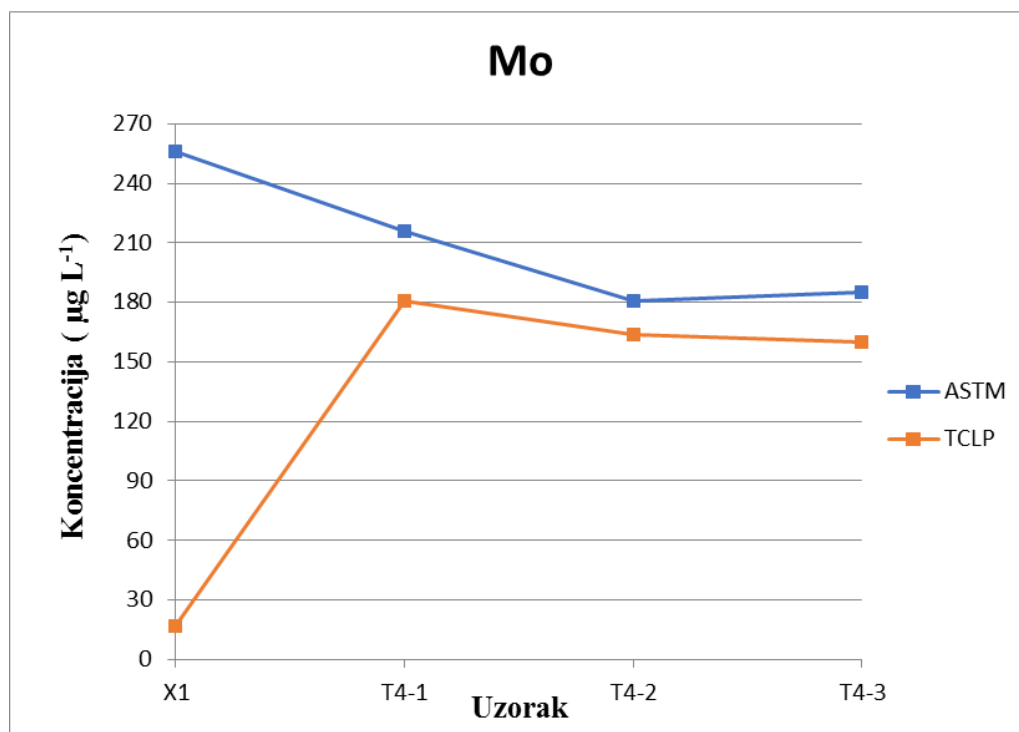
Tablica 2. Koncentracije ($\mu\text{g L}^{-1}$) 15 elemenata u eluatima 4 uzorka dobivenima ASTM metodom podijeljenih u 4 koloidne frakcije (μm).

| UZORAK | FRAKCIJA | ELEMENT | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|----------|---------|-----|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | | Li | Mo | Pb | U | Al | V | Cd | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Y | As | Se |
| X1 | 0,45 | 15,7 | 239 | 0,352 | 381 | 27,6 | 31,7 | 0,370 | 27,4 | 7,31 | 0,425 | 5,63 | 2,93 | 0,655 | 2,11 | 2,49 |
| | 0,22 | 15,3 | 234 | 0,148 | 372 | 26,3 | 30,2 | 0,330 | 25,9 | 6,12 | 0,410 | 5,35 | 2,64 | 0,611 | 1,85 | 3,27 |
| | 0,10 | 15,4 | 236 | 0,153 | 383 | 27,2 | 30,9 | 0,345 | 25,9 | 5,58 | 0,410 | 5,57 | 2,37 | 0,622 | 2,06 | 2,89 |
| | 0,008 | 15,7 | 316 | 0,322 | 518 | 51,8 | 30,9 | 0,260 | 26,0 | 4,65 | 0,358 | 7,81 | 2,07 | 0,527 | 1,35 | 2,28 |
| T4-1 | 0,45 | 24,9 | 211 | 0,561 | 0,090 | 2,96 | 6,37 | 22,3 | 0,112 | 1,24 | 0,046 | 0,762 | 10,6 | 0,058 | 0,103 | 17,7 |
| | 0,22 | 21,9 | 208 | 0,664 | 0,054 | 2,75 | 5,60 | 23,8 | 0,135 | 1,22 | 0,041 | 0,988 | 8,49 | 0,048 | 0,089 | 15,0 |
| | 0,10 | 22,0 | 207 | 0,669 | 0,071 | 2,69 | 5,74 | 23,7 | 0,194 | 1,04 | 0,039 | 0,767 | 8,48 | 0,049 | 0,090 | 14,8 |
| | 0,008 | 32,7 | 238 | 0,401 | 0,056 | 9,42 | 6,71 | 26,0 | 0,193 | 3,14 | 0,044 | 2,47 | 7,87 | 0,060 | 0,218 | 14,6 |
| T4-2 | 0,45 | 18,6 | 179 | 0,683 | 0,180 | 2,85 | 7,15 | 29,0 | 0,236 | 4,75 | 0,026 | 1,20 | 6,10 | 0,054 | 0,144 | 14,5 |
| | 0,22 | 18,3 | 175 | 0,460 | 0,084 | 4,28 | 6,86 | 34,8 | 0,216 | 1,04 | 0,027 | 0,551 | 6,04 | 0,057 | 0,134 | 15,1 |
| | 0,10 | 18,3 | 174 | 3,28 | 0,079 | 9,59 | 6,81 | 33,7 | 0,159 | 1,54 | 0,026 | 0,745 | 5,92 | 0,049 | 0,138 | 13,6 |
| | 0,008 | 22,7 | 196 | 0,296 | 0,029 | 4,03 | 6,80 | 34,5 | 0,158 | 2,10 | 0,022 | 1,72 | 4,62 | 0,056 | 0,273 | 13,9 |
| T4-3 | 0,45 | 21,9 | 185 | 3,10 | 0,104 | 3,53 | 6,08 | 34,7 | 0,119 | 0,997 | 0,016 | 0,481 | 1,99 | 0,069 | 0,194 | 13,9 |
| | 0,22 | 21,1 | 179 | 3,16 | 0,074 | 2,99 | 5,84 | 38,0 | 0,114 | 1,48 | 0,018 | 0,439 | 1,80 | 0,059 | 0,184 | 12,8 |
| | 0,10 | 21,0 | 177 | 3,06 | 0,078 | 3,17 | 5,60 | 37,6 | 0,142 | 2,41 | 0,015 | 0,409 | 2,06 | 0,067 | 0,186 | 12,8 |
| | 0,008 | 24,8 | 200 | 0,878 | 0,028 | 2,33 | 5,91 | 40,8 | 0,109 | 1,65 | 0,013 | 1,59 | 1,74 | 0,065 | 0,320 | 15,0 |

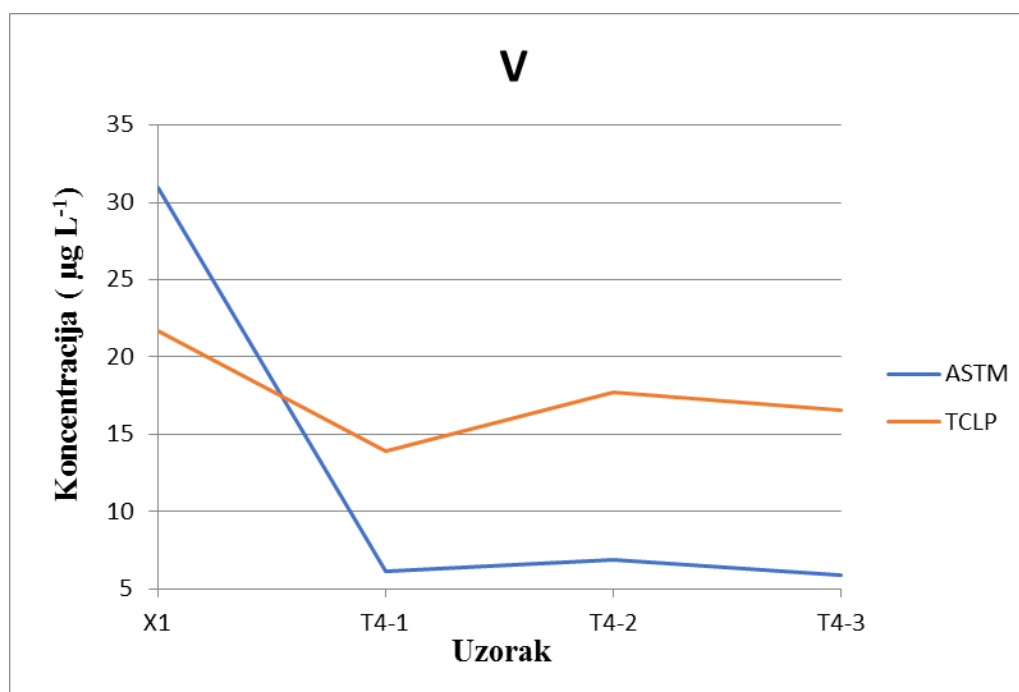
Tablica 3. Koncentracije ($\mu\text{g L}^{-1}$ ili $^*\text{mg L}^{-1}$) 15 elemenata u eluatima 4 uzorka dobivenima TCLP metodom podijeljenih u 4 koloidne frakcije (μm).

