

Litološke, sedimentološke i kemijske karakteristike sedimenta nakon potresom izazvane likvefakcije i pojave pješčanih vulkana

Aničić, Borna

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:217:124516>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-24**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Borna Aničić

**Litološke, sedimentološke i kemijske karakteristike
sedimenta nakon potresom izazvane likvefakcije i
pojave pješćanih vulkana**

Seminar III
Preddiplomski studij geologije

Mentor:
Doc. dr. sc. Kristina Pikelj
Komentor:
Dr. sc. Neda Vdović

Zagreb, 2022. godina.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Geološki odsjek

Seminar III

Litološke, sedimentološke i kemijske karakteristike sedimenta nakon potresom izazvane likvefakcije i pojave pješčanih vulkana

Borna Aničić

Rad je izrađen: Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološko-paleontološki zavod, Horvatovac 102a; Zagreb

Sažetak: Prikupljena su 4 uzorka sedimenta na području KAS Sisak koji su likvefakcijom izašli na površinu. Cilj analiza provedenih na njima je bio odrediti postoji li trag antropogenog utjecaja u vidu onečišćenja, te ispitati može li se njihov sastav koristiti kao referentna vrijednost u procjeni antropogenog opterećenja površinskih uzoraka sedimenta rijeka. Napravljene su analiza veličine zrna, analiza geokemijskog sastava, udio karbonatne komponente i analiza mineralnog sastava. Sva četiri uzorka su sličnih karakteristika po pitanju geokemijskog i mineralnog sastava. Dobiveni rezultati i usporedba litoloških, kemijskih i sedimentoloških karakteristika mjesta u blizini ustanovljeno je da u analiziranom sedimentu nije detektirano antropogeno onečišćenje. Jedino su elementi povezani sa aluvijem rijeka Save te Kupe i Odre u povećanim koncentracijama zbog utjecaja rijeka. Naslage kojemu pripadaju uzorci su aluvij recentnih tokova (a). Dubina s koje je mogao doći sediment procjenjuje se na 20 do 26 m ili vjerojatnije s 12 -15 m dubine.

Ključne riječi: potres, pijesak, antropogeno opterećenje, mineralni sastav, KAS, Sava

Rad sadrži: 48 + IV str., 21 slika , 6 tablica, 47 literaturnih navoda

Jezik izvornika: Hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Geološki odsjek, PMF

Mentor: doc. dr. sc. Kristina Pikelj, dr. sc. Neda Vdović

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Kristina Pikelj, doc. dr. sc. Andrea Čobić, doc. dr. sc. Katarina Gobo

Datum završnog ispita: 22. rujna, 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Seminar III

Lithological, sedimentological and chemical characteristics of sediment after earthquake-induced liquefaction and the appearance of sand volcanoes

Borna Aničić

Thesis completed in:

Abstract: Four sediment samples were collected in the area of KAS Sisak, which came to the surface through liquefaction. The goal of the analyses that were carried out on the samples was to determine whether there is a trace of anthropogenic influence in the form of pollution, and to examine whether their composition can be used as a reference value in the assessment of the anthropogenic load of surface samples of river sediments. Analysis of grain size, analysis of geochemical composition, proportion of carbonate component and analysis of mineral composition were made. All four samples have similar characteristics in terms of geochemical and mineral composition. The obtained results and a comparison of the lithological, chemical, and sedimentological characteristics of the nearby places revealed that no anthropogenic pollution was detected in the analysed sediment. The only elements associated with the alluvium of the Sava and Kupa and Odra rivers are in increased concentrations due to the influence of the rivers. The deposits to which the samples belong are of the alluvium of recent flows (a). The depth from which the sediment could have come is estimated at 20 to 26 m or more likely from 12-15 m deep.

Keywords: earthquake, sand, anthropogenic burden, , mineral composition, geochemistry, KAS, Sava

Seminar contains: 48 + IV pages, 21 figures, 6 tables, 47 references,

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Department of Geology, Faculty of Science

Supervisor: Kristina Pikelj, PhD, Assist. Prof, Neda Vdović, PhD

Reviewers: Kristina Pikelj, PhD, Assist. Prof., Andrea Čobić, PhD, Assist. Prof., Katarina Gobo, PhD, Assist. Prof.

Date of the final exam: September 22., 2022

Sadržaj

Uvod	1
Geološka situacija	2
Teorijska osnova	2
Lokacija prikupljanja uzoraka	7
Pregled dosadašnjih radova	10
Antropogeni utjecaj u obliku onečišćenja i utjecaj na urbanu geokemiju gradova u svijetu	10
Geokemija sedimenata i anomalije u mjestima blizu i pod utjecajem rijeke Save u Hrvatskoj	12
Utjecaji okoliša na geokemiju sedimenata Siska	16
Materijali i metode istraživanja	22
Liofilizacija uzoraka za daljnje analize	22
Laserska difrakcija	23
Analiza određivanja udjela karbonatne frakcije u sedimentu	25
Multielementna analiza	27
Fazna analiza	28
Mikroskopski pregled uzoraka sedimenta	29
Rezultati	30
Granulometrijske značajke sedimenata	30
Udio karbonatne komponente u uzorcima	33
Geokemijski sastav KAS uzoraka	34
Mineralne faze u KAS uzorcima	35
Fotografije uzoraka promatranih mikroskopom	38
Rasprava	40
Zaključak	49
Literatura	51

1. Uvod

Tema ovog rada je proučavanje sedimenta koji čini pješćane vulkane, nastale na površini područja Petrinje na kojem se dogodio potres krajem 2020. godine. Potres je naglo oslobađanje nakupljene energije koja je u obliku stresa i nastaje kada dio Zemljine kore ne može izdržati taj stres. Dolazi do njenog pucanja i oslobađanja energije u obliku seizmičkih valova [1]. Neke od popratnih pojava potresa koje su se pojavile na prostoru Hrvatske jesu likvefakcija, lateralno smicanje, odroni i vrtače. Navedene pojave dogodile su se kao posljedica potresa s epicentrom u široj okolici Petrinje 29.12.2020. Likvefakcija je sekundarna pojava potresa kojoj su podložna nekoherentna tla i sediment. Usljed likvefakcije dolazi do hidrauličkog sloma zbog umanjene čvrstoće i stabilnosti tala i sedimenta. Glavni razlog pojave likvefakcije je nagla promjena gradijenta pornog tlaka koju izaziva potres (VEINOVIĆ i dr., 2007). Pješćani vulkani pojave su izazvane likvefakcijom, a pojavljuju se najčešće u grupama i to linijski u nizu. Postoje tri tipa pješćanih vulkana: s kraterom, bez kratera i vodeni. Pješćani vulkani s istraživanog područja su vulkani s kraterom. Likvefakcija i fluidizacija odvede na površinu sediment koji ide uzlaznom putanjom i saturiran je vodom. Takav sediment potom izlazi kroz novonastale pukotine koje su izazvane zbog prethodno pretrpljenog stresa. Izbačeni sediment izlazi na površinu u obliku erupcije pijeska koja nakon završetka stvara depresije u obliku kratera (SHAO i dr., 2020). Pješćani vulkani na istraživanom području nastali su kao posljedica likvefakcije inducirane potresom 29.12.2020. (MARKUŠIĆ i dr., 2021). Navedeni potres se dogodio na širem području Petrinje (MARKUŠIĆ i dr., 2021.) bio je jačine M6,2 i izazvao mnoštvo posljedica na široj okolici Petrinje, Siska i Gline (Poljak i dr., 2021). Prije potresa od M6,2 dogodilo se niz manjih potresa započinjući 28.12.2020. godine u 7:28 h s prvim jačine od M5, a nakon toga dogodilo se još 40 manjih i slabijih potresa. Potres je prema intenzitetu iznosio između VIII° i IX° prema EMS (Europskoj makroseizmičkoj skali), a najveći intenziteti rasprostirali su se u smjeru sjeveroistok-jugozapad (MARKUŠIĆ i dr., 2021). Jedan od prethodno dokumentiranih slučajeva pojave likvefakcije u Hrvatskoj dogodio se u okolici Zagreba, kod Kašine 9.10.1880. Uzrokovan je potresom jačine M6,3 na području Zagrebačkog rasjeda gdje se pojavljuje likvefakcija tijekom koje je sediment izlazio na površinu kroz novonastale pukotine (VEINOVIĆ i dr., 2007). Osim u Hrvatskoj, likvefakcija se događa po cijelom svijetu u slučaju prethodno ispunjenih uvjeta. Jedna od njih je i Kina, točnije sjeveroistočna Kina kod mjesta Songyuan uzrokovana potresom jačine M5,7, 28.5.2018. (SHAO i dr., 2020). Među njima

razorniji potresi su Veliki Hanshin potres 1.17.1995. gdje je uslijed likvefakcije onesposobljena luka Kobe (RASHMI i dr., 2021). Tako je od likvefakcije i stradala željeznica na južnom dijelu središnje Aljaske u Velikom aljaškom potresu 27.4.1964. Iste te godine dogodio se i potres zbog kojeg je stradao grad Niigata u Japanu također od posljedica likvefakcije (BROCHER i dr., 2014).

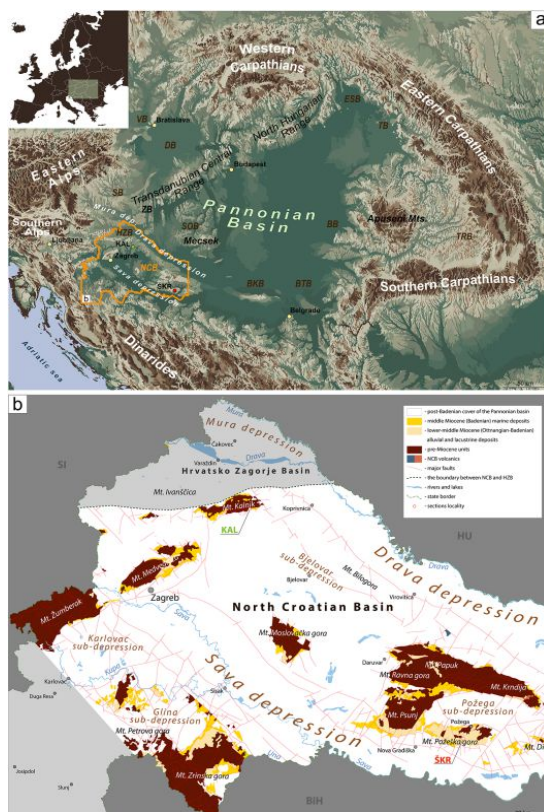
Izlazak potpovršinskog sedimenta uslijed likvefakcije može poslužiti u istraživanju antropogenog opterećenja naslaga na površini, s pretpostavkom da potpovršinski sediment nije došao pod antropogeni utjecaj niti za vrijeme taloženja niti tijekom izlaska na površinu. Antropogeno „čist“ sediment mogao bi potom poslužiti kao referentni materijal u slučaju ocjene antropogenog utjecaja.

Cilj i svrha ovog istraživanja jest karakterizacija sedimenta izašlog na površinu u obliku pješćanih vulkana, te procjena antropogenog opterećenja površinskog sedimenta uzorkovanog u području Siska, a sve na temelju rezultata sedimentoloških i geokemijskih analiza sedimenta transportiranog na površinu u obliku pješćanih vulkana tijekom likvefakcije.

1.1. Geološka situacija

1.2. Teorijska osnova

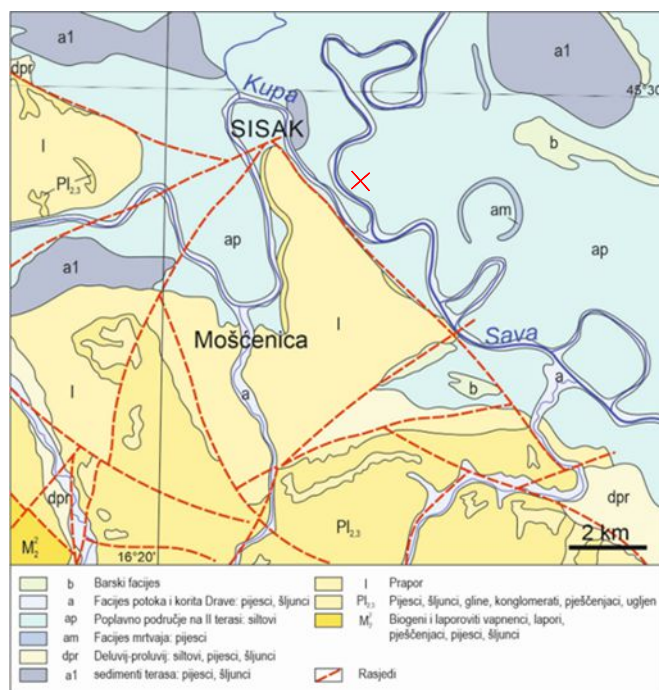
Panonski ili Karpatski bazen okružuju Karpati sa sjevera i sjeveroistoka i Dinaridi s juga (FODOR i dr., 1999). Dvije glavne rijeke Tisa i Dunav razdvajaju ovaj bazen koji još okružuju Alpe sa zapada i sjeverozapada [2]. Spomenuti bazen sastoji se od raznih izoliranih manjih planina, grebena ili gora i manjih podbazena. Transdunavski planinski lanac (TR), Bükk, Mecsek, Villány, Papuk i planina Apuseni spadaju pod izolirane uzdignute formacije. Glavni podbazeni koji čine Panonski bazen jesu: Mala i Velika mađarska nizina koje razdvaja (TR) planinski lanac i Graz nizina (Slika 1). Ostala važna područja u ovom bazenu jesu Transilvanijski, Bečki i Istočno slovački bazeni koji su na kontaktu s orogenima koji okružuju bazen. Orogeni s kojima je bazen još u kontaktu jesu: unutrašnji dio Eoalpinske prevlake te navlaka Karpatskog fliša kao vanjski dio (FODOR i dr., 1999). Sjeverni hrvatski bazen prostire se gotovo preko cijele sjeverne Hrvatske, a zahvaća i Savsku depresiju. Ne zahvaća istočni dio Sjeverne Hrvatske i Bazen Hrvatsko Zagorje. (Slika 1.)



Slika 1. a) Geografski položaj Sjevernog hrvatskog bazena naspram Panonskog bazena, b) Sjeverni hrvatski bazen i njegovi geografski dijelovi (BRLEK i dr., 2020.)

Savska depresija izolirana je regionalna tektonska jedinica Panonskog bazena. Neogenska ekstenzija i paleoreljef koji je usmjerio tokove Drave i Save duž te depresije i detritus s istočnih Alpa jedan su od procesa koji su stvorili njezin današnji izgled (VRBANAC i dr., 2010). Savska depresija nalazi se u blizini Zagreba. Granice Savske depresije jesu planina Medvednica sa sjeverozapada, Moslavačka gora s jugoistoka, a s jugozapada i zapada sjeverozapadna je obala rijeke Save (PAVIČIĆ i dr., 2019). Istok Savske depresije okružen je rijekom Savom na jugu, na sjeveru planinom Psunj te Požeškom i Dilj gorom (RUŽIĆ 2015).

Područje Savske depresije koja okružuje Sisak i Petrinju glavno je područje interesa ovog rada što je označeno na prilagođenom dijelu OGK lista Sisak (PIKIJA 1986.) (Slika 2.).



Slika 2. Geološka građa u okolini istraživane lokacije (PIKIJA 1986.). Crvena oznaka X označava mjesto uzorkovanja sedimenta.

Prema PIKIJA (1986) između 16°00' i 16°30' istočne dužine i 45°20' i 45°40' sjeverne širine prostire se OGK list Sisak i zahvaća jedan dio Savske depresije. Geološka građa područja bit će opisana prema tumaču OGK list Sisak. Kroz spomenuto područje prostire se rasjedna zona u smjeru sjeverozapad-jugoistok koja se približno poklapa s granicom između dva uvelike različita tektonska područja. Tektonsko područje Savska potolina se prostire duž sjeveroistočnog dijela lista. Jugozapadnim dijelom lista se prostire Kredno-tercijarni pojas koji je području Unutrašnjih Dinarida. Savsku potolinu sačinjava središnji dio doline rijeke Save, a na području Kredno-tercijarnog pojasa jesu Vukomeričke gorice i obodi Zrinske i Petrove gore.

Najstarije naslage nađene su ispod površine i čine ju različite metamorfne stijene: kvarc-kloritski, grafitni i zeleni škriljavci te mramorizirani vapnenci i metamorfni eruptivi koji su nastali tijekom hercinske orogeneze i pretpostavljene paleozojske starosti.

