

Geokemijska karakterizacija tala pod utjecajem industrijskih odlagališta otpada

Pribanić, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:217:400417>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-30**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Karla Pribanić

**GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TALA POD
UTJECAJEM INDUSTRIJSKIH ODLAGALIŠTA
OTPADA**

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

Karla Pribanić

**GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TALA POD
UTJECAJEM INDUSTRIJSKIH ODLAGALIŠTA
OTPADA**

Diplomski rad

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

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj
Dr. sc. Maja Ivanić

Zagreb, 2024.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF BIOLOGY

Karla Pribanić

**GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF
SOILS INFLUENCED BY INDUSTRIAL WASTE
DEPOSITS**

Master Thesis

Proposed to the Department of Geology

Faculty of Science

University of Zagreb

in order to obtain an academic degree

Master's degree in Environmental Sciences

Zagreb, 2024.

Ovaj diplomski rad izrađen je pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Kristine Pikelj na Geološko-paleontološkom Zavodu Geološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, te na Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Maje Ivanić. Rad je predan na ocjenu Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja zvanja magistra struke Znanosti o okolišu.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Kristini Pikelj na pomoći, susretljivosti i savjetima oko izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem mentorici dr. sc. Maji Ivanić na predloženoj temi rada, pomoći i savjetima pri pisanju, upućivanju u literaturu, kao i strpljenju i susretljivosti.

Zahvaljujem dr. sc. Nedi Vdović na poticaju i pomoći pri pisanju rada.

Zahvaljujem svojim roditeljima Mirjani i Nevenu na bezuvjetnoj podršci i strpljenju tijekom cijelog studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Biološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA TALA POD UTJECAJEM INDUSTRIJSKIH ODLAGALIŠTA OTPADA

Karla Pribanić

Rad je izrađen u: Geološki zavod, PMF, Zagreb, Horvatovac 102b, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak: Odlagalište otpadne lužine i crvenog mulja na području nekadašnje tvornice Jadral u Obrovcu i odlagalište čeličnog otpada tvornice čelika u Sisku su odlagališta industrijskih otpada s visokim udjelom metala. U ovom radu, geokemijski je karakterizirano 10 uzoraka tla sakupljenih u okolini navedenih odlagališta. Na svakom uzorku provedena je granulometrijska, mineraloška i multielementna analiza te površinsko fizikalno-kemijski karakterizacija tla određivanjem specifične površine i kapaciteta kationske izmjene. Granulometrijska analiza provedena je metodom laserske difrakcije. Mineralni sastav sedimenta istražen je metodom rendgenske difrakcije u prahu na rendgenskom difraktometru s $CuK\alpha$ zračenjem i grafitnim monokromatorom. Kapacitet kationske izmjene određen je amonij selektivnom elektrodom. Specifične površine uzoraka određene su na instrumentu FlowSorb II 2300. Multielementna analiza provedena je na trostrukom kvadrupolnom spektrometru masa uz induktivno spregnutu plazmu. U svim uzorcima analizirane su koncentracije 11 elemenata (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, V, Zn). Unatoč visokim koncentracijama metala koje su pokazali rezultati u uzorcima tla na oba lokaliteta, zbog manje površinske reaktivnosti čestica u istraživanim tlima na području Željezare Sisak, kao i vezanosti metala u tlima na području Jadrala u Fe/Mn okside koji se u normalnim okolišnim uvjetima ne izlužuju u okoliš, može se zaključiti da, ukoliko ne dođe do značajnije promjene okolišnih uvjeta, čestice tla iz oba područja istraživanja vjerojatno neće otpustiti značajnije koncentracije metala u okoliš.

Ključne riječi: industrijski otpad, tlo, metali, Jadral, Sisak

Rad sadrži: 50+IV stranica, 18 slika, 11 tablica, 56 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor(i): Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

Dr. sc. Maja Ivanić, znanstveni suradnik, IRB, Zagreb

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Kristina Pikelj, PMF, Zagreb

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

Prof. dr.sc. Nenad Buzjak, PMF, Zagreb

Prof. dr. sc. Jasna Lajtner, PMF, Zagreb

Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Hana Fajković

Datum završnog ispita: 23. rujna 2024.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Biology

Graduate Thesis

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOILS INFLUENCED BY INDUSTRIAL WASTE DEPOSITS

Karla Pribanić

Thesis completed in: Geology department, PMF, Zagreb, Horvatovac 102b, 10 000 Zagreb, Republic of Croatia

Abstract: Waste base and red mud disposal site near the former Jadral factory in Obrovac and steel waste disposal site of steel plant in Sisak are disposal sites of industrial waste with a high metal content. In this paper, 10 soil samples collected near the mentioned disposal sites were geochemically characterized. On each sample was performed granulometrical, mineralogical and multielement analysis, as well as surface physico-chemical characterization of the soil by determining the specific surface area and cation exchange capacity. Granulometric analysis was performed using the laser diffraction method. Mineral composition of the sediment was investigated using X-ray powder diffraction on an X-ray diffractometer with CuK α radiation and a graphite monochromator. Cation exchange capacity was determined by an ammonium selective electrode. Specific surfaces of the samples were determined on a FlowSorb II 2300 instrument. Multielement analysis was performed on a triple quadrupole mass spectrometer with inductively coupled plasma. Concentrations of 11 elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, V, Zn) were analyzed in all samples. Despite the high concentrations of metals that were shown in the soil samples at both locations, due to the lower surface reactivity of the particles in the investigated soils in the Sisak steel plant area, as well as the binding of metals in the soils in the Jadral area to Fe/Mn oxides that do not leach out into the environment under normal environmental conditions, it can be concluded that, unless significant changes in environmental conditions occur, soil particles from both research areas will probably not allow significant concentrations of metals in the environment.

Keywords: industrial waste, soil, metals, Jadral, Sisak

Thesis contains: 50+IV pages, 18 figures, 11 tables, 56 references

Original in: Croatian

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

Supervisor(s): Kristina Pikelj, PhD, Associate Professor, PMF, Zagreb

Maja Ivanić, PhD, Research Associate, IRB, Zagreb

Reviewers: Kristina Pikelj, PhD, Associate Professor, PMF, Zagreb

Željka Fiket, PhD, Assistant professor and Senior Research Associate, IRB, Zagreb

Nenad Buzjak, PhD, Full Professor, PMF, Zagreb

Jasna Lajtner, PhD, Full Professor, PMF, Zagreb

Substitute: Hana Fajković PhD, Associate Professor, PMF, Zagreb

Date of final exam: September 23, 2024

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	3
2.1. Opis područja i pregled dosadašnjih istraživanja	4
2.1.1. Nekadašnja tvornica glinice Jadral	4
2.1.2. Tvornica čelika Željezara Sisak	11
2.2. Metali u okolišu	16
2.2.1. Prijenos metala u okolišu	16
2.3. Površinske fizikalno-kemijske značajke čestica	16
2.3.1. Specifična površina	17
2.3.2. Kapacitet kationske izmjene	17
3. MATERIJALI I METODE	18
3.1. Područje istraživanja	18
3.2. Uzorkovanje	19
3.3. Obrada uzoraka	19
3.4. Granulometrijska analiza	20
3.5. Mineraloška analiza	21
3.6. Određivanje kapaciteta kationske izmjene	21
3.7. Određivanje specifične površine	21
3.8. Multielementna analiza	22
4. REZULTATI	24
4.1. Granulometrijska analiza	24
4.2. Mineraloška analiza	27
4.3. Specifična površina i kapacitet kationske izmjene	30
4.4. Koncentracije elemenata u uzorcima tla	32
5. RASPRAVA	34
5.1. Koncentracija metala u uzorcima tla i prostorna raspodjela mjesta uzorkovanja	37
5.2. Usporedba koncentracija elemenata s površinskim fizikalno-kemijskim značajkama tla	43
6. ZAKLJUČAK	44
7. LITERATURA	45

1. UVOD

Industrijski otpad, kako se prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013) definira, je otpad koji nastaje proizvodnim procesima u industriji, gospodarstvu i obrtu, a po sastavu i svojstvima se razlikuje od komunalnog otpada. Tipovi industrijskog otpada su inertni, neopasni i opasni otpad. Najčešći tip industrijskog otpada je opasni otpad koji sadrži otpadne tvari opasne za okoliš i štetne po ljudsko zdravlje. Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013), opasni otpad je svaki otpad koji sadrži tvari koje imaju neko od sljedećih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost, svojstvo oksidiranja, svojstvo nagrizanja i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom. Toksičan opasni otpad sadrži tvari i pripravke koje ako ih se udiše, proguta ili prodru u kožu, mogu uzrokovati ozbiljni, akutni ili kronični rizik za zdravlje, pa čak i smrt (NN 94/2013). Ekotoksičan opasni otpad predstavlja ili potencijalno predstavlja neposredne i odgođene rizike za jedan ili više sektora okoliša (NN 94/2013).

Naslage nastale odlaganjem opasnog otpada mogu biti dugotrajni izvor onečišćenja okolnog tla, površinskih i podzemnih voda te biote, a kroz hranidbeni lanac mogu imati negativne učinke i na ljudsko zdravlje. Primjerice, metalima je onečišćeno tlo i povrće u okolini čeličane u Kini (Wang i sur., 2021) i u okolini termoelektrane na ugljen u Hrvatskoj (Medunić i sur., 2017).

Za ovaj rad posebno su interesantni čelični i visoko lužnati opasni otpad. Kako bi se spriječilo onečišćavanje tla otpadom od čeličnog materijala, potrebno ga je odlagati na nepropusne podloge od čvrstog materijala koje su otporne na djelovanje čeličnog otpada i u njemu prisutnih onečišćujućih tvari i koje moraju biti čvrsto zatvorene ili natkrivene od utjecaja atmosferskih uvjeta (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 23/2014, NN 51/2014, NN 121/2015, NN 132/2015).

Kako bi se spriječilo onečišćavanje tla visoko lužnatim otpadom (crvenim muljem i otpadnom lužinom), potrebno ga je ispuštati u nepropusne i čvrste bazene kako ne bi došlo do izlivanja i potencijalnog zagađenja podzemnih voda (Oreščanin i sur., 2017). U bazenima se taj otpadni materijal s vremenom polako suši (Burai i sur., 2011).

U ovom radu procijenit će se utjecaj na okoliš dva odlagališta industrijskog otpada s visokim udjelom metala, otpada srednjeg stupnja opasnosti na području nekadašnje tvornice glinice Jadral, i otpada umjerene opasnosti na deponiju tvornice čelika Sisak.

Na području nekadašnje tvornice Jadral u Obrovcu odlagalište je otpadne lužine i crvenog mulja obogaćenog metalima (Kutle i sur., 2004). To je materijal srednjeg stupnja opasnosti, preostao nakon zatvaranja tvornice. Navedeni otpadni materijali iz proizvodnje odloženi su u nepropusne bazene koji su međutim otvoreni i time pod utjecajem vremenskih prilika. Takvo odlaganje predstavlja opasnost za okoliš zbog mogućeg kontakta otpadnih materijala s okolinom. Tako se, primjerice, tijekom puhanja jake bure čestice otpadnog materijala raznose u okoliš (Fiket i sur., 2018b). Također, tvornica Jadral i otpadni bazeni izgrađeni su na krškoj podlozi te u slučaju puknuća bazena i procjeđivanja otpadnih materijala može doći do zagađenja okolnih tekućica i vodonosnika i općenito podzemlja (Oreščanin i sur., 2001).

Deponij tvornice čelika u Sisku je odlagalište čeličnog otpada, materijala umjerene opasnosti koji se koristi kao sirovina u proizvodnji čelika. Odloženi čelični otpad ostavljen je djelovanju atmosferskih uvjeta na nezaštićenoj zemljanoj površini (Sofilić i sur., 2013). Istraživanjem tla s deponija utvrđene su povišene razine metala (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) u odnosu na referentno tlo, čime je dokazan izravan utjecaj čeličnog otpada na tlo (Sofilić i sur., 2013).

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti utjecaj navedenih odlagališta industrijskog otpada s visokim udjelom metala na tla u njihovoj okolini. Rad se temelji na površinsko fizikalno-kemijskoj karakterizaciji, te granulometrijskoj, mineraloškoj i multielementnoj analizi uzoraka tla. Rezultati ovog rada doprinijet će procjeni opterećenosti okolnih tala negativnim utjecajima s odlagališta, te razumijevanju uloge čestica tla u vezanju i prijenosu metala, te posljedično, procjeni rizika takvih tala za okoliš.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Ranih 1990-tih godina u Hrvatskoj se počelo istraživati odlaganje industrijskog otpada, njegove količine, vrste te aktivnosti industrije u zaštiti okoliša kao odraz intenzivacije teške industrije i gradnje industrijskih pogona (Šiljković, 1995). U to doba, metaloprerađivačka industrija bila je jedna od glavnih grana industrije. Do tada, otpadne tvari se nisu sustavno analizirale, kao ni utjecaj otpada na prostor u kojem se industrija nalazi. Kruti otpad odlagao se bez nadzora na gradske komunalne deponije ili je bio ilegalno odložen ili zatrpavan u zemlju.

Brojna istraživanja u svijetu tijekom godina pokazala su da industrijske aktivnosti često degradiraju okolne poljoprivredne površine uslijed akumulacije potencijalno toksičnih elemenata u tlima i njihovim usjevima (Strezov i Chaudhary, 2017; Wang i sur., 2021; Hamarshid i sur., 2022). Wang i sur. (2021) ustanovili su izuzetno obogaćenje tradicionalnih onečišćivača kao što su Cd, Cr, Cu i Pb, te značajno nakupljanje visoko toksičnih Tl i As u poljoprivrednim tlima u okolici čeličane u Guangdong provinciji (Kina). Ustanovljen potencijalni zdravstveni rizik uslijed konzumacije tamo uzgojenog povrća, kao rezultat aktivnosti vezanih uz proizvodnju čelika (Wang i sur., 2021).

Strezov i Chaudhary (2017) istražili su utjecaj proizvodnje čelika na kvalitetu tla u blizini dviju čeličana u Australiji i ustanovili da prvenstveno Mn, a zatim i Cr, Pb, Ti i Zn imaju značajan utjecaj na okoliš.

Hamarshid i sur. (2022) istražili su mineraloške i geokemijske značajke tla u blizini tvornice čelika Sulaimani u Iraku. Utvrđeno je visoko do vrlo visoko obogaćenje tala s Cr, Ni, Pb i Th, te povišene razine As, Cr, Co, Cu, Eu, Fe, Gd, Ni, Pb, Sb, Sm, Th, Ti, Tl, Tm, V i Zn (Hamarshid i sur., 2022). Geokemijske značajke istraživanih uzoraka ukazuju na to da su industrijske aktivnosti u čeličani Sulaimani dovele do značajne akumulacije metala i elemenata rijetkih zemalja u lokalnim tlima što je osobito istaknuto u području dominantnog smjera vjetra, naglašavajući ulogu vjetra u prijenosu metala iz čeličane u okoliš (Hamarshid i sur., 2022).

Grad Labin i njegova okolica bili su mjesto razvijenog rudarstva, metalne industrije i termoelektrane na ugljen, dok se u selu Štrmac odlagao ugljeni pepeo i drugi otpad. Istraživanja ovog područja ukazala su na zagađenja okolnih tla s metalima (Medunić i sur., 2016, 2017; Fiket i sur., 2016a) te povećane razine Se, Mo, U i V u povrću, voću i divljim biljkama (Medunić i sur.,

2021). Bivša tvornica glinice Jadral kod Obrovca područje je na kojem se nalaze velike količine lužine i crvenog mulja obogaćene metalima, otpada nastalog tijekom proizvodnje. Ovaj otpad detaljnije su istražili Oreščanin i sur. (2002), dok su istraživanja Fiket i sur. (2016b, 2018b) utvrdila doseg utjecaja ovog otpada na sedimente Zrmanje i okolna područja.