| UZORAK | FRAKCIJA | ELEMENT | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|----------|---------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | Li | Mo | Pb | U | Al | V | Cd | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Y | As | Se |
| X1 | 0,45 | 74,8 | 13,2 | 0,708 | 23,9 | 1,80* | 21,9 | 1,80 | 717 | 68,3 | 18,8 | 50,3 | 3,21 | 16,0 | 3,95 | 2,52 |
| | 0,22 | 69,3 | 11,6 | 0,726 | 21,6 | 1,66* | 19,9 | 1,68 | 660 | 102 | 17,3 | 46,8 | 2,79 | 14,7 | 4,21 | 2,41 |
| | 0,10 | 68,0 | 11,3 | 0,793 | 21,2 | 1,70* | 20,3 | 1,77 | 657 | 63,3 | 17,3 | 46,8 | 2,65 | 14,8 | 3,95 | 2,19 |
| | 0,008 | 78,4 | 30,0 | 0,739 | 23,6 | 1,01* | 24,7 | 1,51 | 1,07* | 41,2 | 19,2 | 58,6 | 2,21 | 15,2 | 2,64 | 1,56 |
| T4-1 | 0,45 | 16,5 | 177 | 0,353 | 0,249 | 4,25 | 14,2 | 11,5 | 0,177 | 1,22 | 0,018 | 0,338 | 2,53 | 0,040 | 0,309 | 7,57 |
| | 0,22 | 15,9 | 171 | 0,280 | 0,189 | 8,00 | 13,6 | 11,2 | 0,390 | 2,69 | 0,019 | 0,544 | 2,33 | 0,035 | 0,112 | 8,21 |
| | 0,10 | 15,6 | 169 | 0,480 | 0,130 | 11,2 | 13,6 | 10,8 | 0,218 | 2,65 | 0,025 | 0,604 | 1,85 | 0,042 | 0,281 | 6,65 |
| | 0,008 | 23,7 | 205 | 0,342 | 0,050 | 3,58 | 14,2 | 13,7 | 0,107 | 0,897 | 0,024 | 1,21 | 5,45 | 0,074 | 0,316 | 8,09 |
| T4-2 | 0,45 | 15,3 | 160 | 0,339 | 0,172 | 5,45 | 18,5 | 17,7 | 0,426 | 2,78 | 0,023 | 0,300 | 2,28 | 0,048 | 0,486 | 7,64 |
| | 0,22 | 15,0 | 156 | 0,331 | 0,253 | 6,59 | 18,0 | 17,8 | 0,328 | 2,02 | 0,019 | 0,313 | 2,22 | 0,060 | 0,495 | 9,29 |
| | 0,10 | 14,5 | 154 | 0,398 | 0,257 | 6,16 | 17,6 | 17,5 | 0,116 | 2,06 | 0,021 | 0,323 | 1,88 | 0,055 | 0,371 | 7,38 |
| | 0,008 | 21,1 | 185 | 0,152 | 0,069 | 4,10 | 16,9 | 21,2 | 0,080 | 2,05 | 0,021 | 1,29 | 2,32 | 0,059 | 0,199 | 11,3 |
| T4-3 | 0,45 | 15,8 | 154 | 0,273 | 0,223 | 9,07 | 17,1 | 19,3 | 0,518 | 3,45 | 0,020 | 0,277 | 1,01 | 0,058 | 0,512 | 7,24 |
| | 0,22 | 15,0 | 150 | 0,103 | 0,171 | 10,0 | 16,0 | 18,1 | 0,098 | 1,83 | 0,015 | 0,327 | 1,01 | 0,063 | 0,101 | 9,24 |
| | 0,10 | 14,9 | 149 | 0,526 | 0,130 | 4,76 | 16,5 | 17,8 | 0,226 | 18,6 | 0,015 | 0,332 | 0,951 | 0,061 | 0,469 | 7,63 |
| | 0,008 | 20,7 | 188 | 0,930 | 0,048 | 2,97 | 16,5 | 22,7 | 0,271 | 1,67 | 0,027 | 1,54 | 1,19 | 0,064 | 0,697 | 10,4 |

*izraženo u mg L^{-1}



Slika 5. Koncentracija Mo u uzorcima dobivena različitim ekstrakcijskim metodama (ASTM i TCLP).



Slika 6. Koncentracija V u uzorcima dobivena različitim ekstrakcijskim metodama (ASTM i TCLP).

4.2. Usporedba lokacija

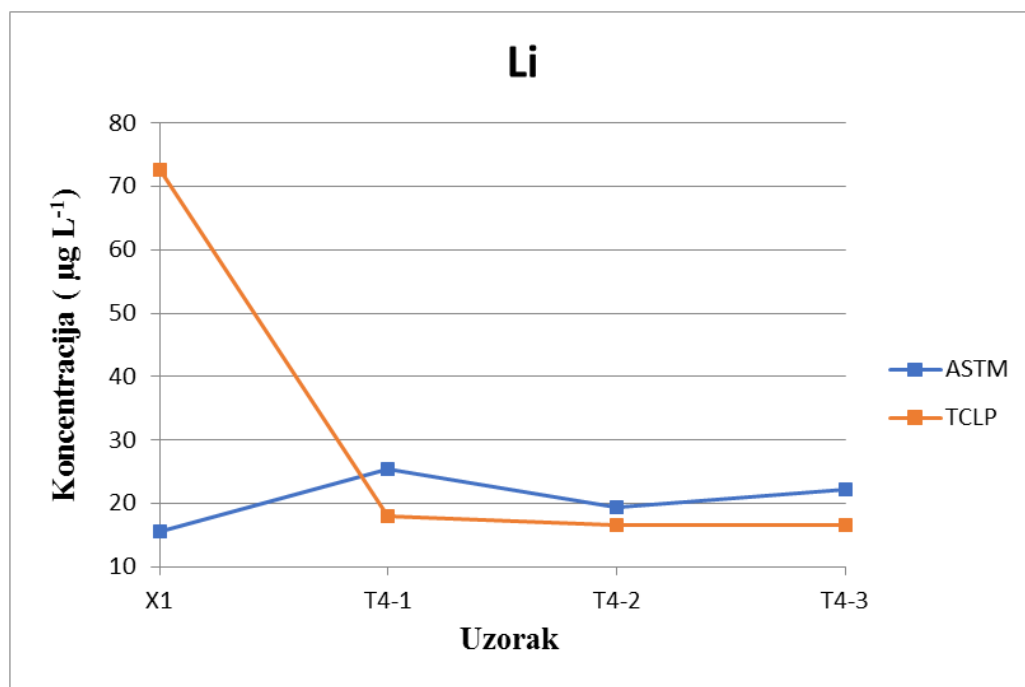
Koncentracije elemenata u eluatima uzorka X1 kretale su se u rasponu od $0,148 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pb) do $1800 \mu\text{g L}^{-1}$ (Al), dok su u eluatima s lokacije T4 dobivene koncentracije elemenata u rasponu od $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ (Co) do $238 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mo) što je vidljivo u Tablicama 2 i 3.

Usporedbom uzoraka s različitih lokacija možemo uočiti kako su eluati uzorka X1, neovisno o primijenjenoj metodi, sadržavali veće koncentracije U, Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Y i As. Suprotno tome, eluati uzoraka s lokacije T4 sadržavali su veće koncentracije Cd i Se. U Tablici 4 su definirane razlike u koncentracijama za ranije navedene elemente.

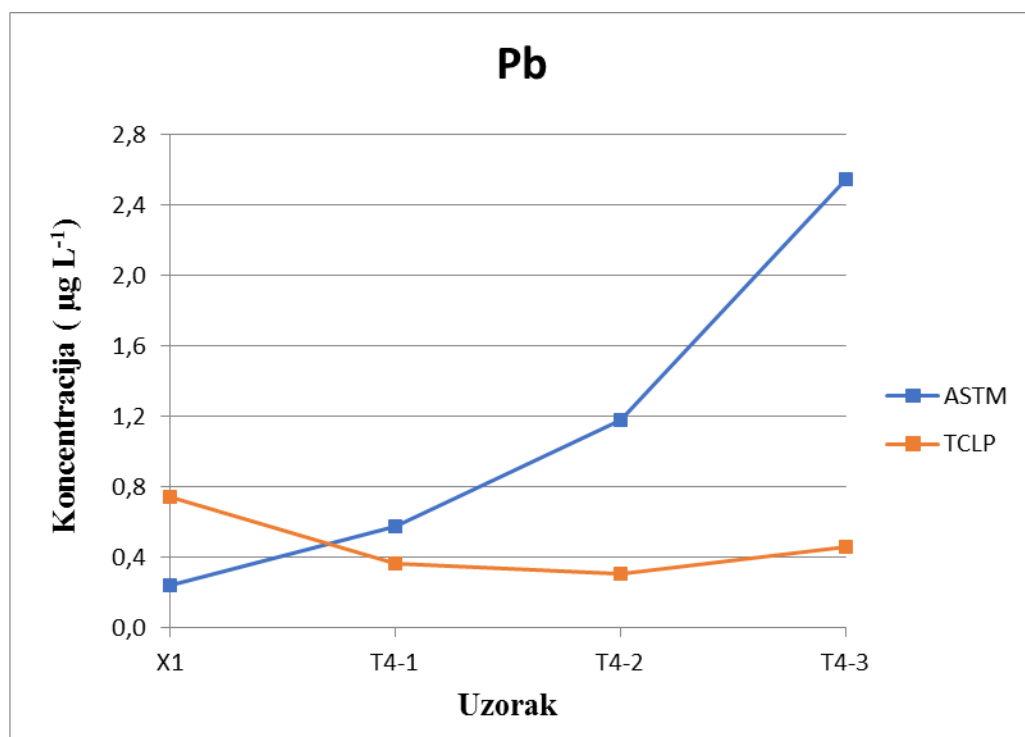
Tablica 4. Razlike u koncentracijama između lokacija X1 i T4.