Gornjo-kredne naslage najstarije su naslage koje su vidljive na površini i nastale su tijekom gornjeg senona. Scaglia i laporoviti vapnenci mikritskog tipa te spiliti i tufozne stijene nastaju usporednom sedimentacijom i vulkanskom aktivnošću. Laramijskom orogenezom od najgornje krede do kraja eocena mijenja se dubina bazena i način taloženja na tom području. Tijekom njih dolazi do kretanja područja Panonskog bazena prema izvorišnom području i mehanizmima transporta taloži se glavnina naslaga u obliku klastita.

Talože se i polimiktni brečokonglomerati te konglomeratični pješčenjaci tercijara koji naliježu izravno na starije metamorfite. Paleocen je obilježen taloženjem vapnenaca grebenskog tipa, uglavnom masivnih vapnenaca kojima su biogena komponenta alge i koralji te konglomerati i pješčenjaci. Naslage vapnenaca, pješčenjaka, pjeskovitih lapora i karbonatnih konglomerata pripadaju eocenskom razdoblju taloženja. Dugom fazom emerzije od kraja eocena do srednjeg miocena smanjuje se sedimentacija na području ovog bazena razbijenog tijekom laramijske orogeneze. Rezultat razbijanja bazena jest stvaranje Savske potoline i neujednačeno izdizanje paleogenskih i gornjokrednih naslaga. Savskom potolinom tijekom miocena talože se lapori s proslojcima pješčenjaka. Helvet je obilježen slatkovodnim naslagama koji diskordantno naliježu na starije naslage zbog prijašnje emerzije. Naslage helveta su većinski izgrađene krupnozrnatijim klastitima, uz pijesak kao najčešće vezivo.

Tijekom badena dolazi do marinske transgresije na skoro čitavom području lista Siska i lokalno se talože terigeni klastiti. Dolazi do smanjenja saliniteta prostora zahvaćenog transgresijom i prelazak u brakične uvjete (PIKIJA 1986). Plitkovodnija područja doživljavaju intenzivno stvaranje naslaga kao što su sedimenti grebensko-prigrebenskog facijesa. Nasuprot tome dublji dijelovi bazena talože grublje klastite mehanizmima transporta. Savska potolina oblikuje se većinom „bazenskim“ naslagama. Kredno-tercijarni pojas obilježen je plićim naslagama karbonatne sedimentacije s biolititima. Nastupa razdoblje sedimentacije uz stalnu tektonsku aktivnost koja traje od gornjeg miocena (sarmat) do pliocena. Usporedno sa sedimentacijom dolazi do pada saliniteta na većini područja prikazanog na listu Sisak. Donjo-sarmatske naslage pripadaju dvama tipovima facijesa: plitkovodnim vapnenačkim i vapnenačko-laporovitim koji je nastao na većim dubinama. Dolazi do prodiranja navedenih naslaga na paleogenske i širi se sedimentacijski prostor na područje gdje diskordantno leže na predtortonske naslage. Donjosarmatski sedimenti u obliku su većinskih sitnozrnatih i miješanih klastita savske potoline, a ostatkom područja dominiraju karbonatni sedimenti i klastiti. Kao rezultat kontinuiranog pada saliniteta sedimenti donjeg panona talože se u kaspibrakičnoj sredini i litološki članovi su vapnenci u izmjeni s vapnenačkim laporima i laporima. Rijetka je pojava pjeskovitih lapora i pijesaka te se tijekom donjeg panona odnos dubina u bazenu na mijenja previše. Idući od baze prema vrhu gornjopanonskih naslaga opada karbonatna komponenta i kompaktnost sedimenata te se laporoviti vapnenci pojavljuju u manjoj mjeri.

Gornjopanonske naslage naliježu na donjopanonske konkordantno i kontinuirano, isto kao što je to između donjopanonskih i donjosarmatskih naslaga.

Područje Savske potoline od razdoblja gornjeg panona do donjeg ponta postaje najdublji dio bazena i prostor kojim se klastiti talože mehanizmima transporta. Naslage donjeg ponta sačinjene su od lapora i grubozrnih klastita s naglašenim „regionalnim“ karakterom, a sitnozrnati klastiti sa sklonošću prema „regresiji“ koja je prikazana na ostatku OGK lista Sisak. Atička orogeneza tijekom donjeg pontu je razdoblje izdizanja određenih blokova koji se nalaze na području Zrinske gore. Jedno od tih blokova je uzdignuće koji je bio „prag“ na području Ponikvarski Gaj - Tešnjak – Mlinoga. Glinoviti i pjeskoviti lapori i sitnozrnati poluvezani pijesci čine naslage gornjeg pontu. Također neki od blokova koji su još nastali u vremenu donjeg pontu su na potezu Župić-Jošavica te oni koji su strukturno najviši dijelovi jedinice Nebojan-Petrinja-Sjeverova.

Tijekom srednjeg i gornjeg pliocena talože se paludinske naslage, sačinjene od pijeska, šljunka, gline, pješčenjaka i konglomerata, a njihov je odnos naspram naslaga gornjeg pontu diskordantan. Već prije spomenuti „prag“ je imao dalekosežne posljedice. Formiranje tog „praga“ utječe na sedimentaciju tijekom gornjeg pontu posebice na paludinske naslage. Njegovim formiranjem onemogućena je direktna veza između Savske potoline i Glinske kotline te su tijekom taloženja paludinskih naslaga gotovo skroz odijeljeni. Totalni prekid veze zbiva se tijekom postdacijske tektonske aktivnosti. Paludinske naslage stoga se ne nalaze na jugozapadnom dijelu lista. Taloženi se djelomični ekvivalenti u razdoblju levant-pleistocen. Pijesci, šljunci i gline te rijetko pješčenjaci i konglomerati pripadaju tim naslagama. Njihov je odnos s paludinskim naslagama nejasan zbog sličnosti, a sa sedimentima gornjeg pontu je diskordantan. Usporedno s taloženjem ovih naslaga znatnom tektonskom aktivnošću započinje formiranje granice između izdvojenih tektonskih te nekih poprečnih rasjeda. Formiranje tih granica i rasjeda označava završno formiranje suvremenog reljefa i riječne mreže (PIKIJA 1986).

Izdizanje Vukomeričkih gorica tijekom donjeg kvartara (pleistocena) odjeljuje ih od sedimentacijskog područja vezanog za današnju Savsku potolinu. Pleistocen je razdoblje taloženja prapora na području kredno-tercijarnog pojasa te močvarnog prapora i krupnozrnatih klastita aluvijalnog porijekla na Savskoj potolini. Taloženi se proluvijalni i deluvijalni sedimenti na području koje je više tektonski aktivno i sedimenti koji su aluvijalnog i barskog porijekla u nižim područjima i vodotokovima. Tektonskim pokretima tijekom holocena formiran je današnji reljef.

Rasjedi na ovom području imaju dva glavna sustava pravca pružanja: dinarski i mediteranski. Rasjedi SZ-JI pružanja pripadaju sistemu uzdužnih (dinarskih) rasjeda i oni su stariji i većinskim udjelom iskazuju recentnu aktivnost. Rasjedi Z-I najmlađi su i najizraženiji, pripadaju sistemu poprečnih do dijagonalnih rasjeda i oni datiraju iz razdoblja kvartara do danas. Poprečni ili mediteranski rasjedi pružanja SI-JZ sijeku starije morfostrukture među kojima su i rasjedi pružanja SZ-JI, na temelju čega je određeno da su oni mlađi. Postoje i rasjedi drugih pružanja na tom području, ali su manje izraženi i mogu sačinjavati ili pratiti rasjede glavnih smjerova pružanja. List Sisak na temelju facijesa i na temelju geotektonskih odnosa u OGK listu Sisak pripada u cjelinu Unutrašnjih Dinarida (PIKIJA 1986.).

Cijela je tektonika Hrvatske takva zbog konvergentnog kretanja Afričke ploče prema Euroazijskoj. Posljedica je toga izazvani stres na Dinaride i Panonski bazen te se događa reaktivacija pojedinih rasjeda ili sistema rasjeda. Dolazi do naglih pokreta komada kore što potom uzrokuje potres otpuštajući velike količine energije. Epicentar potresa je na širem području zone Pokupsko-Petrinja, što se nalazi na skupu rasjeda istog prostiranja u kojem području se presijecaju dva glavna rasjeda s prostiranjem SZ–JI. Rasjedi prostiranja Sisak-Petrinja-Glina-Topusko i Pokupsko-Kostajnica-Banja Luka dodiruju se i križaju zbog reaktivacije približno 20 km dugog dijela Pokupskog rasjeda. Opisano križanje se dogodilo blizu epicentra. Spomenuto križanje dva glavna rasjeda (transverzalnog i longitudinalnog) u smjeru pružanja Dinarida uzrokovalo je potres (MARKUŠIĆ i dr., 2021).

Šteta od potresa i njezini razmjeri variraju ovisno o tome kakvo je lokalno tlo na koje djeluje potres, koji su topografski efekti, efekti tla i inducirani efekti koji sve skupa utječu na pojave tijekom ovakvih situacija. Potres se dogodio 29. 12.2020. i jačine od 6,2 Richtera na području Petrinje i šireg prostora je uzrokovao najviše štete. Njegovo djelovanje pokrenulo je razne procese koji još i danas pokazuju štetne posljedice. Glavni procesi koji su izazvani su: likvefakcija, vrtače i tri vrste klizišta koji su zabilježeni promatranjem područja 1250 km² oko glavnog rasjeda (ARBANAS i dr., 2021).

Klizište koje još nije dokumentirano na prostorima Hrvatske jest ono nastalo mehanizmom bočnog razmicanja, a likvefakcija je povezana s njima. Njegovo otvaranje pukotina koje su subvertikalne oštećuje antropogenu infrastrukturu kao što su nasipi, kuće ili prometnice. Odroni su najrjeđi i uzrokovali su najmanje štete.

Tijekom likvefakcije osim pukotina mogu nastati i deformacije koje utječu na antropogene objekte tako da ih deformiraju ili na kraju krajeva oštete do neupotrebljivosti. Likvefakcija se neće moći izazvati slabijim naknadnim potresima. Sediment kao posljedica likvefakcije može izlaziti u raznim oblicima na površinu, a jedan od njih je pješčani vulkan (SHAO i dr., 2020.). Pješčani vulkani jedni su od najčešćih struktura izazvanih likvefakcijom.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.1. Antropogeni utjecaj u obliku onečišćenja i utjecaj na urbanu geokemiju gradova u svijetu

Prema ALBANESE i CICCHELLA (2012) znatan je utjecaj čovjeka na okoliš tijekom prošlosti i danas. Rezultat je toga „naslijeđeno“ onečišćenje iz prošlosti koje potencijalno utječe na sadašnju i buduću urbanu populaciju. Veliki problem onečišćenja jest njegova dugotrajnost i raznolikost u načinima na koje se može onečistiti okoliš. Time se stvara složen i kompliciran kemijski sastav tla i sedimenta u urbanim područjima. Urbano tlo je područje gdje se ispiru onečišćivači kao što su teški metali i razne kemikalije. Prema BRIFFA i dr. (2020) antropogena aktivnost jedan je od glavnih razloga onečišćenja okoliša teškim metalima. Neki od izvora jesu rudarenje metala i obrada te ostale industrije koje su vezane za metal. Odlagališta otpada, stajnjaci, automobili i radovi na cesti još su jedni od brojnih izvora teških metala. Sve u svemu antropogena aktivnost može se pratiti u obliku antropogenog opterećenja na okoliš, koji se može primijetiti u obliku onečišćenja okoliša.

Neki od najštetnijih onečišćivača tla u gradovima teški su metali koji se koriste u poljoprivredi, teškoj industriji ili kao komunalni otpad [4]. Prema centru za okolišno zagađenje, najčešći elementi koji onečišćuju tlo ili koji su najopasniji jesu Pb, As, Cu, Zn, Ni i Hg [4.]. Teški metal koji se također često pojavljuje u tlu i koji je onečišćivač tla jest (Cr) [5].

Brownfield ili „smeđa zona“ dio je zemlje koji se razvijao za industrijsku namjenu i biva onečišćen te napušten [6]. Istraživanje u Italiji vezano za „smeđu zonu“ Bagnoli koja utječe na obližnje morske sedimente ispred grada Napulja se sanira i jedna je od najvećih u zemlji, čime možemo reći da će imati iznadprosječne posljedice antropogene aktivnosti. Prema ALBANESE i dr. (2010) „smeđa zona“ Bagnoli tijekom vremena proizvela je veliku količinu štetnih metala i zagađeno je područje zaljeva napuljskog estuarija koji se nalazi ispred Bagnolija. Jedan od elemenata je i Pb koji je na većini područja zaljeva u većoj količini prešao granicu intervencije ili granicu nakon koje je potrebno sprječavanje moguće opasnosti. Uzorci su se uzimali na različitim dubinama za geokemiju uzoraka. Većina područja ima koncentraciju Pb između 100 - 1000 mg/kg, uz manji dio s koncentracijom između 30 – 100 mg/kg i preko 1000 mg/kg. Elementi koji su u okoliš

dospjeli u većim količinama antropogenim utjecajem i koji većinom uvelike prelaze geokemijsku pozadinu jesu (Ni), (Be), (Cd), (Co), (Cr), (Fe), (Hg), (Mn), (Cu), (V), (Sn) i (Zn). Urbano područje je općenito pod većim opterećenjem čovjeka ako promatramo u vidu unosa metala.

Prema CUI i dr. (2019) nagli rast industrije, povećano korištenje pesticida i gnojiva, pojačana ljudska aktivnost već od 80-tih godina 20. stoljeća izaziva zabrinutost onečišćenja voda u Kini. Rezultat toga jest zagađenje okoliša kao što su rijeke Yangtze, Songhua, Liao i Biserne s teškim metalima na zabrinjavajućoj razini. Isto je tako koncentracija teških metala povišena ako uspoređujemo rijeke koje se nalaze u urbanoj sredini naspram onih u prigradskoj ili ruralnoj (IP i dr., 2004). Područje koje je istraživano prema (CUI i dr., 2019) je grad Harbin, jedan od najvećih proizvođača uređaja i hrane, točnije dvije od deset rijeka koje protječu kroz to područje: Majiagou i Yunliang. Majiagou prolazi kroz centar grada i industrijsku zonu i pod izravnim je utjecajem grada, a Yunliang kroz ruralno područje i pod utjecajem je ruralne sredine. Obje su rijeke već određeno vrijeme pod utjecajem ovih područja što se primjećuje u geokemiji uzoraka. Prema jednokratnom faktoru onečišćenja (P_i) može se pratiti razmjer utjecaja onečišćivača na rijeke: što je veći, to je veće onečišćenje. Faktor se računa tako da se podijeli koncentracija teških metala u uzorku (C_i) s koncentracijom teških metala okolišne pozadine ($C_{i\text{ref}}$). Koncentracija okolišne pozadine je ona koja je bez utjecaja vanjskih kemikalija. Prostornom raspodjelom elemenata koja se pratila faktorom P_i uočavamo da su obje rijeke uvelike onečišćene Pb-om i Cd-om te su obje rijeke u kategoriji visoke onečišćenosti. Veće onečišćenje za rijeku Majiagou je vezano za Cu i Cr. U slučaju Pb je Majiagou slabo do srednje zagađeno, a Yunliang visoko zagađeno.

Mogući rezultat antropogenog utjecaja jest onečišćenje različitih sustava okoliša kao što su zagađenje zraka, vode ili obalnog i morskog prostora, tla, unos otpada ili ostalog zagađenja (MÁRTINEZ-BRAVO i dr., 2019). Svako ovo zagađeno područje uočljiv je pokazatelj utjecaja čovjeka i omogućuje precizno praćenje posljedica na okoliš.