Nepredvidive ekološke katastrofe, najčešće uzrokovane prirodnim nepogodama, osobita su opasnost kod nesaniranih odlagališta opasnog otpada. Primjer takvog slučaja je ekološka katastrofa koja je 2010. godine zadesila Mađarsku, a predstavlja jedno od najvećih izlivanja tvorničkog otpada u Europi (Burai i sur., 2011). Uslijed jako kišnog ljeta, otpadni bazen tvornice glinice u mjestu Ajka u potpunosti je ispunjen mješavinom kišnice i crvenog mulja te je došlo do puknuća zaštitnog zida bazena. Gotovo 700 000 m³ crvenog mulja se izlilo u dolinu rijeke Torne i poplavilo obližnja područja (Ruyters i sur., 2011).

Sadržaj ovih otpadnih bazena u Mađarskoj istovjetan je onima kod tvornice Jadral u Hrvatskoj, te kao i sva otvorena i nesanirana odlagališta, predstavlja opasnost za okoliš.

2.1. Opis područja i pregled dosadašnjih istraživanja

2.1.1. Nekadašnja tvornica glinice Jadral

Jadral je bivša tvornica glinice smještena u okolici Obrovca u Zadarskoj županiji u kojoj se svojevremeno proizvodio aluminij. Karakterističnim skupom tehnoloških postupaka, tzv. Bayerovim procesom, iz boksita se proizvodila glinica dok je krajnji proizvod bio tehnološki čisti aluminij. Glavni nusproizvodi ovog procesa su crveni mulj i otpadna lužina. Crveni mulj je visoko lužnata smjesa željezovih oksida, kvarca, natrijevih alumosilikata, kalcijevog karbonata/aluminata, titan dioksida i natrijevog hidroksida (čija pH vrijednost može biti preko 12), te raznih metala (Mayes i sur., 2011; Obhođaš i sur., 2012). Prema istraživanju Oreščanin i sur. (2002), glavne mineraloške komponente crvenog mulja kod Jadrala su hematit, kankrinit, gibsit i getit, dok je pH 10,2. Određen je visok udio Ca, Fe, Si i Ti zaostalih nakon reakcije boksita s vrućom 30%-tnom natrijevom lužinom (cijeli sastav prikazan u Tablici 1) (Oreščanin i sur., 2017), Al koji je prisutan zbog njegovog neizdvajanja tijekom ekstrakcije, i Na zbog zaostatka natrijeve lužine u crvenom mulju (Oreščanin i sur., 2017). Navedeno istraživanje utvrdilo je da su metali u crvenom mulju čvrsto vezani u strukturi Fe/Mn oksida i oksihidroksida (Oreščanin i sur., 2017).

Tablica 1. Zastupljenost elemenata u crvenom mulju (prema Oreščanin i sur., 2017).

Element	Koncentracija
	mg kg ⁻¹ , *g kg ⁻¹
As	50
Cr	279
Cu	18
Mn	4,24*
Ni	13
Pb	21
Rb	4
Sr	71
V	215
Y	187
Zn	65
Zr	1,77*
	%
Al	9,13
Ca	12,0
Fe	21,1
K	0,16
Mg	2,11
Na	2,41
Si	10,1
Ti	3,71

Otpadna lužina je materijal visokog pH (9-13) koji uglavnom sadrži kalcijev hidroksid Ca(OH)₂, natrijev karbonat (Na₂CO₃) i visoke koncentracije elemenata poput As, Cr, Co, Cu, Se i V (Kutle i sur., 2004; Mayes i sur., 2011). Ovi nusproizvodi proizvodnog procesa u hrvatskom Pravilniku o katalogu otpada izdanog od strane Ministarstva zaštite okoliša i prirode (NN 90/2015) imaju oznaku V koja upućuje na sadržaj opasnih tvari s potencijalno opasnim svojstvima u određenim uvjetima.

Tvornica Jadralska radila je nepune tri godine, od 1978. do 1981., kad dolazi do zatvaranja zbog, između ostalog, neisplativosti proizvodnje i nedostatka sirovine. Uz napušteni tvornički kompleks, preostaju veliki bazen s crvenim muljem i manji s otpadnom lužinom, oba na otvorenom i nezaštićeni. Predviđeno je da se otpadni bazeni nakon popunjavanja zatrpaju pepelom, pijeskom ili zemljom i na kraju, zasade prikladne biljke u cilju vraćanja područja u originalno stanje (proces sekundarne sukcesije može potrajati godinama) (Samokovlija Dragičević, 2004).

Tvornica i otpadni bazeni nalaze se u blizini rijeke Zrmanje, uz državnu cestu D54 (Maslenica-Zaton Obrovački), na poroznom i propusnom krškom terenu središnjeg dijela Dinarida. U slučaju izlivanja ili curenja crvenog mulja i otpadne lužine iz bazena, oni mogu vrlo brzo stići do podzemnih voda i okolnih vodotoka. Uz sam krški tip reljefa, opasnosti od zagađenja doprinosi i snažan vjetar (bura) koji naglim i silovitim puhanjem prenosi čestice crvenog mulja i kapljice otpadne lužine u okolno područje (Fiket i sur., 2018b). Neposredna blizina rijeke Zrmanje otpadnim bazenima vidljiva je na Slici 1, kao i „crveni trag“ koji se proteže između njih te neupitno dokazuje prijenos čestica crvenog mulja sjevernim i sjeveroistočnim vjetrom. Tvornica Jadral stoga je ogledan primjer dvostrukog djelovanja reljefa i klimatskih utjecaja koji ugrožavaju rijeku Zrmanju i njen estuarij (Fiket i sur., 2018a). Istraživanje Fiket i sur. (2016b) pokazalo je da su sedimenti Zrmanje i tla u okolici opterećeni elementima u tragovima koji u prirodnim vodenim sustavima imaju bitnu pozitivnu ulogu u različitim biogeokemijskim procesima. Koncentracije elemenata u tragovima primarno ovise o litološkoj podlozi, dok dodatni dodatni antropogeni unos može rezultirati pretjeranom akumulacijom ovih elemenata u bioti i tako nadmašiti prirodne vrijednosti te narušiti prirodne procese (Fiket i sur., 2016b). Sedimenti Zrmanje u kojima su, prema istraživanju Fiket i sur. (2016b), ustanovljene najviše koncentracije većine promatranih elemenata u usporedbi s ostalim sedimentima Zrmanje su oni uzorkovani na lokacijama najbližima tvornici Jadral, a u istraživanom tlu koje je uzorkovano najbliže tvornici Jadral od svih uzoraka ustanovljene su najviše koncentracije većine elemenata u usporedbi sa svim sedimentima i tlima istraživanog područja. Uz sve navedeno, otpadni bazeni i njihov utjecaj nagrđuju okolno područje zbog svoje crvene boje i prorijeđuju vegetaciju čime narušavaju i turizam područja (Kutle i sur., 2004).

Veliki bazen sadrži oko 850 000 m³ crvenog mulja i odvojen je 3 m visokom branom od manjeg bazena koji sadrži oko 650 000 m³ otpadne lužine (Kutle i sur., 2004). Veliki bazen je 2/3 ispunjen crvenim muljem prekrivenim lužinom, a preostalih 1/3 sadrži osušeni crveni mulj, dok mali bazen sadrži gotovo samo otpadnu lužinu (Oreščanin i sur., 2001).

Ostaci nekadašnje tvornice uključuju i same ruševine tvorničkog kompleksa i neiskorišteni materijal, ostatke bijelog praha natrijeve lužine i mazuta (lož ulja) (Kutle i sur., 2004.). Tragovi izlivanja mazuta vidljivi su na šahtovima cjevovoda dužine 150 m iz dva spremnika volumena 5000 m³ i aktivno onečišćuju Zrmanju i podzemne vode (Samokovlija Dragičević, 2004). Nakon

pojave obilnih oborina 2019. mazut se izlio i plutao u velikim masnim mrljama po površini toka Zrmanje (Link 1).



Slika 1. Smjer širenja crvenog mulja (označen crvenim strelicama) iz otpadnih bazena tvornice Jadral (označena crnom elipsom) prema rijeci Zrmanji (označena plavom elipsom) (izvor: Bezik, 2019).

Nakon otkrivanja pukotine unutar bazena, Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva 2004. godine objavilo je plan sanacije područja bivše tvornice (Samokovlija Dragičević, 2004). No, sanacija je prekinuta 2011. i nikad nije nastavljena. Dosadašnji pokušaji sanacije otpadnih bazena rezultirali su zaštitnim zidom oko bazena kako bi se sprječio utjecaj bure, dodatnom zaštitom kamenog nasipa širokog 100 m, dijeljenjem velikog bazena s crvenim muljem na pola koji je onda prekriven stijenama i uklanjanjem dijela otpadne lužine postupkom isparavanja. Svi ti postupci doveli su do smanjenja crvene prašine u okolici, zazelenjavanja vegetacije i smanjenja pH otpadne lužine, no prostor je još uvijek opustošen i otpad stoji.

2.1.1.1. Karakteristike područja tvornice Jadral i Obrovca

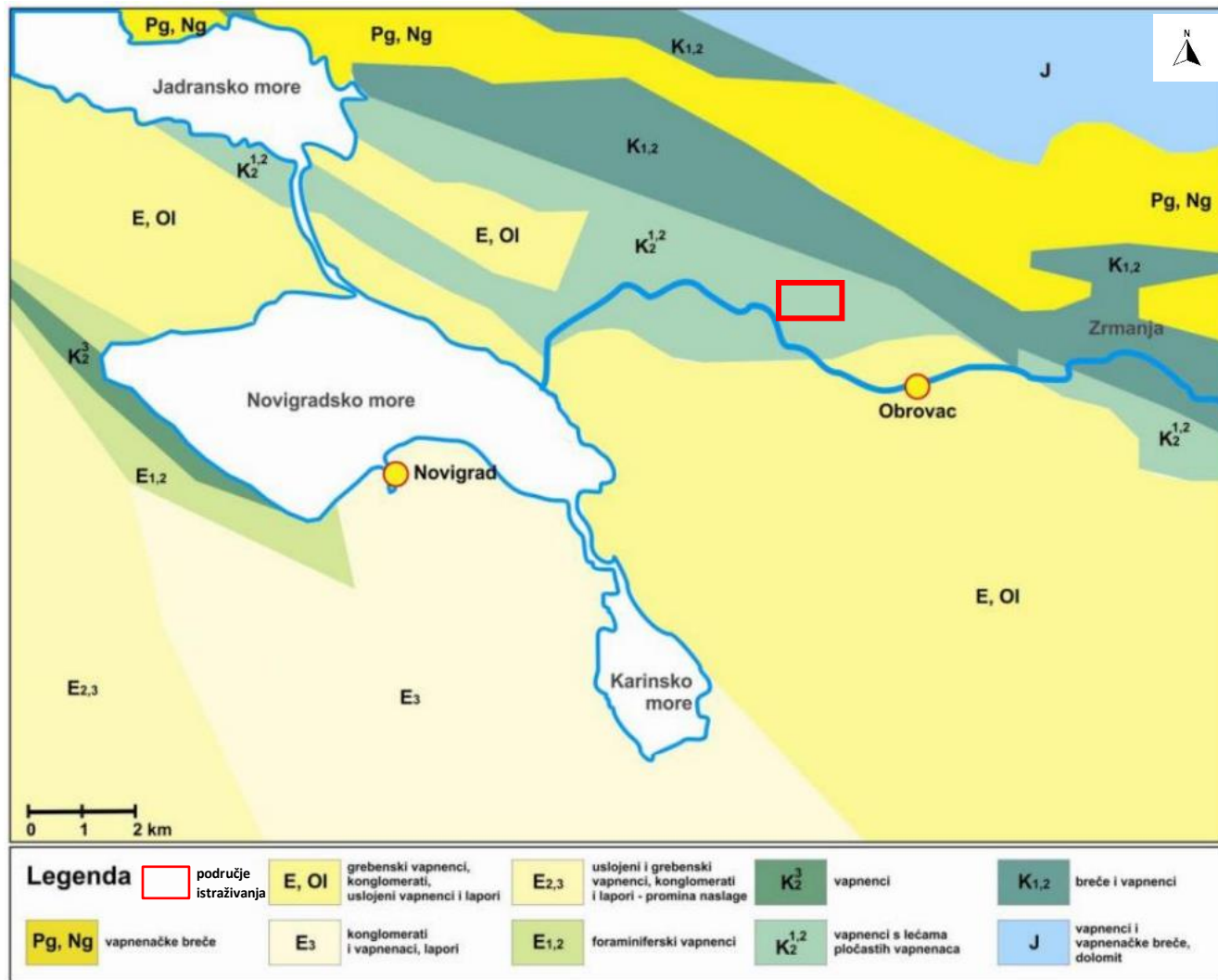
Geografske karakteristike

Obrovačko područje nalazi se u središnjem dijelu istočne obale Jadrana. Smješteno je u podnožju planine Velebit i udaljeno oko 20 km od grada Zadra. Prema Köppenovoj klasifikaciji, klima je C razreda - umjereno topla kišna klima (kao i u većini Hrvatske), točnije Cf tip klime, umjereno topla vlažna klima. Uže područje bivše tvornice Jadral karakterizira Cfa tipa klime – umjereno topla vlažna klima s vrućim ljetom ((a – vruće ljeto; srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca ≥ 22 °C) (Šegota i Filipčić, 2003)). Dominantni vjetar ovog područja je bura (Oreščanin, 2003), jak, suh i hladan vjetar s kopna koji je uz to turbulentan i mahovit (naglo mijenja smjer i brzinu). Puše pretežito u hladno doba godine duž obale Jadranskog mora.

Stanovništvo na Obrovačkom prostoru nije brojno zbog loše prometne povezanosti s ostalim dijelovima zemlje, kao i nepogodnim uvjetima klime, terena, sastava tla i hidrologije (Fiket i sur., 2018b). Demografski i ekonomski razvoj ovog kraja je iz tih razloga znatno ograničen i otežan (Fiket i sur., 2018b). Kroz povijest se stanovništvo bavilo stočarstvom, međutim danas nema većih poljoprivrednih površina i primarne ekonomske djelatnosti su turizam, uslužne djelatnosti i proizvodnja (tek 4% se bavi poljoprivredom, šumarstvom i ribolovom) (Fiket i sur., 2018a).

Geološke karakteristike

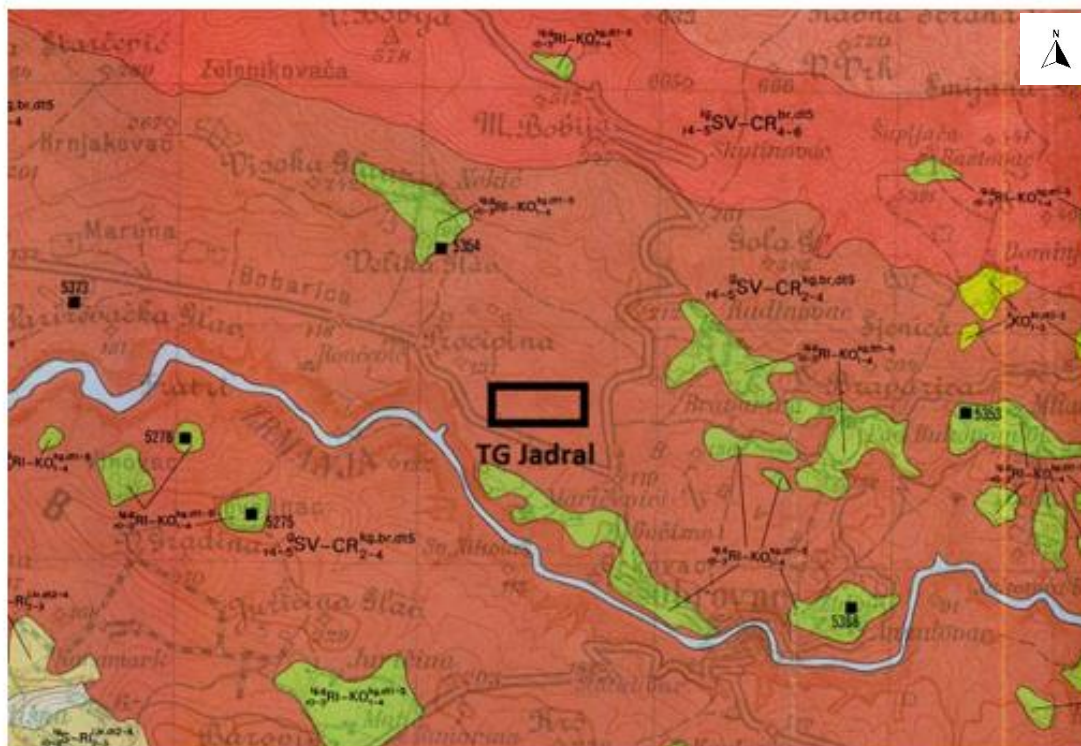
Područje istraživanja izgrađeno je od karbonata mezozojske starosti (jurski i kredni vapnenci, dolomiti i karbonatne breče), transgresivno prekrivenih karbonata i klastita paleogenske starosti (eocenski vapnenci, dolomiti, klastiti, lapori i oligocenski konglomerati, vapnenci i lapori (Slika 2) (Fiket i sur., 2018b). Karakteristične naslage boksita tog područja nalaze se u klastičnim sedimentima gornjeg trijasa i naslagama paleocenske i eocenske starosti (Fiket i sur., 2018b).