| RAZLIKE U KONCENTRACIJAMA | ELEMENT |
|---------------------------|-----------|
| <10 puta | V, Se |
| 10-15 puta | As, Fe |
| 20-35 puta | Cd, Ni |
| 100-500 | Y, Al, Co |
| >1500 puta | U, Mn |

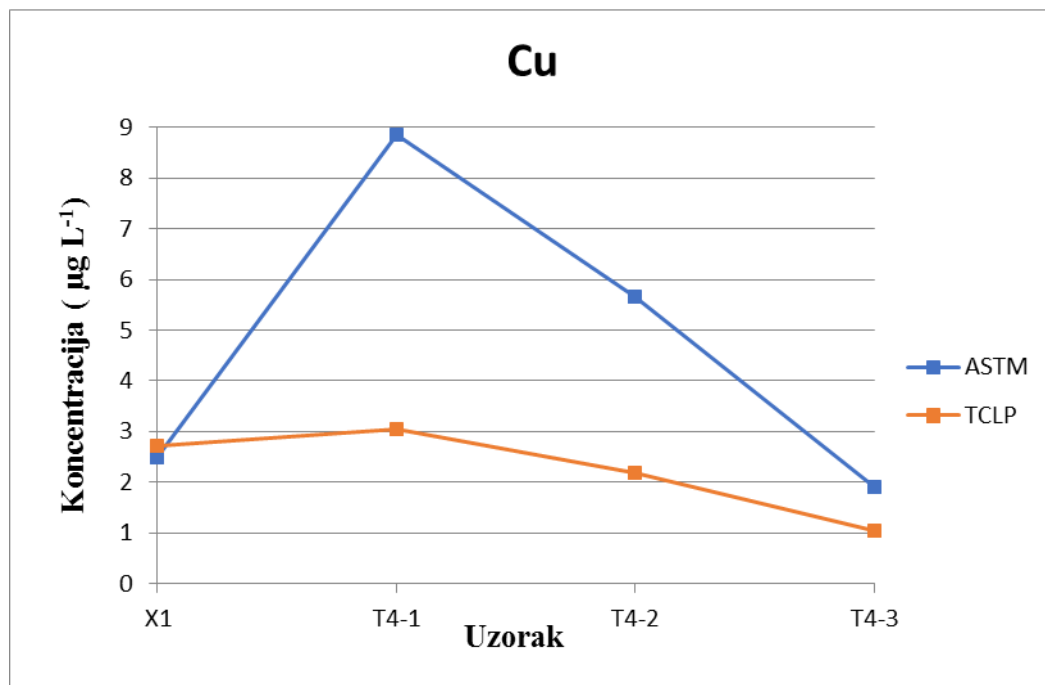
Iznimka su Li, Pb, Mo i Cu za koje postoji razlika u koncentracijama između uzoraka ovisno o primijenjenoj metodi. Za Li (Slika 7), Pb (Slika 8) i Cu (Slika 9), izmjerene koncentracije su veće u eluatu uzorka X1 dobivenog TCLP metodom, kao i u eluatima uzorka T4 dobivenim ASTM metodom. Suprotno vrijedi za Mo (Slika 5).



Slika 7. Koncentracija Li u elutima uzoraka s lokacija X1 i T4.



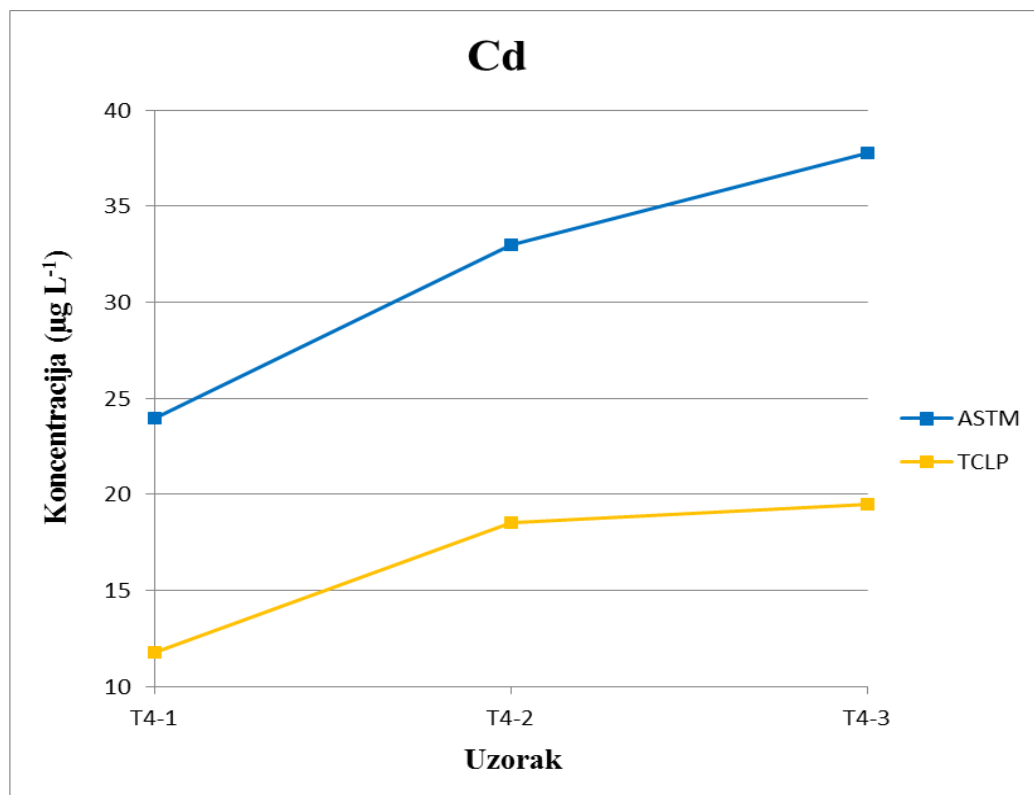
Slika 8. Koncentracija Pb u elutima uzoraka s lokacija X1 i T4.



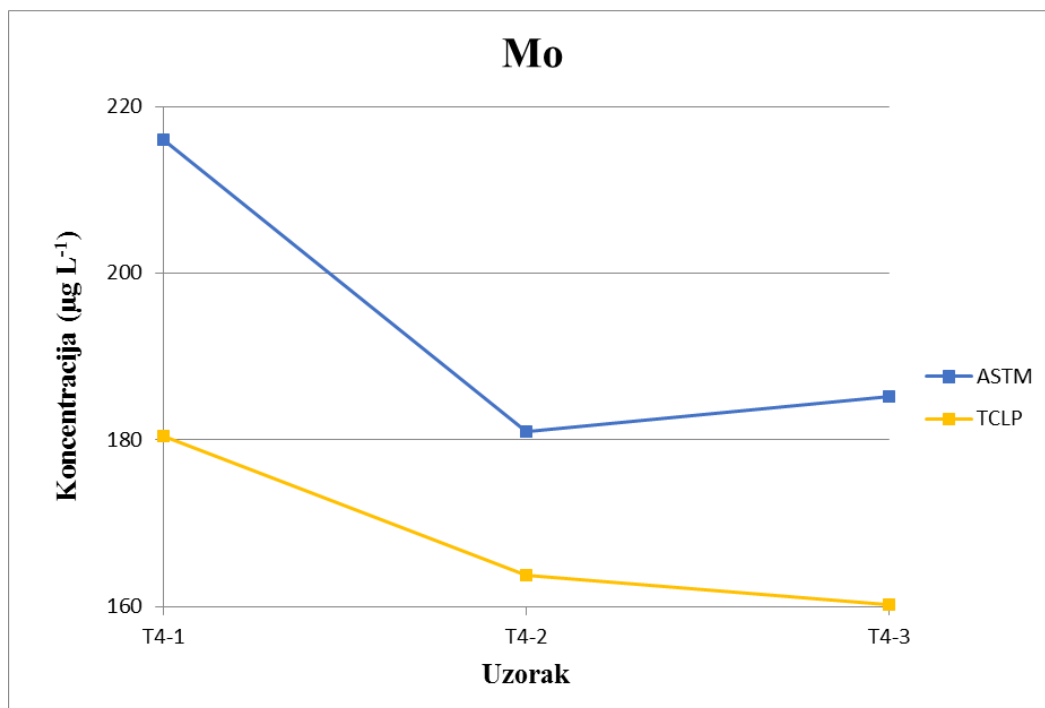
Slika 9. Koncentracija Cu u eluatima uzoraka s lokacija X1 i T4.

4.3. Usporedba uzoraka T4 lokacije s obzirom na dubinu

Usporedbom uzoraka s lokacije T4 s obzirom na dubinu, neovisno o primijenjenoj metodi, možemo uočiti da s porastom dubine padaju koncentracije Mo, dok s dubinom rastu koncentracije Al, Cd i Se. Najveći porast koncentracije s porastom dubine zabilježen je za Cd (Slika 10), a najveći pad koncentracije s porastom dubine za Mo (Slika 11). Za ostale elemente nisu uočene jasne razlike.



Slika 10. Koncentracija Cd u uzorcima s lokacije T4.



Slika 11. Koncentracija Mo u uzorcima s lokacije T4.

4.4. Usporedba veličinskih frakcija

Usporedbom veličinskih frakcija, iz Tablica 2 i 3 možemo uočiti porast koncentracije sa smanjenjem veličine frakcije za Li, Mo i Ni. Suprotan trend uočen je za U, Fe i Cu. Za ostale elemente nije moguće odrediti jasne trendove.