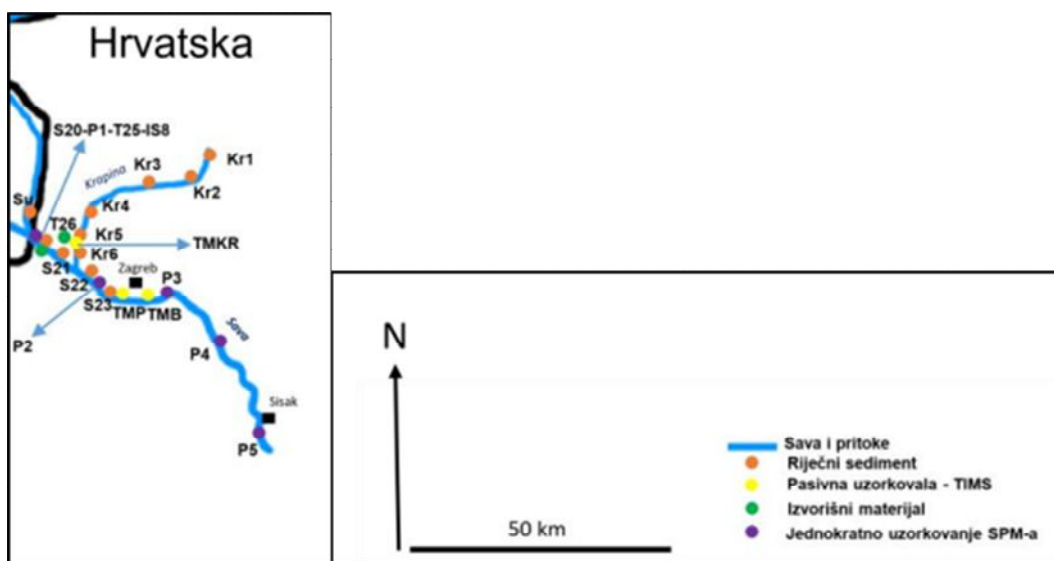
2.2. Geokemija sedimenata i anomalije u mjestima blizu i pod utjecajem rijeke Save u Hrvatskoj

Prema FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, (2007) sliv rijeke Save prostire se na 95 179 km². Prema FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI (2007) i [7] rijeka Sava prolazi kroz zapadni Balkan, a izvire iz područja triglavske grupe južnih Alpa. Rijeka prolazi kroz Sloveniju,

Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu te sjevernu Srbiju. Dio rijeke do Hrvatske ima obilježja alpske rijeke, ali približavanjem granice sa Hrvatskom ona počinje poprimati obilježja nizinske rijeke.

LUČIĆ (2019) je proveo istraživanje koje se bavi geokemijom i mineraloškim značajkama sitnozrnatog sedimenta rijeke Save i njezinih pritoka. Uzorkovan je riječni sediment, suspendirani partikularni materijal, tlo i izvorišne stijene duž rijeke Save i u njezinoj blizini. Raspon uzorkovanja je od mjesta Zelenci (Slovenija) do mjesta Crnac (Hrvatska). Nekoliko lokacija na području Hrvatske iskaču po pitanju koncentracija elemenata u riječnim sedimentima. Mjesta povišenih koncentracija glavnih i elemenata u tragovima u riječnim sedimentima Save jesu Podsused (Bi, Cd, Cu, Pb, P, Sb, Sn, Sr, Zn) i Prisavlje (Cd, P i Sr).

Nakon procjene rezultata analize geokemije u svim tipovima uzoraka određeno je da su koncentracije elemenata kao što su As, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb i Zn rezultat kombinacije antropogenog utjecaja i prirodnih izvora, a Sn je potpuno antropogenog porijekla. Utvrđena je i lokacija najvećeg antropogenog utjecaja na istraživanom području, a ona se nalazi se na donjem dijelu toka Save i nizvodno je od Medsave (S 22 na Slici 3). Ovo područje je pod velikim utjecajem poljoprivrednih aktivnosti i kanalizacijskih ispusta koji su u okolini Zaprešića što rezultira Pb-Sn-Zn-P asocijacijom povišene koncentracije. Prikazana su sva mjesta uzorkovanja na području Hrvatske s legendom i mjerilom (Slika 3.).



Slika 3. Dio karte uzorkovanja koja prikazuje hrvatske lokacije uzorkovanja s legendom (LUČIĆ 2019.)

Determiniranje koncentracije elemenata koji dolaze iz antropogenih izvora postiže se usporedbom s koncentracijama elemenata koji se prirodno pojavljuju u okolišu kao što su aluminij ili željezo (MILAČIĆ i dr., 2010). Uspoređivanjem njihovih koncentracija i koncentracija ostalih elemenata shvaćamo koliki je utjecaj imala antropogena aktivnost na njihove koncentracije. Uzorkovanje koje se odvijalo u Hrvatskoj je na lokacijama: Oborovo, Galdovo, Črnac, Lukavec, Košutarica, Slavonski Brod i Županja, a uzorkovali su se od travnja 2005. do listopada 2006. godine. Koncentracija elemenata u sedimentima Save generalno se povećava od njezina izvora do utjecanja u Dunav (MILAČIĆ i dr., 2010.).

Prema kanadskom vodiču za kvalitetu sedimenata, „*probable effects levels*“ (PEL) je granica za koncentraciju elemenata iznad koje mogu utjecati na vodeni okoliš, a „*The interim sediment quality guidelines*“ (ISQG) je granica ispod koje se efekti na vodeni okoliš ne očekuju (Tablica 1.). Elementi koji su u povećanim količinama su Cr za Košutaricu, Slavonski Brod i Županju te velike koncentracije Ni za Županju i Slavonski Brod. Oborovo i Slavonski Brod su mjesta visoke koncentracije P, gdje se u Oborovu može ustanoviti utjecaj kanalizacijskih otpusta i deterdženta koji sadrže P. Gradovi Županja, Košutarica i Slavonski Brod imaju povišenje u koncentracijama antropogene aktivnosti koja je u slučaju Ni zbog teške i kemijske industrije, a u slučaju Košutarice vezana najvjerojatnije za naftnu industriju. Povišene koncentracije najvjerojatnije su posljedica antropogenog utjecaja putem poljoprivrede u obliku gnojiva s fosfornom komponentom. Utjecaj velikih gradova uvelike utječe na njegove koncentracije, kao što je u slučaju mjesta Oborovo koje je lokacija ispuštanja gradske kanalizacije grada Zagreba (MILAČIĆ i dr., 2010).

Tablica 1. ISQG i PEL vrijednosti za elemente u istraživanju. (MILAČIĆ i dr., 2010).

	ISQG	PEL
Pb (mg/kg)	30.2	112
Zn (mg/kg)	124	271
Cu (mg/kg)	18.7	108
Ni (mg/kg)	–	–
Cr (mg/kg)	52.3	160
Cd (mg/kg)	0.7	4.2
As (mg/kg)	7.24	41.6
Hg (mg/kg)	0.17	0.486
P (mg/kg)	–	–

Nedavno istraživanje provedeno je 2019. godine na području Hrvatske radi određivanja razlike između rasprostranjenosti šest metala Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn u sitnozrnatostoj frakciji i sveukupnom sedimentu. Lokacije uzorkovanja Save jesu Rugvica, Drenje, Šamac i ponovo kao u MILAČIĆ i dr., (2010) Lukavec, Županja i Slavonski Brod. Uzrokovanje je trajalo tijekom jeseni 2019. godine kada je protok vode nizak i, osim uzorka sedimenta s česticama do 2 mm, uzeti su uzorci sitne frakcije (<63 µm) (VDOVIĆ i dr., 2021).

Radi potrebe karakterizacije rezultata korišten je norveški vodič za kvalitetu sedimenata (BAKKE i dr., 2010) čime se sediment dijeli na pet razina kontaminacije: I. pozadinsku razinu, II. ne predstavlja toksične efekte, III. toksični efekti nakon kroničnog izlaganja, IV. toksični efekti nakon kratkoročnog izlaganja, V. ozbiljni akutni efekti toksičnosti. Najveća je razlika između II. i III. klase jer predstavlja granicu nakon koje je koncentracija elemenata toksična. Elementi koji su na pojedinim lokacijama duž rijeke Save imale zabrinjavajuće ili anomalno visoke koncentracije jesu Pb, Ni i Cr. Već kod prije spomenute Županje i Šamca, otkrili su izuzetno visoke koncentracije Cr za obje frakcije, uz srednje visoke vrijednosti Lukavca za sitnu frakciju i Slavenskog Broda za obje frakcije. Ni prelazi granicu klase IV. i za Županju i za Šamac u obje frakcije te granicu klase III. u obje frakcije. Pb uvelike prelazi vrijednosti za klasu IV. u lokaciji Rugvica, ali samo za sitnu frakciju (VDOVIĆ i dr., 2021). Ovi podaci prikazani su ovdje kako bi se bolje shvatio utjecaj onečišćivača koji mogu imati toksične posljedice.

2.3. Utjecaji okoliša na geokemiju sedimenata Siska

Prema ŠORŠA i dr., (2015) grad Sisak podvrgnut je istraživanju svoje urbane geokemije tla ili sedimenta na kojeg on utječe. Istraživanje je dio većeg projekta koji se bavi urbanom geokemijom u Europi (URGE). Grad Sisak pod utjecajem je geogenih i antropogenih faktora, koji su kategorizirani u osam klasa: teška industrija (FA1), aluvijalno ili industrijsko (FA2), rijeke Kupa, Odra i Sava (FA3), industrija ili poplavna ravnica (FA4), les (FA5), rimske kovačnice novca (FA6), obrt (FA7) i stambeni (FA8) (ŠORŠA i dr., 2015).

Antropogeni faktori jesu (FA1), (FA6), (FA7), (FA8), a geogeni (FA3) i (FA5). Djelomično antropogeni, a većinski geogeni (FA2) i djelomično geogeni, a većinski

antropogeni (FA4). Svaki ovaj faktor utječe na neko područje Siska, a izvjesna područja su pod utjecajem više njih odjednom (ŠORŠA i dr., 2015).

Faktor 1 (teška industrija) utječe na okoliš s najviše elemenata. Elementi koji spadaju u ovaj faktor su Mo, Zn, W, Sn, Sb, Cd, Mn, Cu, Pb, Cr, Fe, Ba, Ni, Ti, Na, Bi, S, Ag, (In, As, U, Hg i V). Elementi koji su u zagradi su elementi na koje ovaj faktor utječe manje od ostatka i na koje drugi faktori više utječu. Mo je najviše zastupljen u tlu i u poljoprivrednim područjima ima povišenu vrijednost. Povećanu koncentraciju na skoro cijelom sisačkom području imaju Sb, Ba i S. Najviše koncentracije Zn su u južnoj industrijskoj zoni (JIZ), a W je slično rasprostranjen kao i Mo. Cd osim što je povećan u industrijskom području, povećan je i u tlu. Područje na kojem su povišene koncentracije Mn su željezarije, rafinerije i termoelektrane. Cu također ima u JIZ u povećanim koncentracijama. Sličnu raspodjelu s Cu ima Pb, osim pojave Pb uz prometnice. Oba elementa dominantno su antropogenog podrijetla. Povišena koncentracija Cr i Fe je u tlima u i oko željezare te oko rafinerije i termoelektrane. Kemijska industrija „HERBOS“ je područje gdje su koncentracije Fe i Hg povišene. Najviše povišene koncentracije Ba su u JIZ. Ekstremne koncentracije Ni ima u tlima u željezariji i uz termoelektranu i rafineriju. Najvišu koncentraciju Ti ima u JIZ, a S ima anomalno visoku koncentraciju na područjima termoelektrana, rafinerija i željezara, čak i do 1 km sjeverno od rafinerije na poljoprivrednim površinama. Ag ima anomalno visoku koncentraciju na tri područja Siska: Starog grada, zbog antičkog utjecaja, JIZ od koje se vjetrom donosi sjeverno do trećeg područja koje su poljoprivredne površine. Geokemijski slično ponašanje P ima As kojemu su povišene koncentracije u poljoprivrednoj zoni, „HERBOS-u“, JIZ, točnije termoelektrani, željezari i rafineriji. Ekstremno visoki sadržaji In su u željezariji i U u tlima JIZ te oko „HERBOS“ u starom Sisku. Okolica termoelektrane i dijela rafinerija je područje povišenih koncentracija V. Zbog povezanosti povišenja koncentracija elemenata i područja teške industrije ovaj faktor je faktor Teške industrije.

Faktor 2 (Aluvijalno-industrijski faktor) i geogeni je i antropogeni, a takva su i podrijetla elementa koje ovaj faktor sadržava te se po tome tako zove. Povišene su koncentracije na području aluvijalnih sedimenata Kupe i Odre. Južno industrijsko područje ima također povišene koncentracije i iz nje se raspršuju elementi vjetrom u smjeru istočno od naselja Galdovo i Hrastelnica te u stari grad Sisak. Elementi koji spadaju u ovaj faktor su Sc, Y, Zr, Be, Co, Hf, K, Al, Ni, AS, Li Ga, Fe, Ce, (V, La i Bi). Povišene koncentracije u JIZ imaju elementi Sc, Y, Zr, Th i Be, Hf koji su u ekstremnim koncentracijama u

željezari, K, Al i Li su povezani sa željezom. Povišene koncentracije ima Co blizu rafinerije u JIZ i kemijske industrije te u aluvijalnim naslagama Kupe i Odra. Sličnu raspodjelu kao i Zr ima Hf koji se nalazi u mineralima Zr. Tvornica „HERBOS“ je područje povećane koncentracije Zr, Be, Hf, K, Al i Li. Geogeno povišene koncentracije imaju Sc, Y, Th, Zr, Be, Hf, Al, K i Li koji se nalaze na području aluvija Kupe i Odra.

Faktor 3 je geogeni faktor (Kupa i Odra - Sava). Aluvij rijeke Save je prostor povećane koncentracije zbog povezanosti sa karbonatnim donosom. Elementi koji spadaju u ovaj faktor su Ca, Sr, Mg, Ce, Ga, La, Nb, S Rb, Na, Tl, (Al, Hf, Zr i V). Elementi kojima je zbog toga povećana koncentracija su K, Sr i Mg. Siliciklastičan aluvij rijeke Kupe i Odra je područje povišene koncentracije za Rb, Tl, Ce, Ga, La i Nb, Al i V jer su vezani za siliciklastičnu podlogu. Povećane koncentracije na području industrijskih postrojenja imaju Ca, Rb i Tl. Dodatno elementi kojima su koncentracije povišene u JIZ ili urbanom području su V, Zr, Na, i S. Zbog najvećeg utjecaja rijeka ovaj je faktor geogen i naziva se geogeni faktor Kupa i Odra-Sava (ŠORŠA 2014).

Faktor 4 je pod skoro podjednakim antropogenim i geogenim utjecajem. Antropogeni je utjecaj kao i prije naveden („HERBOS“, željezara, termoelektrane i stari Sisak), a geogeni na području aluvija triju rijeka koje prolaze kroz Sisak. Elementi koji spadaju u ovaj faktor su Cs, Li, Se, Tl, Rb, In, Al i (Bi). Južnije od željezarije, rafinerije i termoelektrane su povišene koncentracije Cs, Li i Rb kojima je porijeklo, ili industrijska postrojenja, ili donos prapora. Prostor povišenih koncentracije Se je od Martinske Vesi prema JI do Poloja i na J prema Galdovu gdje se nalazi poljoprivredno zemljište u velikom meandru Save. Južnim dijelom navedenog područja u kemijskoj industriji „HERBOS“ i južno od nje, gdje se nalazi meandar rijeke Save koncentracije Li, Se, In i Bi su povećane. Ostali elementi već su u prijašnjim faktorima navedeni. Zato se ovo interpretira kao antropogeno-geogeni faktor zvan Industrija - poplavna ravnica (ŠORŠA 2014).

Faktor 5 geogenog je tipa i pripada utjecaju prapora. Elementi koji spadaju u ovaj faktor su Ti, U, Na, Ba, (Co, La, i Ce). Sredina istraživanog područja najviše je zahvaćena, osim prije spomenutog malog područja na jugu. Istočni dio južnog područja i sjeverozapadno od sedimenata Kupe pod većim je utjecajem rijeke Kupe (ŠORŠA 2014) Povećane koncentracije svih ovih elemenata su već prije navedene. Zbog povezanosti povišenja koncentracija sa donosom prapora ovaj faktor se zove Prapor.

Faktor 6 je antropogeni faktor i pripada rimskim kovnicama i talionicama. Elementi koji spadaju u ovaj faktor jesu Au, Ag, Hg, (Pb, Bi i P). Elementi koji su pod velikim opterećenjem ovog faktora su Hg, Bi, Ag i Pb. Kovanice su bile bakrene sa srebrnom ili zlatnom prevlakom i moguća je bila upotreba žive. Anomalno visoke koncentracije na području starog Siska imaju elementi Au, Ag i Hg. Anomalne koncentracije Hg još se mogu izmjeriti u JIZ oko termoelektrane i rafineriju i oko tvornice „HERBOS“. Zbog utjecaja kovnica novca ovaj faktor je dobio naziv Rimske kovnice (ŠORŠA 2014).

Obrtnički, antropogeni faktor jest faktor 7 i uključuje (Re) te u (As i Nb) Re se pojavljuje se u molibdenitu zbog njegove želje za zamjenom s molibdenom u kristalnoj rešetki molibdenita. Pojavljuje se i u cirkonu te trošenjem minerala u kojima se pojavljuje Re. Antropogeno podrijetlo elementa stari su industrijski pogoni s kraja 19. i početka 20. stoljeća te „HERBOS“. Zbog utjecaja industrije, točnije kemijske i povezanosti sa starom industrijom ovaj je faktor dobio naziv obrtnički (ŠORŠA 2014).