Slika 2. Shematska geološka karta šire okolice obrovačkog područja (izvor: Fiket, 2014).

Pedološke karakteristike

Tip tla koji je najviše zastupljen u ovom području je crvenica ili *terra rossa* (Slika 3), rezidualno crveno tlo nastalo na vapnenačkoj podlozi u uvjetima mediteranske klime, ali prisutna su i pjeskovita tla, kao i tla visokog sadržaja vapnenačkog detritusa (Fiket i sur., 2016b, Fiket i sur., 2018b).



Legenda: Crnim pravokutnikom označeno je područje tvornice Jadral

r ₁₄₋₅ SV-CR ^{kg, br, dt} ₂₋₄	Smeđe na vapnencu, tipično, plitko (40 %) Crvenica tipična (40 %) Litosol na vapnencu (20 %)
ig-s _{r0-3} RI-KO ^{kg, dt} ₁₋₄	Antropogeno tlo njiva, vinograda i terasa na koluviju (30 %) Karbonatni koluvij s prevagom zemljišnog materijala (30 %) Crvenica plitka (25 %) Smeđe na vapnencu tipično (15 %)

Slika 3. Pedološka karta M 1:50 000 prikazuje širu okolicu bivše tvornice glinice Jadral (izvor: list Novigrad 4 prema Dogan, 2022).

Hidrološke karakteristike

Istraživano područje je krško područje i karakteriziraju ga različiti krški oblici (jame, špilje vrtače, pukotine i drugi). Ako su točne pretpostavke o dubini karstifikacije koja doseže i do 1000 m, to ukazuje na nepostojanje barijera za krške podzemne vode (Bonacci i Roje-Bonacci, 2015).

U blizini otpadnih bazena vidi se značajna razlika u boji tla, a raslinje je uništeno i škrto (Samokovlija Dragičević, 2004). Krškim reljefom velikog platoa podno Velebita na kojem su

tvornica i bazeni protječe rijeka Zrmanja koja predstavlja glavni izvor pitke vode cijelog drenažnog područja (Fiket i sur., 2018a). U gornjem toku Zrmanje nalazi se Hidroelektrana Velebit, koja zajedno sa zatvorenom tvornicom koja je 8 km od njenog ušća u Novigradsko more ima utjecaj na okoliš (Fiket i sur., 2018a). Zrmanja je kalcijsko-bikarbonatna krška rijeka s visokom prozirnosti (6-7 m) i zasićenosti kisikom (98,8%) (Fiket i sur., 2018b). Njen estuarij je također smješten u krškom kraju te ulazi u Karinsko i Novigradsko more, koje je Velebitskim kanalom povezano s Jadranskim morem (Fiket i sur., 2018b).

Biološke karakteristike

U Zrmanji se mrijeste i žive brojne populacije riba, fitoplanktona i endemskih organizama (Sinovčić, 2004; Burić i sur., 2007; Žganec i sur., 2016). Također, na nekoliko mjesta uz tok rijeke Zrmanje otkrivene su sedrene naslage (Pavlović i sur., 2002; Fiket, 2014). Zbog poluzatvorenosti estuarija i njegove ograničene cirkulacije, kao i krškog reljefa i endemskih organizama, ekosustav Zrmanje izrazito je osjetljiv i sklon promjenama koje mogu biti opasne za okoliš i društvo (Fiket i sur., 2018c). Iz navedenih razloga Zrmanja je Strategijom i akcijskim planom za zaštitu biološke i krajobrazne raznolikosti u Republici Hrvatskoj proglašena zaštićenim područjem (NSAP, 1999).

2.1.2. Tvornica čelika Željezara Sisak

Metalurški kombinat Željezara Sisak nastao je iz Talionice Caprag 1948. godine. Tehnološki proces koji je korišten imao je karakteristike integralne željezare uključujući masovnu proizvodnju koksa, sirovog željeza i čelika (Gojić, 2021). Primarni proizvodi u najunosnije doba bile su šavne i bešavne cijevi, poznate u cijelom svijetu. Iako tvornica djeluje i danas, metalurška proizvodnja svedena je na proizvodnju čelika u ograničenom kapacitetu.

Sirovina za proizvodnju sirovog željeza većinski je željezna ruda (magnetit, hematit, limonit, siderit). Kao nusprodukt proizvodnog procesa nastaju troska i visokopećni plin (Gojić, 2021). Sirovine za proizvodnju čelika su bijelo željezo (tekuće ili kruto), pripremljeni čelični otpad (staro željezo) i željezna ruda (Gojić, 2021). Čelični otpad odlagan je na nezaštićene površine deponija tvornice čelika Sisak (Slika 4) gdje je bio ostavljen utjecaju atmosferskih prilika niz godina, nakon čega je postavljeno pitanje da li je došlo do ispiranja onečišćujućih tvari iz otpada i njihovog širenja u okoliš.



Slika 4. Čelični otpad odložen na nezaštićenoj površini deponija tvornice čelika Sisak (izvor: Sofilić i sur., 2013)

Da bi se utvrdio utjecaj privremenog skladištenja čeličnog otpada na onečišćenost tla metalima, provedeno je ispitivanje tla pod dugogodišnjom izravnom izloženosti čeličnom otpadu (Sofilić i sur., 2013). Ispitivanje je provedeno na području odlaganja čeličnog otpada, tzv. lomare, koja nije pod utjecajem drugih postrojenja koja bi svojom djelatnošću mogla uzrokovati onečišćenje tla. U blizini područja istraživanja nalazi se rijeka Sava, a postoji i opasnost od onečišćenja podzemnih voda ispiranjem onečišćenog tla oborinskim vodama, na što ukazuje pojava vode u raskopima pri uzorkovanju (Sofilić i sur., 2013). Kemijskom analizom uzoraka tla određene su koncentracije metala (Cr, Cu, Pb i Zn) koje premašuju granične vrijednosti preporučene u Programu trajnog motrenja tala Hrvatske, ali i koncentracije u referentnom uzorku (Sofilić i sur., 2013) (Tablica 2.). Zaključeno je da je dugogodišnje odlaganje čeličnog otpada na nezaštićenom i nenatkrivenom tlu dovelo do kontaminacije tla u podlozi. Također, koncentracije Pb u većini su uzoraka iznad koncentracija propisanih u nekoliko europskih država koje predstavljaju potencijalno neprihvatljivi rizik, pa se tlo lomare može smatrati onečišćenim (Sofilić i sur., 2013).

Tablica 2. Koncentracije metala u uzorcima tla lomare (PI, PII, PIII, PIV), referentnom uzorku te preporučene granične vrijednosti izražene u mg kg⁻¹ ili *g kg⁻¹ (prema Sofilić i sur., 2013).

	PI	PII	PIII	PIV	Preporučene GV	Referentni uzorak
Cd	1,37	25,3	<0,001	<0,001	50	<0,01
Cr	158	438	1,33*	437	750	57,9
Cu	155	2,24*	722	643	500	21,1
Hg	0,58	2,43	3,23	1,42	50	0,16
Ni	25,2	321	477	263	500	34,1
Pb	558	2,54*	2,62*	2,72*	1,00*	49,8
Zn	508	14,9*	2,46*	2,91*	1,20*	284

Šorša i sur. (2023) usporedili su urbana i ruralna tla u Sisku te su određeni mineralni sastav i koncentracija odabranih potencijalno toksičnih elemenata Cr, Cu, Ni, Pb i Zn u tlu. Utvrđeno je da su koncentracije Cr i Ni slične u urbanim i ruralnim tlima, dok su koncentracije Cu, Pb i Zn više u urbanim tlima (Šorša i sur., 2023).

2.1.2.1. Karakteristike okolice područja tvornice čelika u Sisku

Geografske karakteristike

Sisak je grad u Sisačko-moslavačkoj županiji, pripada posavskoj regiji i nalazi se 57 km sjeveroistočno od grada Zagreba. Područje istraživanja je urbani dio Siska i susjedni ruralni kraj gdje su smješteni tvornica i njeno odlagalište. Krajobraz je ravničarski s najvećim dijelom područja istraživanja na 100 m nadmorske visine. Niže dijelove sisačkog područja povremeno poplave obližnje rijeke, Sava, Kupa i Odra. Klima u Sisku prema Köppenovoj klasifikaciji pripada tipu Cfb, umjereno tople vlažne klime s toplim ljetom (b = toplo ljeto, srednja temperatura zraka najtoplijeg mjeseca niža je od 22 °C (Šegota i Filipčić, 2003), s time da ovo područje pripada tipu s izrazito kontinentskim odlikama. Kontinentski oborinski režim ima dobro raspoređene oborine tijekom cijele godine i nema izrazito suhih ni vlažnih razdoblja. Na području grada Siska uglavnom pušu vjetrovi brzine 2-2,5 m/s koji prema Beaufortovoj skali pripadaju kategoriji povjetaraca. Karakterističan je sjeveroistočni vjetar, najčešće u zimskom dijelu godine koji donosi vedro i hladno vrijeme. Intenzitet vjetrova jači je zimi nego ljeti.

Geološke karakteristike

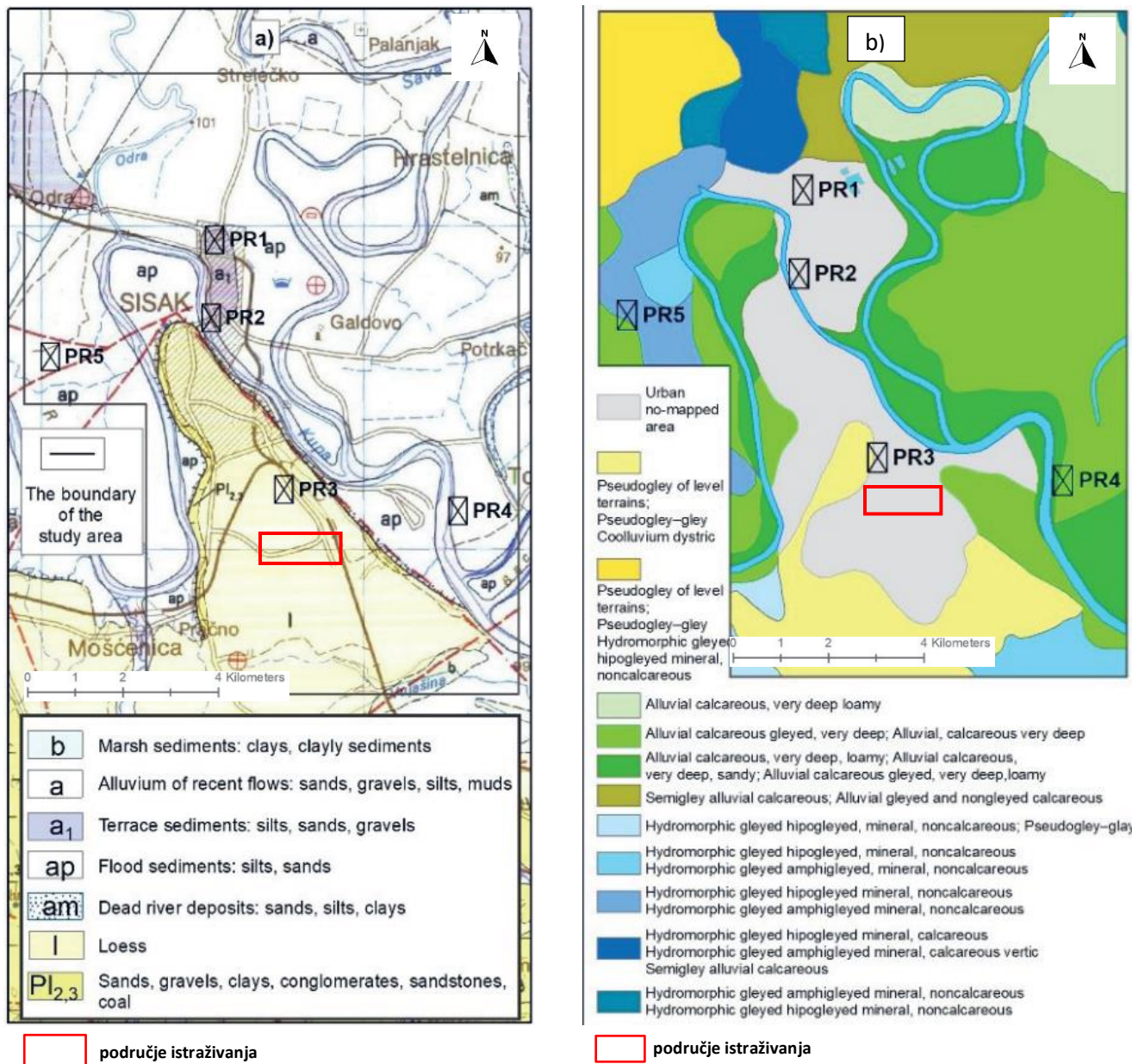
Područjem grada Siska dominiraju kvartarni sedimenti. Na geološkoj karti na Slici 5a vidljivo je da se naslage sastoje od karbonatnog aluvija rijeke Save na istoku, siliciklastičnih aluvija Kupe i Odra na zapadu i sjeveru, te lesnih naslaga u središnjem dijelu, unutar velikog meandra rijeke Kupe.

Pedološke karakteristike

Hidromorfna tla, to jest, klase pseudogleika, prevladavaju područjem istraživanja (prema pedološkoj karti, prikazanoj na Slici 5b): u ruralnom dijelu Siska najzastupljenija su nerazvijena, semiglej i glej tla, a u urbanom tehnogena tla.

Hidrološke karakteristike

Sisačkim područjem prolaze rijeke Sava, Kupa i Odra. U blizini područja istraživanja 1,5 km sjeveroistočno je rijeka Sava i ušće Kupe u Savu. Kao što je prethodno spomenuto, u istraživanju Sofilić (2013) u nekim raskopima se pri uzorkovanju pojavljivala voda, što pokazuje da je moguće ispiranje onečišćenog tla oborinskim vodama i ukazuje na opasnost od onečišćenja podzemnih voda.



Slika 5. Geološka a) i pedološka b) karta područja Siska (izvor: Šorša i sur., 2023).

2.2. Metali u okolišu

Metali su prirodno prisutni u okolišu, a njihove povećane koncentracije nerijetko su rezultat antropogenih aktivnosti. U slučaju predugog izlaganja, metali bioakumuliraju u organizmu, a u prevelikim količinama mogu imati negativne učinke na organizme (unatoč tome što su neki od njih esencijalni elementi i neophodni za život). Toksičnost metala ovisi o kojem se metalu radi, njegovim svojstvima i biološkoj ulozi, kao i o vrsti izloženog organizma i vremenu izlaganja (Briffa i sur., 2020). Glavni antropogeni izvori metala su industrija obrade metala, odlagališta otpada i ispušni plinovi iz tvornica i automobila.