5. Rasprava

U ovom poglavlju interpretirane su ukupne koncentracije metala dobivene u različitim veličinskim frakcijama eluata ugljenog pepela. Uspoređivane su metode, lokacije, dubine uzoraka i frakcije dobivene u ovom radu s prijašnjim istraživanjima. Iznesena su moguća objašnjenja raspodjele metala i načina njihovog prijenosa okolišem.

5.1. Izbor metoda

Zbog brojnosti čimbenika i složenosti njihovog djelovanja na odloženi otpad u istraživanjima se koriste mnoge metode kako bi se što točnije mogao predvidjeti utjecaj otpada na okoliš.

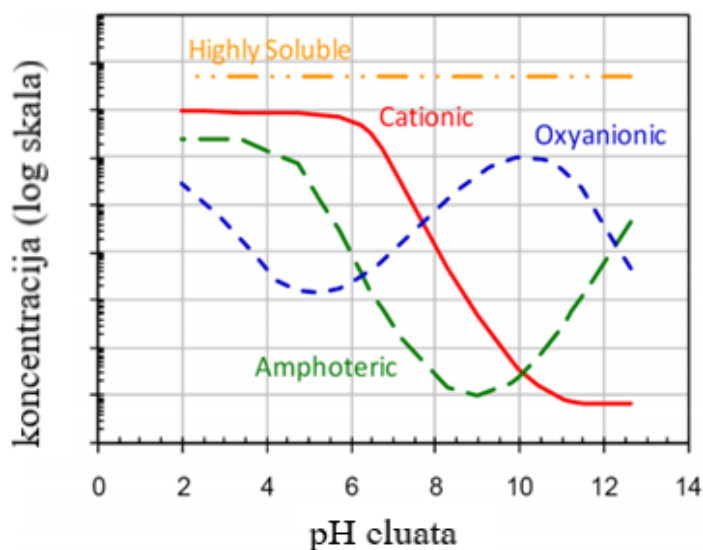
Proučavano područje je poznato po pojavama kiselih kiša te je kemijska analiza Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) od početka mjerenja 1987. godine do 2020. godine kada su prikupljeni uzorci, na području grada Rijeke zabilježila pH vrijednosti atmosferilija u rasponu od otprilike 3,0 do 7,7. Prosječna godišnja pH vrijednost atmosferilija u 2020. godini iznosila je 5,7 (Link 12). S obzirom na navedeno, u ovom radu su korištene metode koje mogu oponašati moguće načine ispiranja putem atmosferilija. ASTM metoda predstavlja prosječne i gornje granice vrijednosti pH na tom području, a moguće ispiranje u slučajevima niskog pH atmosferilija, tj. putem kiselih kiša, u ovom radu predstavlja TCLP metoda. Također, zbog činjenice da su na tom području već zabilježene pH vrijednosti oborina slične onoj ekstrahirajuće otopine korištene u TCLP metodi (pH=2,9) koncentracije dobivene u tim eluatima se svakako trebaju uzeti u obzir.

5.2. Ovisnost o pH

Pojava razlika u koncentracijama elemenata između eluata dobivenih različitim metodama ekstrakcije u skladu je s dosadašnjim saznanjima da uvjeti pH značajno utječu na izluživanje elemenata iz ugljenih pepela (Izquierdo i Querol, 2012).

Iako su u ovom radu primijećena 4 trenda kojima se može opisati izluživanje promatranih elemenata, oni se mogu pripisati jednom od tri određena uzorka ponašanja. Elementi čija se razina topljivosti povećava s padom vrijednosti pH te su najveće koncentracije zabilježene u kiselim uvjetima, a najniže u lužnatim, imaju kationski uzorak ponašanja. S druge strane, elementi čije se koncentracije blago povećaju pri niskom pH, ali pokazu naglo povećanje

koncentracije pri uvjetima visokog pH imaju oksianionski uzorak. Posljednji, amfoterni uzorak ponašanja karakterizira izluživanje visokih koncentracija pri niskim vrijednostima pH, kao i pri visokim, a smanjeno izluživanje u uvjetima neutralnog pH (Slika 12; Izquierdo i Querol, 2012; Zhang i sur., 2019; Zhao i sur., 2020).



Slika 12. Shematski prikaz krivulja uzorka izluživanja (Link 14).

5.3. Mineralni i kemijski sastav ugljenih pepela

Osim pH, veliki utjecaj na otpuštanje elemenata iz ugljenog pepela u ekstrahirajuću otopinu ima i mineralni i kemijski sastav uzoraka (Yue i Zhao, 2008).

Sastav ugljenih pepela uvelike ovisi o ugljenu čijim su sagorijevanjem nastali, no zbog različitih procesa kroz koje minerali prolaze, poput raspada, kondenzacije, stapanja i aglomeracije, postoje razlike u njihovim svojstvima i sastavu (Jones, 1995). Također, ugljeni pepeo je heterogen te različita razina izluživanja elemenata iz ugljenih pepela može biti rezultat položaja njihovog vezanja za ili u čestice ugljenih pepela nakon sagorijevanja (de Groot i sur., 1989; Izquierdo i Querol, 2012).

Površina čestica ugljenih pepela najčešće sadrži veliki broj elemenata koji su pod izravnim utjecajem ekstrahirajućih otopina zbog čega se najčešće smjesta počinju izluživati (Iyer, 2002). Hlapljivi elementi poput As i Se se uglavnom vežu na površinu čestica zbog čega njihova topljivost može uvelike varirati, ali najčešće pozitivno utječe na istu (Kukier i sur., 2003). Osim

njih, većinski dio Cd, Cu, Mo i V se također veže na površini, dok su Co, Mn, Ni i Pb uglavnom podjednako raspoređeni između površine i matrice čestica ugljenih pepela (Jones, 1995). Dio elemenata koji se nalazi unutar čestica nije pod izravnim utjecajem ekstrahirajućih otopina te njihovo izluživanje ovisi o razini topljivosti površinskih slojeva (Kukier i sur., 2003).

Yue i Zhao (2008) pronalaze pozitivnu korelaciju koncentracija Co, Ni, Zn i Cd u eluatima sa sulfatima. Elementi su bili vrlo topljivi u ekstrahirajućoj otopini te dolaze do zaključka da su isti izluživani u eluate otapanjem i istovremenom oksidacijom pirita. Proučavali su i ponašanje Al, Cr, As i Pb te osim ovisnosti njihove koncentracije o pH otkrili i povezanost sa adsorpcijom i koprecipitacijom.

Zbog objašnjavanja njihovog utjecaja na izluživanje elemenata u sljedećem potpoglavlju, bitno je navesti mineralni i kemijski sastav ugljenog pepela s odlagališta Štrmac. Sastoji se od mineralnih vrsta: kalcita (CaCO_3), anhidrita (CaSO_4), aragonita koji je polimorfna modifikacija kalcita, gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), ternesita ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$) te vrlo malih količina portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Peco, 2018). Što se tiče kemijskog sastava, glavni oksidi koji se javljaju su: sumporov (VI) oksid (SO_3), aluminijev oksid (Al_2O_3), željezov (III) oksid (Fe_2O_3), manganov (II) oksid (MnO), titanijev (IV) oksid (TiO_2) i fosforov (V) oksid (P_2O_5) (Petrović, 2019). Visoki udio Ca (Peco, 2018) bitan je za stvaranje sekundarnih precipitata u lužnatim uvjetima, poput etringita ($[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$) koji može vezati veliki broj elemenata i pritom smanjiti njihovo izluživanje (Jones, 1995; Hassett i sur., 2005).

5.4. Razlike između metoda

Mo i Se su pokazali oksianionski uzorak ponašanja s obzirom da su u svim uzorcima izlužene veće koncentracije ASTM metodom, što znači da im je topljivost bila veća u neutralnim i lužnatim uvjetima.

Dosadašnja istraživanja sugeriraju da na povećano izluživanje svakako pozitivno utječe što je uglavnom do 80% Mo vezano uz površinu čestica pepela (Querol i sur., 1995; Spears i Martinez-Tarrazona, 2004). Oksianionski uzorak ponašanja Mo također odgovara prijašnjim istraživanjima koja naglašavaju da je pojava Mo u ugljenom pepelu gotovo uvijek u obliku oksida zbog čega se lako izlužuje u vodi (Tian i sur., 2018). Prema Izquierdo i Querol (2012), izluživanje Mo u najvećoj mjeri se javlja u rasponu pH od 7-12. Rezultati dobiveni u ovome radu

su u skladu s potonjim s obzirom da je u X1 uzorku izmjeren pH 7,1, a pH uzoraka uzetih s T4 lokacije je bio u rasponu 11,5-12,4 te je ekstrahirajuća otopina bila MQ voda. Primjenom TCLP metode, tj. u uvjetima sniženog pH izluživanje Mo je također bilo smanjeno. Istraživanjem u kojem su koristili ekstrahirajuće otopine širokog raspona pH, Zhang i sur. (2019) su dobili rezultate koji dodatno naglašavaju oksianionski uzorak izluživanja Mo. Razlog smanjene topljivosti Mo u kiselim uvjetima može biti povećano vezanje na željezove i aluminijske okside koje se događa pri vrijednosti pH u rasponu od 3 do 5 (Jones, 1995). Važno je naglasiti i da uobičajeno vezanje oksianiona na strukturu etringita pri pH oko 11,5 koje smanjuje njihovo izluživanje, u slučaju Mo nije zabilježeno u vidljivoj mjeri zbog veličine njegovog oksianiona (MoO_4^{2-}) (Kumarathasan i sur, 1989).