Faktor 8 zadnji je faktor i on je antropogenog podrijetla, a zove se rezidencijalni faktor. Elementi koji utječu više na ovaj faktor jesu P, (K, Rb i In). Poljoprivredno tlo područje je anomalnih koncentracija P zbog korištenja mineralnih gnojiva. Povećane koncentracije u urbanom su području na prostoru prijašnjih antičkih naselja Segestica i Siscia. Izvor P su otpadne vode, spaljivanje otpada i otpadnog mulja. Zbog lokacije povećanih koncentracija elemenata i elemenata koji u većoj mjeri utječu na faktor 8 ovaj se faktor smatra rezidencijalnim (ŠORŠA 2014). Geokemijski podaci kao što je srednja vrijednost, medijan, dominantna vrijednost, minimum, maksimum i raspon koncentracija posebno istraživanih elemenata su vidljivi na Slici 4.

Element	Srednja vrijednost	Medijan	¹ Dominantna vrijednost	Minimum	Maksimum	Raspon
As	9,93	9,40	9,80	5,10	29,70	24,60
Ba	142,58	103,65	¹ 71,90	44,00	910,50	866,50
Cd	0,66	0,46	¹ 0,40	0,14	10,96	10,82
Co	10,63	10,35	9,50	4,50	18,50	14,00
Cr	41,89	30,55	25,20	15,20	462,10	446,90
Cu	42,15	26,18	21,94	12,27	944,89	932,62
⁴ Hg	230,97	119,00	¹ 75,00	44,00	4438,00	4394,00
Mo	1,30	0,65	¹ 0,60	0,36	33,54	33,18
Ni	34,94	30,65	29,20	15,70	133,30	117,60
Pb	87,94	37,15	¹ 26,00	19,54	2409,43	2389,89
Tl	0,16	0,15	0,17	0,05	0,62	0,57
V	34,24	32,50	34,00	12,00	130,00	118,00
Zn	298,80	109,10	¹ 76,30	44,70	10001,00	9956,30

¹postoji više dominantnih vrijednosti, prikazana je najmanja;

⁴Hg je u µg/kg.

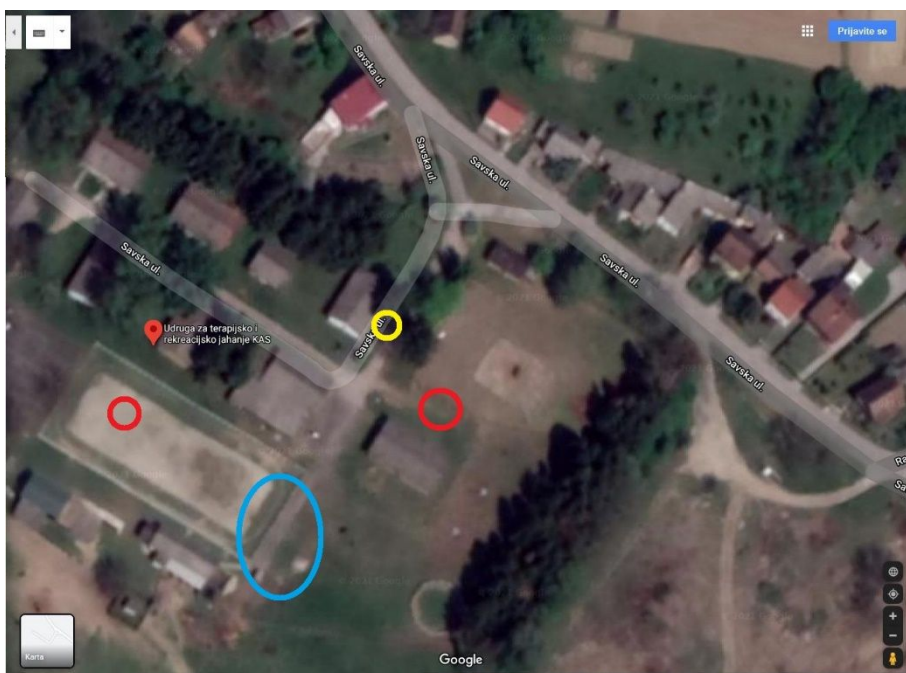
Slika 4. Srednja vrijednost, medijan, dominantna vrijednost, minimum, maksimum i raspon vrijednosti koncentracija elemenata nakon istraživanja 2014. (ŠORŠA 2014.)

3. Materijali i metode istraživanja

Materijali koje su korišteni za dobivanje rezultata sedimentni su uzorci koji su 4. i 25. siječnja 2021. godine prikupljeni na lokaciji KAS Sisak.

3.1. Lokacija i prikupljanje uzoraka

Lokacija na kojoj su uzeti uzorci sedimenta 4.1. i 24.1.2020. jest područje uz rijeku Savu kod udruge KAS Sisak. KAS je ime humanitarne, neprofitne i nestranačke organizacije koja se nalazi u gradu Sisku i pruža terapijsko i rekreacijsko jahanje. Nalazi se na području na kojem su nastali pješčani vulkani. Isto tako, KAS je odabran zbog lijepo očuvanih posljedica procesa likvefakcije koji su u doba uzorkovanja bili rasprostranjeni na njenom području. Koordinate lokacija uzorkovanja na Google Maps-u jesu: 45°28'23.9"N 16°23'32.7"E (lijevo crveni kružić), 45°28'24.4"N 16°23'36.3"E (žuti kružić), 45°28'23.6"N 16°23'36.9"E (desni crveni kružić), 45°28'22.6"N 16°23'35.0"E (centar plavog kruga) (Slika 5.).



Slika 5. Označene lokacije uzorkovanja na području KAS-a, Google karte, [3]

Primjeri na istraživanom području iz kojih smo uzimali uzorke vide se na Slici 6. i Slici 7.



Slika. 6. Mjesto uzorkovanja uzoraka jednog od KAS uzorka. Lokacije uzorkovanja prikazane su na slici 5



Slika 7. Pješčani vulkan nastao posljedicom likvefakcije

Sedimentni materijal je prikupljen iz „kratera” pješčanih vulkana plastičnom špatulom, gdje je površinski sediment debljine 1-2 cm odstranjen, a prikupljeni sedimentni materijal je stavljen u vrećice. Materijal uzet iz KAS Sisak uzorkovan je na četiri različite lokacije. Uzorci su imenovani kao KAS 1, KAS 2, KAS 3, KAS 4. KAS Sisak 1 i 2 uzorci su uzeti ubrzo nakon potresa 4. siječnja 2021. godine, a KAS 3 i 4 su uzorkovani kasnije

(25.1.2021. godine). Lokacija uzorkovanja KAS 1 i 2 su prostor plavog i žutog kružića na tom imanju, a KAS 3 i 4 lokacije crvenih kružića na šetalištu za konje i na desnoj strani područja (Slika 5.). Uzorkovanje je obavljeno na taj način, jer su iz tih vulkana sedimenti u sredini i ispod površinskog sloja bili pod smanjenim utjecajem atmosfere i čovjeka. To je osiguralo da sastav uzorka od kojeg je izgrađen stožac bude što sličniji sastavu sedimenta koji je bio ispod zemljine površine prije utjecaja vanjskih uvjeta.

3.2. Priprema uzoraka

Za potrebe liofilizacije uzeta je određena količina materijala iz svakog uzorka kako bi se napunile plastične čaše s poklopcem zapremine ~ 100 ml i osušena procesom liofilizacije. Liofilizacija je proces kojim se uklanja voda iz nekog materijala pri niskoj temperaturi i povećanom tlaku. Uklanjanje vode postiže se u tri koraka. Prvo se materijal zamrzne, onda se smanji pritisak u prostoru u kojem je materijal kako bi, kad se polako povisuje temperatura, voda mogla izaći u plinovitu fazu ili sublimirati. Prvotna je svrha očuvanje materijala, jer se uklanjanjem vode produljuje njegov rok trajanja. Razlog za liofilizaciju naših uzoraka jest ubrzanje sušenja i osiguranje da se neće dogoditi velike promjene tijekom tog procesa. Liofilizirani materijal stavljen je u drobilicu Fritisch Pulverisette®. Stroj koristi ahat kuglu, a vibracijom stroja kugla se kreće i ravnomjerno drobi uzorak. Drobljenje omogućava da se daljnje analize mogu provesti na homogeniziranom i usitnjenom uzorku. Stavljaju se 2-3 žlice liofiliziranog prhkog materijala u prostor gdje je kugla i uključi stroj u prosjeku na 10 minuta ovisno o zdrobljenosti materijala. Rezultat je polikristaličan uzorak spreman za daljnje analize. Homogenizacija uzorka provedena je radi poboljšanja reprezentativnosti uzoraka.

3.3. Analiza veličine zrna laserskom difrakcijom

Analiza je provedena na Institutu Ruđer Bošković koristeći LS 13320 Beckman coulter® laserski granulometar. Tijekom rada laserskog granulometra uzorak ulazi u ćeliju na koju je usmjeren laserski snop. Laserska difrakcija funkcionira na način da česticu zrna obasja snop laserskog svjetla. Svjetlost se rasprši u različite smjerove koje granulometar hvata pomoću 126 silicijskih foto-detektora i na temelju kuta upada izračuna veličinu čestice. Zbog što bolje točnosti uključi se dodatno polarizacijsko svjetlo koje će pomoći u

identifikaciji onih zrna koja su prekrivena većim zrnima u smjesi. Detektori su smješteni pod kutom od 35° s obzirom na optičku os (LUČIĆ, 2019).

Uzorak je stavljen u laboratorijsku čašu koja je napunjena s 20 ml deionizirane vode. Prije dodavanja tako pripremljenog uzorka u instrument, uzorak se konstantno miješa magnetskim mješačem. Uzorak je uzet pipetom na približno gornjoj trećini blizu ruba čaše i dodaje se u instrument dok njegova koncentracija ne dosegne približno 10 %. Upisuju se podaci o uvjetima mjerenja. Uređaj 30 sekundi prije svakog mjerenja kratkotrajno proizvodi ultrazvučne valove kako bi se raspršili eventualno stvoreni agregati. Za svaki se uzorak dva puta obavilo mjerenje: iznimka je KAS 2 gdje su zbog neobičnih rezultata obavljena tri mjerenja.

Granulometrijski parametri obrađeni su u programu koji pripada instrumentu te su kasnije kategorizirani prema klasifikaciji (FOLK & WARD, 1957.) u programu GRADISTAT (BLOTT i PYE 2001.) za potrebu znanstvenog rada. Svakom uzorku određeni su granulometrijski parametri i sistematizirani su na temelju udjela čestica u njima. Sistematizacija je obavljena pomoću trokomponentnog dijagrama na čijim vrhovima se nalaze šljunak, mulj i pijesak.

Srednja veličina čestica jest veličina od koje je 50 % čestica veće, a 50 % čestica manje veličine: $M_d = \Phi 50$. Prosječna je veličina zrna prosjek od zbroja tri vrijednosti veličine čestica, tj. ona od koje je 84%, 50% i 16% čestica veće:

$$M_z = \frac{\Phi 16 + \Phi 50 + \Phi 84}{3}. \quad [1]$$

Parametar sortiranja pokazuje koliko je dobro sortiran sediment, odnosno koliko je ujednačena raspodjela veličine čestica u uzroku. Što je sortiranost bolja, to je više pripadnika iste frakcije:

$$S_o = \frac{\Phi 84 - \Phi 16}{4} + \frac{\Phi 95 - \Phi 5}{6,6}. \quad [2]$$

Sediment uzorka s obzirom na So može biti vrlo dobro ($< 0,35$), dobro ($0,35 - 0,50$), umjereno dobro ($0,50 - 0,70$), umjereno ($0,70 - 1,00$), loše ($1,00 - 2,00$), vrlo loše ($2,00 - 4,00$) i izrazito loše sortiran ($>4,00$).

Asimetričnost raspodjele pokazuje devijacije u raspodjeli čestica. U pravilu ovaj parametar pokazuje koliko prevladavaju krupnije ili sitnije čestice. Krupnije čestice prevladavaju najviše ako je vrijednost $+1,00$ i obratno:

$$Sk = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{84} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_5 + \Phi_{95} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_5)}. \quad [3]$$

Kategorije poredane prema vrijednostima jesu: vrlo negativno zakošena krivulja ($-1,00$ do $-0,3$), negativno zakošena krivulja ($-0,30$ do $-0,10$), gotovo simetrična krivulja ($-0,10$ do $0,10$), pozitivno zakošena krivulja ($0,10$ do $0,29$), vrlo pozitivno zakošena krivulja ($0,30$ do $1,00$).

Raspršenost raspodjele određuje parametar zaoštrenosti krivulje. Što je više krivulja zaoštrena u jednom dijelu, to je veći postotak granulometrijske frakcije naspram svih ostalih. Obrnuti je slučaj pojava više granulometrijskih frakcije i veća raspoređenost ostalih frakcija čestica, a tada je krivulja više zaravnjena:

$$Kg = \frac{(\Phi_{95} - \Phi_5)}{2,44(\Phi_{75} - \Phi_{25})}. \quad [4]$$

Kategorije na temelju vrijednosti rezultata jesu: vrlo zaravnjena krivulja ($<0,67$), zaravnjena krivulja ($0,67 - 0,90$), srednje zaoštrena krivulja ($0,90 - 1,11$), zaoštrena krivulja ($1,11 - 1,50$), vrlo zaoštrena krivulja ($1,50 - 3,00$), izuzetno zaoštrena krivulja ($>3,00$) (BLOTT i PYE, 2001).

3.4. Analiza određivanja udjela karbonatne frakcije u sedimentu

Određivanje udjela karbonatne komponente koristi se za kvantitativno određivanje karbonata u sedimentu. Prije same analize potrebno je pripremiti Scheiblerov aparat za kalcimetriju, dvije Erlenmeyerove tikvice, malu čašicu, magnetne štapiće i klorovodičnu kiselinu. Određivanje udjela karbonatne komponente obavljeno je na temelju principa

volumetrije plina i pomoću Scheiblerova aparata na Mineraloško-petrografskom zavodu (Slika 8.).



Slika 8. Scheiblerov kalcimetar

Prije određivanja udjela karbonata u uzorcima potrebna je kalibracija uređaja što je postignuto pomoću standarda, a to je čisti kalcijev karbonat koji sadrži 100 % karbonata. Uzorci su izvagani na približno 300 mg pomoću analitičke vage. Izvagani uzorci ili standardi stavljaju se unutar Erlenmeyerove tikvice. Potom se stavlja plastična čaša od 5 ml napunjena 37%-tnom klorovodičnom kiselinom koja je razrijeđena vodom u omjeru 1:1. Ubacuje se sitni magnetič u tikvicu i stavlja se na magnetnu miješalicu. Prije miješanja tikvica se zatvara gumenim čepom i time se pomoću cjevčice u čepu povezuje sa

Scheiblerovim kalcimetrom. Tom sistemu spojenih posuda početna razina vode mora biti na razini 0 i sustav mora biti zatvoren. Nakon začepljivanja tikvice uključuje se magnetna mješalica i izlijeva se plastična čaša sa HCl-om. Dolazi do reakcije HCl-a i uzorka pri čemu se otpušta plin CO₂ iz karbonata (Formula 5). Plin potiskuje vodu u srednjoj graduiranoj cijevi kalcimetra i taj potisnuti volumen koristi se za računanje udjela karbonata. Volumen plina koji se oslobodio očitava se u mL ili cm³ za potrebu formule za izračunavanje udjela karbonata. Formula još zahtijeva temperaturu i tlak za vrijednost F_{T,P} koji su individualni za svako mjerenje. F_{T,P} jest vrijednost koja se očitava iz tablice ovisno o tome koja je temperatura i tlak u prostoru mjerenja tijekom očitavanja. Isti postupak ponavlja se i kod uzoraka. Tom formulom za standard dobije se 100% +/-1 %, a za uzorke je varijabilno, ovisno o sastavu uzoraka. Krajnjim rezultatima određuje se aritmetička sredina pomoću čega se dobije konačna vrijednost udjela karbonatne komponente. Formula za računanje udjela karbonata u uzorku:

$$\%CaCO_3 = \frac{\text{mL } CO_2 \cdot F_{T,P} \cdot 2,274 \cdot 100}{\text{mg standarda}} \quad [5]$$



(Formula 2.) Nastala reakcija tijekom analize udjela karbonata

3.5. Multielementna analiza

Prije multielementne analize potrebno je dovesti uzorak u tekuće stanje i razgraditi ga mikrovalnim sustavom s rotorom 16 HVT 50 (Multiwave ECO – Anton Paar, Austrija), a smjesom kiselina vrši se razgradnja (LUČIĆ 2019.). Prvi je korak za razgradnju uzorka koji nisu metalni fluoridi i koristi se 5 mL dušične kiseline – HNO₃ (65 % pro analysi, Kemika) + 1 mL klorovodične kiseline – HCl (≥ 37 % trace analysis, Fluka) + 1 mL fluorovodične kiseline – HF (≥ 48 % Puriss. p.a, Fluka). Drugi je korak korištenje 6 mL borne kiseline – H₃BO₃ (40 g/dm³, Fluka) za razgradnju metalnih fluorida.