2.2.1. Prijenos metala u okolišu

Metali se u okolišu nalaze u otopljenoj fazi, vezani za organske i anorganske čestice ili precipitiraju kao čvrsta faza (Bradl, 2004). Prijenos česticama kroz litosferu, hidrosferu i atmosferu glavni je mehanizam distribucije metala u okolišu (Briffa i sur., 2020), dok ključnu ulogu u njihovom transportu ima veličina čestice. Metali su osobito prisutni u sitnozrnatoj glinovitoj frakciji tla (Li i sur., 2017). Razlog je u značajnim sorpcijskim značajkama čestica u glinovitoj frakciji – velika dostupna površina, površinski naboj, te sposobnost kationske izmjene (Yutong i sur., 2016). Prema istraživanju Yutong i sur. (2016), utvrđen je porast koncentracija Cd, Cr, Cu, Pb i Zn sa smanjenjem veličine čestica, a najveća koncentracija ovih metala određena je u glinovitoj frakciji (<2 μm). Istraživanje Li i sur. (2017) pokazalo je slične rezultate, s tim da su kod definiranja prostorne raspodjele metala i metaloida utvrđene više koncentracije u uzorcima udaljenijim od izvora zagađenja. Glavni uzroci ove distribucije pripisuju se prijenosu čestica zračnim masama i atmosferskom taloženju najsitnijih čestica. Čestice gline su sitne, lako se prenose na velike udaljenosti i imaju znatno veću mogućnost vezanja metala od većih čestica (Li i sur., 2017). Glavni minerali u glinovitoj frakciji su minerali glina i oksidi i hidroksidi metala.

2.3. Površinske fizikalno-kemijske značajke čestica

Važnu ulogu u utjecaju odlagališta na okoliš imaju i površinske fizikalno-kemijske značajke čestica tla koje djeluju kao prijenosnici onečišćujućih tvari s kojima su u kontaktu. Karakterizacija tih čestica jedan je od bitnih koraka u procjeni potencijalne remobilizacije vezanih zagađivala. Površinske fizikalno-kemijske značajke čestica daju uvid u reaktivnost čestica u okolišu te omogućuju procjenu njihove uloge u vezanju, prijenosu i uklanjanju metala.

2.3.1. Specifična površina

Specifična površina (eng. *specific surface area*, SSA) je ukupna mjera površine praškastog uzorka po jedinici mase (m^2g^{-1}). Ona ukazuje na površinsku reaktivnost čestica (Vdović i Juračić, 1993) i zbog toga je važna za prijenos metala, jer ukazuje na sposobnost površine čestice za vezanje i otpuštanje metala.

Specifična površina ovisi o veličini čestica i mineralnom sastavu pa tako sitnozrnate čestice karakterizira veća specifična površina, dok dodatno minerali u sitnozrnatostoj frakciji, poput minerala glina, zbog svojih strukturnih značajki imaju veću specifičnu površinu. Samim time, glinovita tla imaju visoku specifičnu površinu, a pjeskovita nisku (Vdović i Juračić, 1993).

2.3.2. Kapacitet kationske izmjene

Kapacitet kationske izmjene (eng. *cation exchange capacity*, CEC) odnosi se na višak kationa vezanih na površinu čestice koji se mogu zamijeniti s drugim kationima iz okoliša (npr. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Kapacitet kationske izmjene važan je za prijenos metala jer ukazuje na sposobnost površine čestice za vezanje i otpuštanje metala izmjenom kationa. U biogeokemijskom kruženju tvari, vezanje i izmjena kationa bitan je proces za uklanjanje metala iz kruženja u stupcu vode (Hunt, 1981; Sondi i sur., 1994).

Čestice s većim CEC-om imaju veći kapacitet izmjene kationa od čestica s niskim CEC-om. Najvažniju ulogu u određivanju CEC-a tla imaju minerali glina i organska tvar, pritom, CEC ovisi i o pH uvjetima okoliša u kojima se čestica nalazi (Ross i Ketterings, 2011).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Područje istraživanja

Istraživanje je provedeno na području nekadašnje tvornice glinice Jadral u okolici Obrovca (Slika 6) i deponija tvornice čelika Željezare Sisak (Slika 7). Uzorkovano je površinsko tlo (0-10 cm) na mjestima u neposrednoj blizini odlagališta otpada iz navedenih tvornica. Za ovaj rad odabrani su uzorci tla s 10 lokacija (J21, J23, J26, J30, J31 i S13, S15, S23, S27, S29) koje pružaju uvid u prostornu varijabilnost utjecaja odlagališta na okoliš.



Slika 6. Karta područja Jadrals s lokacijama mjesta uzorkovanja površinskog tla (izvor: Geoportal, pristupljeno 26.7.2024.).



Slika 7. Karta područja Siska s lokacijama mjesta uzorkovanja površinskog tla (izvor: Geoportal, pristupljeno 26.7.2024.).

3.2. Uzorkovanje

Uzorkovanje tla na lokalitetima Jadral i Sisak provedeno je u sklopu HRZZ projekta FORtIS 2021. i 2022. godine. Uzorci su prikupljeni plastičnom lopatom za uzorkovanje i spremljeni u odgovarajuće označene plastične vrećice.

3.3. Obrada uzoraka

Obrada prikupljenih uzoraka tla provedena je u Laboratoriju za anorgansku geokemiju okoliša i kemosdinamiku nanočestica na Zavodu za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković. U laboratoriju su uzorci prosijani kroz sito promjera pora 2 mm, dio uzorka je izdvojen za granulometrijsku analizu, dok je ostatak osušen. Svi uzorci su zatim pohranjeni do daljnjih analiza.

3.4. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza provedena je metodom laserske difrakcije na instrumentu LS 13 320 (Beckman Coulter, SAD) (Slika 8). Prije mjerenja uzorci tla su dispergirani u redestiliranoj vodi, ostavljeni da stoje 12 sati i kratko tretirani ultrazvukom (3 min). Tijekom mjerenja uzorci su miješani na magnetskoj mješalici kako bi se osiguralo izdvajanje reprezentativnog uzorka iz suspenzije.

Raspon mjerenja veličine zrna bio je od 40 nm do 2 mm. Određivanje veličine čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz izvor svjetlosti (lasersku zraku) raspršuju svjetlost pod određenim kutovima koji izravno ovise o veličini čestica. Čestice većih dimenzija raspršuju svjetlost pod manjim kutovima, dok čestice manjih dimenzija svjetlost raspršuju pod većim kutovima.

Zastupljenost pojedinih veličinskih frakcija tla određena je prema Wentworthovoj skali (1922) modificiranoj pomakom granice glina-silt na 2 μm . Najsitnija frakcija sa česticama <2 μm se definira kao glina, frakcija čije se čestice nalaze u rasponu od 2 μm do 63 μm definira se kao silt, i najkrupnija frakcija sa česticama > 63 μm se definira kao pijesak.



Slika 8. Instrument za granulometrijsku analizu LS 13 320 (Beckman Coulter, SAD).

3.5. Mineraloška analiza

Mineralni sastav sedimenta istražen je metodom rendgenske difrakcije u prahu, provedene na Prirodoslovno-tehničkom fakultetu Sveučilišta u Ljubljani na rendgenskom difraktometru Philips PW3710 s CuK α zračenjem i grafitnim monokromatorom. Za identifikaciju minerala korišten je program Philips X`Pert HighScore Plus ver. 4.6.

3.6. Određivanje kapaciteta kationske izmjene

Kapacitet kationske izmjene određen je amonij selektivnom elektrodom (Mettler Toledo, Švicarska) (Slika 9) prema metodi opisanoj od Busenberg i Clemency (1973). Ukratko, metoda se sastoji od zamjene izmjenjivih kationa na površini čestice s amonijevim ionom, NH $_4^+$. Kapacitet kationske izmjene izražava se u cmol $^+$ kg $^{-1}$.



Slika 9. Mjerenje kapaciteta kationske izmjene amonij selektivnom elektrodom (Mettler Toledo, Švicarska).

3.7. Određivanje specifične površine

Specifične površine uzoraka određene su na instrumentu FlowSorb II 2300 (Micromeritics, SAD) (Slika 10). Specifična površina je izmjerena pojednostavljenom „single point“ metodom gdje se određuje količina plina (dušika) koji se u monosloju adsorbira na površinu uzorka. Ta adsorpcija se odvija kod točke vrenja datog plina. Iz broja adsorbiranih molekula pri određenim uvjetima tlaka i temperature (p i T) može se izračunati površina uzorka. Prema proizvođaču, točnost

instrumenta za niske vrijednosti specifične površine izmjerene „*single point*“ metodom je uglavnom bolja od $\pm 3\%$, a rezultati su reproducibilni do $\pm 0,5\%$.

Prije samog mjerenja, uzorci su isplinjavani u struji zagrijanog plina čime se izvlači vlaga iz uzorka. Nakon isplinjavanja cjevčica s uzorkom se pričvrsti na mjesto predviđeno za mjerenje. Kroz cjevčicu slobodno struji mješavina dušika i helija (30% N i 70% He) sve dok ju ne uronimo u posudu s tekućim dušikom (temperature -195°C) kada započinje adsorpcija dušika na česticama uzorka. Rezultat mjerenja je ukupna izmjerena površina uzorka, koja podijeljena s masom uzorka predstavlja specifičnu površinu uzorka.



Slika 10. Instrument za određivanje specifične površine FlowSorb II 2300 (Micromeritics, SAD).

3.8. Multielementna analiza

Multielementna analiza provedena je na trostrukom kvadrupolnom spektrometru masa uz induktivno spregnutu plazmu 8900 ICP-QQQ (Agilent, SAD).

Za multielementnu analizu uzeti su poduzorci tla (0,05 g) koji su prethodno samljeveni u ahatnom mlinu (Pulverisette 7, Fritsch). Poduzorci tla su podvrgnuti potpunoj digestiji u mikrovalnom sustavu Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austrija) u postupku od dva koraka koji se sastoji od

digestije s otopinom od 4 mL nitratne kiseline (HNO_3 , 65%, pro analysis, Kemika, Zagreb, Hrvatska), 1 mL klorovodične kiseline (HCl), 1 mL fluorovodične kiseline (HF , 48%, pro analysis, Kemika, Zagreb, Hrvatska), a zatim dodatakom 6 mL borne kiseline (H_3BO_3 , Fluka, Steinheim, Švicarska). Prije analize digestirani poduzorci su 10 puta razrijeđeni, zakiseljeni s 2% (v/v) HNO_3 (65% supra pur, Fluka, Steinheim, Švicarska) i dodan je interni standard indij (In, 1 $\mu\text{g/L}$).

U ovom radu prikazane su koncentracije 11 elemenata (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, V, Zn). Kontrola kvalitete provedena je istovremenim mjerenjem koncentracije metala u certificiranom referentnom materijalu za tlo (NCS DC 77302, China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, China). Dobiveno je dobro slaganje između analiziranih i certificiranih koncentracija unutar njihovih analitičkih nesigurnosti za sve elemente (~10%).

4. REZULTATI

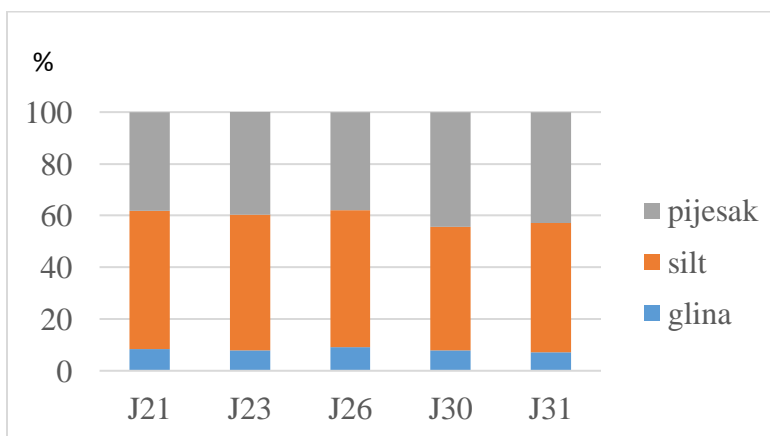
4.1. Granulometrijska analiza

Jadral

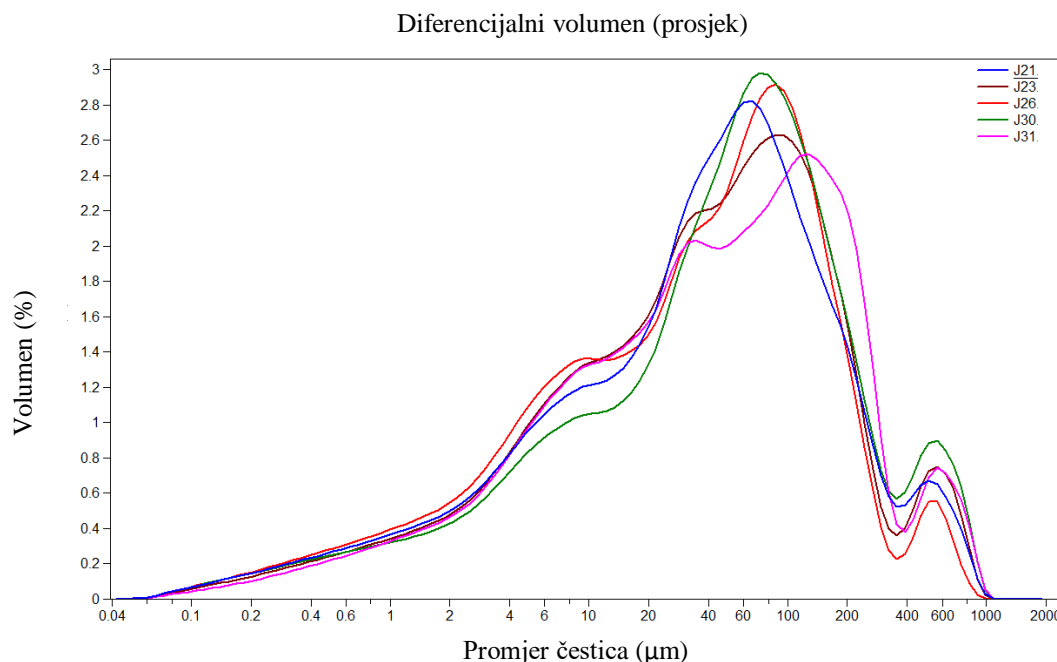
Rezultati granulometrijske analize prikazani su u Tablici 3 i na Slici 11 kao udjeli pojedinih veličinskih frakcija (gline, silta i pijeska) uzoraka tla (J21, J23, J26, J30, J31) s područja tvornice Jadral. Na Slici 12 prikazane su granulometrijske krivulje svih uzoraka tla. Rezultati su pokazali podjednake udjele gline, silta i pijeska u svim uzorcima, dok najveći udio u uzorcima tla ima veličinska frakcija silta, sa ~50 % udjela u uzorku. Pijesak je veličinska frakcija s idućim najvećim udjelom u uzorcima tla i čini oko 40% udjela u ukupnom uzorku, dok je glina veličinska frakcija s najmanjim udjelom u uzorcima tla. Prema navedenim rezultatima udjela pojedinih granulometrijskih frakcija može se zaključiti da su uzorci tla međusobno slični i sačinjeni većinom od krupnije zrnatih frakcija silta (oko 50%) i pijeska (oko 40%), te manjeg udjela sitnije zrnate frakcije gline (do 10%). Srednja veličina (*mean size*, M_z) promjera čestica u uzorcima tla je 75,8-129 μm (najmanju vrijednost pokazuje J26, dok najveću uzorak J21).

Tablica 3. Udjeli veličinskih frakcija u uzorcima tla na području Jadrala izraženi u %.

Jadral	glina	silt	pijesak	M_z (μm)
J21	9	53	38	129
J23	8	53	40	90,1
J26	9	53	38	75,8
J30	8	48	44	104
J31	7	50	43	101



Slika 11. Granulometrijski sastav uzoraka tla na području Jadrala.