Se se najčešće javlja u obliku elementarnog Se (Se^0), selenita (Se^{4+}) i selenata (Se^{6+}) (Tian i sur., 2018, Zhao i sur., 2020). Mobilnost selenita i selenata je izražena (Cornelis i sur., 2008) te se velike količine mogu izlužiti vodom (Iwashita i sur., 2005). Se je najtopljiviji pri rasponu pH 10-12 (Moreno i sur., 2005). U ovom radu, koncentracije Se dobivene u različitim pH uvjetima odgovaraju navedenome. Veće koncentracije Se su izlužene metodom u kojoj je ekstrahirajuća otopina MQ voda, tj. riječ je o neutralnim do vrlo lužnatim uvjetima. Nekoliko autora navodi da u neutralnim prema kiselim uvjetima izluživanje Se, kao i u slučaju Mo, naglo pada zbog velike sposobnosti vezanja Se oksianiona na Fe i Al oksihidrokside (Izquierdo i Querol, 2012; Zhao i sur., 2020), a Shivpuri i sur. (2011) primjenom TCLP nisu zabilježili otpuštanje niti najmanjih koncentracija Se. Istraživanja Zhao i sur. (2020) te Komonweeraket i sur. (2015) podupire oksianionski uzorak izluživanja Se.

Značajno veće koncentracije Al i Mn u eluatima dobivenim TCLP metodom ukazuju na kationski uzorak ponašanja.

Kim i sur. (2003) navode kako topljivost Al naglo raste u uvjetima $\text{pH} < 4$, a smanjuje se prema neutralnim uvjetima. Pad izluženih koncentracija u blago kiselim i neutralnim uvjetima pripisuje se slaboj topljivosti amorfnog aluminijskog hidroksida (Fruchter i sur., 1990). Izluživanje u lužnatim uvjetima je nisko zbog precipitacije sekundarnog Ca precipitata etringita (Cornelis i sur., 2008). Niža izluženost Al ASTM metodom iz X1 uzorka je očekivana s obzirom da pH uzorka pripada rasponu neutralnih uvjeta, dok niske koncentracije u eluatima uzoraka s T4 lokacije odgovaraju ranije spomenutom padu topljivosti u uvjetima vrlo lužnatih pH vrijednosti.

Iako Izquierdo i Querol (2012) predlažu da se primjenom metoda ekstrakcije vodom izluže veće koncentracije od onih dobivenih TCLP metodom, neki autori dolaze do suprotnog zaključka dobivajući rezultate koji odgovaraju onima u ovom radu (Baba i Kaya, 2004; Tian i sur., 2018).

Kationski uzorak izluživanja Mn koji je zabilježen u ovom radu usporediv je s rezultatima dobivenim u dosadašnjim istraživanjima (Kim i sur., 2003; Baba i Kaya, 2004; Shivpuri i sur., 2011). Najveće koncentracije Mn dobivene su ekstrakcijom u uvjetima sniženog pH što su istraživanjem potvrdili i Kim i sur. (2003) koji naglašavaju da se dobivene koncentracije Mn povećavaju s padom pH vrijednosti. Baba i Kaya (2004) navode slične rezultate iz eluata ugljenih pepela u Turskoj te Shivpuri i sur. (2011) nekoliko godina kasnije, istraživanjem na ugljenim pepelima iz TE u Indiji bilježe otpuštanje velikih koncentracija Mn primjenom TCLP metode i drugih metoda u uvjetima niskog pH. Mn je najčešće vezan uz karbonate (Finkelman, 1995) koji su topivi u kiselim otopinama.

Iz dobivenih koncentracija U i V koje se razlikuju ne samo između primijenjenih metoda, nego i između X1 i T4 lokacija može se primijetiti da se veće koncentracije javljaju pri neutralnim do blago lužnatim uvjetima, dok su koncentracije dobivene u kiselim i vrlo lužnatim uvjetima znatno niže. Spomenuti elementi iz ugljenog pepela uglavnom budu otopljeni u obliku oksianiona i njihove najveće izlužene koncentracije uglavnom su u rasponu pH vrijednosti od 8 do 9, tj. u neutralnim do blago lužnatim uvjetima (Zhao i sur., 2020). Smanjene koncentracije V u vrlo lužnatim uvjetima posljedica su velike koncentracije Ca (Cornelis i sur., 2008) koji se nalazi u ugljenim pepelima na odlagalištu Štrmac (Peco, 2018). Povećane koncentracije Ca pri visokom pH uzrokuju precipitaciju kalcijevog vanadata čime se smanjuje koncentracija V otopljenog u samom eluatu (Cornelis i sur., 2008). Dodatno tomu, precipitacija etringita može imati značajan utjecaj na dodatno smanjenje koncentracije V u vrlo lužnatim uvjetima (Kumarathasan i sur., 1989). Uran se u ugljenom pepelu najčešće nalazi u sklopu alumosilikata i Fe oksida (Sun i sur., 2016). Izluživanje U može se javiti pri $\text{pH} < 2$ što je posljedica topljivosti Fe oksida u vrlo kiselim uvjetima (Zhao i sur., 2020), no porast topljivosti alumosilikata u neutralnim i lužnatim uvjetima, dovodi do izluživanja U u najvećim koncentracijama (Gasteiger i sur., 1992).

Ostali elementi (Li, Pb, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Y i As) su prilikom TCLP metode ekstrakcije bili izluženi u većim koncentracijama iz X1 uzorka čija je pH vrijednost niža od T4 uzorka, a primjenom ASTM metode dobiveni su suprotni rezultati. Iz toga je uočljivo da navedeni elementi

pokazuju amfoterni uzorak ponašanja prilikom izluživanja. Međutim, u istraživanjima se za navedene elemente uglavnom isključivo navodi kationski uzorak izluživanja (Baba i Kaya, 2004; Izquierdo i sur., 2011; Izquierdo i Querol, 2012; Shivpuri i sur., 2011; Petrović, 2019; Zhang i sur., 2019). Ipak, postoje iznimke kada su za Co (Jankowski i sur., 2004; Moreno i sur., 2005) i Ni (Kim i sur., 2003; Ward i sur., 2003) primijećeni amfoterni uzorci. Omjeri tekuće i krute faze korišteni u metodama ekstrakcije mogli bi biti razlog neočekivano povišenog izluživanja većine navedenih elemenata u ASTM metodi (Zhang i sur., 2019).

5.4.1. Utjecaj omjera tekuće naspram krute faze

Praharaj i sur. (2002) su istraživali luživost elemenata iz ugljenog pepela koristeći MQ vodu kao ekstrahirajuću otopinu u različitim omjerima faza. Rezultati su pokazali da su najveće koncentracije proučavanih elemenata izlužene u najmanjem (4:1) omjeru te su primijetili daljnji trend smanjivanja izluženih koncentracija s povećanjem omjera tekuće naspram krute faze (8:1>12:1>16:1). S obzirom da je u ovom radu primjenom ASTM metode korišten 4:1 omjer, a u TCLP metodi 20:1, moguće je da su neke od neočekivano većih koncentracija iz ASTM metode posljedica različitih omjera faza.

Novija istraživanja nastavljaju ukazivati na važnost utjecaja omjera tekuće i krute faze. Tako su koncentracije dobivene istraživanjem Zhang i sur. (2019) za većinu elemenata, uključujući Cd, Co, Cu, Li, Mo, Ni, Pb i Se bile veće u eluatima gdje je omjer faza bio manji, a suprotno su zabilježili za koncentracije As i V.

5.5. Razlike između lokacija

Za većinu elemenata su veće koncentracije dobivene u eluatima s lokacije X1 što može biti rezultat nekoliko čimbenika.

Iako je zračna udaljenost dviju lokacija uzorkovanja manja od 50 m (Slika 3), moguća je velika razlika u mineralnom i kemijskom sastavu te udjelu pojedinih sastavnica u uzorcima (Jones, 1995). S obzirom da je na T4 lokaciji vidljiv početak pedogeneze, riječ je o starijim uzorcima, tj. o industrijskom otpadu koji je odložen prije onog na X1 lokaciji. Time je duže vremena bio izložen vanjskim utjecajima poput atmosferilija koje su mogle isprati dio elemenata i tako smanjiti njihov maseni udio u uzorcima ili im promijeniti sastav donoseći spojeve s drugih izvora (Taylor, 1974). Osim toga, mogući razlog različitog sastava je i različito vrijeme nastanka

ugljenih pepela iz razloga što se kroz niz godina djelovanja u TE Plomin nije uvijek isključivo koristio ugljen istog podrijetla i klasifikacije. U ranijim vremenskim periodima rada bio je korišten visokosumporni raški ugljen koji je ujedno imao i visoku prirodnu radioaktivnost te se postepeno zamjenjivao ugljenom iz drugih izvora (EKOENERG, 2011).

5.6. Razlike s dubinom

Iako za većinu elemenata nije primijećena razlika u koncentracijama između 3 uzorka s T4 lokacije, za Al, Cd i Se je primijećeno povećanje koncentracije s povećanjem dubine, a za koncentracije Mo je zabilježeno smanjenje s rastom dubine.