Uzima se do 100 mg uzorka za potrebe analize. Prvi korak je otapanje čvrstog uzorka. Određeni dio uzorka može se otopiti vodom, ali su potrebne razne kiseline za otapanje ostatka uzorka i uređaj koji ubrzava ovaj proces. Izbor kiseline ovisi o sastavu

uzorka. Dušična kiselina HNO_3 koristi se za sediment, jer ga ne razlaže potpuno, nego samo potpomaže u otapanju. Klorovodična kiselina HCl koristi se za karbonate, fluorovodična kiselina HF koristi se za silikatni sadržaj uzorka i borna kiselina H_3BO_3 koristi se za otapanje organskih čestica.

Uzorak je analiziran HR ICP-MS metodom ili metodom visoko razlučive induktivno spregnute plazme i masenom spektrometrijom (Element 2, Thermo, Njemačka) [8]. ICP predstavlja visoko-temperaturni izvor (MOUNTEREY I DR., 2018.). Temperatura od 5500°C^{15} dovodi materijal u stanje plazme, a materijali se rastavljaju na atome i sve kemijske veze međusobno pucaju. Metoda induktivno spregnute plazme jedna je od najboljih metoda za procjenu količine elemenata u tragovima u uzorcima. Ovim se postupkom iz podataka može iščitati točan sadržaj elemenata u uzorku. Reakcije svakog elementa tijekom analize za svaki su element univerzalne, bez obzira na porijeklo ili izvor tog elementa. Visoka osjetljivost i univerzalni elementni odgovor omogućuje jednostavnu i preciznu odredbu količine glavnih elemenata i elemenata u tragovima u uzorcima (AMMANN, 2007).

3.6. Fazna analiza

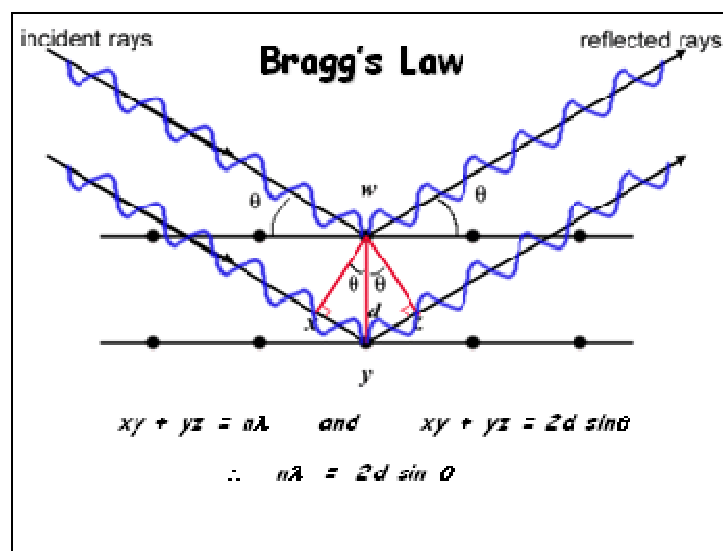
Analiza je provedena na Mineraloško-petrografskom zavodu Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, metodom rendgenske difrakcije praškastog uzorka (XRPD). Korišten je difraktometar Philips PW 3040/60 X'Pert Pro za rendgensku difrakciju polikristalnog uzorka.

Usitnjeni sediment korišten je i za faznu analizu. Svaki od uzoraka stavlja se na aluminijski nosač s metalnom špatulom. Tako pripremljen stavlja se u difraktometar i analizira. Između svakog uzorka sva se korištena oprema čisti vodom i etanolom.

Difrakcija tijekom fazne analize rezultat je interakcije elektromagnetskih valova zvanih rendgenske zrake i periodične strukture kristala. Difrakcija se događa u onom slučaju kada je valna duljina jednaka ili slične veličine kao razmak između jediničnih ćelija u mineralu (STANJEK i HÄUSLER, 2004). Potrebne su vrijednosti za analizu uzorka redni broj n i valna duljina zračenja λ , kut pod kojim padaju zrake na među mrežnu ravninu θ i međumrežni razmak d_{hkl} . Rezultati analize otkrivaju fazni sastav uzorka i time broj prisutnih minerala. Prema PAVKOV i dr. (2019.) najtočnija i najprikladnija metoda za

određivanje materijala jest XRPD. Polikristalni uzorak u praškastom je obliku i sastoji se od sitnih kristala koji pripadaju istoj vrsti ili su različiti. XRPD metodom taj je uzorak analiziran i definiran na temelju dobivenih podataka. Raspršenje rendgenskih zraka događa se kada te zrake dođu do površine polikristalnog uzorka. Zatim, atomi u kristalnoj rešetki postaju sekundarni izvor zračenja. Dokaz međusobne interakcije između rendgenskih zraka jest smanjenje valova ili njegovo pojačanje, ali i njihovo potpuno poništavanje. Takva se pojava naziva difrakcija (PAVKOV i dr., 2019). Difraktogram prikazuje variranje u jačini intenziteta difrakcije rendgenskih zraka u ovisnosti o kutu difrakcije. [9] Prema PAVKOV i dr. (2019) difraktometar je uređaj pomoću kojeg se dobije difraktogram za polikristalni uzorak.

Kut upada zraka u kristal „ θ “ mora biti jednak svakoj zruci, ravnine u kristalu moraju biti udaljene za isti razmak „ d “. Tada se sinusom od hipotenuze „ d “ dobije dodatni put koji sljedeći val prevali dok prolazi kroz kristal. Dvostrukom vrijednosti umnoška hipotenuze „ d “ i sinusa „ θ “ dobije se valna duljina zrake koja upada u kristal. Valna duljina ovisi o tome koliki je dodatan put prevaljen. Braggov zakon naziva se još difrakcija rendgenskih zraka (Slika 9.). [10]



Slika 9. Braggov zakon, formula i prikaz [11]

Podaci koji se dobiju ovom analizom pomoću XRPD kvalitativni su i semikvantitativni. Kvalitativni podaci analize su važniji jer daju podatke o mineralnim

vrstama koje se nalaze u uzorku. Semikvantitativni podaci predočavaju koje su faze u uzorku više zastupljene, a koje manje. Usto je i kvalitativna analiza koja daje pregled o tome koji se minerali nalaze u uzorku.

3.7. Mikroskopski pregled uzoraka sedimenta

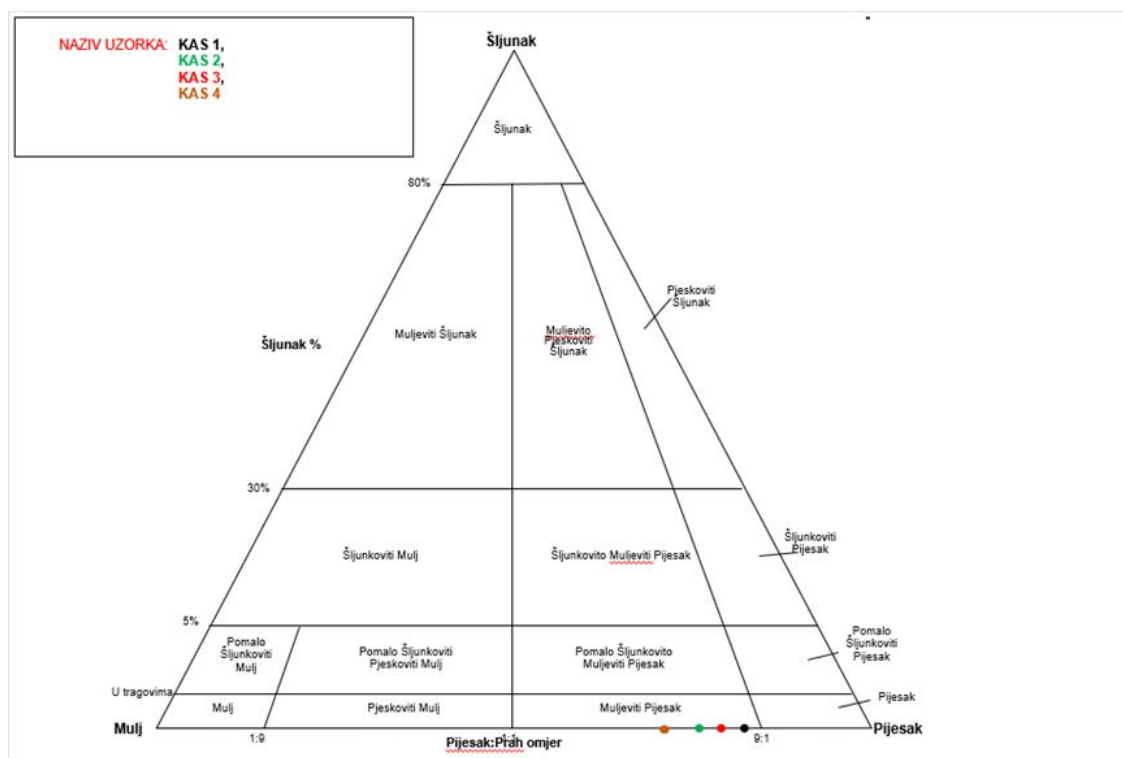
Neusitnjeni uzorci stavljeni su na metalnu zdjelicu s mjerilom pomoću kista i namještani su iglom s držačem. Uzorak je bio promatran pod reflektiranom svjetlošću na mikroskopu Axiolab i slikan je pridruženim Canon fotoaparatom.

4. Rezultati

4.1. Granulometrijske značajke sedimenata

Analizom određivanja veličine sedimentnih uzoraka KAS 1, 2, 3 i 4 dobiveni podaci o vrsti sedimenta, prosječnoj i srednjoj veličini čestica te sortiranost sedimenta. Dobiveni podaci prezentirani su u Tablici 4. te su obrađeni u programu GRADISTAT (BLOTT i PYE, 2001). Obradeni podaci grafički su prikazani pomoću trokomponentnog dijagrama (FOLK i WARD, 1957 histograma i krivulje učestalosti).

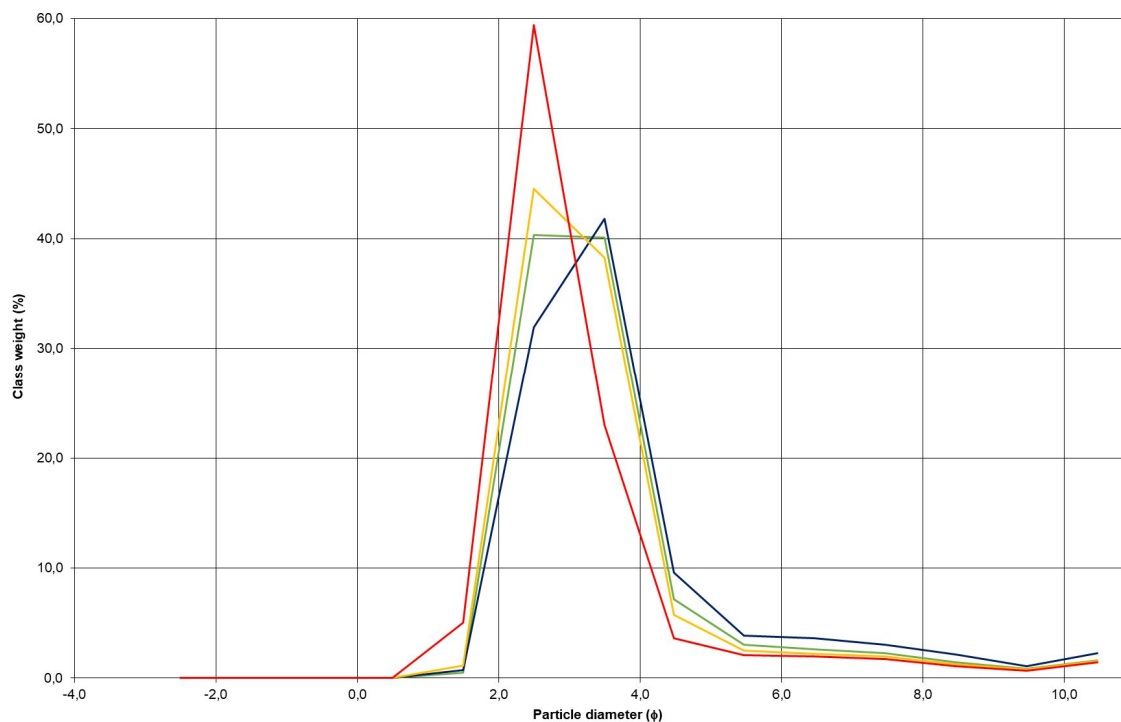
Svi su uzorci u programu GRADISTAT (BLOTT i PYE, 2001) određeni kao pijesak, točnije muljeviti pijesak (Slika 10). Čestice su koje prevladavaju u uzorcima ili sitni pijesak u slučaju KAS 4 ili jako sitni pijesak kao u svim ostalim uzorcima.



Slika 10. Tip sedimenta uzoraka Kas 1, 2, 3 i 4.

Najveća je srednja veličina (D_{50}) za KAS 1 i iznosi 148,3 μm , za KAS 2 107,3 μm , za KAS 3 116,2 μm , a za KAS 4 najmanja i iznosi 94,40 μm . Prema (FOLK i WARD, 1957) KAS 1 jedini je kojem srednja veličina zrna pripada sitnozrnatom pijesku, a svima ostalima pripada jako sitnom pijesku (Tablica 2.).

Sortiranost (σ) je za sva četiri uzorka ista. Vrijednosti za sortiranost uzorka (σ) u rasponu su od 1,542 i 1,163 ϕ te prema FOLKU i WARDU (1957) spadaju u kategoriju loše sortiranih sedimenata. Grafički prikaz sortiranosti uzorka prikazani su na krivulji učestalosti (Slika 11., Tablica 2.).



Slika 11. Krivulja učestalosti za sve uzorke: KAS 1 označen je crvenom, KAS 2 zelenom, KAS 3 žutom i KAS 4 plavom bojom.

Asimetričnost raspodjele (Sk) kreće se između 0,336 i 0,501 ϕ te svaki uzorak prema FOLKU i WARDU (1957) ima krivulju učestalosti u kategoriji jako pozitivno zaoštene krivulje. Zaoštrenost krivulja (Kg) približno je ista za sve uzorke. Sve spadaju u istu kategoriju krivulja učestalosti, a to je jako zaoštrena krivulja. Vrijednosti su približne i kreću se od 1,742 ϕ do 1,935 ϕ (Tablica 2.).

Tablica 2. Granulometrijski parametri uzoraka (D_{50} – srednja veličina čestica, \bar{x} – srednja vrijednost, σ – sortiranje, sk – asimetričnost raspodjele, K – zaoštrenost krivulje)

Uzorak	Glina (%)	Silt (%)	Pijesak (%)	D_{50} (μm)	\bar{x} , (μm)	σ (ϕ)	sk (ϕ)	K , (ϕ)
KAS 1	2,1	10,4	87,5	148,3	131,7	1,163	0,501	1,821
KAS 2	2,5	16,5	81,1	107,3	99,04	1,321	0,379	1,784
KAS 3	2,3	13,6	84,1	116,2	113,3	1,202	0,336	1,742
KAS 4	3,3	22	74,7	94,40	81,53	1,542	0,417	1,935

4.2. Udio karbonatne komponente u uzorcima

Najviši udio karbonata imao je uzorak KAS 3 (46.47%). Udio karbonata u sedimentima kreće se od 35,32% do 46,47 % (Tablica 3.).

Tablica 3. Postotak karbonata u analiziranim uzorcima

Uzorak	Postotak karbonatne komponente
KAS 4	35.32
KAS 3	46.47
KAS 2	45.8
KAS 1	35.4

4.3. Geokemijski sastav KAS uzoraka

Koncentracije analiziranih elemenata se kreću od 0.01 mg/kg (Te) do 164323.8 mg/kg (Ca). Elementi koji se većinom pojavljuju u većim koncentracijama u uzorcima su Mg, Sr i Se. Najmanje su zastupljeni u uzorcima W, Pb, Te i Bi.