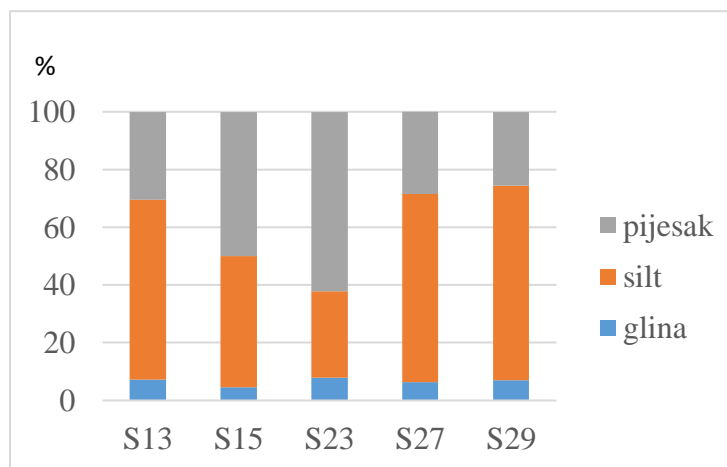
Slika 12. Granulometrijske krivulje uzoraka tla na području Jadrana.

Sisak

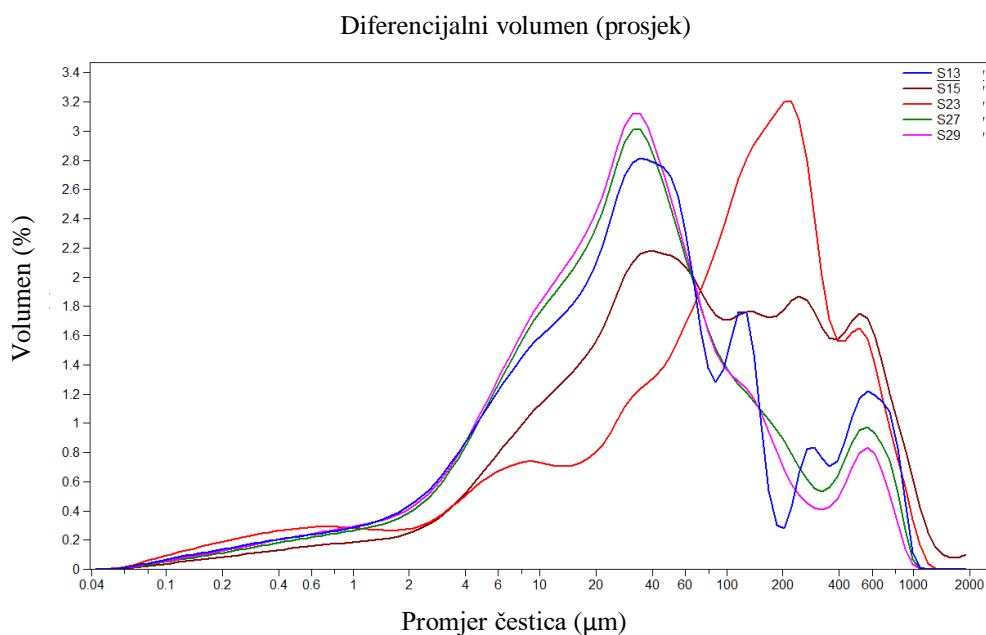
Rezultati granulometrijske analize uzoraka tla s područja Siska prikazani su u Tablici 4 i na Slici 13 kao udjeli pojedinih veličinskih frakcija uzoraka tla (S13, S15, S23, S27, S29). Na Slici 14 prikazane su granulometrijske krivulje uzoraka tla. Analize su pokazale da najveći udio u uzorcima tla ima veličinska frakcija silta. Uzorak s najvećim postotkom silta je S29 sa 67%, dok je uzorak s najmanjim postotkom silta S23 sa 30%. Pijesak je veličinska frakcija s idućim najvećim udjelom u uzorcima tla s najvećim postotkom u uzorku S23, 62% i najmanjim udjelom u uzorku S29, 26%. Glina je veličinska frakcija s najmanjim udjelom u uzorcima tla s najvećim postotkom u uzorku S23, 8% i najmanjim postotkom u uzorku S15, 5%. Srednja veličina (*mean size*, M_z) promjera čestica u uzorcima tla je 76,7-176 μm (najmanju vrijednost pokazuje S29, a najveću uzorak S15). Za razliku od uzoraka tla iz okolice Jadrana koji su međusobno granulometrijski slični, uzorci tla iz okolice željezare Sisak su granulometrijski različiti. Uzorci S13, S27 i S29 sadrže veći udio frakcije silta (>60%) i manji udio frakcije pijeska (<30%), te imaju manji M_z u usporedbi s ostalim uzorcima. Veći M_z imaju uzorci S15 i S23 koji sadrže i više frakcije pijeska nego silta.

Tablica 4. Udjeli veličinskih frakcija u uzorcima tla na području Siska izraženi u %.

Sisak	glina	silt	pijesak	Mz (μm)
S13	7	62	30	105
S15	5	46	50	176
S23	8	30	62	173
S27	6	65	29	90,5
S29	7	67	26	76,7



Slika 13. Granulometrijski sastav uzoraka tla na području Siska.



Slika 14. Granulometrijske krivulje uzoraka tla na području Siska.

4.2. Mineraloška analiza

Jadral

Mineraloškom analizom dobiveni udjeli prisutnih minerala u uzorcima tla iz okolice tvornice Jadral prikazani su u Tablici 5 i na Slici 15. Kvarc je mineral zastupljen u svim uzorcima tla, s najvećim udjelom u uzorku J21, 81% i najmanjim udjelom u uzorku J30, 20%. Minerali glina (ilit, montmorilonit i kaolinit) također su zastupljeni u svim uzorcima tla i njihov kumulativni udio je najveći u uzorcima J30 i J31 od 61%. Njihov najmanji kumulativni udio je u uzorku J21, 17%. Plagioklasi su prisutni samo u uzorku J26 (8%). Željezov oksid (hematit) je mineral prisutan svim uzorcima tla u rasponu od <1 - 9%.

Sisak

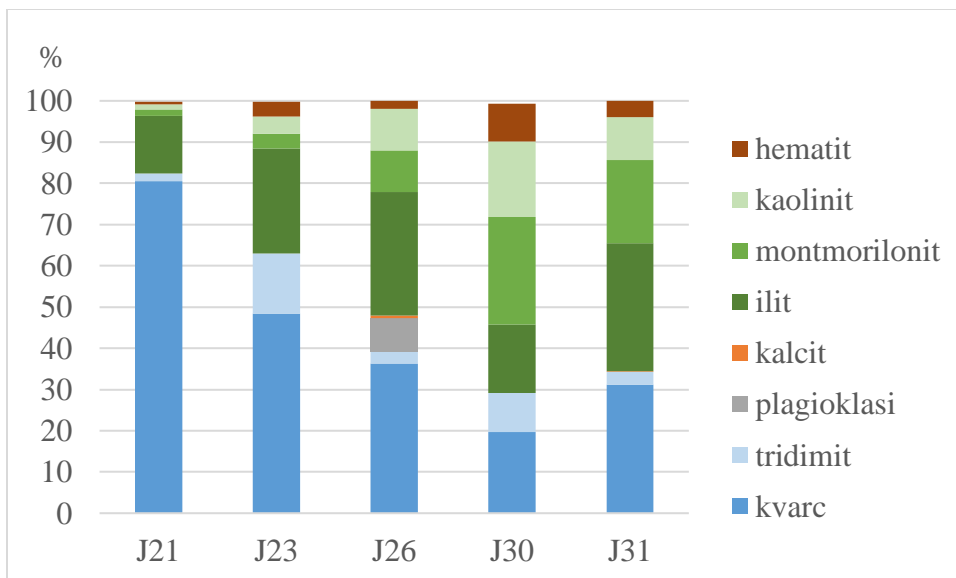
Udjeli prisutnih minerala u uzorcima tla iz okolice željezare Sisak prikazani su u Tablici 6 i na Slici 16. Kvarc je zastupljen u svim uzorcima tla, s najvećim udjelom u uzorku S29 s 56% i najmanjim udjelom u uzorku S15, 24%. Minerali glina (ilit i klorit) također su zastupljeni u uzorcima tla s najvećim udjelom u uzorku S15 gdje je njihov kumulativni udio 34%. Njihov najmanji udio je u uzorku S23 gdje je samo 1% klorita, a ilit nije prisutan. Feldspati i plagioklasi također su zastupljeni u uzorcima tla. Najveći udio feldspata je u uzorku S15, 30%, a najmanji udio u uzorku S23, 3%, dok je najveći udio plagioklasa u uzorku S27, 14%, a najmanji udio u uzorku S23, 1%. Željezovi oksidi i hidroksidi (magnetit, getit i hematit) su minerali prisutni u svim uzorcima tla i u uzorku S23 je njihov kumulativni udio najveći s 13,5%, od čega prevladava hematit (9%). U ostalim uzorcima željezovi oksidi prisutni su <1%.

Tablica 5. Udjeli minerala u uzorcima tla na području Jadrana izraženi u %.

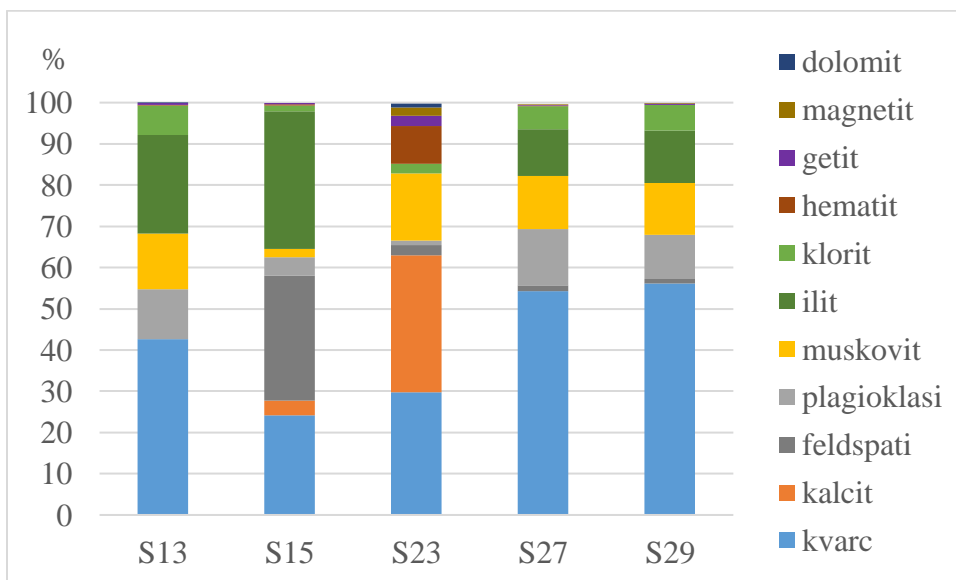
Jadral	Kvarc	Tridimit	Plagioklasi	Kalcit	Ilit	Montmorilonit	Kaolinit	Hematit
J21	81	2	/	/	14	2	1	<1
J23	48	15	/	/	25	4	4	4
J26	36	3	8	<1	30	10	10	2
J30	20	9	/	/	17	26	18	9
J31	31	3	/	<1	31	20	10	4

Tablica 6. Udjeli minerala u uzorcima tla na području Siska izraženi u %.

Sisak	Kvarc	Kalcit	Feldspati	Plagioklasi	Muskovit	Ilit	Klorit	Hematit	Getit	Magnetit	Dolomit
S13	43	/	/	12	13	24	7	<1	<1	/	<1
S15	24	4	30	5	2	33	1	<1	<1	/	/
S23	30	33	3	1	16	/	2	9	3	2	1
S27	54	/	1	14	13	11	6	<1	<1	<1	/
S29	56	/	1	11	13	13	6	/	<1	<1	/



Slika 15. Mineralni sastav uzoraka tla na području Jadrana.



Slika 16. Mineralni sastav uzoraka tla na području Siska.

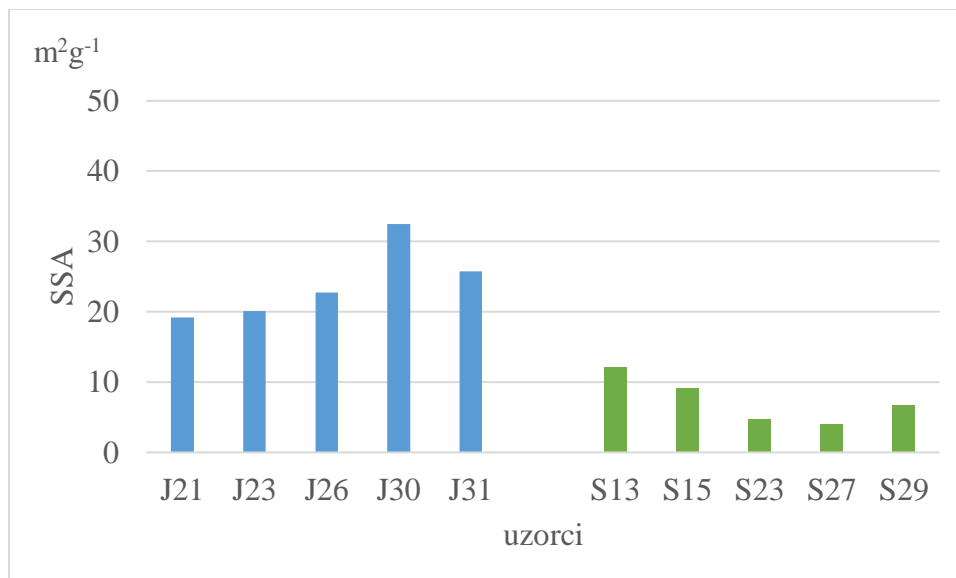
4.3. Specifična površina i kapacitet kationske izmjene

Jadral

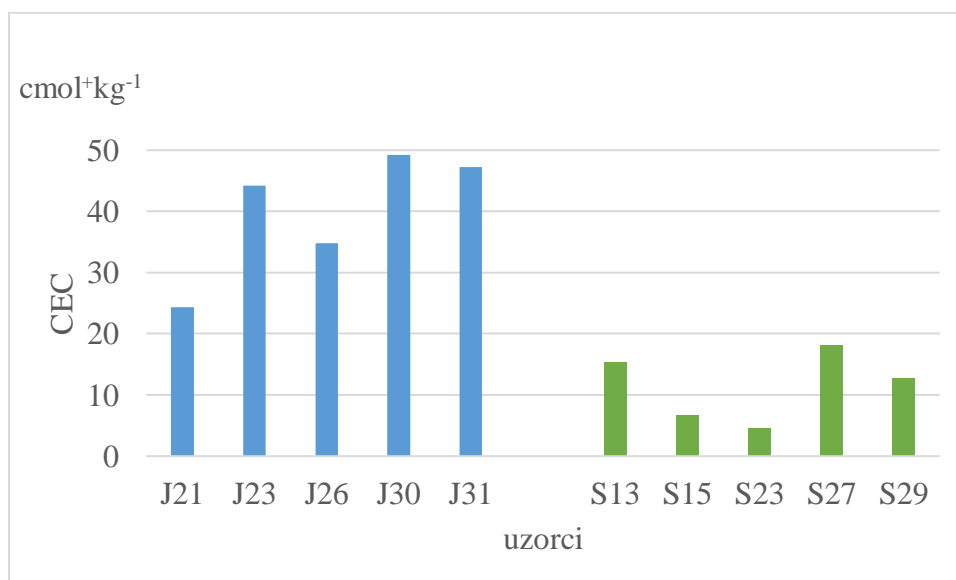
Rezultati analize SSA uzoraka tla s lokacije Jadral su u rasponu vrijednosti od $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (J21) do $32,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (J30) i prikazani su na Slici 17. Rezultate analize CEC-a uzoraka tla s lokacije Jadral čiji je raspon vrijednosti od $24 \text{ cmol}^+\text{kg}^{-1}$ (J21) do $49 \text{ cmol}^+\text{kg}^{-1}$ (J30) prikazuje Slika 18. Najveći SSA i CEC određeni su u uzorku J30, dok im je najmanja vrijednost zabilježena u uzorku J21. Rezultati CEC-a analiziranih uzoraka tla uglavnom prate trend rezultata SSA za iste uzorke. Iznimka je uzorak J23 kojem je određen mali SSA i velik CEC (u usporedbi s drugim uzorcima), dok se ostali uzorci tla većinom poklapaju u sličnim razinama vrijednosti oba parametra. Rezultati analize SSA i CEC-a uzoraka tla s lokacije Jadral su većih vrijednosti u odnosu na rezultate uzoraka tla s lokacije Sisak.