Razlike u koncentracijama između dubina su mogući pokazatelj pokretljivosti elemenata u prirodnim uvjetima. Prijašnje istraživanje na istom području koje je uključivalo uzorke tla, raškog ugljena i ugljenog pepela s odlagališta Štrmac ukazuje na nisku pokretljivost Al (Petrović, 2019) što je u suprotnosti s podacima dobivenim u ovom radu. Autori koji su zabilježili visoku pokretljivost Al pripisuju je topljenju amorfne staklene tvari (Querol i sur., 2001; Jigyasu i sur., 2015). Trend smanjenja koncentracije Mo s dubinom je u suprotnosti s većinom dosadašnjih istraživanja koja ukazuju na njegovu visoku pokretljivost (Hjelmar, 1990; Izquierdo i sur., 2011; Petrović, 2019). Dobiveni podaci dodatno iznenađuju s obzirom da nedavno istraživanje odlagališta u Štrmcu pokazuje značajnu obogaćenost uzoraka s Mo (Petrović, 2019). Porast koncentracija Cd i Se je u skladu s istraživanjima na tom području (Peco, 2018; Petrović, 2019; Medunić i sur., 2021). Petrović (2019) u svim uzorcima bilježi visoku pokretljivost Cd, a Peco (2018) naglašava mogućnost visoke pokretljivosti Se zbog okolišnih uvjeta i činjenice da su uzorci pokazali obogaćenje na Se. Novije istraživanje Medunić i sur. (2021) pokazuje povišene koncentracije Se u tlu i povrću s tog područja koje su povezane s industrijom ugljena što dodatno ide u prilog pokretljivosti Se.

5.7. Razlike između veličina frakcija

Mnogi autori javljaju kako se koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima uglavnom povećavaju sa smanjenjem veličine frakcije (Jensen i Christensen, 1999; Gong i sur., 2014; Liu i sur., 2018). Podaci dobiveni u ovom radu djelomično odgovaraju navedenome.

Povećanje koncentracija Li, Mo i Ni je paralelno smanjenju veličine frakcije neovisno o primijenjenoj metodi i lokaciji uzorkovanja, dok je u istim uvjetima za koncentracije U, Fe i Cu primijećeno suprotno. Iako istraživanje elemenata u uzorcima ugljenog pepela Akar i sur. (2012) nije uključivalo Li i Mo, njihovi rezultati pokazuju da se koncentracija Ni povećavala sa smanjenjem veličine čestica. Među proučavanim elementima bili su i Fe, Cu, Co, Cd, Mn i Pb no trendovi uglavnom ne odgovaraju onima u ovom radu. Navedeni autori nisu zabilježili povećanje koncentracije Fe i Mn u manjim frakcijama eluata. Rezultati dobiveni u ovom radu su usporedivi s potonjim, štoviše, pokazuju smanjenje koncentracije Fe sa smanjenjem veličine frakcije. Međutim, Akar i sur. (2012) su zabilježili porast u slučaju Cu, dok je ovdje jasno vidljiv pad koncentracije Cu u manjim veličinskim frakcijama. Zabilježili su porast koncentracija Cd, Co i Pb u manjim frakcijama, no u ovom radu za navedene elemente nisu vidljivi jasni trendovi. Gong i sur. (2014) u eluatima tla dobivaju iste rezultate za Cd i Pb te primjećuju trend povećanja koncentracije sa smanjenjem veličine frakcije i u slučaju As.

Rezultati iz ovog rada se dijelom preklapaju s onima koje su dobili Liu i sur. (2018). U njihovom slučaju koncentracija Ni je također rasla sa smanjenjem veličinske frakcije. Dodatno tome, koncentracije Mn i Pb su, kao i u ovom radu, varirale između različitih veličinskih frakcija i uzoraka te im nije mogao biti pripisan određeni trend. S druge strane, zabilježili su značajan rast koncentracija Cd i Cu neovisno o uzorcima što je suprotno rezultatima ovoga rada.

Istraživanje Jensen i Christensen (1999) je pokazalo kako su koncentracije glavnih elemenata, poput Al i Fe, u eluatima bile najveće u najmanjoj veličinskoj frakciji što je različito od podataka dobivenih u ovom radu s obzirom da je Al jedan od elemenata za koji nije jasan trend promjene koncentracije u različitim veličinskim frakcijama, a za Fe je zabilježen suprotni trend. Također, rezultati istraživanja navedenih autora su potvrdila da su Cd, Ni, Cu i Pb većim dijelom vezani uz koloidne frakcije iako njihove koncentracije u istima mogu značajno varirati.

5.8. Prijenos metala okolišem

Velik broj istraživanja ukazuje na veću pokretljivost elemenata pri nižim pH vrijednostima zbog čega se čini da jedino kisele kiše predstavljaju opasnost za izluživanje prekomjernih količina toksičnih elemenata iz ugljenih pepela (Kim i sur., 2003; Shivpuri i sur., 2011; Izquierdo i Querol, 2012).

Iz podataka dobivenih u ovom radu vidljivo je da se znatna količina može izlužiti i samo vodom što ukazuje na stalnu opasnost utjecaja atmosferilija. Peco (2018) je u eluatima ugljenih pepela s odlagališta Štrmac dobio koncentracije elemenata koje su u nekim slučajevima prelazile graničnu vrijednost za bezopasni materijal zbog čega bi se prema otpadu na tom odlagalištu trebalo postupati prema smjernicama za opasni materijal. Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, otpadne vode u kojima je zabilježena prisutnost As, Cd, Ni, Pb i Hg je zabranjeno ispuštati u podzemne vode što dodatno govori o njihovoj potencijalnoj toksičnosti (Link 13). Bitno je naglasiti da su dosadašnja istraživanja tog područja (Medunić i sur., 2016; Fiket i sur., 2020; Medunić i sur., 2021) već dokazala izrazitu toksičnost elemenata iz ugljenih pepela na žive organizme i povezala njihov prijenos okolišem s pronađenim povišenim koncentracijama u tlu i biljkama.

Osim koncentracije elemenata, za prijenos okolišem je bitna i veličina čestica na koje se vežu. Ako je koncentracija potencijalno toksičnih elemenata u eluatima niska, činjenica da su većim dijelom vezani za koloidne frakcije ne predstavlja značajniju prijetnju za okoliš. Međutim, kada su koncentracije elemenata u eluatima visoke te su oni uglavnom prisutni u koloidnim frakcijama, prijetnja za okoliš raste zbog razlika u njihovoj mobilnosti i uzorcima ponašanja u odnosu na one u potpuno otopljenoj frakciji (Jensen i Christensen, 1999). Löf i sur. (2019) svojim istraživanjem potvrđuju važnost koloida u prijenosu metala okolišem i ustanovljuju da bi se uz informacije o pokretljivosti onečišćivača vezanih uz koloidne čestice tlo mogla pripisati određena razina rizičnosti.

6. Zaključak

Podaci dobiveni u ovom radu daju detaljnije informacije o prijenosu metala okolišem.

Brojnost metala koji su više izluženi u jednoj od dviju primijenjenih metoda uglavnom je pravilno raspoređena. Izluživanje je prisutno u uvjetima duž cijele pH skale. Međutim, raspored sveukupnih koncentracija u različitim pH uvjetima je: kiselo>lužnato>neutralno. Većina metala pokazala je uzorak izluživanja koji nije uobičajeno bio zabilježen u dosadašnjim istraživanjima. Izluživanje ovisi o topljivosti elemenata pri određenoj pH vrijednosti, točnije, disocijaciji spojeva u kojima su vezani u ugljenom pepelu. Razlike u koncentracijama između različitih omjera tekuće naspram krute faze upućuju da, osim pH atmosferilija, i njihova količina može uzrokovati smanjeno ili pojačano izluživanje.

Osim toga, ovisno o sastavu ugljenog pepela moguće je stvaranje sekundarnih precipitata koji imaju veliku sposobnost vezanja većine elemenata čime smanjuju njihove koncentracije u eluatima. Također, položaj elemenata na česticama ugljenog pepela određuje brzinu izluživanja.

Povećanje koncentracija određenih metala s povećanjem dubine potvrđuje pokretljivost elemenata unutar ugljenih pepela i ukazuje na moguću pokretljivost u tlu. Iz navedenog je vidljivo da je, iako postoji nekoliko glavnih čimbenika koji uvjetuju izluživanje i pokretljivost elemenata, predviđanje njihovog prijenosa okolišem puno složeniji proces. Opasnost od izluživanja je velika zbog činjenice da se radi o odlagalištu otvorenog tipa te je otpad pod izravnim utjecajem atmosferilija. Također, dospijevanje u okoliš je neizbježno zbog nedostatka nepropusnog brtvenog sloja pa otpad dolazi u izravni kontakt s tlom. Iz rasporeda koncentracija u veličinskim frakcijama zaključivo je da prirodni koloidi uvelike doprinose prijenosu metala. Nastavak istraživanja je nužan za dobivanje jasnije slike o mehanizmima prijenosa metala okolišem što bi pridonijelo razvijanju daljnjih mjera sanacije i provođenju istih.