Tablica 4. Koncentracije glavnih elemenata i elemenata u tragovima dobivene iz multielementne analize

Stupac2	KAS 1 (mg/kg)	KAS 2 (mg/kg)	KAS 3 (mg/kg)	KAS 4(mg/kg)
Li	19,94	18,92	21,4	18,39
Be	0,74	0,7	0,85	0,73
Rb	38,83	34,93	39	35,15
Nb	4,91	4,7	6,25	4,7
Mo	0,42	0,37	0,43	0,35
Cd	0,22	0,19	0,21	0,15
Sn	1,74	1,67	1,82	1,44
Te	0,01	0,01	0,01	0,02
Cs	1,76	1,63	1,93	1,66
Tl	0,24	0,22	0,24	0,21
Pb	12,31	8,38	10,09	9,05
Bi	0,16	0,19	0,19	0,11
U	1,37	1,32	1,57	1,19
Na	6006,69	5844,17	5924,06	6545,66
Mg	55274,82	53998,17	55866,56	45874,32
Al	25560,26	24000,37	26639,52	25794,77
P	285,66	252,94	337,49	272,83
S	269,03	291,67	309,15	299,13
Ca	164323,8	148058,8	144817,1	114024,1
Sc	3,69	3,39	4,06	3,96
Ti	1775,36	1698,44	2265,62	1730,82
V	29,01	26,41	30,6	28,18
Cr	23,88	20,14	24,79	23,12
Mn	363,58	273,73	362,82	358,26
Fe	10975,37	9746,2	11285,5	11233,81
Co	5,57	4,72	5	4,68
Ni	16,59	15,23	14,51	14,56
Cu	4,81	4,61	5,78	5,55
Zn	46,54	39,51	53,05	49,68
Ga	5,47	4,99	5,45	5,23
Ge	0,83	0,85	0,83	0,89
Sr	125,21	110,42	112,68	100,71
Y	8,59	7,82	10,01	8,77
Sb	0,47	0,46	0,6	0,48
Ba	159,89	131,7	143,76	136,02
W	0,72	0,74	0,9	0,74
Th	4,17	3,95	4,85	3,74

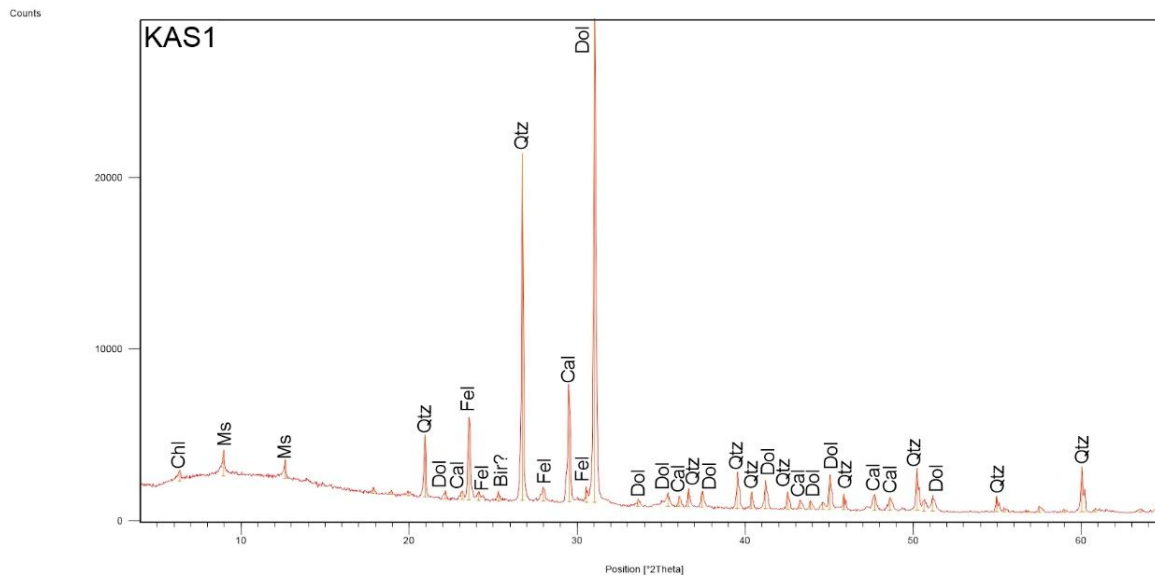
K	9107,39	8289,89	9002,04	8235,97
As	3,29	3,31	3,95	2,85
Se	11,32	15,03	4,84	8,95

Tablica 5. Koncentracije (mg/kg^{-1}) potencijalno toksičnih elemenata KAS uzoraka koji se navode u raspravi za površinske sedimente i njihov prosjek

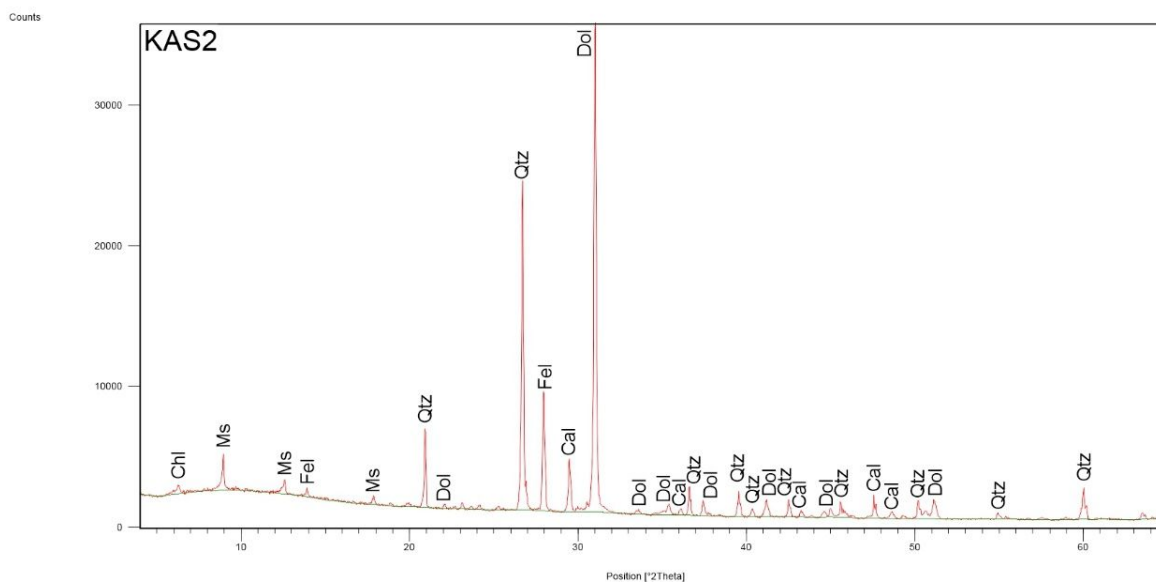
Uzorak	KAS 1 (mg/kg)	KAS 2 (mg/kg)	KAS 3 (mg/kg)	KAS 4 (mg/kg)	prosjek uzoraka (mg/kg)
Cd	0,22	0,19	0,21	0,15	0,19
Pb	12,31	8,38	10,09	9,05	9,96
P	285,66	252,94	337,49	272,83	287,23
Ni	16,59	15,23	14,51	14,56	15,22
Cu	4,81	4,61	5,78	5,55	5,19
Zn	46,54	39,51	53,05	49,68	47,20
As	3,29	3,31	3,95	2,85	3,35
Cr	23,88	20,14	24,79	23,12	22,98

4.4. Mineralne faze u KAS uzorcima

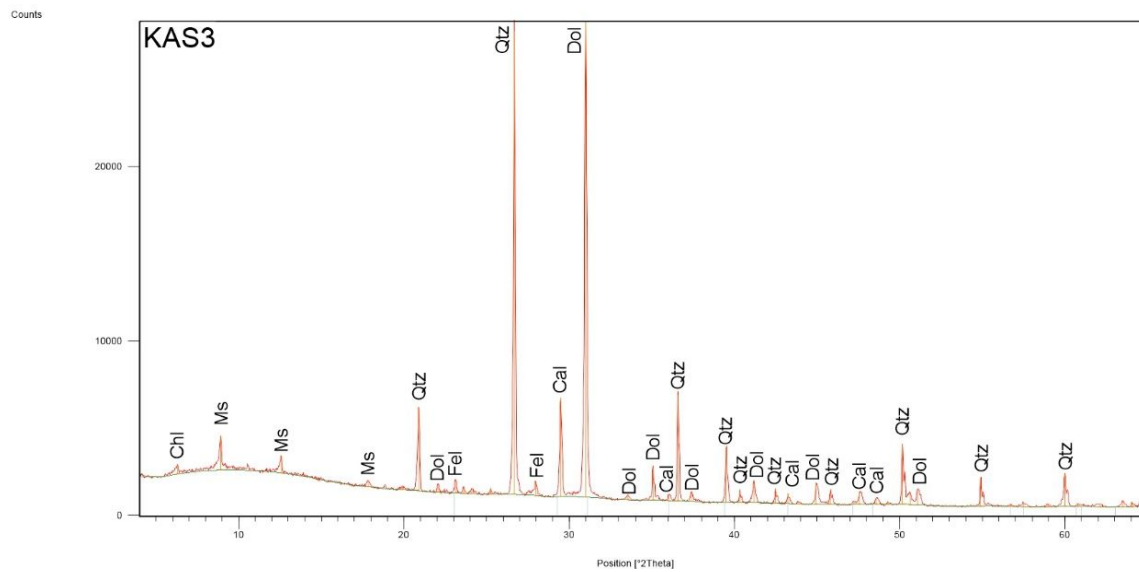
U uzorcima KAS 2,3 i 4 dominira kvarc (Qtz) (Slike 13., 14. i 15.). Unutar mineralnog sastava svih KAS uzoraka drugi je najzastupljeniji mineral dolomit (Dol). Minerali koji se još pojavljuju u svakom uzorku jesu klorit-serpentinit (Chl), muskovit (Ms), feldspat (Fel) slike 12. – 16.



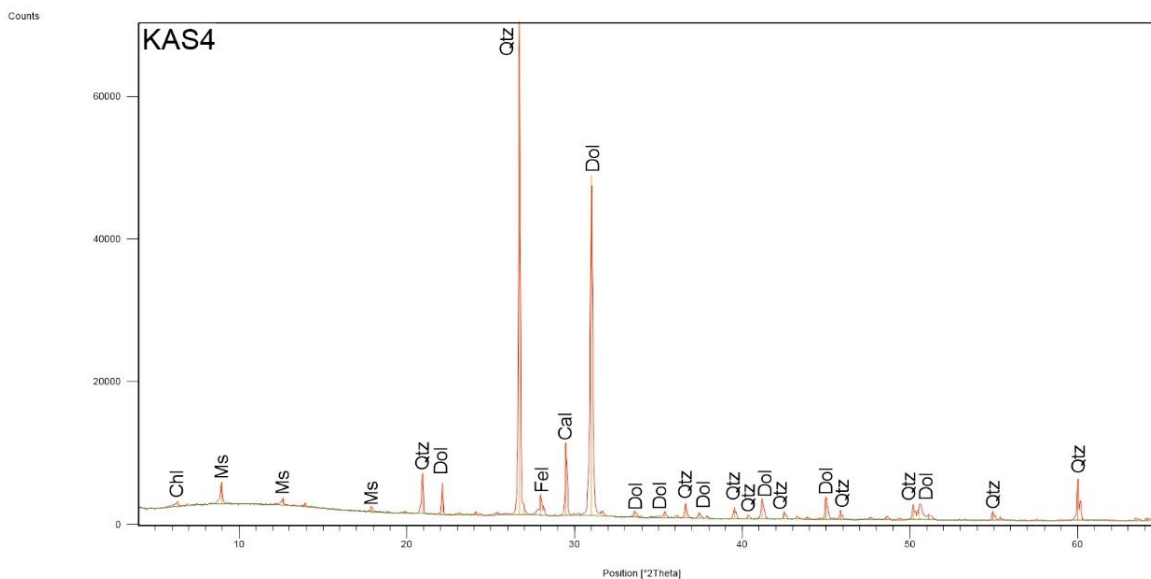
Slika 12. Rendgenogram uzorka KAS 1



Slika 13. Rendgenogram uzorka KAS 2



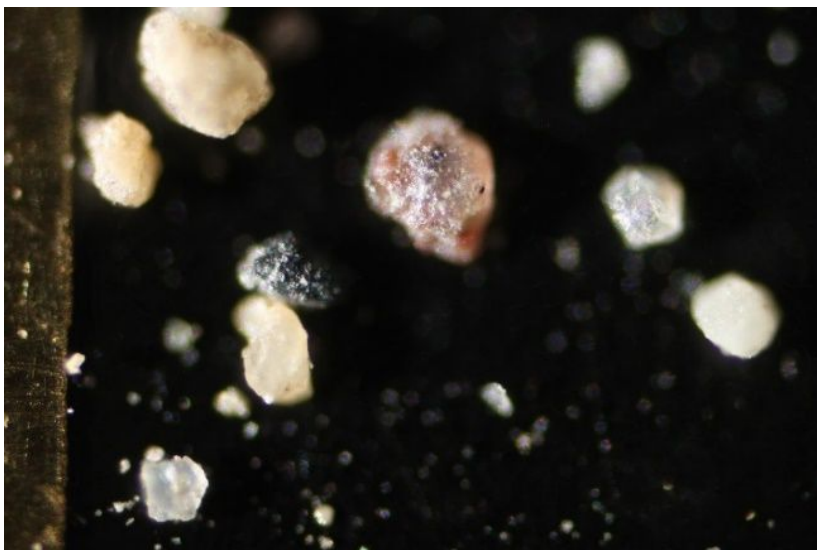
Slika 14. Rendgenogram uzorka KAS 3



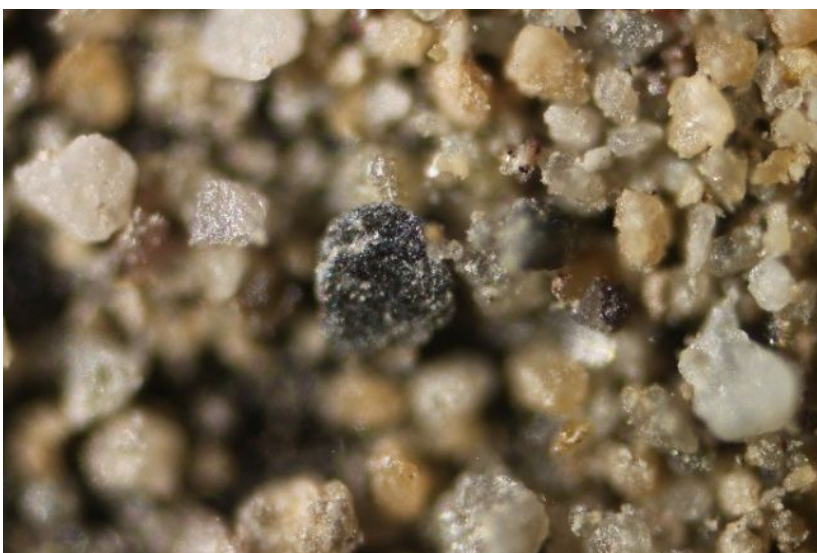
Slika 15. Rendgenogram uzorka KAS 4

4.5. Fotografije uzoraka promatranih mikroskopom

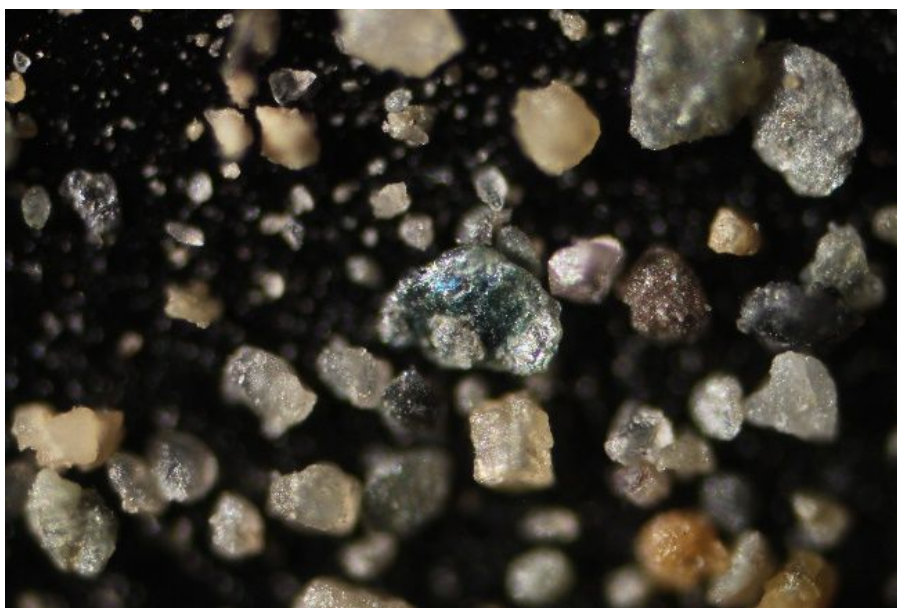
Odabrane su najzanimljivije fotografije koje su najreprezentativnije za uzorak. Slikana su zrna frakcije jako sitnozrnatog i sitnozrnatog pijeska. Među pregledanim česticama najviše je zrna kvarca, dok se druga zrna nisu mogla sa sigurnošću prepoznati.