Sisak

Rezultati analize SSA uzoraka tla s lokacije Sisak u rasponu su od $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (S27) do $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (S13) i prikazani su na Slici 17. Rezultate analize CEC-a uzoraka tla s lokacije Sisak čiji je raspon vrijednosti od $5 \text{ cmol}^+\text{kg}^{-1}$ (S23) do $18 \text{ cmol}^+\text{kg}^{-1}$ (S27) prikazuje Slika 18. Najveća SSA određena je u uzorku S13, a najveći CEC u uzorku S27. Najmanja SSA određena je u uzorku S27, a najmanji CEC u uzorku S23. Uzorku S27 određena je mala SSA i velik CEC (u usporedbi s drugim uzorcima), dok se ostali uzorci tla većinom poklapaju u sličnim razinama vrijednosti oba parametra.



Slika 17. Specifična površina uzoraka tla na području Jadralskog (plavo) i Siskog (zeleno).



Slika 18. Kapacitet kationske izmjene uzoraka tla na području Jadralskog (plavo) i Siskog (zeleno).

4.4. Koncentracije elemenata u uzorcima tla

Jadral

Izmjerene su koncentracije 11 kemijskih elemenata (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, V, Zn) u uzorcima tla s lokacije Jadral. Rezultati su prikazani u Tablici 7 zajedno s minimalnim, maksimalnim i prosječnim koncentracijama svakog kemijskog elementa kao i standardnom devijacijom i relativnom standardnom devijacijom. Koncentracije elemenata variraju od 1,06 mg kg⁻¹ (Cd) do 62,7 g kg⁻¹ (Fe). Najviše koncentracije svih analiziranih elemenata izmjerene su u uzorku J30, dok su najniže izmjerene u uzorku J21. Najzastupljeniji kemijski element u svim analiziranim uzorcima tla je Fe (35,7 – 62,7 g kg⁻¹), dok je najmanje zastupljen Cd (1,06 – 1,68 mg kg⁻¹).

Sisak

Izmjerene su koncentracije 11 kemijskih elemenata (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, V, Zn) u uzorcima tla s lokacije Sisak. Rezultati su prikazani u Tablici 8 zajedno s minimalnim, maksimalnim i prosječnim koncentracijama svakog kemijskog elementa kao i standardnom devijacijom i relativnom standardnom devijacijom. Koncentracije kemijskih elemenata variraju od 0,15 mg kg⁻¹ (Cd) do 172 g kg⁻¹ (Fe). Najviše koncentracije svih analiziranih elemenata izmjerene su u uzorku S23, dok nijedan od ostalih uzoraka nema najniže koncentracije svih elemenata. Najzastupljeniji kemijski element u svim analiziranim uzorcima tla je Fe (26,8 – 172 g kg⁻¹), dok je najmanje zastupljen Cd (0,15 – 7,94 mg kg⁻¹).

Tablica 7. Koncentracije kemijskih elemenata u uzorcima tla s područja Jadrana i izračunate prosječne koncentracije pojedinih elemenata (avg) i standardne devijacije (stdev) izražene u mg kg⁻¹ ili *g kg⁻¹. Relativna standardna devijacija (rsd) svakog elementa je izražena u %.

Jadral	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Sb	V	Zn
J21	28,2	1,06	15,4	133	32,1	35,7	0,91	71,0	2,16	149	96,5
J23	38,2	1,28	20,4	165	44,8	50,2	1,14	104	2,52	209	154
J26	54,8	1,32	21,2	152	46,3	52,9	1,50	119	2,59	247	140
J30	61,9	1,68	22,2	186	53,6	62,7	1,28	125	4,07	292	142
J31	40,7	1,35	17,3	131	43,6	47,0	1,21	97,2	2,75	174	127
avg	44,8	1,34	19,3	153	44,1	49,7	1,21	103	2,82	214	132
stdev	13,5	0,22	2,86	23,0	7,80	9,81	0,21	21,1	0,73	57,0	22,0
rsd	30	17	15	15	18	20	18	20	26	27	17

Tablica 8. Koncentracije kemijskih elemenata u uzorcima tla s područja Siska i izračunate prosječne koncentracije pojedinih elemenata (avg) i standardne devijacije (sdev) izražene u mg kg⁻¹ ili *g kg⁻¹. Relativna standardna devijacija (rsd) svakog elementa je izražena u %.

Sisak	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Sb	V	Zn*
S13	17,7	0,15	18,1	102	42,8	44,6	0,81	52,9	1,76	108	0,17
S15	17,4	0,54	6,20	31,7	119	26,8	0,83	25,8	2,42	33,9	0,12
S23	37,3	7,94	19,4	151	218	172	8,76	84,2	8,66	53,0	5,49
S27	12,7	0,90	8,70	92,2	29,1	28,4	1,39	41,8	1,88	91,0	0,88
S29	13,1	0,36	10,4	92,3	22,9	30,5	1,04	33,8	1,70	103	0,30
avg	19,7	1,98	12,5	94,0	86,0	60,5	2,56	47,7	3,29	78,0	1,39
stdev	10,2	3,35	5,84	42,0	83,0	62,8	3,47	22,7	3,02	33,0	2,31
rsd	52	169	47	45	96	104	135	48	92	42	166

5. RASPRAVA

Uzorci tla s lokacije Jadral su granulometrijski slični (najveći udio frakcije silta, pa pijeska) (Slika 11) i mineraloški različiti (Slika 15) što upućuje na mogućnost raspodjele minerala iste vrste u različite granulometrijske frakcije. Također, rezultati granulometrijske analize uzoraka tla s lokacije Jadral pokazuju sličnu raspodjelu veličinskih frakcija svih uzoraka, dok se Mz uzoraka razlikuje (Tablica 3), moguće zbog većeg udjela krupnijih i sitnijih čestica unutar iste veličinske frakcije (npr. veći udio krupnijeg pijeska).

Specifična površina ovisi o granulometrijskom i mineralnom sastavu (koji su međusobno povezani), ali i sadržaju organske tvari. Dosadašnja istraživanja (Vdović i sur., 1991; Ivanić i sur., 2020) pokazala su veću SSA kod sitnozrnatih čestica, među kojima su najzastupljeniji minerali glina. Minerali glina (kao i organska tvar) također imaju važnu ulogu u određivanju kapaciteta kationske izmjene tla, s time da CEC ovisi i o pH uvjetima okoliša u kojima se čestica nalazi (Ross i Ketterings, 2011). Generalno, minerali glina pripadaju granulometrijskim frakcijama sitnijih čestica i više doprinose SSA i CEC-u, dok kvarc i karbonati (npr. dolomit, kalcit) koji pripadaju granulometrijskim frakcijama većih čestica ne doprinose puno SSA i CEC-u. Željezovi oksidi i hidroksidi (ukoliko ne doprinose agregaciji) pripadaju frakcijama sitnijih čestica i doprinose SSA. U Tablici 9 je prikazan kapacitet kationske izmjene sekundarnih minerala tla (koji se uglavnom nalaze u frakcijama gline i silta) (Sparks, 2003).

Tablica 9. CEC sekundarnih minerala tla (prilagođeno prema Sparks, 2003).

Mineral	CEC (cmol ⁺ kg ⁻¹)
Montmorilonit	80-150
Ilit	20-30
Klorit	10-40
Muskovit	10-40
Kaolinit	2-15

Uzorak tla **J21** sadrži bitno najveći udio kvarca (81%) i najmanji udio minerala glina (ilit, kaolinit i montmorilonit) u odnosu na ostale uzorke (Tablica 5 i Slika 15). Može se zaključiti da je mineralni sastav uzorka J21 razlog najvećeg Mz u uzorku (Tablica 3) i manjeg SSA i CEC-a u

usporedbi s drugim uzorcima (Slike 17 i 18) (budući kvarc ne doprinosi povećanju SSA i CEC-a, a minerali glina doprinose).

Uzorak **J23** sadrži dvostruko veći udio kvarca i tridimita nego minerala glina, kao i 4% hematita (željezovog oksida) (Tablica 5). SSA uzorka J23 nešto je veća od uzorka J21, uslijed većeg udjela minerala glina, ali i manja od očekivanog (Slika 17) budući sadrži veći udio minerala glina, prisutan je hematit i Mz je manji naspram uzorka J21. Viskoki CEC uzorka J23 (Slika 18) iz istih razloga drastično odstupa od očekivanog kada se usporedi s ostalim uzorcima tla. Za potpunu interpretaciju nužni su dodatni podaci o udjelu organske tvari čija bi veća prisutnost u ovom uzorku pridonijela višim vrijednostima CEC-a.

Uzorak **J26** sadrži gotovo podjednake udjele minerala koji pripadaju većim granulometrijskim frakcijama (kvarc, tridimit i plagioklasi) i minerala glina koji pripadaju sitnijim (Tablica 5 i Slika 15). Također, ima najmanji Mz u usporedbi s ostalim uzorcima (Tablica 3) koji, može se pretpostaviti, potječe iz većeg udjela minerala glina. SSA i CEC uzorka J26 su iz tih razloga veći naspram SSA i CEC-a uzorka J21 (Slike 17 i 18). Veći udio ilita i montmorilonita (naspram J21) također doprinose većim SSA i CEC-u u J26.

Uzorak **J30** sadrži najveći udio minerala glina (oko 61%) i najmanji udio kvarca i tridimita u odnosu na ostale uzorke (Tablica 5 i Slika 15). SSA i CEC uzorka J30 najveći su od svih uzoraka (Slike 17 i 18), što se može povezati s velikim udjelom minerala glina, a pogotovo montmorilonita koji od svih minerala glina najviše doprinosi CEC-u (Tablica 9), kao i najvećim udjelom hematita (9%) koji može povećati SSA ako ne doprinosi agregaciji.

Uzorak **J31** mineraloški je najbliži uzorku J30 s obzirom na bitno veći udio minerala glina (oko 61%) od udjela kvarca i tridimita (Tablica 5 i Slika 15), kao i u granulometriji sa sličnim Mz (Tablica 3). Međutim ilit, koji je najzastupljeniji mineral glina u uzorku J31, manje doprinosi CEC-u od montmorilonita (Tablica 9) koji je zastupljeniji u uzorku J30. Također, u uzorku J31 ima manje hematita (4%) koji doprinosi SSA. SSA i CEC uzorka J31 su iz navedenih razloga nešto niži od onih u uzorku J30 (Slike 17 i 18). Utjecaj različitih tipova minerala glina na površinske fizikalno-kemijske značajke tla vidljiv je i pri usporedbi vrijednosti CEC-a uzoraka J31 i J26 (Slika 18) gdje, dok su ostali minerali glina prisutni u sličnim udjelima, dvostruko veća zastupljenost montmorilonita u uzorku J31 doprinosi većem CEC-u. Uzorci J31 i J26 razlikuju se i u Mz (Tablica 3), gdje veći Mz u J31 vjerojatno opravdava više krupnijih čestica pijeska (vidljivo na Slici 12).

Uzorci tla J23 i J31 najviše odskoču od očekivanog CEC-a i ne prate paralelni porast CEC-a i SSA (Slike 17 i 18).

Uzorci tla s lokacije Sisak su granulometrijski različiti (Slike 11 i 13) i imaju puno manje SSA i CEC od uzoraka tla s lokacije Jadral (Slike 17 i 18).

Uzorak tla **S13** ima bitno više minerala koji pripadaju većim veličinskim frakcijama (kvarc, muskovit i plagioklasi) nego minerala glina (ilit, klorit) koji pripadaju manjim veličinskim frakcijama (Tablica 6 i Slika 16), što prati i granulometrijske rezultate (Tablica 4 i Slika 13). Međutim, uzorak S13 sadrži značajniji udio ilita i klorita u odnosu na ostale uzorke s ove lokacije pa su SSA i CEC uzorka S13 usporedno veći (Slike 17 i 18), dok Mz tog uzorka spada u niži dio raspona svih uzoraka (Tablica 4). Muskovit je također značajno prisutan u uzorku i doprinosi većem CEC-u.

U uzorku **S15** udjeli frakcije pijeska i silta su gotovo ujednačeni (Slika 14) što prati i veliki Mz (Tablica 4). Frakcija gline tog uzorka je najmanjeg udjela od svih uzoraka, što ne podržava rezultat mineraloške analize gdje S15 ima najveći udio ilita (Tablica 6). S15 sadrži i najveći udio feldspata (30%), minerala koji pripada većim granulometrijskim frakcijama i ne doprinosi SSA i CEC-u kao minerali glina. S obzirom na najveći udio ilita koji najviše doprinosi CEC-u od prisutnih minerala i feldspata (koji ne doprinose CEC-u) prisutnih u velikom postotku, zabilježen je niski CEC (Slika 18). SSA je također niža od očekivanog (Slika 17), tj. manja je one kod uzorka S13 gdje ima manje ilita. Međutim, velik Mz (Tablica 4) je sukladna manjim SSA i CEC-u što upućuje na moguću aglomeraciju ilita koji bi onda objasnio i veći udio frakcije pijeska.

S23 je uzorak tla u kojem bitno prevladava frakcija pijeska (62%) i ima najveći udio frakcije gline od svih uzoraka (8%). Veliki udio frakcije pijeska podržava visok Mz (Tablica 4) i velik udio kvarca i kalcita (Tablica 6). Rezultat mineraloške analize je neobičan jer bilježi prisutnost samo 2% minerala glina (klorita) što se ne podudara s granulometrijskom analizom koja pokazuje više frakcije gline (Slika 14). Prisutnost frakcije gline veće od očekivanog moguće objašnjava zamjetno najveći postotak željezovih oksida i hidroksida (kumulativno 14% magnetita, getita i hematita, od kojih je najviše hematita, 9%) za razliku od drugih uzoraka u kojima je njihov udio <1% (Tablica 6). Uzorak S23 bilježi niske SSA i CEC-a (Slike 17 i 18), što je sukladno s granulometrijskim, ali ne i mineraloškim rezultatima. S obzirom na veći postotak željezovih oksida i hidroksida, koji prema prethodnoj pretpostavci bi mogli pripadati frakciji gline, SSA bi trebala biti viša, kao i CEC

s obzirom na muskovit koji je prisutan u najvećem postotku od svih uzoraka te stoga bi trebao više doprinosti CEC-u.

Uzorci **S27** i **S29** su granulometrijski i mineraloški najsličniji. Odlikuju se najvećim udjelom silta, pa pijeska i malim Mz (Tablica 4). Imaju najveći udio kvarca (>50%), prisutni su plagioklasi i muskovit i manji udio minerala glina (Tablica 6). Međutim, pokazuju velike razlike u SSA i CEC-u (Slike 17 i 18). Kada se usporede s S13 s kojim su granulometrijski (Slika 13) i mineraloški najsličniji (S13 ima veći udio ilita, a manje kvarca od S27 i S29) (Slika 16), uzorak S29 ima prikladno manji CEC (Slika 18) zbog manjeg udjela ilita, ali puno manji SSA (Slika 17). Također, Mz je bitno manji kod S29 naspram S13 (Tablica 4), što ne odgovara njegovim manjim SSA i CEC-u. Uzorak S27 je neobičan jer je pokazao najmanji SSA i najveći CEC od svih uzoraka (Slike 17 i 18), što ne odgovara ostalim granulometrijskim i mineraloškim rezultatima s obzirom na prisutnost minerala glina i muskovita (Tablica 6), kao i manji Mz (Tablica 4).

Uzorci tla s lokacije Sisak ne poklapaju se u više parametara, a najviše odskaču uzorci S15 i S27, pogotovo u vrijednostima SSA i CEC-a koji nemaju paralelni porast za oba parametra (Slike 17 i 18).

5.1. Koncentracija metala u uzorcima tla i prostorna raspodjela mjesta uzorkovanja

Dobivene koncentracije 11 analiziranih elemenata u uzorcima tla uspoređene su s rasponom srednje vrijednosti koncentracija elemenata za šire područje istraživanja iz Geokemijskog atlasa republike Hrvatske (izuzev Sb za kojeg nema podataka u atlasu) (Halamić i Miko, 2009). U Tablicama 10 i 11 su označene koncentracije elemenata koje prelaze raspon iz Geokemijskog atlasu (Halamić i Miko, 2009).