7. Literatura

Akar, G., Polat, M., Galecki, G., Ipekoglu, U. (2012): Leaching behaviour of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 104, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.026>

Amrhein, C., Mosher, P. A., Strong, J. E. (1993): Colloid-Assisted Transport of Trace Metals in Roadside Soils Receiving Deicing Salts. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 5, 1212-1217. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700050009x>

Ando, M., Tadano, M., Yamamoto, S., Tamura, K., Asanuma, S., Watanabe, T., Kondo, T., Sakurai, S., Ji, R., Liang, C., Chen, X., Hong, Z., Cao, S. (2001): Health effects of fluoride pollution caused by coal burning. *Science of The Total Environment*, 271, 1-3, 107-116. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00836-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00836-6)

Baba, A., Kaya, A. (2004): Leaching characteristics of solid wastes from thermal power plants of western Turkey and comparison of toxicity methodologies. *Journal of Environmental Management*, 73, 3, 199-207. doi: 10.1016/j.jenvman.2004.06.005

Bauman, A., Horvat, Đ. (1981): The impact of natural radioactivity from a coal-fired power plant. *Science of the Total Environment*, 17, 1, 75–81. doi: 10.1016/0048-9697(81)90109-1

Baumann, T., Fruhstorfer, P., Klein, T., Niessner, R. (2006): Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water research* 40, 14, 2776–2786. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.049>

Birdi, K. S. (2009): *Surface and Colloid Chemistry Principles and Applications*. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton

Carvalho, R. A., Benfield, M. C., Santschi, P. H. (1999): Comparative bioaccumulation studies of colloiddally complexed and free-ionic heavymetals in juvenile brown shrimp *Penaeus aztecus* (Crustacea: Decapoda: Penaeidae). *Limnol. Oceanogr.*, 44, 2, 403–414

Cesar, V., Užarević, Z., Potočić, N., Seletković, I., Lepeduš, H. (2005): Preliminary report on epicuticular wax structure in Black pine needles affected by SO₂ emitted from thermal power plant Plomin (Croatia). *Periodicum biologorum*, 107, 3, 357-360

Chou C.-L. (1997): Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. In: Proc. 30th Int'l Geol. Congr., (ed: Qi Y.), 18, B, 47-57

Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T.V., Vandecasteele, C. (2008): Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23, 955-976. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.02.001

de Groot, G.J., Wijkstra, J., Hoede, D., Van der Sloot, H.A. (1989): Leaching characteristics of selected elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio. In Cote, P.L., Gilliam, T.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*. USA, American Society for Testing and Materials, p.p. 170–183. <https://doi.org/10.1520/STP22877S>

Dhont, J. K. G. (1996): *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier

EKOENERG-Institut za energetiku i zaštitu okoliša, d.o.o. (2011): Studija o utjecaju na okoliš zahvata Rekonstrukcije TE Plomin – zamjena postojeće TE Plomin 1 u cilju modernizacije i povećanja kapaciteta. Zagreb, 1/4

Espitia-Pérez, L., Arteaga-Pertuz, M., Soto, J.S., Espitia-Pérez, P., Salcedo-Arteaga, S., Pastor-Sierra, K., Galeano-Páez, C., Brango, H., da Silva, J. and Henriques, J.A.P. (2018): Geospatial analysis of residential proximity to open-pit coal mining areas in relation to micronuclei frequency, particulate matter concentration, and elemental enrichment factors. *Chemosphere* 206, 203-216. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.049>

Fiket, Ž., Mikac, N., and 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, 123-135. doi: 10.1111/ggr.12129

Fiket, Ž., Medunić, G., Vidaković-Cifrek, Ž., Jezidžić, P., Cvjetko, P. (2020): Effect of coal mining activities and related industry on composition, cytotoxicity and genotoxicity of surrounding soils. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 6613–6627. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07396-w>

Filella M., Buffle J. (1998) Colloids. In: Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8_62

Finkelman, R.B. (1995): Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal. In Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds), Environmental Aspects of Trace Elements in Coal, Springer, 2, 24-50.

Flury, M., Mathison, J. B., Harsh, J. B. (2002): In Situ Mobilization of Colloids and Transport of Cesium in Hanford Sediments. Environmental Science & Technology, 36, 24, 5335–5341. <https://doi.org/10.1021/es025638k>

Fruchter, J.S., Rai, D., Zachara, J.M., 1990. Identification of solubility-controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter. Environmental Science and Technology 24, 1173-1179. <https://doi.org/10.1021/es00078a004>

Gao, X., Xu, M., Hu, Q., Wang, Y. (2016): Leaching Behavior of Trace Elements in Coal Spoils from Yangquan Coal Mine, Northern China. Journal of Earth Science, vol. 27(no.5): 891–900, doi:10.1007/s12583-016-0720-6.

Gasteiger, H. A., Frederick, W. J., Streisel, R. C. (1992): Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. Industrial & Engineering Chemistry Research, 31, 4, 1183-1190. <https://doi.org/10.1021/ie00004a031>

Gong, C., Ma, L., Cheng, H., Liu, Y., Xu, D., Li, B., Liu, F., Ren, Y., Ziu, L., Zhao, C., Yang, K., Nie, H., Lang, C. (2014): Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China. Journal of Geochemical Exploration, 139, 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.002>

Hamrla, M. (1960) Rudarsko-Metalurški Zbornik, 3, 203-216

Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F., Heebink, L.V. (2005): Leaching of CCBs: observations from over 25 years of research. Fuel, 84, 11, 1378-1383. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.016>

Hennebert, P., Avellan, A., Yan, J., Aguerre-Chariol, O. (2013): Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates.. *Waste Management*, Elsevier, 33, 9, 1870-81. doi: 10.1016/j.wasman.2013.04.014

Hjelmar, O. (1990): Leachate from land disposal of coal fly ash. *Waste Management and Research* 8, 6, 429-449. [https://doi.org/10.1016/0734-242X\(90\)90019-J](https://doi.org/10.1016/0734-242X(90)90019-J)

Iwashita, A., Sakaguchi, Y., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Kambara, S. (2005): Leaching characteristics of boron and selenium for various coal fly ashes. *Fuel* 84, 479-485. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.002>

Iyer, R. (2002): The surface chemistry of leaching coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 93, 321-329.

Izquierdo, M., Koukouzas, N., Touliou, S., Panopoulos, K.D., Querol, X., Itkos, G. (2011): Geochemical controls on leaching of lignite-fired combustion by-products from Greece. *Applied Geochemistry*, 26, 1599-1606. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.013>

Izquierdo, M. and Querol, X. (2012): Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 94, 54-66. doi:10.1016/j.coal.2011.10.006

Jankowski, J., Ward, C.R., French, D. (2004): Preliminary assessment of trace element mobilisation from Australian fly ashes. Co-operative Research Centre for Coal in Sustainable Development, Research Report 45, 44 pp. <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/publications/425.html>

Jensen, D. L., Christensen T. H. (1999): Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research*, 33, 9, 2139-2147. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00414-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00414-X)

Jigyasu, D. K., Kuvar, R., Srivastava, N., Singh, S., Singh, I. B., Singh, M. (2015): High mobility of aluminium in Gomati River Basin: implications to human health. *Current Science*, 108, 3, 434-438. <https://www.jstor.org/stable/24216572>

Jones, D.R. (1995): The Leaching of Major and Trace Elements from Coal Ash. Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. *Energy & Environment*, 2, 221-262, Szttt7uzpringer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8496-8_12

Karathanasis, A. D. (1999): Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 4, 830-838. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.634830x>

Kim, A.G., Kazonich, G., Dahlberg, M. (2003): Relative solubility of cations in class F fly ash: *Environmental Science and Technology* 37, 4507-4511. <https://doi.org/10.1021/es0263691>

Komonweeraket, K., Cetin, B., Benson, C.H., Aydilek, A.H. and Edil, T.B. (2015): Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH. *Waste Management*, 38, 174-18. doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.018

Kukier, U., Ishak, C.F., Sumner, M.E., Miller, W.P. (2003): Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution* 123, 255-266. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00376-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00376-7)

Kumarathanan, P., McCarthy, G., Hassett, D., & Pflughoeft-Hassett, D. (1989). Oxyanion Substituted Ettringites: Synthesis and Characterization; and their Potential Role In Immobilization of As, B, Cr, Se and V. *MRS Proceedings*, 178, 83. doi:10.1557/PROC-178-83

Lan W., Yuansheng, C. (2007): The Application and Development of Fly Ash in China. *World of Coal Ash*. Northern Kentucky. <http://www.flyash.info/2007/99lan.pdf>

Liu, G., Wang, J., Liu, X., Liu, X., Li, X., Ren, Y., Wang, J., Dong, L. (2018): Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions. *Geoderma*, 312, 104-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.013>

Löv, Å., Larsbo, M., Sjöstedt, C., Cornelis, G., Gustafsson, J. P., Klejaab, D. B. (2019): Evaluating the ability of standardised leaching tests to predict metal(loid) leaching from intact soil columns using size-based elemental fractionation. *Chemosphere*, 222, 453-460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.148>

Marković, S. (2002): Hrvatske mineralne sirovine. Hrvatski geološki institut. Zagreb, 544

Marović, G., Senčar, J., Kovač, J., and Prlić, I. (2004): Improvement of the radiological environmental situation due to remedial actions at a coal-fired power plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261, 451-455. doi: 10.1023/B:JRNC.0000034884.26071.a9

McCarthy, J. E., Zachara, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants. Mobile colloid in the subsurface environment may alter the transport of contaminant. *Environmental Science & Technology*, 23, 5, 496-502.