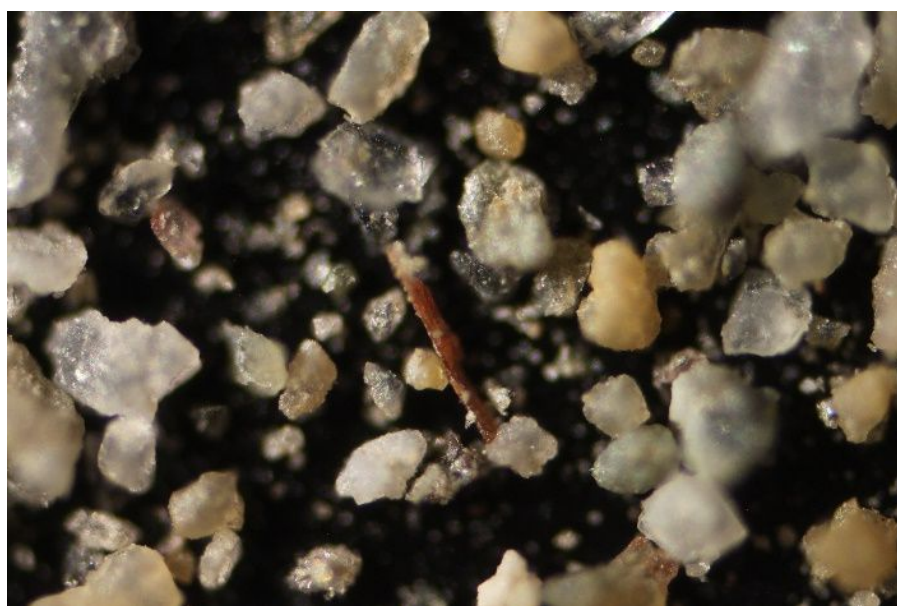
Slika 16. Čestice uzorka KAS 1



Slika 17. Čestice uzorka KAS 2



Slika 18. Čestice uzorka KAS 3



Slika 19. Čestice uzorka KAS 4

5. Rasprava

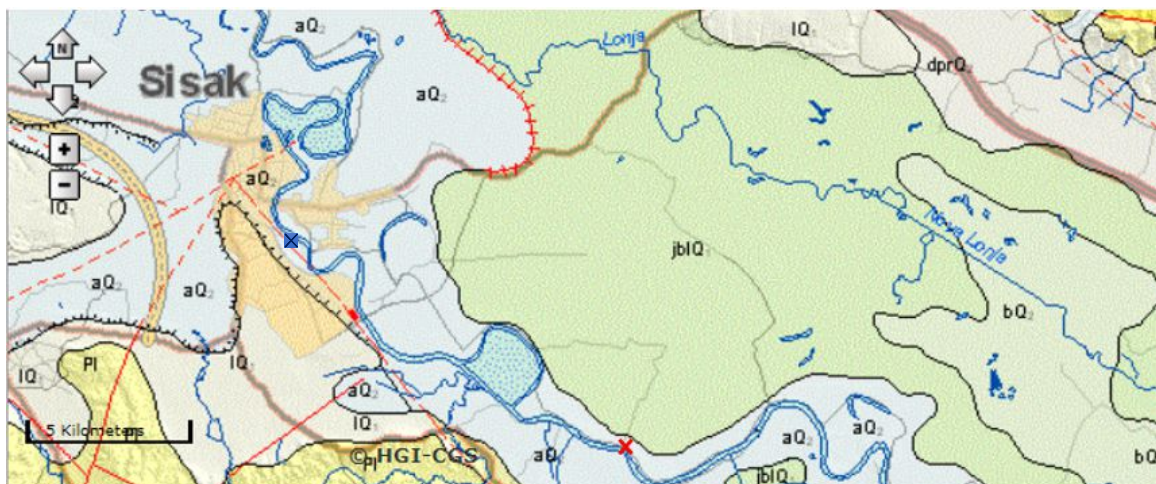
Uzorci s područja istraživanja na temelju podataka dobivenih iz analiza određeni su kao muljeviti pijesak (Tablica 2). Dijelovi naslaga koji su po granulometrijskim parametrima najbliži uzorcima iz razdoblja su gornjeg pont (Pl₁²), levanta – donjeg pleistocena (Pl,Q), srednjeg i gornjeg pliocena dac-levant (Pl_{2,3}) te holocena u obliku aluvija recentnih tokova (a) i deluvija-proluvija (dpr). Među navedenim naslagama do holocenskog razdoblja najbliže su uzorcima one iz razdoblja gornji pont, levant-donji pleistocen. Loše sortirani sediment sadrže naslage gornjeg pont (Pl₁²), dac-levanta (Pl_{2,3}) i one levanta – donjeg pleistocena (Pl,Q). Gornjopontske naslage među rastresitim sedimentima sadrže pjeskovite muljeve, koje su kod sitnozrnatih varijeteta slabije sortirani. Mineraloški su slične uzorcima s dominantnim članom u obliku kvarca i pojavom feldspata, a nalaze se na jugoistočnom dijelu lista OGK Sisak te na središnjem dijelu juga lista na obroncima Zrinske i Petrove gore, JZ dijelu lista te JZ dijelu lista ispod rijeke Kupe. Naslage iz razdoblja levant-donji pleistocen sadrže pijesak sive boje i na području lista OGK Sisak (PIKIJA 1986.), a nalaze se na obroncima Petrove i Zrinske gore na JZ lista te zapadno od dolina rijeka Kupe i Gline. Mineraloški su također slični po dominirajućem kvarcu te podjednako pojavom feldspata. Najbliže naslage uzorcima od ovih tri navedenih jesu one iz razdoblja dac, levant (Pl_{2,3}) koje se također nalaze u proksimalnoj udaljenosti mjesta uzorkovanja. Rasprostranjene su na području Vukomeričkih gorica te na većini južnog područja istraživanja. Jedan je od pripadnika paludinskih naslaga je i muljeviti pijesak koji je određen granulometrijskom analizom te se pojavljuje slabija sortiranost u ovim sedimentima.

Kvarc je dominantan mineral u analiziranom sedimentu te se uz njega u nešto manjoj mjeri pojavljuju i feldspati. Holocenske naslage s najbližim sastavom analiziranim uzorcima jesu deluvijalno-proluvijalne (dpr) naslage i aluvij recentnih tokova (a). Deluvijalno proluvijalne (dpr) naslage sačinjavaju različiti litološki elementi od kojih je jedan pijesak. Dodatno, pojavljuje se loša sortiranost i kaotičnost sedimenta te se ovi sedimenti nalaze na području uzorkovanja, odnosno na području pod utjecajem rijeke Save. Pijesci dominiraju aluvijem recentnih tokova, uz kojih su zastupljeni muljeviti pijesci. Sortiranost im je slaba ili srednja i u mineralnom sastavu dominira kvarc. Feldspati

se pojavljuju u manjim količinama te se neredovito javlja muskovit. Moguća je zastupljenost karbonatnih zrnca u pješčanim nanosima rijeke Save. Geokemijski sastav sedimenta uvelike ovisi o tome pod utjecajem koje rijeke se nalazi. XRPD analiza KAS uzoraka i uzoraka s površine na područjima koji su pod utjecajem Save i pripadaju naslagama aluvija recentnih tokova (a) ili prapora (l) [12] pokazala je sličan mineralni sastav. Provedena je analiza mineralogije uzoraka odabranih mjesta koji su u proksimalnoj udaljenosti Save prema (PAVLOVIĆ i dr., 2004) od Samoborskog Otoka do Hrastelnice. Rezultati koji su dobiveni pokazuju dominiranje kvarca, kalcita i dolomita te filosilikata (illita ili/i tinjaca). Ustanovljen je i klorit u svakom sedimentnom uzorku duž rijeke Save koji se isto tako uz pronađene plagioklase i feldspate nalaze u svim KAS uzorcima (PAVLOVIĆ i dr., 2004). Rezultati analize rendgenske difrakcije (XRD) u OGK listu Sisak (PIKIJA 1986) naslaga aluvija recentnih tokova (a) pokazuju zastupljenost kvarca, manje feldspata te neredovitu pojavu muskovita. Mineralne faze u praporu koje se pojavljuju jesu kvarc, kaolinit, montmorilonit, ilit i feldspati. Postoji mogućnost da mineralni sastav s ovim glavnim mineralnim sastojcima ukazuje na utjecaj rijeke Save. Dominaciju kvarca u analiziranim uzorcima pokazao je i mikroskopski pregled sedimenta.

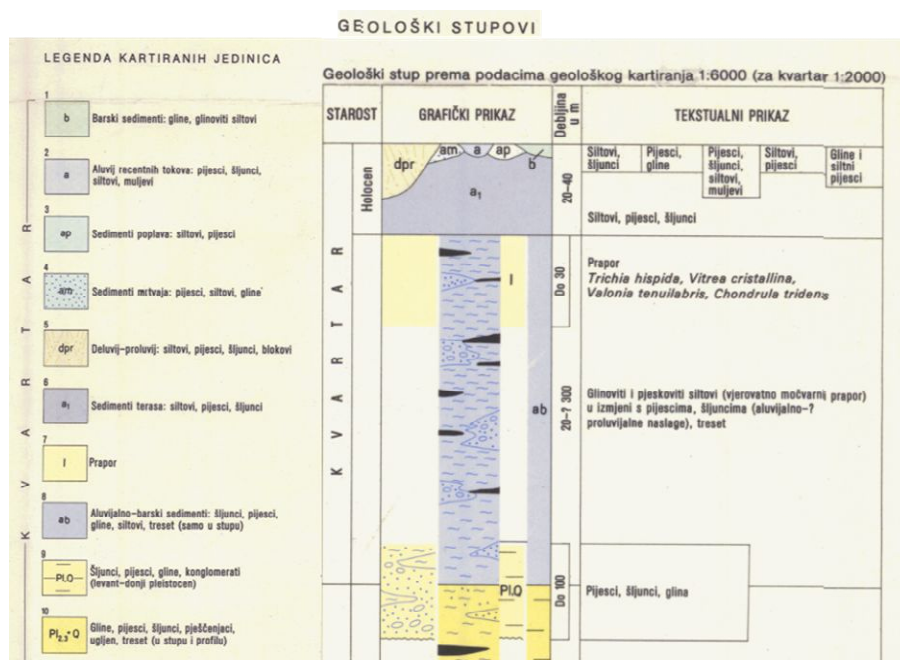
Slične udjele frakcija čestica uzorcima KAS-a posjeduju i sedimenti na lokaciji Lukavec Posavski s raspodjelom 76,8 % za pijesak, 21,08 % za prah i 2,12 % za čestice veličine glinovite frakcije (VDOVIĆ i dr., 2021). Pregledom geološke karte Hrvatske 1:300000 (Slika 20.) i geografskim položajem na stranici „Google Karte“ može se ustanoviti da se Lukavec Posavski označen crvenim X nalazi na području naslaga aluvija recentnih tokova (a) [12].

Prema (ARBANAS i dr., 2021) tlo ispod površinskog sloja je debljine oko 6 m, a prema (Poljak i dr., 2021) likvefakcija se najčešće od strane sedimenta koji se nalazio u gornjih 12 – 15 metara profila tla. Također materijal koji čini pješčane vulkane potiče sa malih dubina. Spomenuti sediment koji je likvefakcijom dospio na površinu tla prema (Poljak i dr., 2021) vjerojatno pripada aluvijalnim sedimentima holocenskog razdoblja u koje spadaju naslage aluvija (a) i poplavne naslage (ap). Spomenuti sloj je debljine do 5 m (Poljak i dr., 2021) ili oko 6 m (ARBANAS i dr., 2021).



Slika 20. Isječak geološke karte Hrvatske 1:300000 s mjerilom i označenom (crveni X je oznaka za Lukavec, a plavi X za KAS) približnom lokacijom mjesta Lukavec Posavski

Prema označenoj lokaciji uzorkovanja i proksimalnoj udaljenosti rijeke Save moguće je pretpostaviti da je Lukavec Posavski mjesto podložno njezinu utjecaju. Pod pretpostavkom da se uzorci KAS sastoje od sedimenta iz naslaga aluvija recentnih tokova, debljina tih sedimenta kreće se između 20 i približno 26 m koja se može očitati iz OGK Sisak geološkog stupa u kojemu su navedene dubine za svaku naslagu kvartarne starosti. (Slika 21.)



Slika 21. Geološki stup na kojem je očitana debljina naslage između 20 i 26 m za naslage a i legenda nalaze se na (Slika 21.).

Multielementnom analizom ICP-MS metodom dobivene su koncentracije 57 elemenata od kojih je njih osam korišteno za potrebe rasprave (Tablica 5.). Sedimenti uzorkovani u mjestima Oborovo, Galdovo, Crnac i Lukovec Posavski (MILAČIĆ i dr., 2010) uspoređeni su s KAS uzorcima (Tablica 6). Većina koncentracija elemenata u analiziranim KAS uzorcima za nekoliko je puta manja od onih iz literature. Dva mjesta koja imaju generalno veće koncentracije elemenata naspram ostalih jesu mjesta koja su u blizini velikih gradova. Oborovo je pod utjecajem kanalizacijskih ispusta Zagreba, a Lukavec je pod mogućim utjecajem Siska (MILAČIĆ i dr., 2010.). Galdovo i Crnac prema [12] nalaze se također na aluviju recentnih tokova i također su pod mogućim utjecajem rijeke Save zbog njihove proksimalnosti toka te rijeke. Objašnjenja za povišene koncentracije ponuđena su za P kojemu su jako visoke koncentracije na područjima koji su pod utjecajem kanalizacijskih ispusta velikih gradova. Razlog tim koncentracijama kod Oborova (950 mg/kg^{-1}) (Tablica 5.) je korištenje deterđženta koji sadrži P (MILAČIĆ i dr., 2010). Moguć je i slučaj gdje gnojiva koja sadrže P onečišćuju ruralna područja (ŠORŠA, 2014). Mogući utjecaj na koncentracije elemenata u sedimentima Save mogao bi imati i antropogeni utjecaj na području grada Siska. Jedan od područja navedenih u ŠORŠA (2014) je Galdovo. Antropogeni utjecaj nije u tolikoj mjeri izražen na tom području što se vidi iz koncentracije elemenata u uzorcima na tom području. Bez obzira,

većina od 8 prijašnje navedenih faktora su utjecali ili i danas utječu na koncentracije elemenata tla tog područja. Najveći utjecaj među njima je onaj od starog grada Siska (Siscia) u obliku talionica, stare vodovodne cijevi i tvornice „HERBOS“. Uzorci tla sa područja Crnac i su pod utjecajem vjetrova koji raspršuju materijal iz industrijskih pogona sa područja JIZ. Zbog ovih utjecaja povećana je koncentracija naspram KAS uzoraka za Pb na oba područja te za Zn na području Crnac. Utjecaj otpadnih voda ili čak izgaranje fosilnih goriva zbog blizine JIZ su mogući uzroci povišene koncentracije Ni naspram KAS uzoraka. Velike međusobne razlike u koncentracijama elemenata su još u slučaju elemenata Cr u mjestu Goričice zbog blizine odlagališta otpada te su razlike i u koncentraciji Cd koji je pod mogućim utjecajem otpadnih muljeva i gnojiva. Koncentracije Cd sa svih lokacija uzorkovanja tla su povišene naspram KAS uzoraka (ŠORŠA, 2014). Bez obzira na razliku u koncentracijama elementa Pb između onih na mjestu Hrastelnice (PAVLOVIĆ i dr., 2004) i KAS uzoraka, nema nekih većih izvora tog elementa u blizini koji bi na tu lokaciju utjecali. Koncentracija za Pb na tom uzorku malo veća je od medijana za grad Sisak (37,15 mg/kg) (Slika 4.). P je u Sisku antropogenog podrijetla te je jedan od njegovih izvora umjetno gnojivo što predstavlja antropogenu aktivnost. Ono se koristi na poljoprivrednim područjima kao što je i Hrastelnica i iz tog razloga ima povišene koncentracije tog elementa (Tablica 5.). Povišene koncentracije elemenata u uzorcima tla grada Siska na koje utječu antropogeni faktori su pokazatelj antropogenog utjecaja na ta područja i mogućnost utjecaja na sedimente Save i sedimente KAS-a.

Koncentracije As nekoliko su puta veće u površinskim nego u KAS uzorcima, ali nakon primijenjene normalizacije prema Al uočava se da su to koncentracije koje odražavaju prirodne vrijednosti bez antropogenog utjecaja (MILAČIĆ i dr., 2010).