Tablica 10. Koncentracije kemijskih elemenata u uzorcima tla s područja Jadralska izražene u mg kg^{-1} ili *g kg^{-1} . Bojama su označene koncentracije koje premašuju gornju granicu raspona koncentracija iz Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009); žutom <5 puta, narančastom 5 – 10 puta i crvenom 10 – 50 puta uvećane.

Jadralska	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Sb	V	Zn
J21	28,2	1,06	15,4	133	32,1	35,7	0,91	71,0	2,16	149	96,5
J23	38,2	1,28	20,4	165	44,8	50,2	1,14	104	2,52	209	154
J26	54,8	1,32	21,2	152	46,3	52,9	1,50	119	2,59	247	140
J30	61,9	1,68	22,2	186	53,6	62,7	1,28	125	4,07	292	142
J31	40,7	1,35	17,3	131	43,6	47,0	1,21	97,2	2,75	174	127

Tablica 11. Koncentracije kemijskih elemenata u uzorcima tla s područja Siska izražene u mg kg^{-1} ili *g kg^{-1} . Bojama su označene koncentracije koje premašuju gornju granicu raspona koncentracija iz Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009); žutom <5 puta, narančastom 5 – 10 puta i crvenom 10 – 50 puta uvećane.

Sisak	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Sb	V	Zn*
S13	17,7	0,15	18,1	102	42,8	44,6	0,81	52,9	1,76	108	0,17
S15	17,4	0,54	6,20	31,7	119	26,8	0,83	25,8	2,42	33,9	0,12
S23	37,3	7,94	19,4	151	218	172	8,76	84,2	8,66	53,0	5,49
S27	12,7	0,90	8,70	92,2	29,1	28,4	1,39	41,8	1,88	91,0	0,88
S29	13,1	0,36	10,4	92,3	22,9	30,5	1,04	33,8	1,70	103	0,30

Jadral

Mjesta uzorkovanja svih uzoraka tla s područja istraživanja Jadral vidljiva su na Slici 6. U uzorku tla **J21**, koji je uzorkovan između bazena otpadne lužine i prometnice, koncentracija **Fe** (Tablica 10) premašuje raspon iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), dok su svi ostali analizirani elementi prisutni u koncentracijama ispod tog raspona. U uzorku **J23**, uzorkovanom najbliže prometnici, **As, Fe i Zn** (Tablica 10) premašuju koncentracije iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), dok su Co, Cu i Mn ispod raspona. Uzorak **J26**, koji je uzorkovan najbliže bazenu otpadne lužine, je pokazao koncentracije **As, Fe i V** (Tablica 10) koje premašuju koncentracije iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), a koncentracije Cu i Mn su ispod raspona. **J30** je jedini uzorak tla uzorkovan na području vidljivog smjera širenja crvenog mulja nošenog vjetrom iz otpadnog bazena prema Zrmanji (Slike 1 i 6) i koncentracije koje premašuju one iz atlasa (Halamić i Miko, 2009) su pokazali elementi **As, Fe i V** (Tablica 10), dok je koncentracija Mn ispod raspona. Uzorak **J31** je uzorkovan najdalje od otpadnih bazena i ima koncentraciju **As i Fe** (Tablica 10) preko raspona iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), a koncentracije Co, Cr, Cu, Fe, Mn i V ispod.

Fe je element koji u svim uzorcima tla višestruko premašuje raspon koncentracija iz atlasa (4,85 - 5,59 g kg⁻¹) (Halamić i Miko, 2009) s najvišom vrijednosti u uzorku J30 (62,7 g kg⁻¹) i najnižom u J21 (35,7 g kg⁻¹) (Tablica 10). Slijedi ga **As** koji premašuje koncentracije iz atlasa (Halamić i Miko, 2009) u svim uzorcima osim u J21 gdje je zabilježen ispod granice raspona. Elementi koji premašuju koncentracije iz atlasa (Halamić i Miko, 2009) po padajućem redoslijedu su : **Fe, As, V i Zn**. Oreščanin i sur. (2017) utvrdili su da su, kao i u slučaju otpada tvornice Ajka u Mađarskoj (Mayes i sur., 2011), navedeni metali u crvenom mulju prisutni većinom u strukturi Fe/Mn oksida i oksihidroksida. Ovo je u skladu s mineralnim sastavom navedenih uzoraka s obzirom da je najveći udio hematita utvrđen u u uzorku J30, u kojem su određene i najviše koncentracije gotovo svih elemenata (Tablica 10).

Mogući razlog je mjesto njegovog uzorkovanja na području vidljivog smjera širenja crvenog mulja nošenog vjetrom iz otpadnog bazena prema Zrmanji (Slike 1 i 6). Te visoke koncentracije elemenata **As, Fe i V** prati uzorak J26 koji se nalazi najbliže bazenu otpadne lužine (Slika 6) čije se kapljice također mogu prenijeti vjetrom. Prema mineraloškoj analizi, ovaj uzorak ima manji udio hematita od uzorka J23, a višu koncentraciju Fe, što bi moglo ukazivati na asocijaciju Fe s mineralima glina. Ovaj uzorak jedini pokazuje prisustvo kalcita i plagioklasa, što može ukazivati

i na to da je pod utjecajem materijala donošenog prilikom sanacije, s obzirom na blizinu rubu bazena. Uzorak J23 ima visoke koncentracije **As** i **Fe** kao i prethodno spomenuti, ali ima i najvišu zabilježenu koncentraciju **Zn**, koja prelazi raspon iz atlasa (Halamić i Miko, 2009). Mogući razlog tih povišenih koncentracija je mjesto uzorkovanja uzorka J23 (Slika 6), koje je uz prometnicu gdje vozila kotačima potencijalno šire čestice otpadnog materijala koje su van bazena dospjele vjetrom. Nešto niže koncentracije elemenata u uzorku J31 u usporedbi s prethodno spomenutim uzorcima moguće opravdava njegovo mjesto uzorkovanja koje je najudaljenije od otpadnih bazena od svih ostalih uzoraka, ali je još uvijek u blizini prometnice (Slika 6). Uzorak J21 ima najniže koncentracije elemenata u usporedbi s ostalim uzorcima (Tablica 10) i uzorkovan je na ekvidistantnoj udaljenosti između bazena otpadne lužine i prometnice, tj. između točaka J26 i J23 (Slika 6) iz kojeg razloga je potencijalno pod manjim utjecajem čestica otpadnih materijala.

Uzorak J30 je najbliži uzorku T7 iz istraživanja Fiket i sur. (2016b) koji se nalazi na cesti zapadno od otpadnih bazena. Ovdje su zabilježene najviše koncentracije većine istraživanih elemenata (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Sb) u boksitnom tlu i to 2-10 puta većih koncentracija elemenata Co, Cu, Mn i Zn i 10-28 puta većih koncentracija elemenata As, Cd, Cr, Fe, Ni, Sb i V od koncentracija u ostalim sedimentima na području istraživanja Fiket i sur. (2016b). Kada se usporede rezultati uzoraka tla T7 i J30 (koji ima najviše koncentracije elemenata u ovom radu), elementi As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni i Sb imaju niže koncentracije u uzorku J30 naspram T7. Prema tome, svi uzorci tla istraživani u ovom radu imaju niže koncentracije elemenata od uzorka tla T7 iz istraživanja Fiket i sur. (2016b).

U usporedbi s referentnim uzorkom tla s područja Jadrana iz istraživanja Kutle i sur. (2004), većina istraživanih uzoraka tla iz ovog rada ima povišene koncentracije elemenata **As, Fe, Ni, V i Zn**, od kojih je Ni element koji je najviše obogaćen u uzorcima tla u usporedbi s referentnim uzorkom. Koncentracije elemenata u uzorcima J26 i J30 najviše prelaze one referentnog uzorka (Kutle i sur., 2004).

Usporedba koncentracija elemenata u istraživanim uzorcima tla s koncentracijama elemenata u crvenom mulju iz istraživanja Oreščanin i sur. (2017) prikazanih u Tablici 1, pokazuje da je koncentracija **As** u J26 i J30 (Tablica 10) viša, koncentracije Cr i Mn su bitno manje u svim uzorcima u usporedbi s Tablicom 1, koncentracije **Cu, Fe i Ni** su bitno više u svim uzorcima u

usporedbi s Tablicom 1, a koncentracija V u svim uzorcima je usporediva s onom iz Tablice 1. Koncentracije elemenata u uzorcima tla J26 i J30 najviše prelaze one navedene u Tablici 1.

Sisak

Mjesta uzorkovanja tla s područja Siska vidljiva su na Slici 7. Svi uzorci tla s ovog područja premašuju koncentracije iz Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009) za više elemenata. Uzorci tla S13 i S15 uzorkovani su u neposrednoj blizini deponija željezare (Slika 7). Uzorak **S13** pokazao je više koncentracije **As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn** (Tablica 11) od raspona iz atlasa (Halamić i Miko, 2009). U uzorku **S15** koncentracije **As, Cd, Cu, Fe, Mn i Zn** (Tablica 11) premašuju one iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), dok Co, Cr, Ni i V imaju niže koncentracije. U uzorku **S23**, uzorkovanom nešto dalje, ali još uvijek u blizini od deponija (Slika 7), **svi elementi (osim V)** (Tablica 11) su premašili raspon koncentracija iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), što upućuje na moguć prijenos čestica vjetrom. Uzorci S27 i S29 uzorkovani su bitno dalje od ostalih, na rubovima šuma u blizini reciklažnog dvorišta (Slika 7). Uzorak **S27** ima koncentracije **As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn i Zn** (Tablica 11) iznad raspona iz atlasa (Halamić i Miko, 2009), a koncentraciju Co ispod. U uzorku **S29** koncentracije **As, Cr, Fe, Mn i Zn** (Tablica 11) premašuju raspone iz atlasa (Halamić i Miko, 2009).

Fe je element koji u svim uzorcima tla najviše premašuje raspon koncentracija iz atlasa (2,80 - 3,40 g kg⁻¹) (Halamić i Miko, 2009) s najvišom koncentracijom u uzorku S23 (172 g kg⁻¹) i najnižom u S15 (26,8 g kg⁻¹). Elementi koji premašuju koncentracije iz atlasa (Halamić i Miko, 2009) u uzorcima su po padajućem redoslijedu: **Fe, Zn, Cd, Mn, Cu, As, Ni, Cr i Co**.

Od svih uzoraka tla, **S23** ima bitno najviše koncentracije svih elemenata (osim V) (Tablica 11) koje višestruko premašuju raspone koncentracija iz atlasa za to područje (Halamić i Miko, 2009). Koncentracije elemenata **Cd, Fe, Mn i Zn** koje su u uzorku S23 10 – 50 puta veće od gornje granice raspona (Tablica 11) iz atlasa za te elemente (Halamić i Miko, 2009), mogle bi ukazati na zaostali otpadni materijal iz procesa obrade željeza u uzorku. Mineraloška analiza pokazala je najveću zastupljenost minerala bogatih Fe upravo u uzorku S23, što ga izdvaja u odnosu na ostale uzorke i u skladu je s dobivenim rezultatima.

U usporedbi s referentnim uzorkom tla s područja Željezare Sisak iz istraživanja Sofilić i sur. (2013) (Tablica 2), istraživani uzorci u ovom radu (Tablica 11) imaju povišene koncentracije **Cd** u svim uzorcima, **Cr** u svim uzorcima (osim S15 gdje je niža), **Cu** u svim uzorcima (osim u S29 gdje su koncentracije usporedne), **Ni** u S13 i S23 (u S15 je koncentracija niža, a u S27 i S29 su usporedne) i **Zn** u S23, S27 i S29 (u S13 i S15 su koncentracije niže). Koncentracije elemenata uzorka S23 (Tablica 11) najviše prelaze one referentnog uzorka iz Tablice 2 i prikazane padajućim redoslijedom su: Cd, Zn, Cu i Ni. Iz istog istraživanja najbližnje rezultate s ovdje istraživanim uzorcima pokazao je uzorak PI (Tablica 2), a u istraživanju je zaključeno da su u uzorku PI koncentracije Cd, Cr, Cu, Ni i Zn ispod koncentracija potencijalno neprihvatljivog rizika propisanih u nekoliko europskih država te da je to područje uzorkovanja najmanje opterećeno metalima (Sofilić i sur., 2013).

Uzorak tla PR3-A iz rada Šorša i sur. (2023) koji istražuje šire područje Željezare Sisak je usporediv s istraživanim uzorcima tla ovog rada. Kada usporedimo koncentracije elemenata **Cr**, **Cu**, **Ni** i **Zn** između istraživanih uzoraka i PR3-A (Šorša i sur., 2023), koncentraciju Cr i Cu iz uzorka PR3-A premašuju gotovo svi istraživani uzorci osim S15 koji je usporedive koncentracije, koncentraciju Ni premašuju S13 i S23, dok su S15, S27 i S29 usporedivih koncentracija i koncentraciju Zn premašuju S23, S27 i S29, a usporedivi su S13 i S15. Uzorak tla S23 najviše premašuje koncentracije za navedene elemente u usporedbi s PR3-A (Šorša i sur., 2023).

Uzorak S23 koji se nalazi bliže deponiju, ali ne u neposrednoj blizini kao uzorci S13 i S15 (Slika 7), ima najviše koncentracije istraživanih elemenata (Tablica 11) što je moguće uvjetovano puhanjem vjetra i prijenosom čestica otpadnog materijala s deponija.

Istraživanja provedena na tlima u okolici čeličana pokazala su veliko obogaćenje tala s As, Cd, Cr i Cu (Co i Ni su blizu granice obogaćenja) (Wang i sur., 2021), Cd, Cr, Ni, Sb i Zn te manje obogaćenje s As, Co i Cu (Fe, V i Sb također prelaze granice preporučenih koncentracija) (Hamarashid i sur., 2022) ili s As, Cr, Cu, Fe, Ni i Mn koji prelaze preporučene koncentracije u tlu dok Cr, Mn i Zn imaju najveći utjecaj na okoliš (Strezov i Chaudhary, 2017). Kada se usporede rezultati istraživanih uzoraka (Tablica 11), povišene koncentracije gotovo svih elemenata u uzorcima tla (najbolje vidljivo u uzorku S23) odgovaraju povišenim koncentracijama elemenata u sličnim istraživanjima.

5.2. Usporedba koncentracija elemenata s površinskim fizikalno-kemijskim značajkama tla

Uzorci tla u okolici Jadralskog jezera pokazali su povišene koncentracije istraživanih elemenata u usporedbi s koncentracijama iz Geokemijskog atlasa (Halamić i Miko, 2009) (As, Fe, V, Zn), koncentracijama u crvenom mulju iz Orešćanin i sur. (2017) (As, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn) i referentnom uzorku tla iz Kutle (2004) (As, Fe, Ni, V i Zn). Međutim, te koncentracije su niže od onih u uzorku iz istog područja iz Fiket i sur. (2016b), pod dokazanim utjecajem otpadnog materijala. Uzorci tla J30 i J26 su pod pretpostavljeno najvećim utjecajem otpadnog materijala s obzirom da imaju najviše koncentracije istraživanih elemenata u usporedbi s ostalim uzorcima (Tablica 7). U uzorku J30 određene su i najveće SSA i CEC od istraživanih uzoraka (Slike 17 i 18), što ukazuje na veliku sposobnost čestica tla za vezanje metala. U uzorku J26 određene su niži SSA i CEC, što se može povezati s većim udjelom površinski slabo reaktivnih minerala (kvarc, tridimit, plagioklasi, kalcit; Tablica 5 i Slika 15). Stoga se može pretpostaviti da uzorak J30 ima najviše vezanih metala od svih uzoraka. Međutim, s obzirom na manje koncentracije metala u usporedbi s uzorkom iz Fiket i sur. (2016b) i s obzirom da su metali obično vezani u Fe/Mn okside i u normalnim okolišnim uvjetima se ne izlužuju u okoliš (Kutle i sur., 2004), može se zaključiti da istraživano tlo odlagališta Jadralskog jezera vjerojatno neće bez promjene okolišnih uvjeta otpustiti značajnije koncentracije vezanih metala.