Medunić, G., Rađenović, A., Bajramović, M., Švec, M., Tomac, M. (2016a): Once grand, now forgotten: what do we know about the superhigh-organic-sulfur Raša coal? *Mining- Geological-Petroleum Engineering Bulletin*, 31(1), 27–45. doi:10.17794/rgn.2016.3.3

Medunić, G., Ahel, M., Božičević Mihalić, I., Gaurina Srček, V., Kopjar, N., Fiket, Ž., Bituh, T., Mikac, I., (2016b): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulfur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of the Total Environment*. 566–567, 306–319. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.096

Medunić, G., Kuharić, Ž., Fiket, Ž., Bajramović, M., Singh, A.L., Krivovlahek, A., Kniewald, G., Dujmović, L. (2018): Selenium and other potentially toxic elements in vegetables and tissues of three non-migratory birds exposed to soil, water and aquatic sediment contaminated with seleniferous Raša coal. *Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik)* 33, 53-62, doi: 10.17794/rgn.2018.3.6

Medunić, G., Grigore, M., Dai, S., Berti, D., Hochella, M. F., Mastalerz, M., Valentim, B., Guedes, A., Hower, J. C. (2020): Characterization of superhigh-organic-sulfur Raša coal, Istria, Croatia, and its environmental implication. *International Journal of Coal Geology*, 217. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103344>

Medunić, G., Bilandžić, N., Sedak, M., Fiket, Ž., Prevendar Crnić, A., Geng, V. (2021): Elevated selenium levels in vegetables, fruits, and wild plants affected by the Raša coal mine water chemistry. *Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin (Rudarsko-geološko-naftni zbornik)* 1-13, doi: 10.1177/rgn.2021.1.1

Miller, B. (2011): Clean coal engineering technology. Butterworth Heinemann, Burlington, 696 pp.

Mohorović, L. (2003): The level of maternal methemoglobin during pregnancy in an air-polluted environment. *Environmental Health Perspectives*, 111, 1902-1905.

Mohorović, L. (2004): First two months of pregnancy - critical time for preterm delivery and low birthweight caused by adverse effects of coal combustion toxics. *Early Human Development*, 80, 115-123.

Moreno, N., Querol, X., Andrés, J.M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., Janssen-Jurkovicová, M., Jones, R. (2005): Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel* 84, 1351-1363. doi:10.1016/j.fuel.2004.06.038

Munawar, M.E. (2017): Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining* 17, 2, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.12.007>

Myers, D. (1999): *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, 493

Nedjimi, B. (2021): Phytoremediation: a sustainable environmental technology for heavy metals decontamination. *SN Applied Sciences* 3, 286. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04301-4>

Nikolić, P., Dimitrijević D. (1981): *Ugalj Jugoslavije*. Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 418 pp.

Pantić, N., Nikolić, P. (1973): *Ugalj*. Naučna knjiga, Beograd, 563 pp.

Peco, J. (2018): Potencijalna mobilnost toksičnih elemenata iz plominskog tla onečišćenog visokosumpornim Raškim ugljenom i pepelom. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 68.

Peh, Z., Miko, S., Hasan, O. (2010): Geochemical background in soils: a linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environmental Earth Sciences*, 59, 1367–1383. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-009-0125-2>

Petrović, M. (2019): Potencijal ispiranja selena i metala iz nepropisno odloženog otpada šljake, pepela i raškog ugljena u naselju Štrmac u Istri. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 53. (Na engleskom jeziku)

Praharaj, T., Powell, M.A., Hart, B.R., Tripathy, S., 2002. Leachability of elements from subbituminous coal fly ash from India. *Environmental International* 27, 8, 609-615. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00118-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00118-0)

Querol, X., Fernández-Turiel, J., López-Soler, A., 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel* 74, 3, 331-343. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)93464-O](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93464-O)

Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A., Plana, F. (2001): Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel* 80, 801-813. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00155-1)

Sack, W. A., Boomer, B. A., Tarantino, J. T., Keefer, G. B., Seals, R. K., and Miller, M. (1981): Evaluation of Fly Ash Leachability Using Batch Leaching Procedures. Civil Engineering Faculty Publications, 79.

Shivpuri, K.K., Lokeshappa, B., Kulkarni, D.A. and Dikshit, A.K. (2011): Metal leaching potential in coal fly ash. *American Journal of Environmental Engineering*, 1(1): 21-27. doi:10.5923/j.ajee.20110101.04

Sinninghe Damsté, J.S., White, C.M., Green, J.B. and de Leeuw, J.W. (1999): Organosulfur compounds in sulfur-rich Raša coal. *Energy & Fuels*, 13, 3, 728–738. doi:10.1021/ef980236c

Spears, D. A., Martinez-Tarrazona, M. R. (2004): Trace elements in combustion residues from a UK power station. *Fuel* 83, 17-18, 2265-2270. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.025>

Stergaršek, A., Valković, V., and Injuk, J. (1988): Sposobnost pepela Raškog ugljena za vezivanje sumpor-dioksida iz dimnog plina termoelektrane. *Zaštita atmosfere*, 16, 6-8.

Sun, Y., Qi, G., Lei, X., Xu, H. (2016): Extraction of Uranium in Bottom Ash Derived from High-Germanium Coals. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 589-597. doi:10.1016/j.proenv.2016.02.096

Šarin, A., Tomašić, M. (1991): Hydrogeological review of the Raša coal mine in the coastal karst of Croatia. 4th International Mine Water Congress, Ljubljana, Slovenia, Yugoslavia, September 1991.

Taylor, R. K., 1974. Colliery Spoils Heap Materials-Time Dependent Changes. *Ground Engineering*, 7, 24-27

Tian, Q., Guo, B., Nakama, S., Sasaki, K. (2018): Distributions and Leaching Behaviors of Toxic Elements in Fly Ash. *ACS Omega*, 3, 10, 13055–13064. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02096>

Upadhyay, M.K., Shukla, A., Yadav, P. and Srivastava, S. (2019): A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products. *Food Chemistry* 276, 608-618.

Valković, V., Makjanić, J., Jakšić, M., Popović, S., Bos, A.J.J., Vis, R.D., Wiederspahn, K. and Verheul, H. (1984a): Analysis of fly ash by X-ray emission spectroscopy and proton microbeam analysis. *Fuel*, 63, 1357-1362.

Valković, V., Orlić, I., Makjanić, J., Rendić, D., Miklavžič, U. and Budnar, M. (1984b): Comparison of different modes of excitation in X-ray emission spectroscopy in the detection of trace elements in coal and coal ash. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B4*, 127-131.

Vlahović, I., Tišljar, J., Velić, I., and Matičec, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Palaeogeography, main events and depositional dynamics. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 220, 333 – 360. doi:10.1016/j.palaeo.2005.01.011

Ward, C.R., French, D., Jankowski J. (2003): Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. Co-operative Research Centre for Coal in Sustainable Development, Technical Note 22, 22 pp. <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/publications/694.html>

White, C. M., Douglas, L. J., Anderson, R. R., Schmidt, C. E., and Grax, R., J. (1990): Organosulfur constituents in Rasa coal. In: *Geochemistry of sulfur in fossil fuels*, W.L. Orr &

C.M. White, (ed.), ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington, DC, 261-286. doi: 10.1021/bk-1990-0429.fw001

Yang, G. Q., Wang, S. Z., Zhou, R. H., Sun, S. Z. (1983): Endemic selenium intoxication of humans in China. The American Journal of Clinical Nutrition, 37, 5, 872-881. <https://doi.org/10.1093/ajcn/37.5.872>

Yue, M., Zhao, F. (2008): Leaching experiments to study the release of trace elements from mineral separates from Chinese coals. International Journal of Coal Geology, 73, 1, 43-51. doi: 10.1016/j.coal.2007.07.002.

Zhang, S., Dai, S., Finkelman, R.B., Graham, I.T., French, D., Hower, J.C., and Li, X. (2019): Leaching characteristics of alkaline coal combustion by-products: A case study from a coal-fired power plant, Hebei Province, China. Fuel, 255, 0016-2361. doi:10.1016/j.fuel.2019.115710.

Zhao, L., Dai, S., Finkelman, R. B., French, T., Graham, I. T., Yang, Y., Li, Y., Yang, P. (2020): Leaching behavior of trace elements from fly ashes of five Chinese coal power plants. International Journal of Coal Geology, 219. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103381>

Zierold, K. M., Hagemeyer, A. N., Sears, C. G. (2020): Health symptoms among adults living near a coal-burning power plant. Archives of Environmental & Occupational Health, 75, 5, 289-296. <https://doi.org/10.1080/19338244.2019.1633992>

Internetski izvori:

Link 1: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/43fr58946.pdf> Hazardous Waste Guidelines and Regulations (pristupljeno 14.5.2021.)

Link 2: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/industrial-waste-guide.pdf> Guide for Industrial Waste Management (pristupljeno 15.5.2021.)

Link 3: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure (pristupljeno 14.5.2021.)

Link 4: <https://www.epa.gov/coalash> (pristupljeno 14.5.2021.)

Link 5: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. Godine. (pristupljeno 15.5.2021.)

Link 6: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_07_94_2123.html Zakon o održivom gospodarenju otpadom. (pristupljeno 15.5.2021.)

Link 7: <https://www.worldcoal.org/coal-facts> (pristupljeno 14.5.2021.)

Link 8: <https://www.chemistryworks.net/2013/12/properties-of-colloids.html> (pristupljeno 22.5.2021.)

Link 9: <https://croatia.eu> (pristupljeno 12.7.2021.)

Link 10: <https://maps.google.com> (pristupljeno 12.7.2021.)

Link 11: <https://www.hgi-cgs.hr> (pristupljeno 12.7.2021.)

Link 12 : https://meteo.hr/proizvodi.php?section=publikacije¶m=publikacije_publicacije_dhmz&el=bilteni (pristupljeno 30.7.2021.)

Link 13: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (pristupljeno 7.8.2021.)

Link 14: https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-10/documents/method_1313_-_final_8-3-17.pdf Method 1313. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure. (pristupljeno 9.8.2021.)

8. Prilozi

Prilog 1. Osnovna geološka karta 1:100 000 L 33-89 Labin (Link 11).