Tablica 6. Izmjerene koncentracije u sedimentima uz rijeku Savu u Oborovu, Galdovu, Crncu i Lukavcu (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, As i P) prema ((1)MILAČIĆ i dr., 2010.), Hrastelnica (Pb, P, Cu, Zn) prema ((2) Pavlović i dr., 2004.) i Oborovo (Pb, Zn, Cu, Cr i) prema ((3) OREŠČANIN i dr., 2004.) uspoređeni sa prosjekom koncentracija elemenata u KAS uzorcima

Element (mg/kg ⁻¹)	Oborovo ¹	Galdovo ¹	Crnac ¹	Lukavec ¹	Hrastelnica ²	Oborovo ³	KAS
Pb	41.1	13,8	32.5	32.7	42.1	54	10
Zn	172	77	155	163	207.1	227	47.2
Cu	39.1	10.9	27.1	35.5	48.2	46	5.2
P	950	380	750	930	747.5		287.2
Ni	36.7	16.3	30.8	44.4			15.2
Cr	88	43	85	99		110	23
Cd	0.6	0.4	0.6	0.6			0.2
As	11.3	2.9	7.7	11.4			3.4

6. Zaključak

Grad Sisak je mjesto velike antropogene aktivnosti koja onečišćava okoliš na njegovu području i okolini. Poljoprivreda, otpadne vode, industrija ili način života ljudi samo su neki od načina na koji antropogena aktivnost onečišćuje okoliš. Razmjeri su onečišćenja sve veći. Kako bi se shvatilo koliko je to raširena pojava, potrebno je uspoređivati onečišćena područja s onim područjima koji nisu u tolikoj mjeri ili su minimalno onečišćena. Cilj ovog istraživanja bio je odrediti sastav četiri uzorka sedimenta koji je likvefakcijom dospio na površinu zbog posljedica potresa i njihovu podobnost kao osnove za procjenu antropogenog opterećenja recentnih riječnih sedimenata.

Uzorcima je definirana vličina zrna, udio karbonata, mineralni sastav, te su pregledani pod mikroskopom. Granulometrijskom analizom određen je tip sedimenta koji je muljeviti pijesak, a koji se pojavljuje i u naslagama aluvija recentnih tokova (a), a čija većina čestica pripada frakciji jako sitnog pijeska, a manjina frakciji sitnog pijeska. Sortiranost čestica je loša i veće čestice dominiraju u uzorku. Loša sortiranost pokazuje da je izvor materijala u blizini. Uspoređivanjem raspodjele čestica KAS uzoraka i onih površinskih koji su pod utjecajem rijeke Save u blizini grada Siska uočena je velika sličnost u vrijednosti udjela frakcija kao što je to slučaj u mjestu Lukavec Posavski koji je nizvodno od Siska.

Multielementna analiza pokazuje da se većina koncentracija elemenata koji su na površini uvelike razlikuje od njihove koncentracije u KAS uzorcima. (Tablica 6.) Spomenuti elementi su pod utjecajem antropogenih faktora. Faktori koji su utjecali na površinske uzorke su antropogenog i geogenog tipa, ali faktori koji su mogli utjecati na sediment koji je KAS uzorcima je geogenog tipa.

Onečišćenje sedimenata i tla u gradu Sisku i mjesta oko njega je raznoliko. Oborovo je najviše pod utjecajem antropogenog onečišćenja. Glavni mogući razlozi za tako nešto jesu već prije naveden utjecaj Zagreba i otpadnih voda te lokalne poljoprivrede u velikim razmjerima. Usporedbom koncentracija elemenata u KAS uzorcima sa koncentracijama kanadskog vodiča za onečišćenje (MILAČIĆ i dr., 2010) primjećuje se da koncentracije KAS elemenata ne prelaze koncentracije ISQG i PEL. Na temelju toga može se zaključiti da KAS uzorci nisu onečišćeni i da nisu bili pod prevelikim utjecajem antropogenih faktora.

Određivanjem karbonatnog udjela dobili smo rezultate koji se kreću između 35,22 i 46,47% ukazuju na velik donos karbonatnog materijala donesenim rijekom Savom. Analiza mineralnog sastav pokazala je da su najdominantnije mineralne faze kvarc koji prevladava u KAS 2,3,4 uzorcima te dolomit koji prevladava u KAS 1 te je ostalim uzorcima drugi najzastupljeniji. Najvažnije mineralne faze su još klorit-serpentinit (Chl) koji se nalazi u uzorcima Save kao manje zastupljene faze, muskovit (Ms) koji predstavlja glinovite minerale i feldspat (Fel) kao kalijski feldspat koji predstavlja jedan od izvora kalija u sedimentu i zbog čega su mu koncentracije povišene. Može se uočiti sličnost u mineralnom sastavu prapora i KAS uzoraka jer dominira kvarc i često se pojavljuje feldspat i muskovit te su zastupljeni kvarc, feldspati u glinovitoj frakciji utvrđenoj rendgenskom analizom. Sortiranost je također slaba, a koeficijent asimetričnosti manji je od 1. Aluvij recentnih tokova također ima sličan mineralni sastav u kojem dominira kvarc, nakon kojeg slijede feldspati i mjestimično karbonatna zrna te neredovito zastupljen muskovit, kao i klorit koji se nalazi u svim uzorcima. Pomoću svih podataka može se odrediti potencijalna provenijencija sedimenata i faktora koji su na njega utjecali. Moguće je da je taj sediment dospio na površinu pod utjecajem likvefakcije sa dubine između 12 – 15 m kao najčešća dubina izbačenog sedimenata prema POLJAK i dr. (2021). Dodatno, debljine slojeva čiji sediment je likvefakcijom dospio na površinu je približne debljine u oba istraživanja provedena na tom području. Iznosi od 5 do oko 6 m te je zbog najučestalije dubine tog sedimenta koja iznosi od 12 do 15 m moguće odrediti njegovu provenijenciju. Prema tome, dubina provenijencije tog sedimenta je vjerojatno između 12 do 15 m. Faktori koji su utjecali na sediment i koji su zbog donosa siliciklastičnog materijala utjecali na koncentracije određenih elemenata jesu rijeke Kupa i Odra, ali i prapor koji je dodatno potkrijepljen sličnostima u mineralnom sastavu. Utjecaj rijeke Save vidljiv je u obliku visokog postotka karbonatne komponente i elemenata koji su povezani s time kao što su Mg, Sc i Ca. Naslage aluvija recentnih tokova određene su kao one naslage kojima pripada uzorkovani sediment na temelju granulometrijskih i mineraloških parametara te njegova debljina se kreće od 20 do 26 metara, ali dubinu provenijencije nije moguće odrediti. Sve u svemu, ne primjećuje se onečišćenje izazvano antropogenom aktivnošću, nego povišena koncentracija elemenata u ispitivanim uzorcima koji su bili pod utjecajem geogenih faktora. Radi toga analizirani uzorci pijeska izbačenih likvefakcijom mogli bi se razmatrati kao referentni materijal u definiranju antropogenog onečišćenja, naročito na području grada Siska.

7. Literatura

1. Albanese, S., Cicchella, D. (2012). Legacy Problems in Urban Geochemistry, Elements, 8 Volume 8, 423-428.
2. Albanese, S., Lima, A., De Vivo, B., Cosenza, A., Civitillo, D., Cicchella, D. (2010). Geochemical baselines and risk assessment of the Bagnoli brownfield site coastal sea sediments (Naples, Italy), Journal of Geochemical Exploration 105, 19-33.
3. Ammann, A. A. (2007.) Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool, Journal of Mass Spectrometry, 42, 419-427.
4. Arbanas, S. M., Arbanas, Ž., Gazibara, S. B., Damjanović, V., Sinčić, M., Jagodnik, P., Jagodnik (2021). Potres u Petrinji M6,2 od 29.12.2020: izvješće o inženjerskogeološkoj i geotehničkoj prospekiji, Rudarsko geološko naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu; Građevinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 7 str.
5. Bakke, T., Källqvist, T., Ruus, A., Breedveld, G.D., Hylland, K. (2010). Development of sediment quality criteria in Norway. Journal of Soils and Sediments, 10, 172–178.
6. Blott, S. J. i Pye, K. (2001). GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. Earth Surface Processes and Landforms 26, 1237-1248.
7. Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects, on humans, Heliyon 6, 1-26.
8. Brlek, M., Wang, K.-L., Tadesse, V.H., Suica, S., Schaltegger, U., Mišur, I., Kutterolf, S., Kuiper, K., Horvat, M., Holcová, K., Gaynor, S., Brčić, V., Belak, M., Bakrač, K. (2020). Miocene syn-rift evolution of the North Croatian Basin (Carpathian-Pannonian Region): new constraints from Mts. Kalnik and Požeška gora volcanoclastic record with regional implications, Int. Journal of Earth Science, 109, 2775-2800.
9. Brocher, T., Plafker, G., Holzer, T. L., Haeussler, P. J., Fuis, G. S., Filson, J. R., Blair, J. L. (2014) The 1964 Great Alaska Earthquake and Tsunamis - A modern perspective and enduring legacies, USGS, 1-7.
10. Cui, S., Zhang, Z., Zhang, F., Liu, D., Li, Y.-F., Li, K., Hu, P., Hough, R., Fu, Q., Chen, P., An, L. (2019). Heavy Metals in Sediment from the Urban and Rural Rivers in Harbin City, Northeast China, Environmental Research and Public Health, 2019, 1-15.
11. Folk, R. L., Ward, W. C. (1957): Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters, Journal of Sedimentary Petrology, 27, 3-26.

12. Frančišković-Bilinski, S. (2007.): An assessment of multielemental composition in stream sediments of Kupa river drainage basin, Croatia for evaluating sediment quality guidelines, *Fresenius Environmental Bulletin*, 16, 561-575.
13. Fodor, L., Györfi, I., Csontos, L., Benkovics, L. (1999). Tertiary tectonic evolution of the Pannonian basin system and neighbouring orogens: a new synthesis of paleostress data, *Geological Society, Special Publications*, 295-334.
14. Halamić, J. & Miko, S. (ur.) (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut*, 1-87, Zagreb
15. Ip, C.C.M., Wai, O.W.H., Zhang, G., Li, X.D., Li, Y.S., Farmer, J.G. (2004). Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China, *Environmental Pollution*, 132, 157-172.
16. Markušić, S., Stanko, D., Sarhosis, V., Oršulić, O.B., Penava, D., Korbar, T., Ivančić, I. (2021). Destructive M6.2 Petrinja Earthquake (Croatia) in 2020—Preliminary Multidisciplinary Research. *Remote Sensing*, 13, 1-29.
17. Martínez-Bravo, M. M., Martínez-del-Río, J. (2019). Urban Pollution and Emission Reduction, *Encyclopedia of the UN Sustainable Development Goals*, 12 str.
18. Mounterey, I., Burton, A. K., Farrant, Watts, M. J., Kemp, S. J., Cook, J. M. (2018.): Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing, *Journal of Geochemical Exploration*, 184, 1-10.
19. Lučić, M. (2019) *Geokemijske i mineraloške značajke sitnozrnatog sedimenta gornjeg toka rijeke Save i njenih pritoka*, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1-254.
20. Oreščanin, V., Pavlović G., Medunić, G., Mikelić, L., Lulić, S. (2004). Granulometric and chemical composition of the Sava River sediments upstream and downstream of the Krsko nuclear power plant, *Environmental Earth Sciences*, 46, 605-614.
21. Milačić, R., Ščančar, J., Murko, S., Kocman, D., Horvat, M. (2010) *A complex investigation of the extent of pollution in sediments of the Sava River. Part 1: Selected elements*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 163, 263-275.
22. Pavičić, I., Tomljenović, B., Rukavina, D., Matoš, B. (2019). Interpretation of the tectonic evolution of the western part of the Sava Depression: structural analysis of seismic attributes and subsurface structural modeling, *Journal of Maps*, Volume 15, No 2, 733-743

23. Pavlović, G., Prohić, E., Tibljaš, D. (2004.): Statistical assessment of geochemical pattern in overbank sediments of the river Sava, Croatia, *Environmental Geology*, 132-143.
24. Pavkov, V. D., Matović, B., Maksimović, V., Đukić, M., Bakić, M. G. (2019). *Rendgenska difraktometrija praha – XRPD*, Conference: Sinteza 2019, 341-348.
25. Pikija, M; Hecimović, Prelogović, E. (1986.): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, Tumač za list Zagreb L 33-93, Geološki zavod, Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd, 1-56.
26. Ružić, T. (2015). Overview and Reinstatement of Some Geophysical Interpretations in the Eastern Sava Depression, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik, The Minig-Geology-Petroleum Engineering Bulletin*, 30, 37-44.
27. Bade, R., Sonekar, P., Bhojar, S. (2021) Earthquake induced liquefaction around the world, *IJCRT*, 1-6.
28. Shao, Z.-F., Zhong, J.-H., Howell, J., Hao, B., Luan, X.-W., Liu, Z.-H., Ran, W.-M., Zhang, Y.-F., Yuan, H.-Q., Liu, J.-J., Ni, L.-T., Song, G.-X., Liu, J.-L., Zhang, W.-X., Zhao, B. (2020). Liquefaction structures induced by the M5.7 earthquake on May 28, 2018 in Songyuan, Jilin Province, NE China and research implication, *Journal of Palaeogeography* 9, 1-19.
29. Stanjek, H. i Häusler, W., (2004). Basics of X-ray Diffraction, *Hyperfine Interactions*, 154, 107-119.
30. Šorša, A. (2014). Urbana geokemija potencijalno toksičnih elemenata u tlima grada Siska i njegove okolice, *Doktorska disertacija*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1-342.
31. Šorša, A., Halamić, J., (2014) *Geokemijski atlas Siska*, Narodna knjižnica i čitaonica Vlado Gotovac Sisak i Gradski muzej Sisak i Hrvatski geološki institut, Sisak Zagreb, 1-200.
32. Šorša, A., Mileusnić, M., Husnjak, S., Halamić, J., Garasic, V. Durn, G. (2015.) *Urban geochemistry: Sisak in Croatia, an long- lasting historical, urban and industrial city*, *International, Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 1-10.
33. Vdović, N., Lučić, M., Mikac, N., Bačić, N. (2021.) : Partitioning of Metal Contaminants between Bulk and Fine-Grained Fraction in Freshwater Sediments: A Critical Appraisal, *Minerals*, 11, 603-618.

34. Veinović, Ž., Domitrović, D., Lovrić, T. (2007.). Historical occurrence of liquefaction in zagreb area and estimation of reoccurrence in case of another strong earthquake, Rudarsko Geološko Naftni Zbornik, 19, 111-120.
35. Vrbanac, B., Velić, J., Malvić, T. (2010). Sedimentation of deep-water turbidites in the SW part of the Pannonian Basin, Geologica Carpathica, 61, 55 – 69.
36. Poljak, D., Wacha, L., Vukovski, M., Urumović, K., Tomljenović, B., Terzić, J., Špelić, M., Stipčević, J., Sečanj, M., Pavić, M., Palenik, D., Novosel, T., Matoš, B., Librić, L., Kurečić, T., Kosović, I., Kordić, B., Kovačević, M., S., Hećej, N., Gulam, V., Govorči, M., Frangen, T., Filjak, R., Dolić, M., Budić, M., Bostjančić, I., Brčić, V., Belić, N., Barbača, J., Bačić, M., Avanić, R. (2021). The preliminary inventory of coseismic ground failures related to December 2020 – January 2021 Petrinja earthquake series, Geologia Croatica, 74, 189 – 208.

[URL 1] http://earthquakes.bgs.ac.uk/education/eq_guide/eq_booklet_measuring_size_eqs.htm (pristupljeno 22.03.2022.)

[URL 2] https://ec.europa.eu/environment/nature/natura2000/biogeog_regions/pannonian/index_en.htm (pristupljeno 12.7.2022.)

[URL 3] <https://www.google.com/maps/@45.4734003,16.3945788,16.43z> (8.8.2022.)

[URL 4] <https://www.environmentalpollutioncenters.org/soil/> (28.7.2022.)

[URL 5] <https://www.merriam-webster.com/dictionary/brownfield> (28.7.2022.)

[URL 6] <https://www.icontrolpollution.com/articles/chromium--as-a-pollutant-.php?aid=45697> (1.8.2022.)

[URL 7] <https://www.britannica.com/place/Sava-River> (27.7.2022.)

[URL 8] <https://planetisotopes.com/product/element2/> (pristupljeno 12.5.2022.)

[URL 9] <https://www.lexico.com/definition/diffractogram>
(pristupljeno 2.8.2022.)

[URL 10] <https://binged.it/3zSSyif> (pristupljeno 2.8.2022)

[URL 11] <https://bit.ly/3Q46jRa> (pristupljeno 2.8.2022.)

[URL 12] <http://webgis.hgi-cgs.hr/gk300/default.aspx> (pristupljeno 10.8.2022.)