Uzorak tla S23 iz područja Siska pokazao je najviše koncentracije istraživanih elemenata u usporedbi s ostalim uzorcima (Tablica 8), te najmanji CEC i među najmanjom SSA od istraživanih uzoraka, iako su svi SSA i CEC relativno niski u istraživanim uzorcima s područja Siska (Slike 17 i 18). Moguće je da je u uzorku puno otpadnog materijala preostalog nakon procesa obrade željeza koji doprinosi visokoj koncentraciji metala u uzorku. To mogu biti amorfne čestice koje se ne mogu prepoznati mineraloškom analizom, te ne pokazuju veliki SSA i CEC, a doprinose većim veličinama zrna uzorka tla (u S23 prevladava frakcija pijeska, Slika 13). Kada se uspoređi s odlagalištem Jadralskog jezera, tlo s područja istraživanja Sisak ima puno manji SSA i CEC, stoga se može pretpostaviti da ima puno manju sposobnost vezanja metala. Također, budući su istraživani uzorci tla s područja Siska najbližijih koncentracija metala s uzorkom tla PI iz istraživanja Sofilić i sur. (2013), u kojem je zaključeno da je uzorak PI najmanje opterećen metalima, može se pretpostaviti da tlo područja istraživanja Željezara Sisak vjerojatno neće vezati i otpustiti značajnije koncentracije metala.

6. ZAKLJUČAK

Uzorci tla iz okolice tvornice Jadral pokazuju slične granulometrijske značajke (prevladava frakcija silta), dok se mineraloški razlikuju u zastupljenosti pojedinih minerala (u uzorcima tla prevladavaju kvarc ili minerali glina). Ovi uzorci odlikuju se i većom specifičnom površinom i kapacitetom kationske izmjene u usporedbi s uzorcima tla iz okolice Željezare Sisak. Uzorci tla iz okolice Željezare Sisak se razlikuju po veličini zrna: u većini uzoraka prevladava frakcija silta, dok u drugima frakcija pijeska, kao i mineraloški te imaju puno manje SSA i CEC-a od uzoraka tla s lokacije Jadral.

Metali koji pokazuju povišene koncentracije u uzorcima tla u okolici tvornice Jadral (As, Fe, Ni, V i Zn) imaju najviše koncentracije u uzorku J30, moguće zbog mjesta njegovog uzorkovanja na području vidljivog smjera širenja crvenog mulja nošenog dominantnim vjetrom tog područja (burom) iz otpadnog bazena prema Zrmanji. Metali koji pokazuju povišene koncentracije u uzorcima tla u okolici Željezare Sisak (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn) najviše koncentracije imaju u uzorku S23 koji se nalazi u blizini deponija, što je moguće uvjetovano puhanjem vjetra i prijenosom čestica otpadnog materijala s deponija. U oba slučaja, prijenos čestica vjetrom upućuje na dominantni izvor zagađenja okolnih područja metalima s odlagališta.

Čestice u uzorcima tla u okolici tvornice Jadral imaju veće specifične površine i kapacitete kationske izmjene pa je vjerojatno da vežu više metala. Uzorci tla s područja istraživanja Željezare Sisak imaju visoke koncentracije većeg broja metala, međutim imaju puno manje specifične površine i kapacitete kationske izmjene, zbog čega se može pretpostaviti da čestice tla tog područja imaju puno manju sposobnost vezanja metala.

Unatoč visokim koncentracijama metala u uzorcima tla na oba lokaliteta, zbog manje površinske reaktivnosti čestica u istraživanim tlima na području Željezare Sisak, kao i vezanosti metala u tlima na području Jadrala u Fe/Mn okside koji se u normalnim okolišnim uvjetima ne izlužuju u okoliš (Kutle i sur., 2004), može se zaključiti da, ukoliko ne dođe do značajnije promjene okolišnih uvjeta, čestice tla iz oba područja istraživanja vjerojatno neće otpustiti značajnije koncentracije metala u okoliš.

7. LITERATURA

BEZIK, D. (2019): Utjecaj crvenog mulja i drugih ostataka iz proizvodnje aluminija na okoliš. Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.

BONACCI, O., ROJE-BONACCI, T. (2015): Drastic hydrological changes caused by hydroelectrical development in karst: a case of the karst river Zrmanja (Croatia). *Environmental Earth Sciences*, 74, 6767–6777.

BRADL, H.B. (2004): Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18. doi:10.1016/j.jcis.2004.04.005

BRIFFA, J., SINAGRA, E., BLUNDELL, R. (2020): Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9). doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691

BURAI, P., SMAILBEGOVIĆ, A., LÉNÁRT, C., BERKE, J., MILICS, G., TOMOR, T., BÍRÓ, T. (2011): Preliminary analysis of red mud spill based on aerial imagery. *AGD Landscape & Environment*, 5(1), 47–57.

BURIĆ, Z., CETINIĆ, I., VILIČIĆ, D., CAPUT MIHALIĆ, K., CARIĆ, M., OLUJIĆ, G. (2007): Spatial and temporal distribution of phytoplankton in a highly stratified estuary (Zrmanja, Adriatic Sea). *Marine Ecology*. 28, 169-177.

BUSENBERG, E., CLEMENCY, C.V. (1973): Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays and Soils Using an Ammonia Electrode. *Clays Clay Miner*, 21, 213–217. doi:10.1346/CCMN.1973.0210403

DOGAN, I. (2022): Utjecaj bure na kvalitetu tla u okružju laguna tvornice glinice Obrovac. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.

FIKET, Ž. (2014): Geokemijske značajke sedimenata područja Novigradskog mora. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.

FIKET, Ž., MEDUNIĆ, G., KNIEWALD, G. (2016a): Rare earth elements distribution in soil nearby thermal power plant. *Environmental Earth Sciences*, 75, 598. doi: 10.1007/s12665-016-5410-2

FIKET, Ž., MIKAC, N., KNIEWALD, G. (2016b): Sedimentary records of the Zrmanja River estuary, eastern Adriatic coast – natural vs. anthropogenic impacts. *Journal of Soils Sediments*, 17, 1905–1916. doi: 10.1007/s11368-016-1504-4

FIKET, Ž., IVANIĆ, M., FURDEK TURK, M., MIKAC, N., KNIEWALD, G. (2018a): Distribution of Trace Elements in Waters of the Zrmanja River Estuary (Eastern Adriatic Coast, Croatia). *Croat. Chem. Acta* (2018), 91(1), 29-41.

FIKET, Ž., KNIEWALD, G. (2018b): The Zrmanja River Estuary (Adriatic Coast, Croatia) – the Need for Interdisciplinary Approach to Protection of Coastal Areas. *Pomorski zbornik* (2018), 55, 9-32. doi: 10.18048/2018.55.01

FIKET, Ž., FIKET, T., IVANIĆ, M., MIKAC, N., KNIEWALD, G. (2018c): Pore water geochemistry and diagenesis of estuary sediments – an example of the Zrmanja River estuary (Adriatic coast, Croatia). *Journal of Soils and Sediments* (2019), 19, 2048-2060.

GOJIĆ, M. (2021): Metalurški kombinat Željezara Sisak , *Kem. Ind.* 70 (9-10) (2021), 563–580. doi: 10.15255/KUI.2021.018

HALAMIĆ, J., MIKO, S. (2009): *Geokemijski atlas Republike Hrvatske – Hrvatski geološki institut*, Zagreb, 34-83.

HAMARASHID, R.A., FIKET, Ž., MOHIALDEEN, I.M.J. (2022): Environmental Impact of Sulaimani Steel Plant (Kurdistan Region, Iraq) on Soil Geochemistry. *Soil Systems* (2022), 6, 86. doi: 10.3390/soilsystems6040086

HUNT, C.D., 1981. Regulation of sedimentary cation exchange capacity by organic matter. *Chem. Geol.*, 34, 131-149.

IVANIĆ, M., DURN, G., ŠKAPIN, S.D., SONDI, I. (2020): Size-related mineralogical and surface physicochemical properties of the mineral particles from the recent sediments of the Eastern Adriatic Sea. *Chemosphere*, 249(4). doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126531

Ispravak Pravilnika o gospodarenju otpadom (NN 51/2014)

Ispravak Pravilnika o izmjenama i dopunama Pravilnika o gospodarenju otpadom (NN 132/2015)

KUTLE, A., NAĐ, K., OBHOĐAŠ, J., OREŠČANIN, V., VALKOVIĆ, V. (2004): Assessment of environmental condition in the waste disposal site of ex-aluminum plant near Obrovac in Croatia. *X-Ray Spectrometry*, 33, 39–45. doi: 10.1002/xrs.701

LI, H., JI, H., SHI C., GAO, Y., ZHANG, Y., XU, X., DING, H., TANG, L., XING, Y. (2017): Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health. *Chemosphere*, 172, 505–515. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.021

MAYES, W.M., JARVIS, A.P., BURKE, I.T., WALTON, M., FEIGL, V., KLEBERCZ, O., GRUIZ, K. (2011): Dispersal and Attenuation of Trace Contaminants Downstream of the Ajka Bauxite Residue (Red Mud) Depository Failure, Hungary. *Environmental science and technology*, 45, 5147–5155. doi: 10.1021/es200850y

MEDUNIĆ, G., AHEL, M., BOŽIČEVIĆ MIHALIĆ, I., GAURINA SRČEK, V., KOPJAR, N., FIKET, Ž., BITUH, T., MIKAC, I. (2016): Toxic airborne S, PAH, and trace element legacy of the superhigh-organic-sulphur Raša coal combustion: Cytotoxicity and genotoxicity assessment of soil and ash. *Science of the Total Environment*, 556-557, 2016, 360-319. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.096

MEDUNIĆ, G., KUHARIĆ, Ž., KRIVOHLAVEK, A., FIKET, Ž., RAĐENOVIĆ, A., GÖDEL, K., BAJRAMOVIĆ, M. (2017): Risk assessment of potentially toxic trace elements in soils and lettuce from the Raša coal mining and metal industry area (Labin city, Croatia). *Conference Materials*. Moskva: Publishing House of I.M. Sechenov, 2017, 88-88.

MEDUNIĆ, G., BILANDŽIĆ, N., SEDAK, M., FIKET, ŽELJKA, PREVENDAR CRNIĆ, A., GENG, V. (2021). Elevated selenium levels in vegetables, fruits, and wild plants affected by the Raša coal mine water chemistry. *Rudarsko-geološko-Naftni Zbornik*, 36(1). doi:10.17794/rgn.2021.1.1

OBHOĐAŠ, J., SUDAC, D., MATJAČIĆ, L., VALKOVIĆ, V. (2012): Red mud characterization using atomic and nuclear analytical techniques. *IEEE Transactions on nuclear science*, 59(4).

OREŠČANIN, V., NAĐ, K., VALKOVIĆ, V., MIKULIĆ, N., MEŠTROVIĆ, O. (2001): Red mud and waste base: raw materials for coagulant production. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19(3), 419–428. doi: 10.1081/tma-100105056

OREŠČANIN, V., TIBLJAŠ, D., VALKOVIĆ, V. (2002): A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 20(2), 233–245. doi: 10.1081/tma-120003726

OREŠČANIN, V. (2003): Mineralogical, chemical and toxicological properties of coagulant developed by using red mud and waste base as raw materials. *Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.*

OREŠČANIN, V., KOLLAR, R., NAĐ, K. (2017): Obrada kiselih rudničkih efluenata i otpadnih voda iz prališta brodova primjenom crvenog mulja. *Hrvatske vode*, 25 (2017), 102, 215-224.

PAVLOVIĆ, G., ZUPANIČ, J., PROHIĆ, E., TIBLJAŠ, D. (2002): Impressions of the biota associated with waterfalls and cascades from a holocene tufa in the Zrmanja river canyon, Croatia. *Geologia Croatica*, 55(1), 25–37.

Pravilnik o gospodarenju otpadom (NN 23/2014)

Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o gospodarenju otpadom (NN 121/2015)

Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/2015)

ROSS, D.S., KETTERINGS, Q. (2011): Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity. *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States, Cooperative Bulletin*, 493(9), 75-86.

RUYTERS, S., MERTENS, J., VASSILIEVA, E., DEHANDSCHUTTER, B., POFFIJN, A., SMOLDERS, E. (2011): The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology*, 45(4). doi: 10.1021/es104000m

SAMOKOVLJA DRAGIČEVIĆ, J. (2004): Uklanjanje bivše tvornice Jadral u Obrovcu. *Građevinar*, 56(10), 645-648.

SINOVIĆ, G. (2004): Growth and length-weight relationship of the juvenile anchovy, *Engraulis encrasicolus* (Linnaeus, 1758), in the nursery ground (Zrmanja River estuary- eastern Adriatic Sea). *Journal of Applied Ichthyology*, 20 (1), 79-80.

SOFILIĆ, T., BERTIĆ, B., ŠIMUNIĆ-MEŽNARIĆ, V., BRNARDIĆ, I. (2013): Soil Pollution as a Result of Temporary Steel Scrap Storage at the Melt Shop. *Ecologia Balcanica*, 5(1), 21-30.

SONDI, I., JURAČIĆ, M., PROHIĆ, E., PRAVDIĆ, V. (1994): Particulates and the environmental capacity for trace minerals. A small river as a model for land-sea transfer system: the Raša River estuary. *Sci. Total. Environ.* 155, 173-185.

SPARKS, D.L. (2003): *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier Science, 2, 67-68.

STREZOV, V., CHAUDHARY, C. (2017): Impacts of the iron and steelmaking facilities on the soil quality in Australia, Macquarie University NSW 2109 Australia, Faculty of Science and Engineering, Department of Environmental Sciences.

ŠEGOTA, T., FILIPČIĆ, A. (2003): Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. *Geoadria*, 8, 17-37.

ŠILJKOVIĆ, Ž (1995): Industrijski otpad u središnjoj Hrvatskoj. *Soc. Ekol (Zagreb)*, 4(2-3), 205-218.

ŠORŠA, A., DURN, G., GRIZELJ, A., HALAMIĆ, J., PRŠA GAZILJ, L. (2023): Comparison of urban and rural soils based on speciation of heavy metals by BCR sequential extraction procedure: A case study in the historical and industrial city of Sisak, Croatia. *Geologia Croatica*, 76(2), 87-103. doi:10.4154/gc.2023.06

The National Strategy and its Action Plan on Biological and Landscape Diversity Protection (NSAP) (1999). *Official Gazette*, 81.

VDOVIĆ, N., BIŠĆAN, J., JURAČIĆ, M. (1991): Relationship between specific surface area and some chemical and physical properties of particulates: study in the northern Adriatic. *Marine Chemistry*, 36, 317-328.

VDOVIĆ, N., JURAČIĆ, M. (1993): Sedimentological and Surface characteristics of the Northern and Central Adriatic Sediments. *Geologia Croatica*, 46(1), 157-163.

WANG, J., WANG, L., WANG, Y., TSANG, D.C.W., YANG, X., BEIYUAN, J., YIN, M., XIAO, T., JIANG, Y., LIN, W., ZHOU, Y., LIU, J., WANG, L., ZHAO, M. (2021): Emerging risks of toxic metal(loid)s in soil-vegetables influenced by steel-making activities and isotopic source apportionment. *Environmental International*, 146. doi:10.1016/j.envint.2020.106207

WENTWORTH, C.K. (1922): A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *Journal of Geology*, 30, 377-392. doi: 10.1086/622910

YUTONG, Z., QING, X., SHENGGAO, L. (2016): Distribution, bioavailability, and leachability of heavy metals in soil particle size fractions of urban soils (northeastern China). *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14600–14607.

Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013)

ŽGANEC, K., LUNKO, P., STROJ, A., MAMOS, T., GRABOWSKI, M. (2016): Distribution, ecology and conservation status of two endemic amphipods, *Echinogammarus acarinatus* and *Fontogammarus dalmatinus*, from the Dinaric karst rivers, Balkan Peninsula. *Annales de limnologie*. (0003-4088) 52, 13-26.

Web izvori:

Link 1: <https://www.24sata.hr/news/zrmanja-u-mazutu-ovu-bitku-smo-izgubili-to-je-velika-steta-667466> (pristupljeno 23.4.2024.)